



**HAL**  
open science

# Design de polymères conjugués pour des applications dans le photovoltaïque assisté par modélisation moléculaire

Alexis Fradon

► **To cite this version:**

Alexis Fradon. Design de polymères conjugués pour des applications dans le photovoltaïque assisté par modélisation moléculaire. Polymères. Université de Bordeaux, 2016. Français. NNT : 2016BORD0310 . tel-01956974v1

**HAL Id: tel-01956974**

**<https://theses.hal.science/tel-01956974v1>**

Submitted on 17 Dec 2018 (v1), last revised 20 Dec 2018 (v2)

**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.

THÈSE PRÉSENTÉE  
POUR OBTENIR LE GRADE DE  
**DOCTEUR DE**  
**L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX**

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES  
SPÉCIALITÉ POLYMERES

Par Alexis FRADON

**Design de polymères conjugués pour des applications dans le  
photovoltaïque assisté par modélisation moléculaire**

Sous la direction de : Cyril BROCHON et Frédéric CASTET

Date de soutenance le 30 novembre 2016

Membres du jury :

M. TOUPANCE, Thierry, Professeur, ISM, Université de Bordeaux  
Mme. SEREIN-SPIRAU, Françoise, Professeur, AM2N, ENSC de Montpellier  
M. CORNIL, Jérôme, Directeur de Recherche, LCNM, Université de Mons  
Mme. HISSLER, Muriel, Professeur, SCR, Université de Rennes1  
M. BROCHON, Cyril, Maître de conférences, LCPO, Université de Bordeaux  
M. CASTET, Frédéric, Professeur, ISM, Université de Bordeaux  
M. CLOUTET, Eric, Directeur de recherches, LCPO, Université de Bordeaux

*Président du jury*  
*Rapporteur*  
*Rapporteur*  
*Examineur*  
*Directeur de thèse*  
*Directeur de thèse*  
*Invité*



## Remerciements

Ce manuscrit de thèse est l'aboutissement de trois années de recherches menées conjointement entre le Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques (LCPO) et l'Institut des Sciences Moléculaires (ISM) et n'aurait pas été possible sans l'aide et la collaboration d'un grand nombre de personnes. Tout d'abord, je voudrais remercier la région Aquitaine d'avoir financé ce projet. Ensuite, je tiens à remercier les Professeurs Henri Cramail, Sébastien Lecommandoux, Philippe Garrigues et Eric Fouquet pour m'avoir accepté au sein de leurs laboratoires. Je remercie aussi tout particulièrement les Professeurs Georges Hadziioannou, Alain Fritsch et Pascal Larregaray pour m'avoir accueilli au sein des équipes du B8 et THEO.

Je remercie tout particulièrement mes directeurs de thèse, Dr. Cyril Brochon et Pr. Frédéric Castet pour m'avoir choisi, confié ce projet d'envergure. Vous m'avez beaucoup apporté au cours de ces trois ans, par vos conseils, vos encouragements, votre soutien...

Je souhaite remercier les membres du jury, les Professeurs Thierry Toupance, Françoise Serein-Spirau, Jérôme Cornil et Muriel Hissler, pour le temps apporté à la correction de ce manuscrit comme pour les discussions au cours de la soutenance.

Je tiens à remercier les collaborateurs qui sont intervenus tout au long de ce projet et sans qui tout ceci n'aurait pas été possible. D'abord, au B8, je remercie particulièrement Dr. Eric Cloutet et Dr. Eleni Pavlopoulou pour votre présence, votre écoute, vos conseils. Du côté de l'ISM, j'aimerais remercier Dr. Luca Muccioli, Dr. Cédric Crespos, Dr. Raphaël Mereau et Dr Laurent Ducasse. De manière générale, je voudrais remercier tous les permanents du LCPO comme de l'ISM. Je remercie aussi à nouveau Pr. Muriel Hissler et Dr. Matthew Duffy pour cette collaboration très enrichissante sur les phospholes.

Je remercie aussi les personnels administratifs des laboratoires (Aude, Dominique Gouzerh, Catherine, Dominique Richard, Claude, Corinne, Vicky...) sans qui beaucoup de choses se révéleraient très compliquées ainsi que toutes les personnes responsables des appareils et de certaines analyses : Philippe, Mélanie, Anne-Laure, Gérard, Cédric, Gilles...

Enfin, je voudrais remercier tous les non-permanents présents et passés du B8 et de l'équipe THEO (Guillaume; Ariana; Mumtaz; Benjamin; Pierre; Cezar; Mickaël; Jon; Laurie; Anna; Ioannis; Nicoletta; Kostantinos; Ségolène; Najim; Olga; Amélie; Camille; Alberto; Manoj; Damien; Micaela; Damien; Angelos; Alejandro; Rivo; Kornelia; Claire... et tous ceux que j'oublie mais qui se reconnaîtront) avec qui j'ai partagé tant de bons moments.

Pour finir, je remercie mes parents, ma famille, mes proches et tout particulièrement Clotilde.





# Sommaire

<b>Liste d'abréviations</b> .....	5
<b>Introduction générale</b> .....	7
<b>Chapitre 1 : Les copolymères à faible bande interdite, des matériaux capables de convertir l'énergie solaire</b> .....	11
I.1. Généralités sur l'énergie solaire.....	13
I.2. Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque et développement constant.....	16
I.2.1. Cellules solaires inorganiques à base de silicium .....	17
I.2.2. Cellules thermophotovoltaïques .....	18
I.2.3. Cellules CIGS.....	19
I.2.4. Cellules à colorant.....	19
I.2.5. Cellule photovoltaïque à pérovskite .....	19
I.2.6. Cellules solaires organiques .....	20
I.3. Copolymères à faible bande interdite .....	25
I.3.1. Généralités sur les copolymères à faible bande interdite .....	25
I.3.2. Utilisation d'additifs lors de la réalisation des dispositifs.....	26
I.3.3. Différents groupements riches en électrons .....	28
I.3.3.1. Le motif carbazole .....	29
I.3.3.2. Le motif benzodithiophène.....	32
I.3.3.3. Le motif cyclopentadithiophène .....	35
I.3.4. Différents groupements pauvres en électrons .....	36
I.3.4.1. Le motif diketopyrrolopyrrole .....	36
I.3.4.2. Le motif benzothiadiazole .....	37
I.3.5. Différents hétéroatomes .....	38
I.3.5.1. Oxygène.....	39
I.3.5.2. Phosphore .....	43
I.3.6. Différents groupements latéraux .....	44
I.3.6.1. Effet de la longueur des chaînes alkyles et de fonctions éther .....	45
I.3.6.2. Effet de la conjugaison .....	47

I.4. La chimie quantique, un outil de compréhension et de caractérisation des copolymères à faible bande interdite .....	49
I.5. Conclusion .....	53
Bibliographie .....	54

**Chapitre 2 : Eléments de chimie quantique.....59**

II.1. Introduction .....	61
II.2. L'équation de Schrödinger .....	61
II.3. La théorie de la fonctionnelle de la densité .....	62
II.3.1. La théorie de la fonctionnelle de la densité indépendante du temps.....	62
II.3.2. La théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps.....	64
II.4. Fonctionnelles et bases .....	66
II.4.1. Fonctionnelles d'échange-corrélation.....	66
II.4.2. Bases d'orbitales atomiques.....	67
II.5. Prise en compte des effets de solvant .....	68
II.6. Méthodes d'extrapolation .....	69
II.7. Conclusion .....	71
Bibliographie .....	72

**Chapter 3 : Synthesis and characterization of donor-acceptor-donor (DAD) and acceptor-donor-acceptor (ADA) model compounds.....75**

III.1. Introduction .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
III.2. Synthesis and characterization of D-A-D and A-D-A compounds .....	79
III.2.1. Synthesis and characterization of the DAD compounds .....	80
III.2.2. Synthesis and characterization of the ADA compounds .....	81
III.3. Computational study of the structural, electronic and optical properties of the D-A-D and A-D-A compounds .....	82
III.3.1. D-A-D compounds .....	82
III.3.2. A-D-A compounds .....	87
III.4. Impact of the XC functional on the optical properties .....	92
III.5. Comparison of the experimental and theoretical absorption properties.....	96
III.5.1. D-A-D compounds .....	96
III.5.2. A-D-A compounds .....	98
III.6. Conclusion.....	100
Bibliography.....	101

Experimental details .....	102
Materials .....	102
Characterization techniques.....	102
General Synthetic procedures .....	102
Monomers and oligomers synthesis .....	103
<b>Chapter 4: Optical properties of Donor–Acceptor conjugated copolymers: a computational study.....</b>	<b>117</b>
IV.1. Introduction.....	120
IV.2. Computational methods .....	122
IV.3. Results and discussion .....	124
IV.3.1. Electronic and optical properties of the monomeric units.....	124
IV.3.2. Electronic and optical properties of increasingly large oligomers .....	126
IV.3.3. Extrapolation to the polymer limit .....	135
IV.4. Conclusions.....	138
Bibliography.....	139
Theoretical details .....	141
<b>Chapter 5: Synthesis and characterization of P(BDTBT) and P(BDTBF).....</b>	<b>153</b>
V.1. Introduction .....	156
V.2. Polymerization using Stille coupling: effect of stoichiometry.....	157
V.2.1. Effect of catalytic system.....	161
V.2.2. Effect of alkyl chain.....	164
V.2.3. Effect of coupling reaction .....	167
V.4. Conclusion.....	170
Bibliography.....	171
Experimental Details .....	172
Materials and characterization techniques.....	172
General Experimental protocols .....	172
Experimental procedures for monomer synthesis .....	173
Experimental procedure for the polymerization via Stille coupling: .....	176
Size-exclusion chromatography performed in chloroform.....	177
Size-exclusion chromatography performed in trichlorobenzene at 140°C.....	185

<b>Chapter 6: Synthesis and characterization of phosphole-based low band-gap polymers</b> .....	191
VI.1. Introduction.....	194
VI.2. Monomer syntheses and polymerizations.....	196
VI.3. Characterizations and theoretical modeling of polymers 1-5.....	199
VI.3.1. P(PhTBDT), P(PhT) and P(PhBF).....	199
VI.3.2. P(PhBBT).....	207
VI.3.3 P(PhTF <sub>5</sub> ).....	209
VI.4. Conclusions.....	212
Bibliography.....	213
Experimental and Theoretical details.....	214
Computational methods.....	214
Material and characterization techniques.....	214
Monomers synthesis.....	214
Synthesis and Theoretical modeling of P(PhTBDT) (1).....	214
Synthesis and Theoretical modeling of P(PhT) (2).....	217
Synthesis and Theoretical modeling of P(PhBF) (3).....	220
Synthesis and Theoretical modeling of P(PhBBT) (4).....	224
Synthesis and Theoretical modeling of P(PhTF <sub>5</sub> ) (5).....	227
<b>Conclusion générale</b> .....	231

## **Liste d'abréviations**

AE : affinité électronique

AFM : microscopie à force atomique

BBT : groupement benzobisthiazole

BDT : groupement benzodithiophène

BLA : alternance de longueur de liaison entre les simples et doubles liaisons

BF : groupement benzofurazane

BT : groupement benzothiadiazole

C27 : groupement 2,7-carbazole

C36 : groupement 3,6-carbazole

CB : chlorobenzène

CDCl<sub>3</sub> : chloroforme deutéré

CHCl<sub>3</sub> : chloroforme

CIGS : cuivre/indium/gallium/sélénium

CN : chloronaphtalène

CPDT : groupement cyclopentadithiophène

CV : voltampérométrie cyclique

Đ : dispersité

$d^{CT}$  : distance parcourue par les électrons lors de la formation de l'exciton

DFT : Density Functional Theory, la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

DIH : diiodohexane

DIO : diiodooctane

DMF : diméthylformamide

DPP : groupement diketopyrrolopyrrole

EDOT : 3,4-éthylènedioxythiophène

EQE : External Quantum Efficiency, le ratio du nombre de charges collectées par la cellule solaire divisé par le nombre de photons incidents en fonction de la longueur d'onde

FF : facteur de forme

GGA : Generalized Gradient Approximation, l'approximation des gradients généralisés

HOMO : Highest Occupied Molecular Orbital, la plus haute orbitale moléculaire occupée

INES : Institut National de l'Énergie Solaire

IEF : Integral Equation Formalism, le formalisme d'équation intégrale

ITO : oxyde Indium-Etain

$J_{SC}$  : densité de courant de court-circuit à tension nulle

LDA : Local Density Approximation, l'approximation de la densité locale

LSDA : Local Spin Density Approximation, l'approximation de la densité locale tenant compte du spin de l'électron

LUMO : Lowest Unoccupied Molecular Orbital, la plus basse orbitale moléculaire vacante

Mn : masse molaire moyenne en nombre d'un échantillon

Mw : masse molaire moyenne en masse d'un échantillon

*n*-BuLi : *n*-butyllithium

NREL : National Renewable Energy Laboratory

OA : orbitale atomique

OM : orbitale moléculaire

P3HT : poly(3-hexyl)thiophène

PC<sub>60</sub>BM : [6,6]-phényl-C<sub>61</sub>-butanoate de méthyle

PC<sub>70</sub>BM : [6,6]-phényl-C<sub>71</sub>-butanoate de méthyle

PI : potentiel d'ionisation

$q^{CT}$  : quantité d'électrons déplacé lors de la formation de l'exciton

RMN / NMR : Résonance Magnétique Nucléaire

SCRf : Self-Consistent Reaction Field, le principe du champ de réaction auto-cohérent

SEC : chromatographie d'exclusion stérique

TCB : trichlorobenzène

TD DFT : Time-Dependent Density Functional Theory, la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité dépendante du temps

THF : tétrahydrofurane

UV : ultra-violet

V<sub>OC</sub> : tension de circuit ouvert à courant nul

$\Delta_{PCBM}$  : différence d'énergie entre la LUMO du PCBM et la HOMO du matériau donneur

$\eta$  : rendement de conversion photovoltaïque

---

# **INTRODUCTION GENERALE**

---



## Introduction générale

L'énergie solaire représente une source d'énergie abondante et gratuite à la surface de notre planète. Dans la société actuelle, où les besoins énergétiques ne cessent de croître, cette source d'énergie représente une alternative aux énergies fossiles et nucléaires. Mais sa conversion en électricité via l'utilisation d'un matériau semi-conducteur basée sur une démonstration faite en 1839 par Edmond Becquerel n'est suivie à l'échelle industrielle qu'environ un siècle plus tard. Cette technologie en plein essor voit se poser de nouveaux problèmes : les panneaux photovoltaïques à base de silicium nécessitent des procédés à haute température ; les cellules CIGS utilisent des matériaux à faible abondance sur Terre...

Parmi les technologies utilisables, les cellules solaires organiques sont intéressantes en raison de procédés de synthèse à basse température (inférieure à 300°C) donnant des matériaux utilisables sous forme d'encres. Ces cellules font appel à deux matériaux, généralement en hétérojonction en volume : un donneur d'électron et un accepteur d'électrons. Différents matériaux donneurs d'électrons ont été étudiés et parmi ceux-ci, les copolymères à faible bande interdite sont une alternative aux propriétés physico-chimiques ajustables. Ces copolymères à l'architecture singulière sont constitués de deux parties alternées à la densité électronique différente, une partie présentant une densité électronique riche quand l'autre est pauvre. Cette alternance de parties aux densités différentes présente l'avantage d'amener des propriétés électroniques et optiques contrôlables par ingénierie chimique. Aujourd'hui, la littérature scientifique foisonne d'exemples de copolymères à faible bande interdite présentant des rendements atteignant 11,5%.

Ces copolymères sont aussi l'objet d'études de chimie quantique permettant d'avoir une meilleure compréhension de leurs propriétés singulières et des différents phénomènes lors de la conversion de la lumière en courant électrique. Pour y parvenir, la théorie de la fonctionnelle de la densité indépendante du temps, la DFT, et dépendante du temps, la TD DFT, est un outil de choix permettant de modéliser des systèmes de grandes tailles et d'extraire quantité d'informations sur leur structure, leurs orbitales moléculaires et leurs propriétés optiques. Ces études de chimie quantique viennent corroborer des études expérimentales en justifiant les résultats obtenus.

L'objectif de cette thèse est d'utiliser les outils de chimie quantique, et notamment la DFT et la TD DFT, à des fins prédictives en effectuant un large criblage de différents copolymères à faible bande interdite avant de sélectionner, de synthétiser et de caractériser des systèmes aux propriétés optoélectroniques intéressantes pour des applications dans le domaine photovoltaïque. Pour y parvenir, il est nécessaire :

- de sélectionner les modèles de calculs à utiliser pour reproduire le plus justement possible des résultats observés expérimentalement,
- d'utiliser les modèles sélectionnés pour faire un criblage sur différents systèmes,
- d'analyser les résultats du criblage,
- de sélectionner des systèmes aux propriétés optoélectroniques intéressantes,
- de synthétiser ces systèmes,
- de les caractériser optiquement et électroniquement,
- de valider les modèles utilisés.

Ce manuscrit s'articule autour de ces différents points et est organisé en six chapitres.

Le premier chapitre vise à situer le contexte scientifique de cette étude en présentant l'énergie solaire, l'effet photovoltaïque et différentes technologies de cellules (et leurs paramètres physiques importants) ainsi que les mécanismes de conversion de la lumière en courant électrique au sein des cellules solaires organiques. Une attention particulière est portée aux copolymères à faible bande interdite, sur la manière dont ils sont constitués (les différents groupements riches et pauvres en électrons), sur leurs propriétés optoélectroniques ainsi que l'impact de différents substituants au sein du chemin de conjugaison ou latéralement.

Dans un deuxième temps, les différentes méthodes de calculs utilisées que sont la DFT et la TD DFT sont décrites. Les théorèmes sur lesquels reposent ces méthodes de calculs sont expliqués ainsi que certaines fonctionnelles couramment utilisées, différentes bases d'orbitales atomiques et modèles de solvation.

Le troisième chapitre présente la synthèse, la purification et la caractérisation de quatre oligomères de taille contrôlée de forme DAD et ADA où D est le benzodithiophène et A est soit le benzothiadiazole soit le benzofurazane. Ces oligomères servent de molécules modèles dans le but de sélectionner les méthodes de calculs optimales à utiliser ensuite dans le criblage.

Ce criblage est par la suite décrit dans le quatrième chapitre montrant les résultats obtenus à l'issue d'une étude effectuée sur quatre différents groupements riches en électrons et trois groupements pauvres en électrons. L'objectif est d'observer des relations structure-propriétés entre ces différents groupements. Ce criblage se base sur des calculs de DFT et de TD DFT d'oligomères de taille croissante (du monomère jusqu'au pentamère) et l'extrapolation des résultats obtenus pour déterminer les propriétés optiques des polymères correspondant.

A l'issue de ce criblage théorique, deux structures de copolymères à faible bande interdite intéressantes sont sélectionnées. Les différentes stratégies de synthèse utilisées pour obtenir les copolymères correspondants sont décrites dans le cinquième chapitre. Ces copolymères sont caractérisés par chromatographie d'exclusion stérique pour obtenir des informations relatives à leurs masses molaires et par spectroscopie UV-visible et de fluorescence pour déterminer leurs propriétés optiques.

Enfin, le dernier chapitre est une étude mêlant expériences et modélisation moléculaire de copolymères à faible bande interdite à base d'une unité pauvre en électron originale : le phosphole. Différents copolymères sont synthétisés et caractérisés par chromatographie d'exclusion stérique, spectroscopie UV-visible et de fluorescence et par voltampérométrie cyclique. Les résultats obtenus à l'aide de ces méthodes permettent d'étudier l'impact de ce groupement au sein de ces copolymères et ainsi pouvoir effectuer des relations structure-propriétés, relations étayées par des calculs DFT et TD DFT.

---

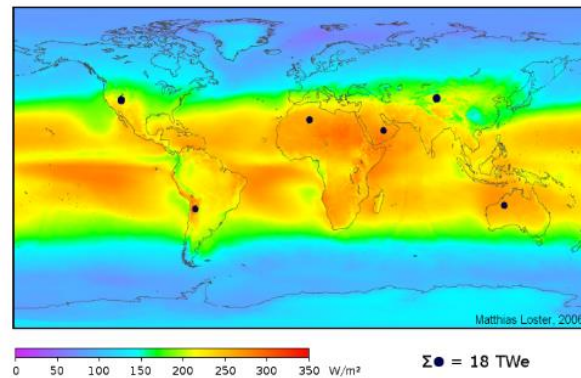
## **Chapitre 1 : Les copolymères à faible bande interdite, des matériaux capables de convertir l'énergie solaire**

---



## I.1. Généralités sur l'énergie solaire

L'énergie solaire est décrite comme étant la fraction de l'énergie fournie par le soleil sous forme de chaleur et de lumière après être filtrée par l'atmosphère terrestre. Selon l'Institut National de l'Énergie Solaire (INES), la Terre en reçoit environ  $1,75 \cdot 10^{17}$  kJ par seconde, soit l'équivalent de  $1,5 \cdot 10^{18}$  kWh par an<sup>1</sup>. Toutefois, bien qu'abondante et gratuite, cette énergie n'est pas répartie de manière égale à la surface de la planète en raison de son inclinaison (Figure 1).



**Figure 1: Répartition de l'énergie solaire à la surface de la Terre**

L'énergie solaire est utilisée de différentes façons par l'homme, comme en attestent, entre autre, le four solaire d'Odeillo (pouvant atteindre des températures supérieures à 3500 °C), ou la centrale solaire Thémis (un champ de 201 héliostats fait converger la lumière au sommet d'une tour de 105 mètres dans laquelle circule un liquide caloporteur qui va ensuite transférer l'énergie à un circuit d'eau, la vapeur produite entraînant une turbine), tous deux dans les Pyrénées-Orientales (Figure 2).

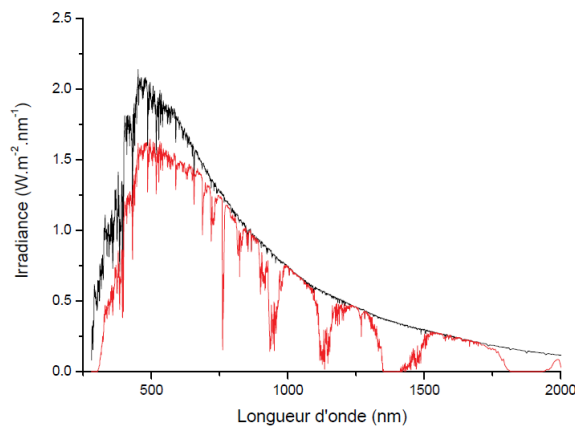


**Figure 2: Four solaire d'Odeillo (à gauche) et centrale solaire Thémis (à droite)**

Mais cette énergie peut aussi être transformée en électricité à l'aide de l'effet photovoltaïque, mis en évidence en 1839 par Edmond Becquerel<sup>2</sup>. Le spectre d'émission du soleil (Figure 3) montre d'importantes zones : le domaine de l'ultra-violet (en dessous de 380 nm) ; le domaine du visible (de 380 nm à 780 nm) et le domaine de l'infrarouge (au-delà de

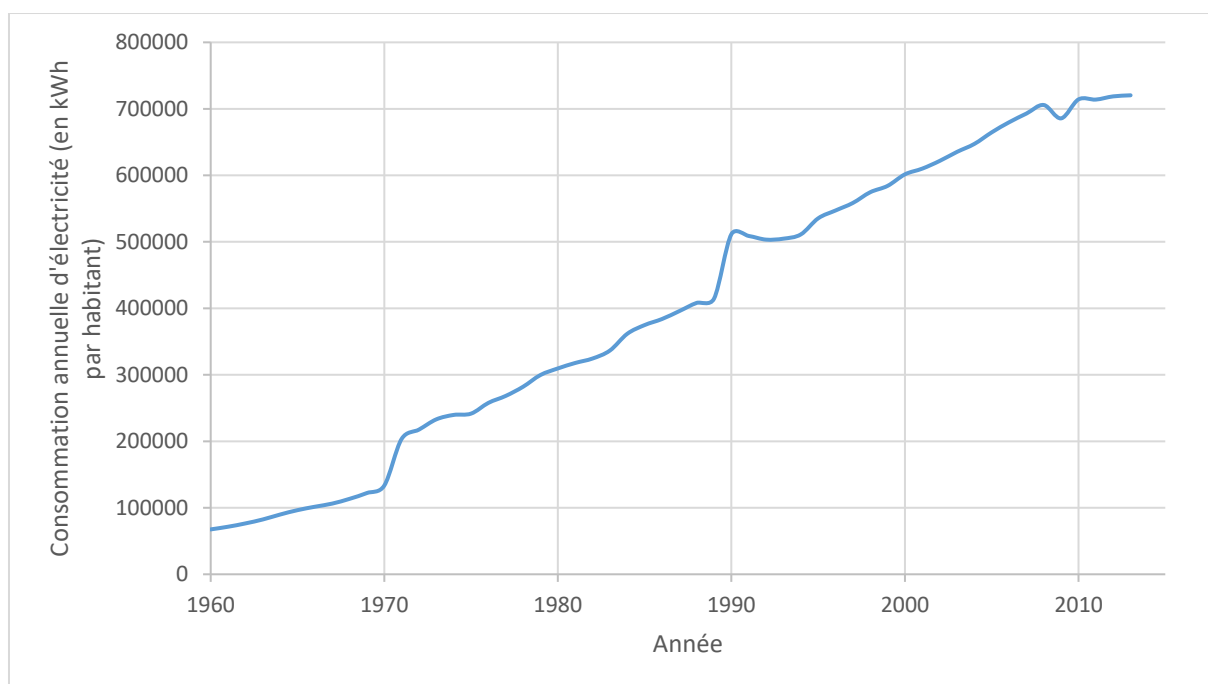
## Chapitre 1 : Les copolymères à faible bande interdite, des matériaux capables de convertir l'énergie solaire

780 nm). Des différences sont observées une fois l'atmosphère traversée en raison de l'absorption d'une partie du spectre par les molécules d'eau, de dioxygène, d'ozone et de dioxyde de carbone. Chacun de ces domaines correspond à des longueurs d'ondes, donc à des énergies ( $E = \frac{hc}{\lambda}$ ), énergies qui peuvent être converties en électricité à l'aide de matériaux semi-conducteurs. Dans un matériau semi-conducteur, lorsqu'un photon d'énergie supérieure à la bande interdite est absorbé, une paire électron-trou est formée via le passage d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction. Cette paire électron-trou peut alors se déplacer dans le matériau placé entre deux électrodes durant un certain temps (les forces coulombiennes finissent par induire une recombinaison de cette paire électron-trou) et ainsi générer du courant électrique.



**Figure 3: Spectre d'émission du soleil au-delà de l'atmosphère terrestre (en noir) et à la surface de la Terre (en rouge)**

Bien que la première observation de cet effet date du 19<sup>è</sup> siècle, il faut attendre 1960 pour que les premières applications fassent leur apparition avec l'équipement de satellites spatiaux, puis 1970 via l'électrification de sites isolés. Toutefois, bien qu'abondante, cette énergie ne représente qu'une fraction de la production mondiale d'électricité qui, pourtant, ne cesse de s'accroître depuis 1960 (Figure 4). Selon EDF, en 2014, la production d'électricité solaire photovoltaïque ne représente que environ 1 % de la production d'électricité totale en France, qui, pourtant, est au 6<sup>ème</sup> rang européen.



**Figure 4: Consommation annuelle d'électricité par habitant depuis 1960 jusqu'à 2013**

La grande majorité de l'électricité mondiale est produite par le nucléaire et par des énergies fossiles (pétrole ; gaz ; charbon). Le nucléaire produit des déchets radioactifs devant être traités et peut causer des catastrophes environnementales majeures (Three Mile Island en 1979 ; Tchernobyl en 1986 ; Fukushima en 2011) alors que les énergies fossiles sont extraites de la Terre à des profondeurs toujours plus importantes et voient leur coût augmenter régulièrement, ou brutalement (choc pétrolier de 1973, de 1979, de 2008).

L'énergie solaire, abondante et gratuite, exploitée par des panneaux photovoltaïques ne génère aucun déchet (si l'on excepte les procédés de fabrication des panneaux et leur recyclage), ce qui en fait une alternative de choix aux énergies fossiles (au même titre que l'éolien, l'hydroélectricité...). Néanmoins, en raison de sa dépendance aux conditions climatiques et des faibles rendements des panneaux photovoltaïques actuels, l'exploitation de l'énergie solaire ne représente qu'une fraction de la production mondiale d'électricité. Aussi, les enjeux de développement dans le domaine du photovoltaïque sont bien réels pour pallier ces problèmes.



## I.2. Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque et développement constant

Une cellule photovoltaïque, de manière générale est constituée d'une couche active semi-conductrice placée entre deux électrodes. Concernant cette couche active, il en existe de différents types et le National Renewable Energy Laboratory (NREL) en suit l'évolution (Figure 5).

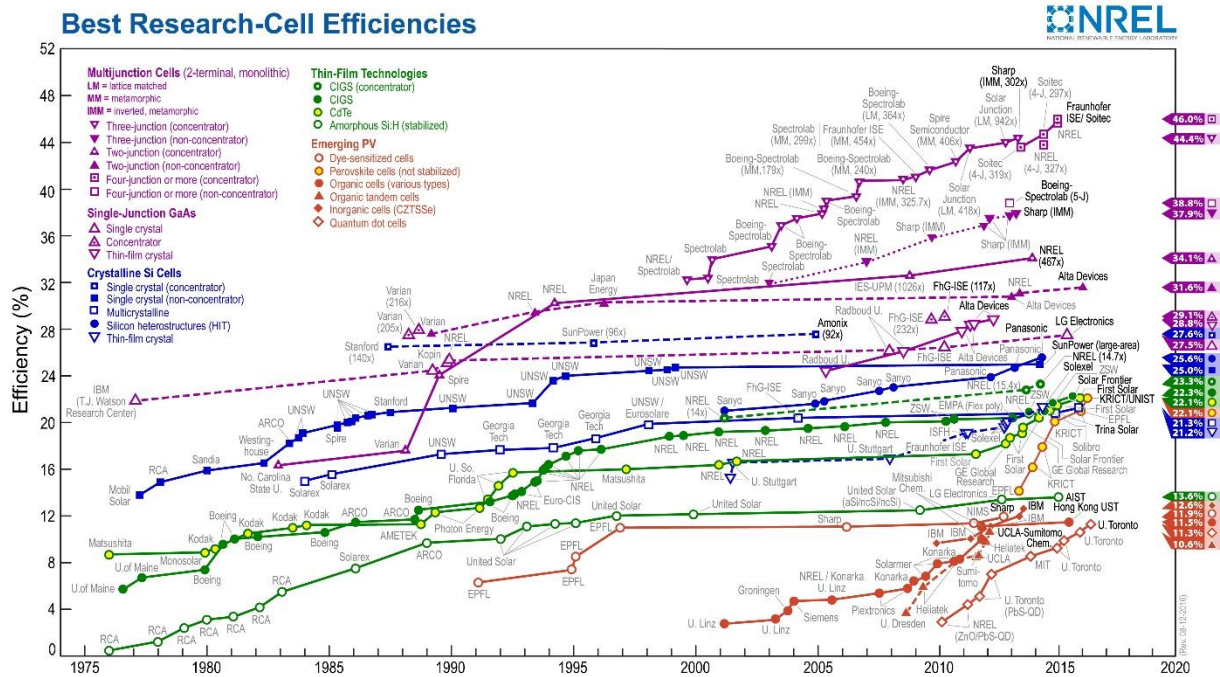
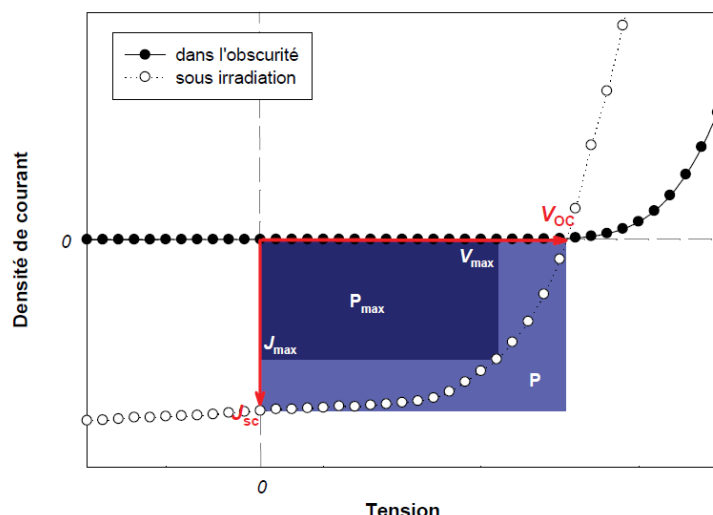


Figure 5: Evolution des meilleurs rendements de cellules photovoltaïques en fonction de la technologie de leur couche active

Chaque dispositif photovoltaïque présente des caractéristiques physiques mesurables et quantifiables à l'aide de courbes courant-tension ( $J = f(V)$ ) mesurées dans l'obscurité et sous éclairage. Dans l'obscurité, la cellule se comporte comme une diode, donc, à partir d'une tension seuil, le courant augmente sensiblement, permettant une rectification non symétrique. Sous éclairage, la cellule absorbe des photons et le processus de conversion a lieu. Certains paramètres peuvent alors être déterminés (Figure 6) :

- $V_{oc}$  : la tension de circuit ouvert à courant nul
- $J_{sc}$  : la densité de courant de court-circuit à tension nulle
- $V_{max}$  et  $J_{max}$  : la tension et le courant correspondant à la puissance maximale susceptible d'être fournie par la cellule ( $P_{max} = V_{max} * J_{max}$ )
- FF : le facteur de forme correspondant au rapport  $\frac{V_{oc} * J_{sc}}{V_{max} * J_{max}}$
- $\eta$  : le rendement de conversion photovoltaïque (aussi noté PCE pour Power Conversion Efficiency) qui correspond au rapport  $\eta = \frac{P_{max}}{P_{inc}} =$

$$\frac{V_{max} * J_{max}}{P_{inc}} = \frac{V_{oc} * J_{sc} * FF}{P_{inc}}$$



**Figure 6: Courbes de courant-tension ( $J=f(V)$ ) dans l'obscurité (en noir) et sous irradiation (en blanc)**

Ainsi, différents types de couches actives apparaissent et certains seront décrits dans ce chapitre : les cellules solaires inorganiques à base de silicium ; les cellules thermophotovoltaïques ; les cellules CIGS ; les cellules à colorant ; les cellules photovoltaïques à pérovskites ; les cellules organiques.

### **1.2.1. Cellules solaires inorganiques à base de silicium**

Le silicium est le matériau le plus utilisé actuellement pour fabriquer des cellules photovoltaïques d'un point de vue industriel car, outre le fait qu'il ait été le premier à être étudié, il s'avère que ce matériau présente une grande stabilité dans le temps, une cellule pouvant durer jusqu'à 30 ans. Trois types de silicium existent actuellement :

- le silicium amorphe
- le silicium monocristallin
- le silicium polycristallin

Le silicium amorphe est fabriqué par dépôt sous vide. Ce matériau produit du courant même sous éclairage faible ou diffus et peut être intégré sur des supports souples, d'où son utilisation dans les calculatrices et montres « solaires ». Le rendement de ces dispositifs est cependant le plus faible des trois types (les dispositifs commerciaux présentent des rendements de 5 à 7%) et sa durée de vie est seulement d'une dizaine d'années.

Le silicium étant un matériau naturellement cristallin, en le faisant refroidir suffisamment lentement après l'avoir fondu, celui-ci forme un cristal de grande dimension qui peut ensuite être découpé en fines tranches pour fabriquer des cellules d'un bleu uniforme avec de très bons rendements commerciaux d'environ 16 % à 18 %. Toutefois, la technique de mise en œuvre induit un matériau plus coûteux qui, de surcroît, présente un rendement bien plus faible sous éclairage diffus.

Enfin, toujours en contrôlant la cristallisation du silicium, il est possible d'obtenir un matériau polycristallin d'aspect bleuté, avec des rendements intermédiaires aux deux précédents (des dispositifs commerciaux présentent des rendements de l'ordre de 12 à 14 %). Le coût de fabrication est moins important que pour obtenir un matériau monocristallin mais ici aussi, le rendement sous éclairage diffus est faible.

Lors du phénomène de conversion de lumière en électricité, la première étape est l'absorption d'un photon d'énergie supérieure à la bande interdite. Ce faisant, un électron passe de la bande de valence à la bande de conduction, créant une paire électron-trou (l'électron et le trou sont liés par des forces coulombiennes) qui, si elle n'est pas dissociée, se recombina rapidement en libérant l'énergie sous forme thermique ou sous forme d'un photon. Dans les matériaux à base de silicium, une solution pour pallier ce problème est de doper la couche active. Deux couches sont préparées :

- une couche dopée N (comme négatif) où il existe un excédent d'électrons, généralement préparée avec de l'acide phosphorique (des atomes de silicium du réseau cristallin sont substitués par des atomes de phosphore).
- une couche dopée P (comme positif) où il existe un déficit d'électrons, généralement préparée avec de l'acide borique (des atomes de silicium du réseau cristallin sont substitués par des atomes de bore).

Au moment de la création d'une jonction PN, les électrons libres de la couche dopée N diffusent dans la couche dopée P. Ce faisant, la couche dopée N devient chargée positivement (des électrons en sont partis) et la couche dopée P devient chargée négativement (des électrons y sont en supplément), faisant apparaître une différence de potentiel qui fait que, en fonctionnement, la cellule ne permet le passage de courant que dans un sens, de la couche dopée N vers la couche dopée P.

Le silicium est actuellement le matériau le plus utilisé dans la conception de panneaux photovoltaïques mais présente deux inconvénients majeurs :

- son coût de fabrication est élevé (pour être utilisée, la silice doit être réduite et pour y parvenir, ceci se fait généralement dans un four à arc électrique)
- la couche active à base de silicium est rigide

### **I.2.2. Cellules thermophotovoltaïques**

Une cellule thermophotovoltaïque est une cellule photovoltaïque optimisée pour la conversion en électricité d'un rayonnement électromagnétique infrarouge. Il s'agit d'une technologie conceptualisée par Pierre Aigrain qui a été réalisée pour la première fois par Henry Kolm au MIT en 1956<sup>3</sup>.

Les matériaux semi-conducteurs utilisés pour ces couches actives présentent des bandes interdites étroites, le germanium étant à 0,66 eV, l'antimoniure de gallium (GaSb) à 0,72 eV. Ce dernier matériau fut utilisé en 1989 par Fraas et son équipe en conjonction avec de l'arséniure de gallium (GaAs) pour donner une cellule thermophotovoltaïque avec un rendement de 35%<sup>4</sup>.

### **I.2.3. Cellules CIGS**

Le sigle CIGS est un acronyme de cuivre/indium/gallium/sélénium utilisés pour former un alliage cristallin de type P dans la réalisation de couche active de cellules photovoltaïques associé à du sulfure de cadmium (CdS) ou de l'oxyde de zinc (ZnO). Les cellules constituées de cet alliage ont l'avantage d'être minces (entre 2 et 4  $\mu\text{m}$ ) tout en délivrant des rendements notables (22,3 % pour Solar frontier en 2015<sup>5</sup>).

Toutefois, pour ces cellules utilisant de l'indium, du gallium et du sélénium, des ressources assez rares (et donc coûteuses), un développement industriel paraît compliqué à l'heure actuelle.

### **I.2.4. Cellules à colorant**

Les cellules à colorant, mises au point pour la première fois en 1991 par Grätzel<sup>6</sup> raison pour laquelle ces cellules sont aussi appelées cellules Grätzel (ou cellules sensibilisées par un colorant) ont un fonctionnement différent de ceux décrits précédemment. La partie qui permet d'absorber la lumière est un colorant situé à l'interface entre un semi-conducteur de type n (dioxyde de titane  $\text{TiO}_2$  qui va transférer les électrons au circuit externe) et un électrolyte (système redox, généralement  $\text{I}^3/\text{I}^-$  qui va s'oxyder au niveau du colorant pour lui permettre de revenir à son état fondamental avant d'aller se réduire au niveau de la contre-électrode).

Leur coût de fabrication est faible et les cellules produisent de l'énergie même sous lumière diffuse. Actuellement, des rendements supérieurs à 11%<sup>7</sup> ont été obtenus à partir de cellules utilisant des complexes de ruthénium comme colorant<sup>8,9</sup>. Afin d'augmenter les tensions de circuit-ouvert des dispositifs mais aussi afin de pouvoir changer d'électrolyte, certains groupes travaillent au développement des cellules à colorant organique sans métaux<sup>10-12</sup>.

### **I.2.5. Cellule photovoltaïque à pérovskite**

La couche active de cette cellule est basée autour d'un élément ayant une structure cristalline pérovskite, souvent un hybride organique-inorganique de plomb, comme par exemple  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ <sup>13</sup>. Cette technologie est assez récente, mais la première cellule photovoltaïque à pérovskite affichait un rendement de 3,8% en 2009 au sein de l'équipe Kojima<sup>14</sup>. Le rendement maximal validé par le NREL pour ces structures est aujourd'hui de 22,1%.

A l'heure actuelle, différentes équipes tentent de résoudre certains problèmes liés aux pérovskites (reproductibilité des performances ; stabilité de la couche active exposée à l'air ; amélioration des jonctions entre les différentes couches de la cellule ; développement de cellules flexibles). Mais le souci majeur repose dans la nature même de la structure à base de plomb, un élément au recyclage délicat.

## 1.2.6. Cellules solaires organiques

En 1978, la découverte que le *trans*-polyacétylène (Figure 7) une fois dopé avec de l'iode par Heeger, Shirakawa et MacDiarmid, présente une conduction électrique de l'ordre de  $10^{-3} \text{ S/cm}^{15}$  a révélé qu'un polymère n'est pas forcément isolant mais peut aussi conduire de l'électricité, ce qui leur valut le Prix Nobel de Chimie en 2000<sup>16-20</sup>. Ce polymère est le plus simple système  $\pi$ -conjugué linéaire possible, lui conférant ses propriétés électroniques particulières.

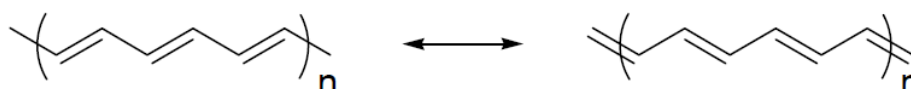


Figure 7: Formule du *trans*-polyacétylène

Toute molécule organique présente des orbitales frontières : la dernière occupée par des électrons est appelée HOMO (pour Highest Occupied Molecular Orbital), associée au potentiel d'ionisation (PI), et la première vacante est appelée LUMO (pour Lowest Unoccupied Molecular Orbital), associée à l'affinité électronique (AE). Dans une molécule plane conjuguée, les orbitales frontières sont issues du mélange des orbitales atomiques perpendiculaires au plan moléculaire, donnant une orbitale liante de symétrie  $\pi$  et une orbitale antiliante  $\pi^*$ . Plus le système conjugué est long, plus l'écart énergétique entre ces orbitales est faible (Figure 8). Ceci a pour conséquence d'abaisser l'énergie à fournir pour faire passer un électron de la HOMO vers la LUMO, donc de diminuer la largeur de bande interdite. Ceci a pour conséquence de passer de l'éthylène, un matériau isolant, au *trans*-polyacétylène, un matériau semi-conducteur.

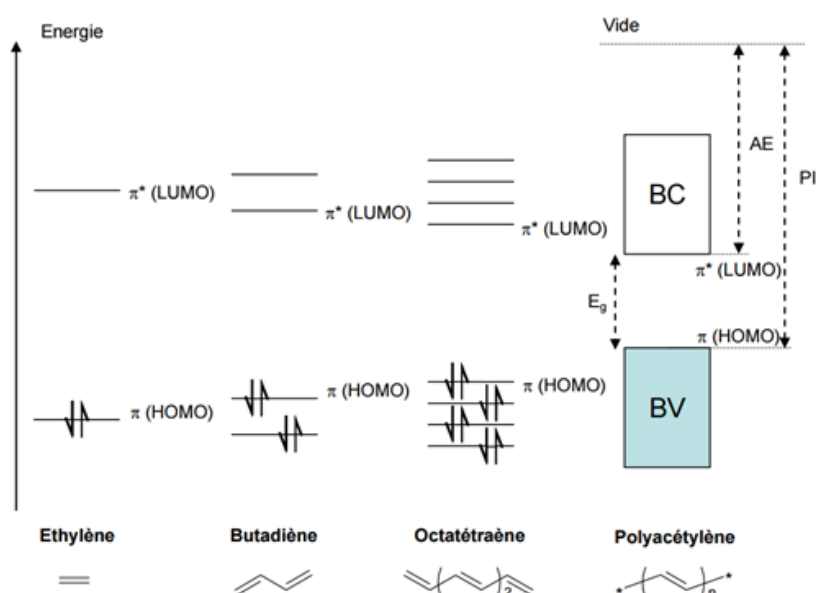
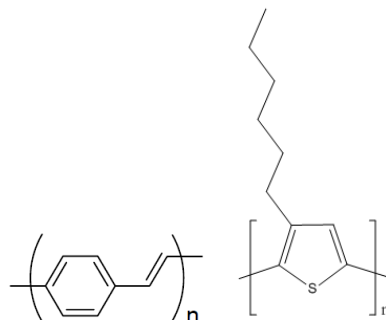


Figure 8: Diagramme d'évolution des orbitales frontières de molécules conjuguées en fonction de leur taille (AE : affinité électronique ; PI : potentiel d'ionisation)

Néanmoins, le *trans*-polyacétylène présente de nombreux inconvénients (faible stabilité à l'air, faible solubilité dans des solvants organiques rendant difficile sa mise en forme...) ce qui a amené la communauté scientifique à se tourner vers d'autres polymères  $\pi$ -conjugués. Par exemple, en 1990, Friend et son équipe mènent une étude sur le poly(*p*-phénylènevinylène) (PPV)<sup>21</sup> dont les propriétés d'électroluminescence sont remarquables sans dopage. Cette découverte marque un tournant dans la recherche sur les systèmes conjugués linéaires. Ce ne sont plus seulement les propriétés conductrices des polymères à l'état dopé mais aussi les propriétés semi-conductrices des polymères sous leur forme neutre (sans dopage) qui sont aujourd'hui étudiées et mises en œuvre. Une autre famille de polymères  $\pi$ -conjugués largement étudiée est celle des poly(alkyl-thiophènes)<sup>22-25</sup> (Figure 9).



**Figure 9: Formule chimique du poly(*p*-phénylène) à gauche et du poly(3-hexylthiophène) (P3HT) à droite**

Toutefois, un polymère  $\pi$ -conjugué n'est pas suffisant seul pour générer du courant, de même qu'une cellule à base de silicium est dopée pour en augmenter l'efficacité en obtenant une couche dopée p et une couche dopée n. Les couches actives des cellules solaires organiques sont donc conçues en alliant deux matériaux, un donneur d'électron et un accepteur d'électron pour créer une jonction pn<sup>26</sup>. Le ([6,6]-phényl-C61-butanoate de méthyle (PC<sub>60</sub>BM) ou le [6,6]-phényl-C71-butanoate de méthyle (PC<sub>70</sub>BM) deux dérivés plus solubles<sup>27</sup> du fullerène, un matériau présentant une mobilité électronique élevée<sup>28</sup> de 1 cm<sup>2</sup>.V<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>, sont couramment utilisés.

L'absorption de la lumière dans la couche active d'une cellule solaire organique aboutit à la création d'un état excité neutre mobile dénommé exciton, qui est en fait une paire électron-trou liée par des forces coulombiennes plus importantes que la même paire dans les cellules solaires inorganiques. Cela provient du fait que les matériaux organiques ont une faible constante diélectrique (~3), comparativement aux semi-conducteurs inorganiques à forte constante diélectrique (~10). Ainsi, un apport d'énergie beaucoup plus élevé que l'énergie thermique (kT) est nécessaire pour dissocier de tels excitons<sup>29</sup>.

Une caractéristique importante de ces cellules est la distance que peut parcourir un exciton dans le matériau avant de se recombiner en libérant de l'énergie sous forme thermique ou sous forme d'un photon. Dans une cellule à base de silicium, un exciton peut se déplacer sur environ 150 nm mais, pour une cellule à base de polymères, cette distance se réduit à 10-20 nm<sup>30</sup>, valeur inférieure à l'épaisseur de la couche active (au moins 100 nm pour avoir une absorption correcte). Cela n'explique qu'en partie la différence de rendement entre ces deux types de cellules (les rendements des cellules solaires organiques sont entre 3 et 10%). En effet, bon nombre d'excitons se recombinent avant d'avoir atteint l'interface. Afin d'augmenter l'interface entre ces deux matériaux, ils sont donc généralement assemblés en

hétérojonction de volume entre deux électrodes (généralement une en oxyde Indium-Etain (ITO) et une en aluminium) (Figure 10).

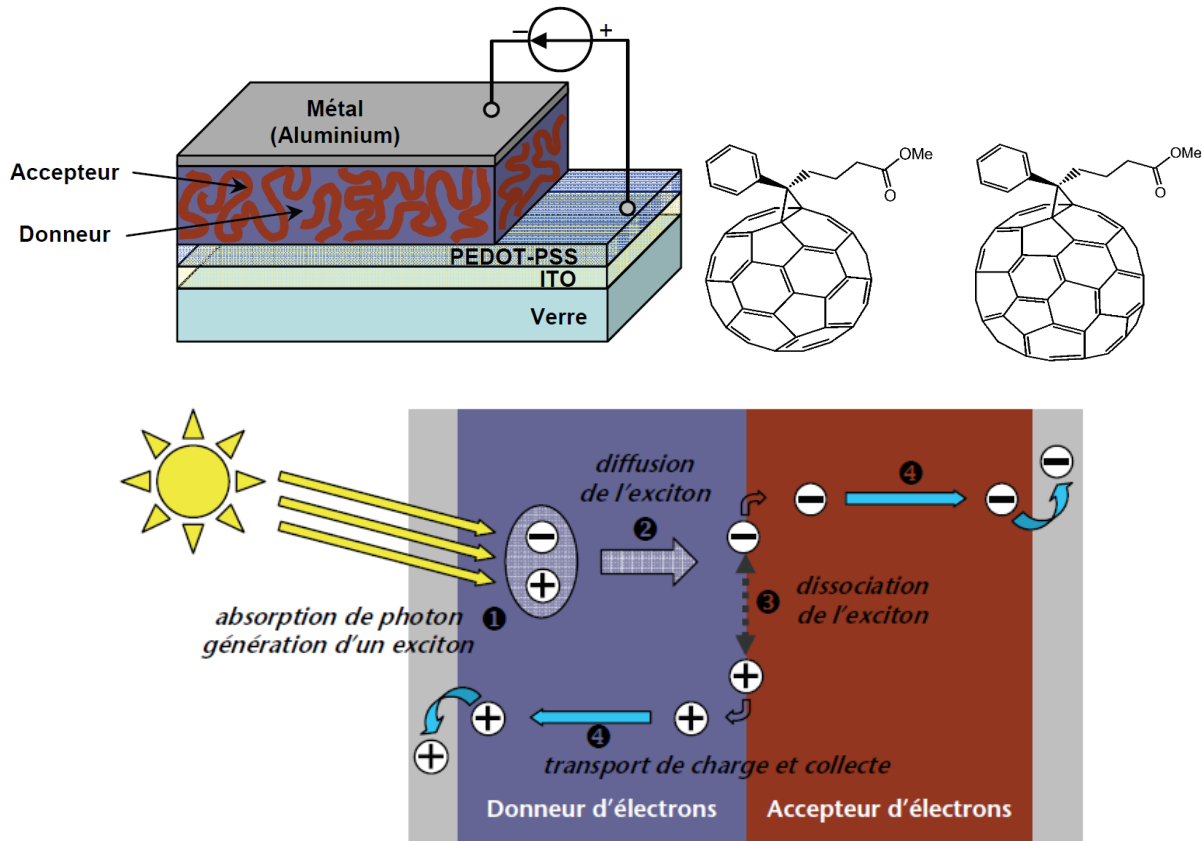


Figure 10: En haut, schéma de la morphologie d'une cellule photovoltaïque à base de polymères organiques semi-conducteurs assemblés en hétérojonction de volume et structures chimiques du ([6,6]-phényl-C<sub>61</sub>-butanoate de méthyle (PC<sub>60</sub>BM) au centre et de [6,6]-phényl-C<sub>71</sub>-butanoate de méthyle (PC<sub>70</sub>BM) à droite ; en bas, schéma de création puis de dissociation d'un exciton avant la migration des charges jusqu'aux bornes des électrodes

Lorsque la couche active est mise sous éclairage, les photons incidents d'énergie supérieure à la bande interdite du matériau donneur sont absorbés par celui-ci. Pour maximiser ce processus de photo-absorption, le spectre d'absorption du matériau donneur d'électrons doit recouvrir au mieux le spectre d'irradiation solaire. L'absorption de photons conduit à une excitation des molécules (passage d'un électron de l'état fondamental vers le premier état excité, noté  $S_0 \rightarrow S_1$ ) et, si la molécule ne se désexcite pas sous forme radiative (émission d'un photon d'énergie plus faible) ou thermique, à la création d'un exciton.

Dans un deuxième temps, l'exciton va diffuser au sein du matériau donneur sur une distance pouvant atteindre 20 nm. Cette diffusion peut s'effectuer avec perte totale de cohérence de phase, ou de manière 'ballistique' avec une cohérence de phase parfaite ou encore, plus généralement dans un mode intermédiaire<sup>31</sup>. La diffusion s'effectue par saut ou 'hopping', tant que le transfert d'énergie de site en site est possible<sup>32</sup>.

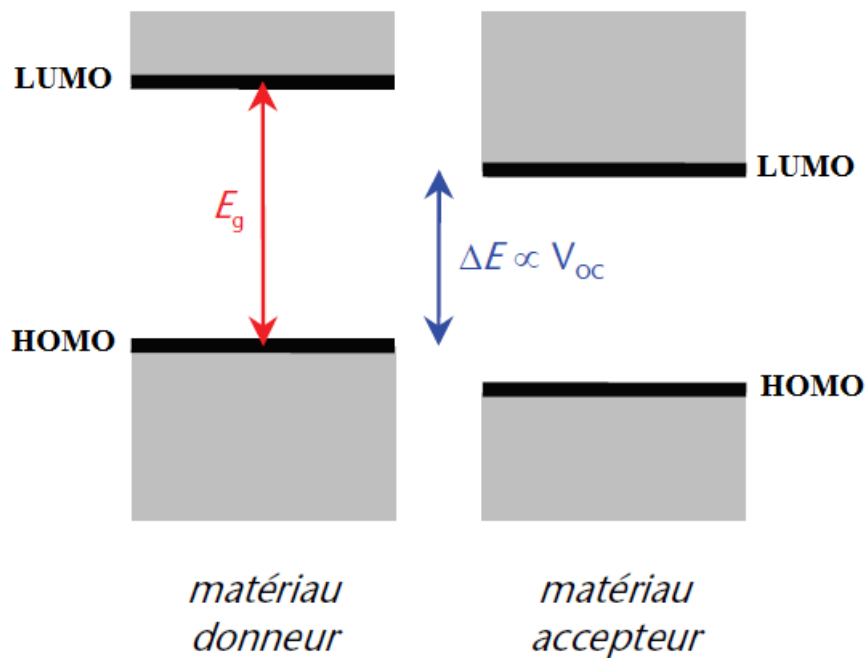
Si par ce phénomène de diffusion, l'exciton atteint l'interface formée avec le matériau accepteur d'électron, il peut y être dissocié, donnant ainsi deux charges indépendantes qui ne



sont plus liées par ces forces coulombiennes : un électron dans le matériau accepteur et un trou dans le matériau donneur.

Ces charges vont ensuite diffuser en direction des électrodes où elles seront collectées générant ainsi du courant. En chemin, elles peuvent se recombiner si la mobilité des charges des matériaux n'est pas suffisante. Il est donc important d'avoir un matériau donneur d'électrons qui est, de surcroît, un bon transporteur de trous et un matériau accepteur d'électron qui est, lui, un bon transporteur d'électrons.

A cette interface entre les matériaux donneur et accepteur, il est possible d'obtenir une information importante sur les cellules,  $\Delta_{PCBM}$  ou  $\Delta_E$ , qui est la différence d'énergie entre la LUMO du matériau accepteur et la HOMO du matériau donneur. Ce  $\Delta_E$  (ou  $\Delta_{PCBM}$ ) conduit à la valeur maximale de tension de circuit ouvert<sup>33</sup> ( $V_{OC}$ ) que peut atteindre le système donneur-accepteur choisi, un paramètre important pour une cellule solaire car il est directement relié au rendement  $\eta$  de celle-ci (Figure 11).



**Figure 11: Représentation schématique des HOMOs et des LUMOs à l'interface des matériaux donneurs et accepteurs**

L'ingénierie de ces systèmes est extrêmement complexe et dépend de nombreux facteurs comme la masse molaire du matériau donneur d'électron, de sa nature chimique, de la manière dont il a été synthétisé (stratégie de synthèse, choix de solvant...), du procédé de fabrication de la cellule... Pourtant l'intérêt est réel car ces cellules restent faciles à faire grâce à des voies de synthèses organiques (donc à température inférieure à 300°C) qui donnent des matériaux sous forme d'encres à des coûts raisonnables qui, de surcroît, sont souples.



Afin de mieux comprendre ces systèmes, Roncali a énoncé en 2007 les différents facteurs influençant la largeur de la bande interdite des polymères  $\pi$ -conjugués<sup>34</sup>, à partir de l'exemple d'un polythiophène (Figure 12) :

- l'alternance de longueur de liaison entre les simples et doubles liaisons ( $E_{BLA}$ ) où, dans un système idéal avec une bande interdite à 0 eV, toutes les liaisons carbone-carbone seraient identiques
- la résonance des électrons  $\pi$  au sein d'un cycle aromatique qui tend à empêcher leur délocalisation ( $E_{Res}$ )
- l'angle dièdre formé entre deux cycles aromatiques ( $E_{\theta}$ ) limitant la délocalisation des électrons  $\pi$  le long de la chaîne conjuguée
- l'effet des substituants riches ou pauvres en électrons ( $E_{Sub}$ ), la voie la plus simple pour contrôler les orbitales frontières
- les interactions intermoléculaires ( $E_{Int}$ )

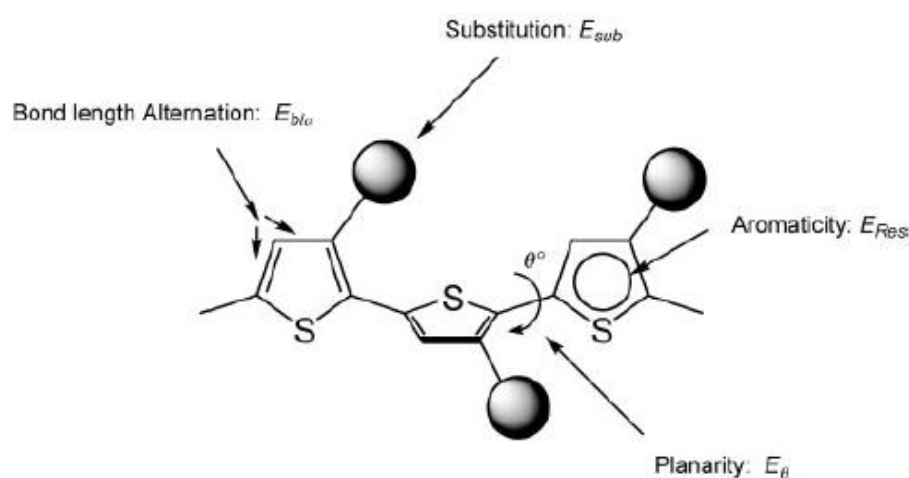


Figure 12: Paramètres structuraux déterminant la bande interdite d'un copolymère  $\pi$ -conjugué

Aussi est-il possible de modifier la valeur de la bande interdite grâce à l'ingénierie chimique :

- différents cycles aromatiques peuvent être utilisés en lieu et place du thiophène (benzène, pyrrole...) pour faire varier la résonance des électrons  $\pi$  ;
- deux cycles aromatiques peuvent être liés chimiquement pour augmenter la planéité du polymère (et donc réduire les angles dièdres) ;
- des substitutions peuvent être faites sur les cycles conjugués pour augmenter ou réduire leur densité électronique...

Ce type de raisonnement a permis de rationaliser le développement de copolymères à faible bande interdite, une nouvelle génération de polymères  $\pi$ -conjugués donneurs d'électrons aux propriétés opto-électroniques ajustables grâce à l'ingénierie macromoléculaire.

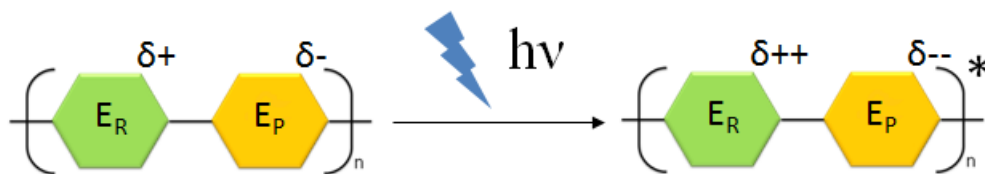
### I.3. Copolymères à faible bande interdite

#### I.3.1. Généralités sur les copolymères à faible bande interdite

Un copolymère à faible bande interdite, ou « low band-gap » en anglais, est un polymère alterné constitué de deux parties (une riche en électrons  $E_R$  et une pauvre  $E_P$ ) répétées  $n$  fois. Cette alternance de motifs à la densité électronique différente induit, à l'état fondamental, une séparation partielle des charges ( $\delta^+$  et  $\delta^-$ ) de la zone riche vers la zone pauvre. Cette séparation des charges présente différents avantages :

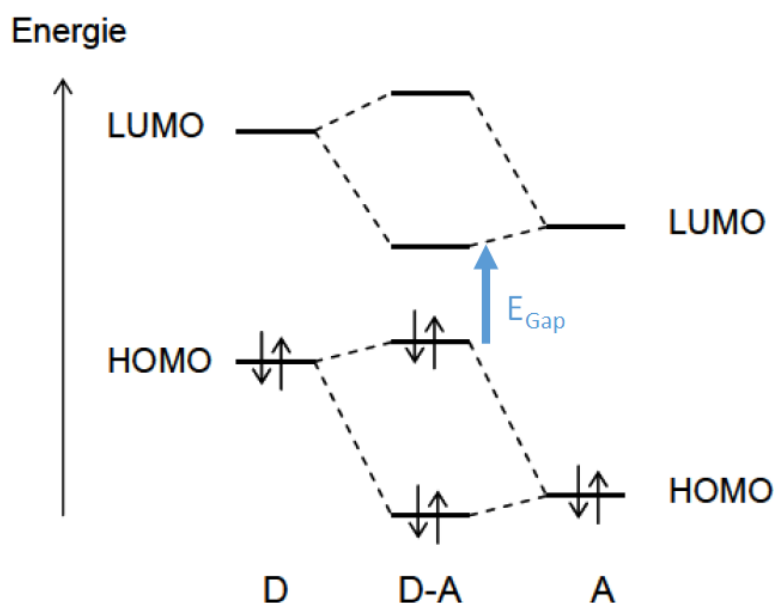
- abaissement de l'énergie de transition vers le premier état excité (donc de la bande interdite)
- déplacement du maximum d'absorption vers la zone infrarouge

De plus, lors de l'absorption d'un photon par un copolymère à faible bande interdite, donc le passage de l'état fondamental de celui-ci à son premier état excité (via la création d'un exciton), ces charges partielles augmentent ( $\delta^{++}$  et  $\delta^{--}$ ). Cette augmentation traduit le déplacement d'une certaine quantité d'électrons ( $q^{CT}$ ) de la zone riche vers la zone pauvre sur une distance  $d^{CT}$ . Cet effet est supposé favoriser la dissociation d'un exciton en le rapprochant de l'interface avec un matériau accepteur d'électron (comme le PC<sub>60</sub>BM, par exemple) mais aussi en diminuant la probabilité de recombinaison de l'exciton<sup>35</sup> (Figure 13).



**Figure 13: Schéma d'un copolymère à faible bande interdite dans son état fondamental (à gauche) et à son premier état excité (à droite) après l'absorption d'un photon  $h\nu$**

En 1996, Brocks et Tol ont développé un modèle théorique sur l'hybridation des orbitales frontières, basé sur le modèle de Hückel<sup>36</sup>, entre du squaraine et différents groupements à caractère donneur amenant à la formation d'un monomère D-A<sup>37</sup> (Figure 14). L'ajout d'autres monomères augmente le nombre d'hybridation et conduit à la diminution de la largeur de la bande interdite.



**Figure 14: Hybridation des orbitales frontières des motifs riche (D) et pauvre (A) en électrons conduisant à un monomère de faible bande interdite (D-A)**

Dans ce modèle, la HOMO du monomère D-A est principalement issue de la HOMO du motif riche en électrons D. La LUMO du monomère D-A est quant à elle principalement liée à la LUMO du motif pauvre en électrons A. Donc, en connaissant les niveaux énergétiques des groupements riches et pauvres en électrons, il est possible de moduler les niveaux énergétiques du copolymère final.

Ainsi, les propriétés finales de copolymères à faible bande interdite dépendent de la structure chimique du copolymère, comprenant :

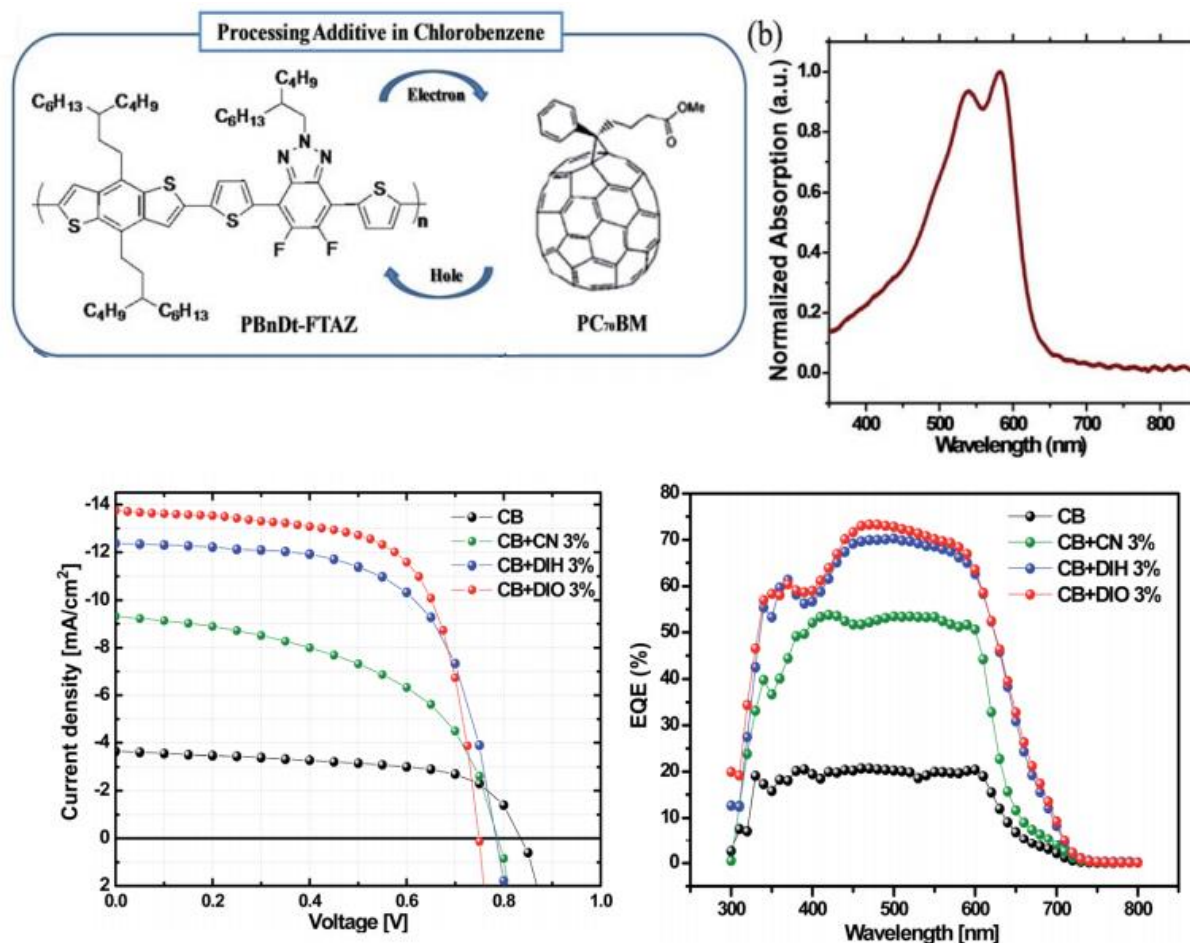
- la nature chimique du groupement riche en électrons
- la nature chimique du groupement pauvre en électrons
- la présence ou non d'hétéroatomes dans le chemin de conjugaisons
- la nature chimique des substituants latéraux

Toutefois, aussi simple que soit cette analyse, utiliser un copolymère à faible bande interdite ne suffit pas pour obtenir un dispositif avec un rendement élevé. La mise en forme de la couche active fait appel à d'autres compétences afin d'optimiser les performances de celle-ci.

### **I.3.2. Utilisation d'additifs lors de la réalisation des dispositifs**

En 2014, Wang et son équipe travaillèrent sur l'impact de différents additifs lors de l'étape de dépôt de la couche active (benzodithiophène comme groupement donneur, 2-alkyl-benzo[d][1,2,3]triazoles fluoré comme groupement accepteur (noté PBnDT-FTAZ) et PC<sub>70</sub>BM comme matériau accepteur)<sup>38</sup>. Cette couche active a été déposée avec une solution de chlorobenzène contenant 3 % de chloronaphtalène (CN), de diiodohexane (DIH) ou de diiodooctane (DIO), donnant des couches actives d'environ 100 nm d'épaisseur. En fonction de l'additif utilisé, des différences sont mesurées sur les courbes de courant-tension comme

sur les spectres EQE (pour External Quantum Efficiency, le ratio du nombre de charges collectées par la cellule solaire divisé par le nombre de photons incidents en fonction de la longueur d'onde) des cellules photovoltaïques réalisées (Figure 15).



**Figure 15:** Structures du PBnDT-FTAZ et du PC<sub>70</sub>BM utilisés respectivement comme matériaux donneur et accepteur (en haut à gauche); spectre d'absorption du PBnDT-FTAZ (en haut à droite); courbes courant-tension des dispositifs en fonction de l'additif utilisé (en bas à gauche); spectres EQE des dispositifs en fonction de l'additif utilisé (en bas à droite)<sup>38</sup>.

L'ajout de ces additifs permet d'améliorer la morphologie de la couche active en diminuant la rugosité de surface mesurée par microscopie à force atomique, ou AFM (16 nm pour CB seul ; 8 nm avec 3 % de CN ; 3 nm avec 3 % de DIH ; 2 nm avec 3 % de DIO, Figure 16) et donc, d'améliorer le transfert des charges aux électrodes. Ces améliorations s'observent sur les courbes de courant-tension (les valeurs de J<sub>SC</sub> augmentent significativement avec l'ajout des additifs, Tableau 1) comme sur les spectres EQE (le pourcentage de photons convertis en charges collectées passe de 20 % sans additif à environ 75 % avec 3 % de DIO). Pour une composition de copolymère à faible bande interdite en combinaison avec du PC<sub>70</sub>BM, l'ajout de 3% de diiodooctane lors du dépôt de la couche active en hétérojonction de volume d'une cellule photovoltaïque (tout autre paramètre étant fixé) permet de multiplier le rendement par 3, le faisant passer de 1,9 % à 7 %.

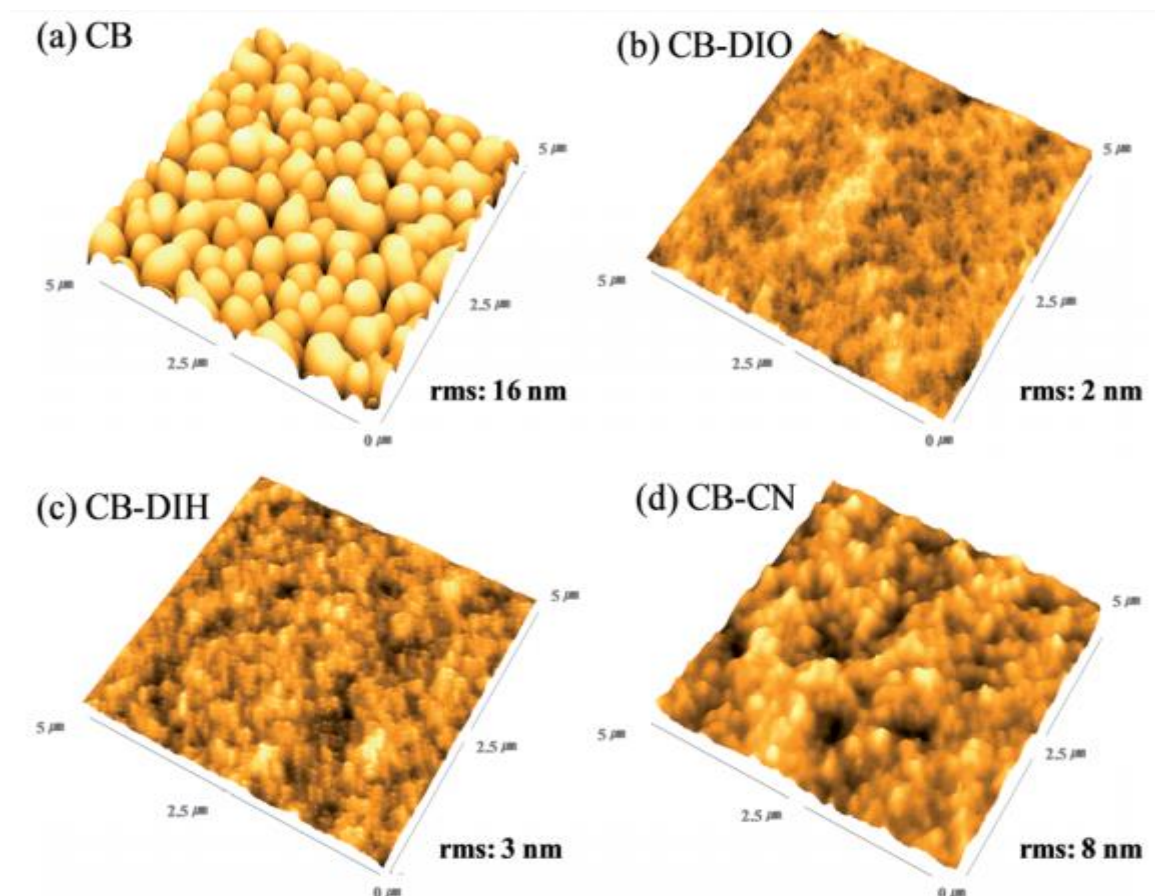


Figure 16: Images AFM des couches actives fabriquées par Wang et son équipe en fonction de l'additif utilisé (rms: rugosité de surface)<sup>38</sup>.

Tableau 1: Paramètres électriques des cellules photovoltaïques avec et sans additif fabriquées par Wang et son équipe<sup>38</sup>.

PBnDT-FTAZ:PC <sub>70</sub> BM	$V_{OC}$ [V]	$J_{SC}$ [mA cm <sup>-2</sup> ]	FF [%]	PCE [%]
CB only	0.84	3.7	62	1.9
CB with CN 3%	0.79	9.3	52	3.8
CB with DIH 3%	0.78	12.4	64	6.2
CB with DIO 3%	0.75	13.7	68	7.0

### I.3.3. Différents groupements riches en électrons

Les copolymères à faible bande interdite sont constitués d'une moitié riche en électrons. Ce motif présente une densité électronique importante afin de pouvoir donner une partie de ses électrons à la partie pauvre, raison pour laquelle ils sont souvent notés D dans la littérature. Parmi ces unités peuvent être cités le carbazole<sup>39</sup>, le benzodithiophène<sup>40</sup>, le cyclopentadithiophène<sup>41</sup>, thienothiophène<sup>42-44</sup> ou le benzobisthiazole<sup>45,46</sup> (Figure 17).

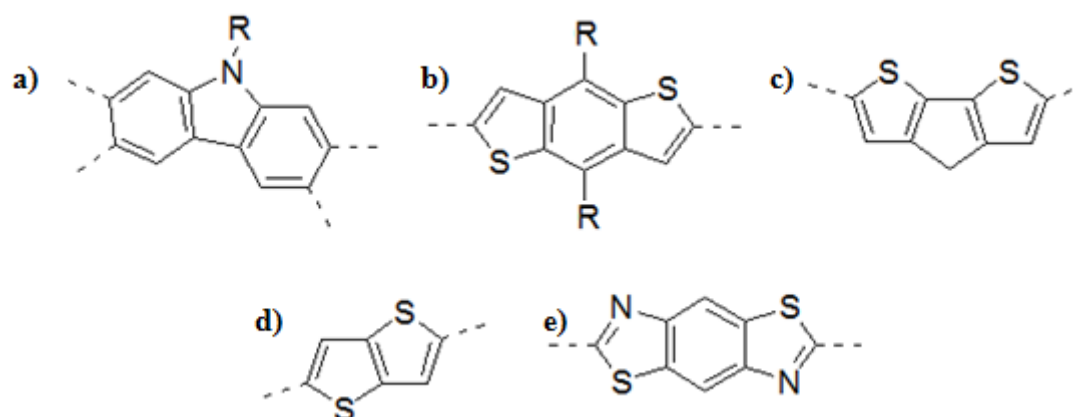


Figure 17: Différents motifs riches en électrons ; a) le carbazole ; b) le benzodithiophène ; c) le cyclopentadithiophène ; d) le thienothiophène ; e) le benzobisthiazole.

### I.3.3.1. Le motif carbazole

Le 9-azafluorene ou carbazole est un groupement donneur totalement  $\pi$ -conjugué constitué d'un cycle central pyrrole compris entre deux cycles benzéniques. L'azote central permet de greffer des groupements pour améliorer la solubilité du copolymère et a été largement étudié par la communauté scientifique pour son excellente mobilité de charges. Le carbazole peut être substitué de deux façons différentes selon le mode de synthèse utilisé : en positions 2 et 7 (2,7-carbazole) ou bien en positions 3 et 6 (3,6-carbazole) (Figure 18).

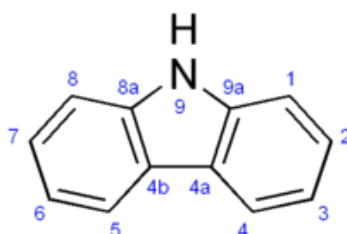
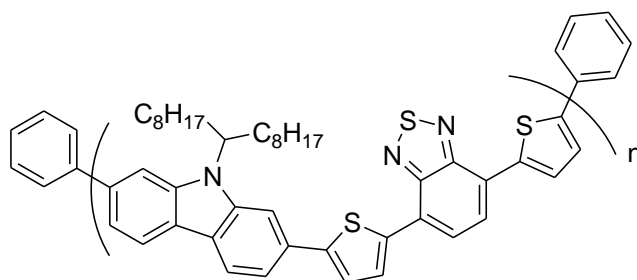


Figure 18: Positions des substituants du carbazole

D'un point de vue structurel, le 2,7-carbazole est plus intéressant pour des applications en matière de photovoltaïque que le 3,6-carbazole en raison d'une structure plus plane<sup>47</sup>. Ceci est d'autant plus flagrant lorsque deux unités carbazoles sont liées chimiquement pour former le indolo[3,2]carbazole, comme l'ont montré Li et son équipe en 2006<sup>48</sup>, ou Mario Leclerc et ses collaborateurs en 2007<sup>49</sup> pour obtenir des transistors à effet de champ aux propriétés de transport de charge bien supérieures au 2,7-carbazole.

Bien qu'ils aient été étudiés largement, les carbazoles absorbent principalement dans le domaine de l'UV et cependant, Blouin et Leclerc publièrent une série de copolymères à faible bande interdite à base de 2,7-carbazole couplé à un groupement benzothiadiazole entre deux thiophènes, le PCDTBT<sup>50</sup>, (Figure 19) aux propriétés remarquables.



**Figure 19: Structure chimique du poly(2,7-carbazole-thiophène-benzothiadiazole-thiophène), le PCDTBT<sup>50</sup>.**

Ce polymère présente un gap optique de 1,88 eV à l'état solide. Les premières cellules photovoltaïques réalisées à partir de ce copolymère associé à du PC<sub>60</sub>BM donnèrent un rendement de 3,6 %<sup>51</sup> dans un premier temps.

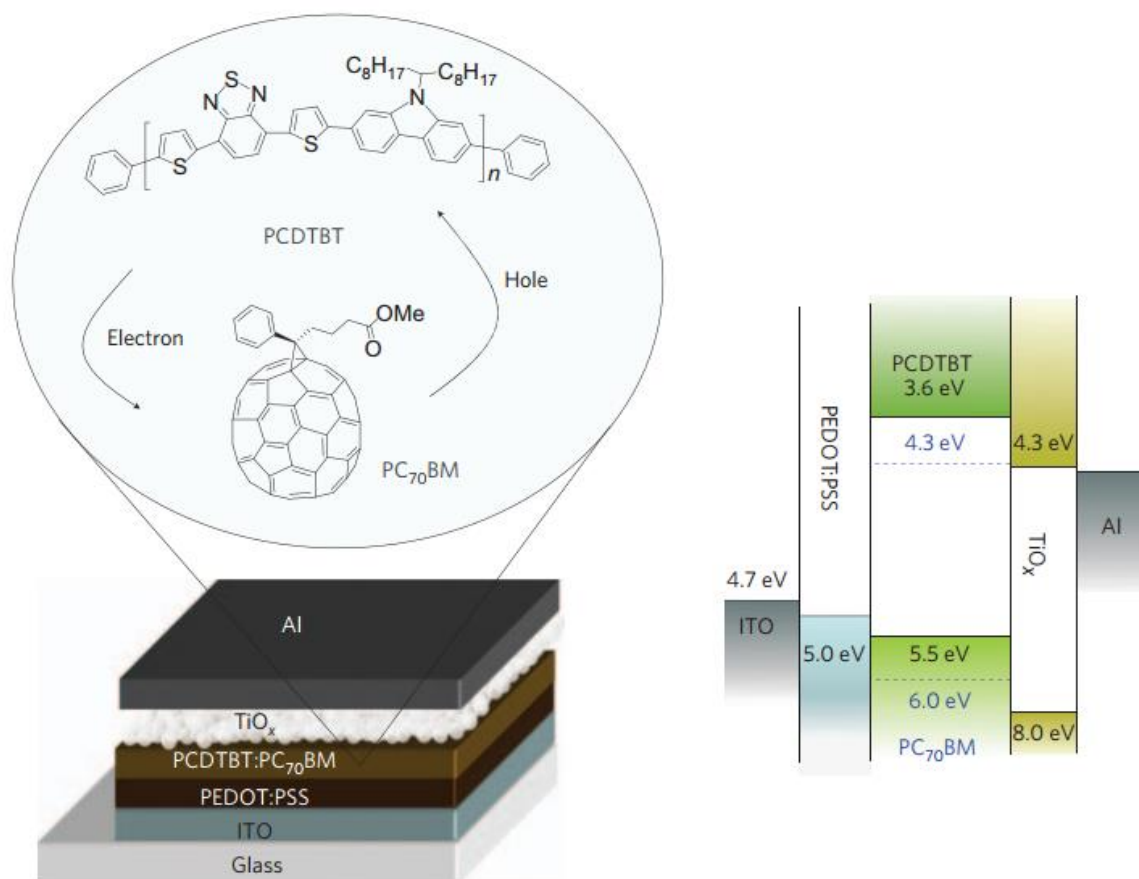
Par la suite, une collaboration avec l'équipe de Heeger permit d'améliorer ce rendement à 6,1 %<sup>52</sup>. Ils expliquèrent que le photocourant généré par une couche active en hétérojonction en volume est gouverné par deux paramètres<sup>53,54</sup> :

- le nombre de photons absorbés par la couche active (dépendant de l'épaisseur de la couche active)
- l'efficacité quantique interne qui est le rapport du nombre de charges collectées divisé par le nombre de photons incidents absorbés

Pour augmenter l'absorption de la couche active, ils remplacèrent le PC<sub>60</sub>BM par du PC<sub>70</sub>BM, ce dérivé du fullerène étant décrit dans la littérature comme ne présentant pas la symétrie sphérique du PC<sub>60</sub>BM. Ce changement de symétrie permet donc d'améliorer l'absorption de la couche active, et donc le photocourant généré par la cellule<sup>55,56</sup>.

Afin de ne pas accroître l'épaisseur de la couche active (en raison de la distance limitée que peut parcourir un exciton au sein de celle-ci), ils optimisèrent encore l'absorption des photons en utilisant un espaceur optique<sup>57</sup> bloqueur de trous<sup>58</sup> à base de TiO<sub>2</sub> entre la couche active et l'électrode en aluminium (Figure 20).





**Figure 20: Structure des cellules photovoltaïques réalisées par Heeger et son équipe à gauche; diagramme d'énergie des composants de ces cellules à droite<sup>52</sup>.**

Dans le cas présent, la couche active fait une épaisseur d'environ 80 nm et la couche de TiO<sub>2</sub> fait environ 10 nm. Ils firent une comparaison de deux cellules une avec l'espaceur optique à base de TiO<sub>2</sub>, l'autre sans, pour en montrer l'impact sur les différentes propriétés d'une cellule. Ils mesurèrent l'absorption, les propriétés électriques (courbe courant-tension) et l'efficacité quantique (notée IPCE pour Incident Photon-to-Current Efficiency) de la couche active (Figure 21). A chaque fois, une amélioration des propriétés peut être observée grâce à l'ajout de l'espaceur optique.



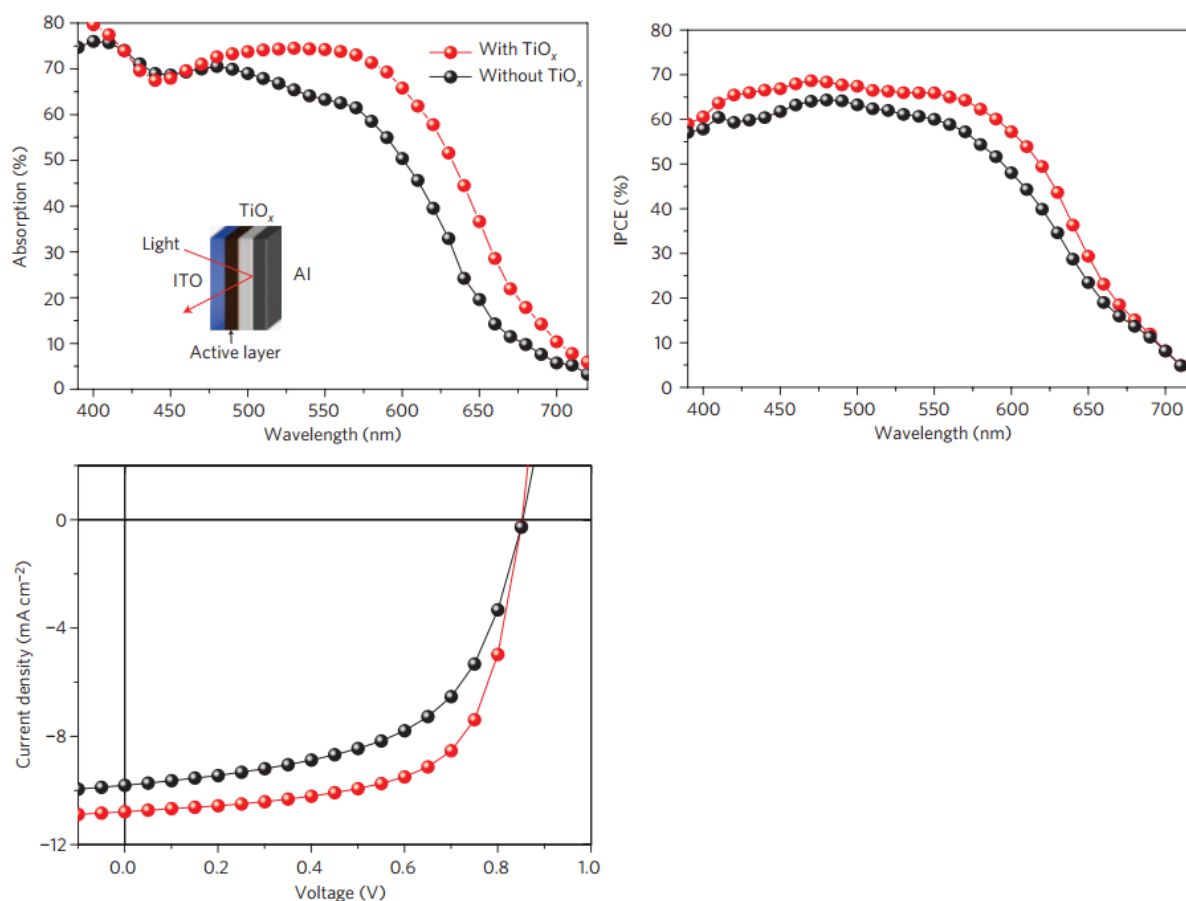


Figure 21: Spectres d'absorption de la couche active en haut à gauche; efficacité quantique de la couche active en haut à droite; courbes de courant-tension de la couche active en bas à gauche; en rouge, cellule avec l'espaceur optique  $\text{TiO}_2$ ; en noir, cellule sans l'espaceur  $\text{TiO}_2$ <sup>52</sup>.

### I.3.3.2. Le motif benzodithiophène

Le benzodithiophène apparaît comme un motif riche en électrons intéressant pour faire des dispositifs photovoltaïques en raison de sa grande planéité. Il est constitué d'un cycle benzénique entouré de deux cycles thiophènes (Figure 22).

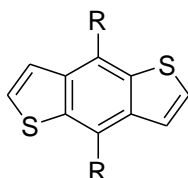


Figure 22: Structure chimique du benzodithiophène.

En 2007, Pan et son équipe utilisèrent du benzodithiophène en association avec deux thiophènes pour fabriquer des transistors à effet et champ<sup>59</sup>. Ils constatèrent une mobilité pouvant aller jusqu'à  $0,25 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , ce qui en fait un bon groupement pour des applications dans le domaine du photovoltaïque organique.

A partir de 2009, Wu et ses collaborateurs publièrent une série d'articles sur des copolymères à faible bande interdite à base de benzodithiophène en association avec du thiénothiophène, noté PTB<sup>60-63</sup>, étudiant l'effet de différents groupements latéraux sur les propriétés de ce copolymère. Quel que soit le groupement latéral, l'énergie de la bande interdite était sensiblement égale à 1,6 eV avec des rendements de dispositifs pouvant atteindre 6,6 % avec du PC<sub>70</sub>BM comme matériau accepteur d'électron. En 2010, toujours sur la même structure de copolymère, le PTB7, ils obtiennent 7,4 % de rendement<sup>64</sup> en optimisant la fabrication de la couche active via l'utilisation d'un additif, le diiodooctane (Figure 23).

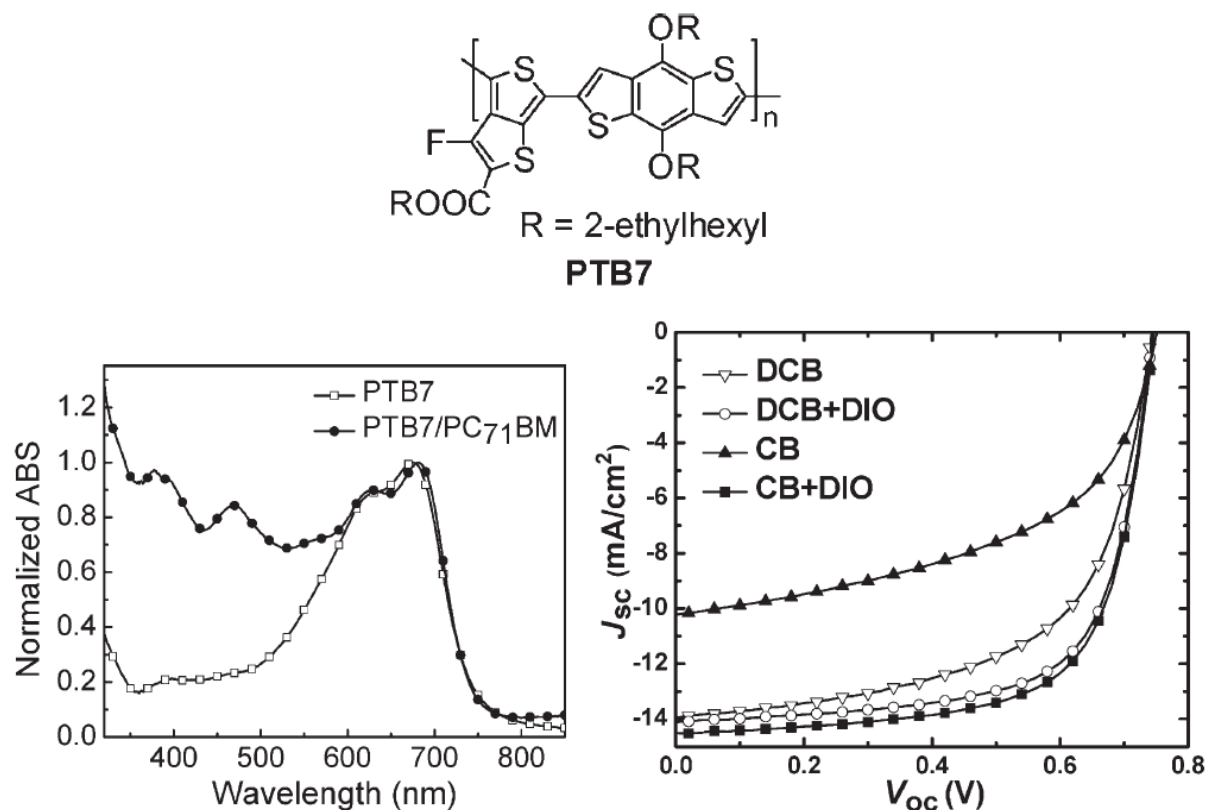


Figure 23: Structure chimique du PTB7 en haut; spectres d'absorption du PTB7 seul et avec du PC<sub>70</sub>BM, en films minces, en bas à gauche; courbes de courant-tension de cellules photovoltaïques PTB7/PC<sub>70</sub>BM réalisées avec du dichlorobenzène (DCB) ou du chlorobenzène (CB), avec et sans diiodooctane (DIO), en bas à droite<sup>59</sup>.

En 2012, Cao et son équipe développèrent de nouvelles structures inverses à partir du PTB7 dont le rendement était de 9,2%<sup>65</sup>. Les cellules sont comparées avec des architectures classiques (Figure 24). La couche de poly[(9,9-bis(3'-(N,N-diméthylamino)propyl)-2,7-fluorene)-alt-2,7-(9,9-dioctylfluorene)], le PFN<sup>66</sup>, est ici utilisée pour modifier la surface de l'électrode d'ITO (à base d'oxyde d'indium-étain). Cette structure inverse permet d'améliorer la tension de court-circuit des dispositifs ainsi que son rendement quantique (Figure 25).

Chapitre 1 : Les copolymères à faible bande interdite, des matériaux capables de convertir l'énergie solaire

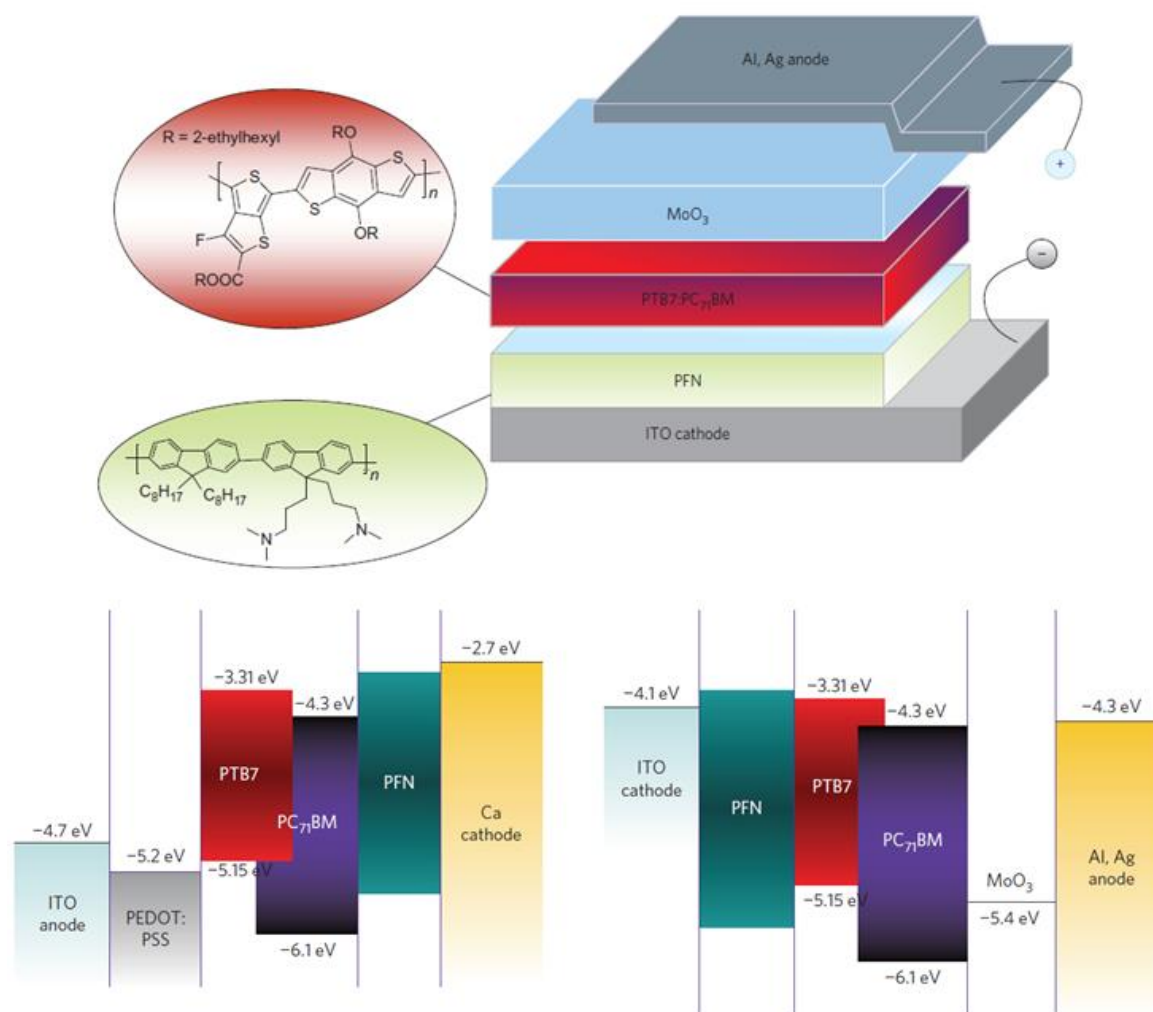


Figure 24: Structure du dispositif mis au point par Cao et son équipe en haut; diagrammes d'énergie d'une cellule photovoltaïque classique en bas à gauche et inversée en bas à droite<sup>65</sup>.

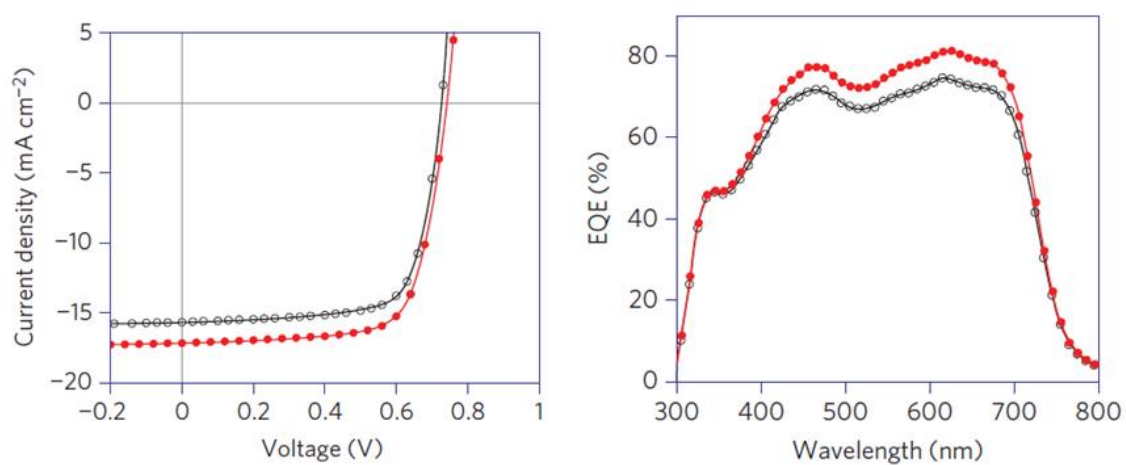
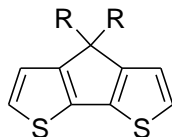


Figure 25: Courbes de courant-tension à gauche et de rendement quantiques à droite de dispositifs à structure classique (en noir) et inversée (en rouge) à base de PTB7 :PC<sub>70</sub>BM<sup>65</sup>.

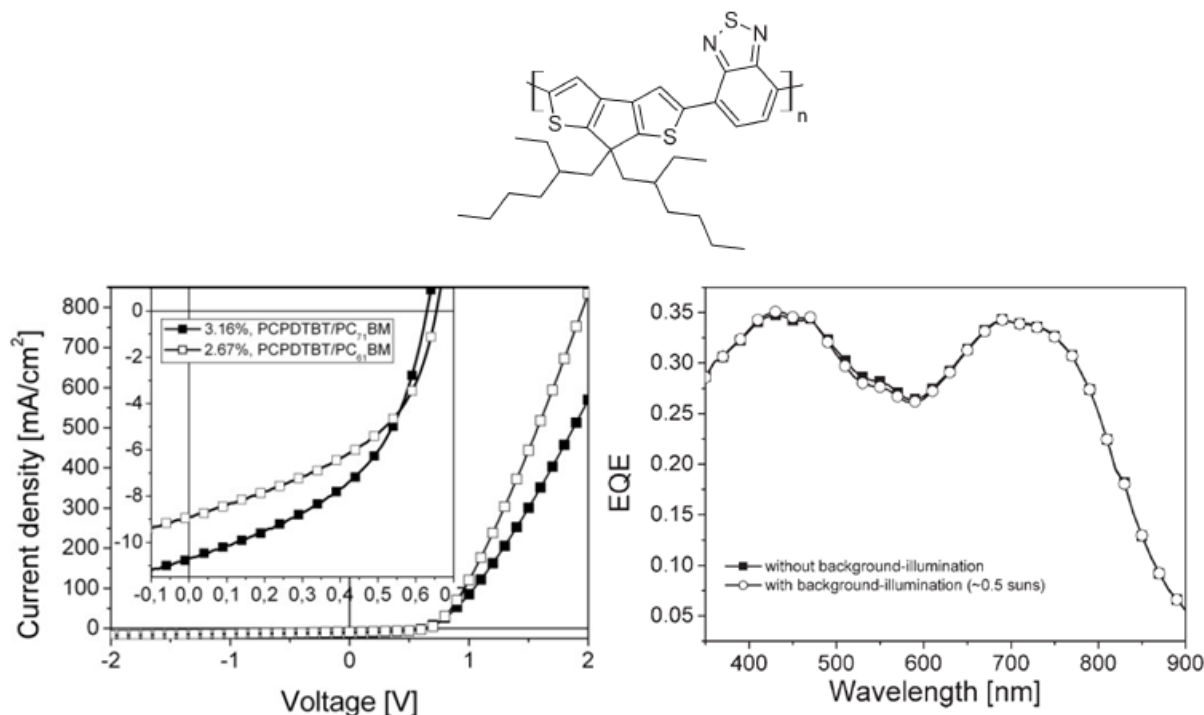
### I.3.3.3. Le motif cyclopentadithiophène

Le cyclopentadithiophène est un groupement donneur d'électrons constitués de deux thiophènes liés par un pont méthylène pour en accroître la planéité (Figure 26).



**Figure 26: Structure chimique du cyclopentadithiophène.**

En 2006, Brabec et ses collaborateurs utilisèrent pour la première fois du cyclopentadithiophène dans un copolymère à faible bande interdite en association avec du benzothiadiazole (noté PCPDTBT)<sup>67</sup> pour des applications dans le domaine du photovoltaïque. Ils analysèrent les courbes de courant tension et de rendement quantique des dispositifs réalisés de ce copolymère avec du PC<sub>60</sub>BM ou du PC<sub>70</sub>BM (Figure 27).



**Figure 27: Structure chimique du PCPDTBT en haut; courbes de courant-tension des cellules PCPDTBT:PC<sub>60</sub>BM en blanc et PCPDTBT:PC<sub>70</sub>BM en noir; courbes de rendement quantique de PCPDTBT:PC<sub>70</sub>BM<sup>67</sup>.**

Les premiers résultats avec ces dispositifs montrent un rendement du dispositif de 3,1 % avec du PC<sub>70</sub>BM avec un rendement quantique atteignant 35 %.

Par la suite, en 2008, Heeger et Brabec travaillèrent sur la morphologie de la couche active PCPDTBT :PC<sub>70</sub>BM via l'ajout d'additifs, atteignant 5,1% avec du 1,8-diiodooctane<sup>68</sup>.

### I.3.4. Différents groupements pauvres en électrons

L'attention va cette fois être portée sur la partie pauvre en électrons d'un copolymère à faible bande interdite, dont la densité électronique est plus faible afin de pouvoir accepter les électrons de la partie riche, raison pour laquelle ils sont souvent notés A dans la littérature. Certains motifs sont populaires et largement étudiés, comme le diketopyrrolopyrrole<sup>69</sup>, le benzothiadiazole, la quinoxaline<sup>70</sup>, le phthalimide<sup>71</sup> ou le thienopyrrole-dione<sup>69,72</sup> (Figure 28).

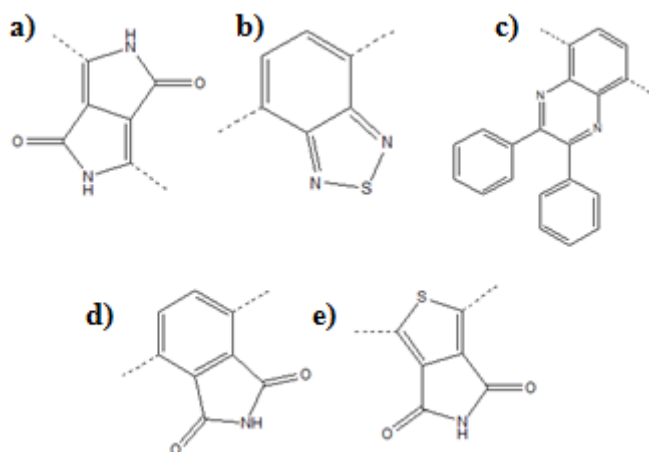


Figure 28: Différents motifs pauvres en électrons ; a) le diketopyrrolopyrrole ; b) le benzothiadiazole ; c) la quinoxaline ; d) la phthalimide ; e) le thienodiketopyrrole.

#### I.3.4.1. Le motif diketopyrrolopyrrole

Le diketopyrrolopyrrole est un composé aromatique bicyclique composé de deux cycles pyrroles fonctionnalisés par deux cétones, formant deux fonctions amides (Figure 29).

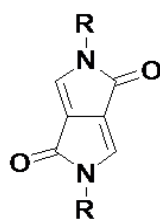


Figure 29: Structure chimique du diketopyrrolopyrrole.

D'abord utilisé comme pigments, il est incorporé dans des copolymères à faible bande interdite pour des applications photovoltaïques pour la première fois en 2008 par Janssen pour diminuer la largeur de la bande interdite<sup>73</sup>. Ce premier polymère était de structure simple : 4 alkylthiophènes entre chaque diketopyrrolopyrrole. Les premiers dispositifs qu'ils firent avec ce polymère permirent d'avoir 4% de rendement avec du PC<sub>70</sub>BM et des rendements quantiques d'environ 45% (Figure 30).

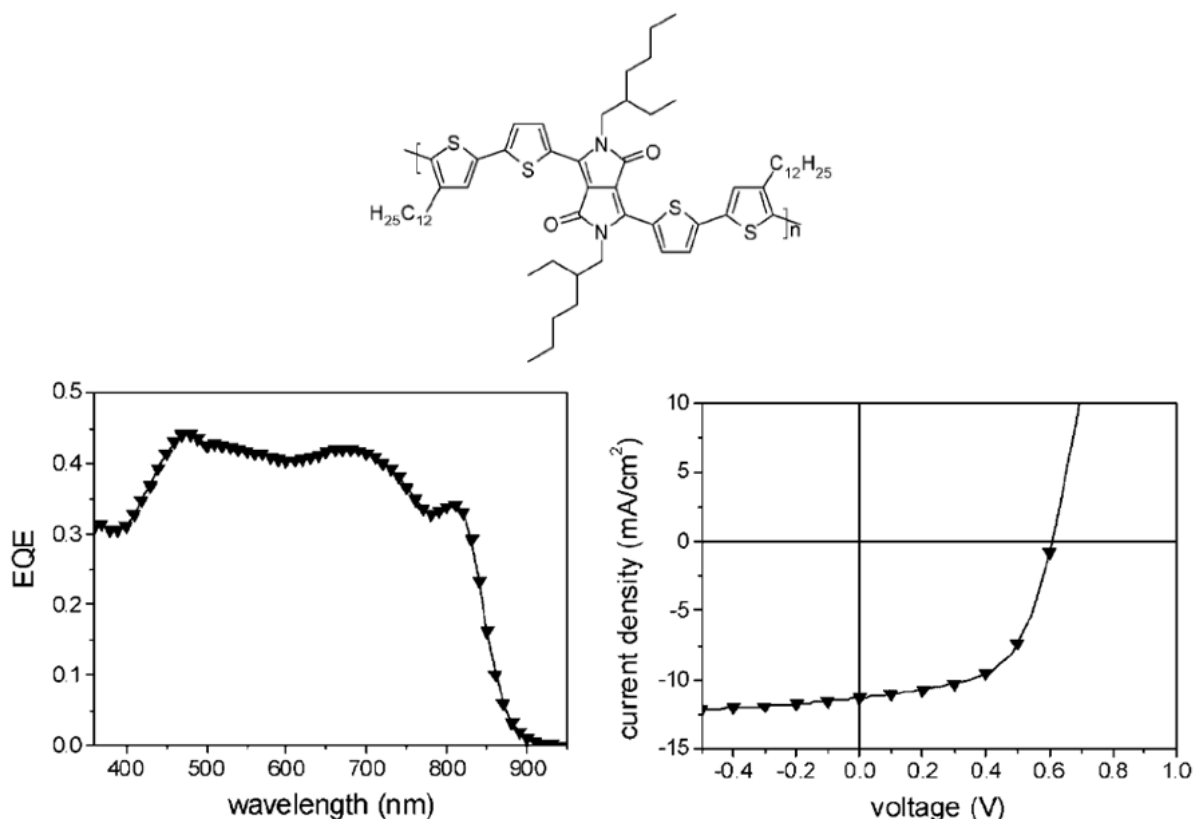


Figure 30: Structure chimique du polymère étudié par Janssen en haut; courbes de rendement quantique en bas à gauche et de courant-tension en bas à droite de dispositifs avec du PC<sub>70</sub>BM<sup>73</sup>.

#### I.3.4.2. Le motif benzothiadiazole

Le premier copolymère à faible bande interdite incorporant du benzothiadiazole a été synthétisé par Meijer et son équipe en 1996<sup>74</sup>, en association avec du pyrrole et est comparé à la quinoxaline<sup>75</sup>. En 1999, Roncali associe du benzothiadiazole à du 3,4-éthylènedioxythiophène (EDOT) par électropolymérisation, obtenant un copolymère alterné présentant un maximum d'absorption à 665 nm et un gap optique de 1,30 eV<sup>76</sup>. Dès lors, le benzothiadiazole a été largement utilisé comme groupement attracteur avec bon nombre de groupements donneurs. Précédemment, deux exemples ont été cités, avec du carbazole et avec du cyclopentadithiophène. Il en existe d'autres avec du benzodithiophène, comme le montrent, par exemple, les travaux de Deng<sup>77</sup> en 2016. L'impact de substituants sur le benzothiadiazole a aussi été largement étudié dans le but d'augmenter le rendement des dispositifs (fluor<sup>78</sup>, groupement cyano<sup>79</sup>, fonction dialcoxyéthylène<sup>80</sup>...) de même que d'autres structures étendues comme le naphthobisthiadiazole<sup>81</sup> ou le benzobisthiadiazole<sup>82</sup>, par exemple (Figure 31).

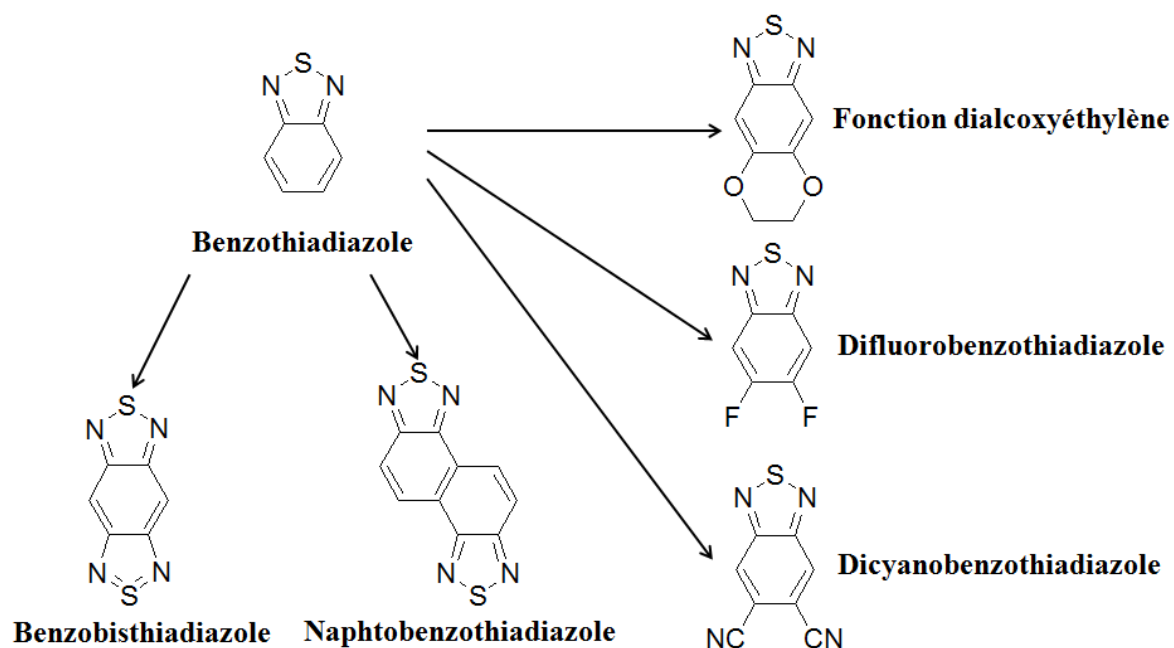


Figure 31: Structure chimique du benzothiadiazole et de différents groupements attracteurs dérivés du benzothiadiazole.

### I.3.5. Différents hétéroatomes

La littérature est assez riche en études sur l'impact de la substitution d'hétéroatomes au sein du chemin de conjugaison que ce soit dans le groupement riche en électrons, comme dans le groupement pauvre. Parmi les groupements riches en électrons, le carbazole est à la base un dérivé azoté du fluorène<sup>83</sup>, mais dans cette famille, il existe aussi le silafluorène<sup>84</sup> (avec du silicium) ou le germafluorène<sup>85</sup> (avec du germanium). Pour le cyclopentadithiophène, l'impact du silicium a été aussi étudié (silolodithiophène<sup>86,87</sup>), celui du germanium (dithienogermanole<sup>88</sup>) comme celui de l'azote (dithienopyrrole<sup>89,90</sup>) (Figure 32).

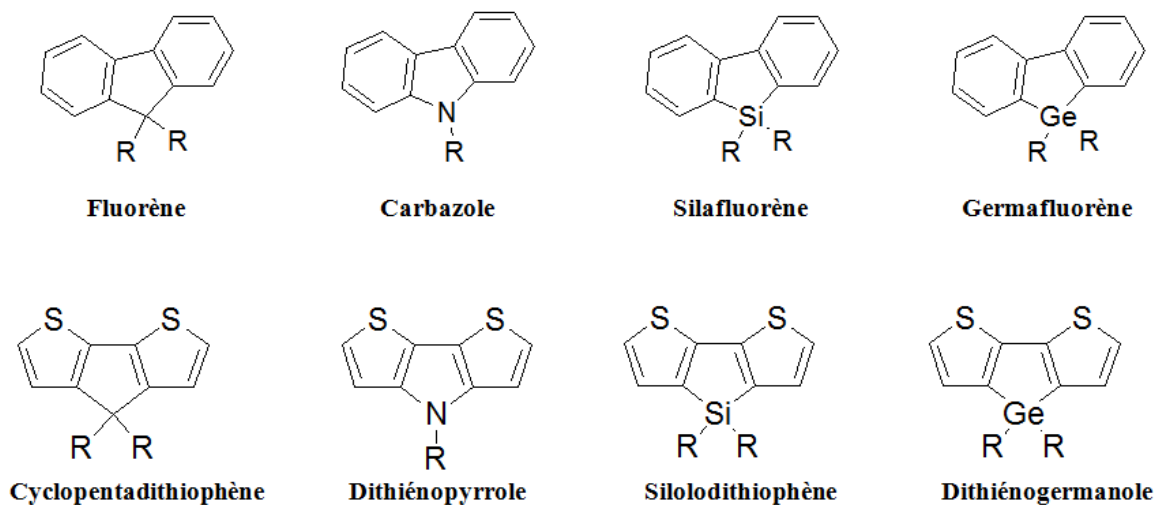
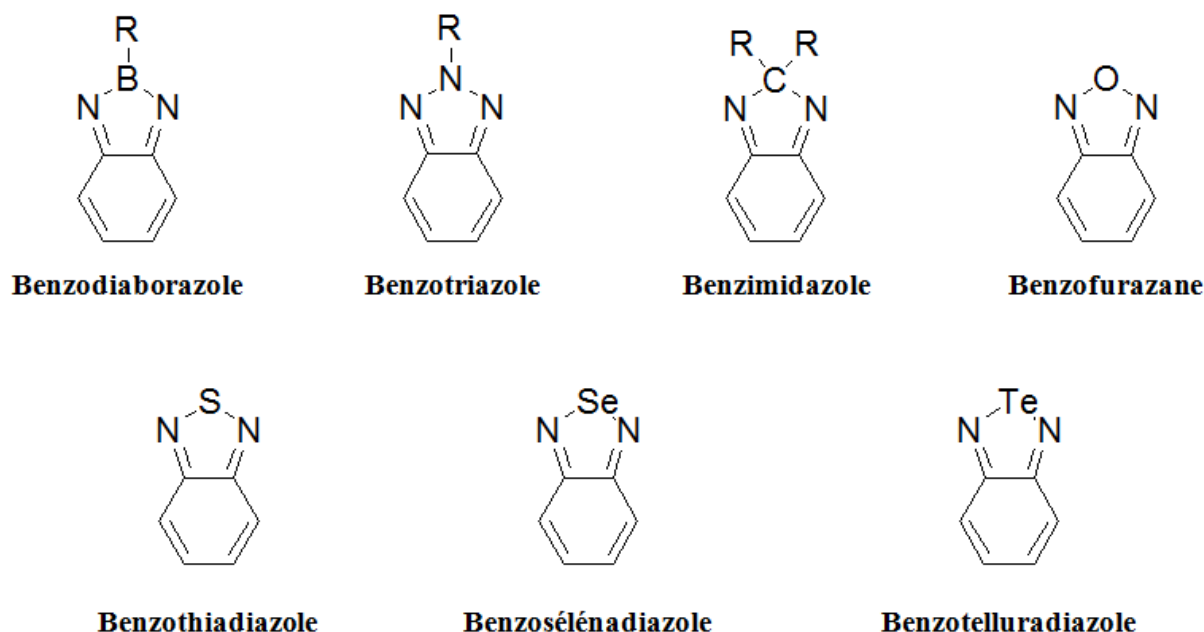


Figure 32: Structures chimiques de groupements donneurs dérivés du carbazole et du cyclopentadithiophène.

Pour les groupements pauvres en électrons, des substitutions du soufre de l'unité benzothiadiazole par du bore (benzodiazaborole<sup>91</sup>), par de l'azote (benzotriazole<sup>92</sup>), par du carbone (benzimidazole<sup>93</sup>), par de l'oxygène (benzofurazane<sup>94</sup>), par du sélénium (benzosélénadiazole<sup>95</sup>) ou même du tellure (benzotelluradiazole<sup>96</sup>) ont été faites (Figure 33).



**Figure 33: Structures chimiques de groupements attracteurs dérivés du benzothiadiazole.**

Ces substitutions permettent de modifier les longueurs de liaisons au sein du chemin de conjugaison vu que ces hétéroatomes ne possèdent pas les mêmes rayons atomiques ainsi que la densité électronique des unités. De plus, tous ces hétéroatomes n'ont pas la même densité électronique. Ainsi, par de l'ingénierie moléculaire, il est possible de modifier l'énergie des orbitales frontières afin de contrôler la position de ces orbitales frontières de même que les propriétés optiques des matériaux.

### I.3.5.1. Oxygène

L'atome de soufre peut être substitué par de l'oxygène, amenant des modifications des propriétés, comme l'a montré Blouin et son équipe en 2008<sup>97</sup>. Ils étudièrent une série de copolymères à faible bande interdite parmi lesquels quatre accepteurs présentant des structures identiques à cet hétéroatome près (Figure 34). Ces copolymères à faible bande interdite sont l'association du carbazole avec du benzothiadiazole (PCDTBT), du benzofurazane (PCDTBX), du thiadiazolopyridine (PCDTPT) et de l'oxadiazolopyridine (PCDTPX).



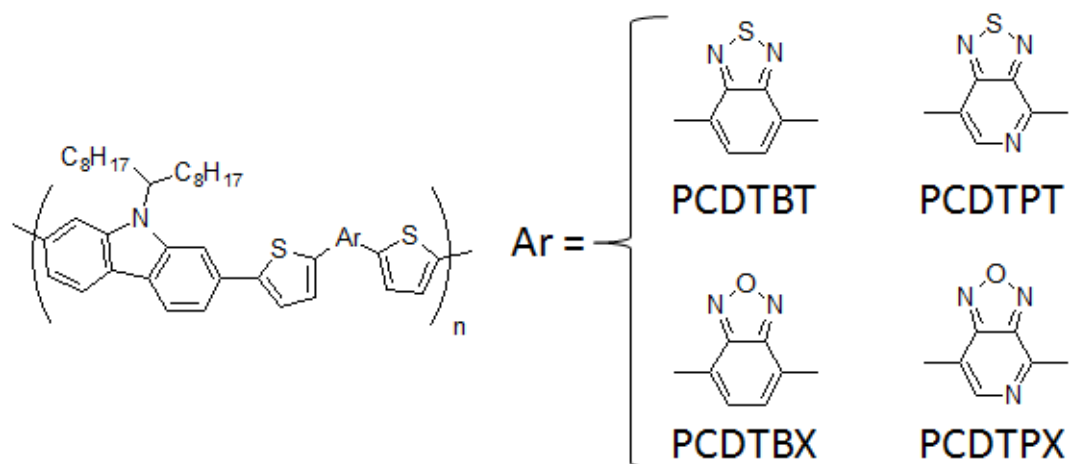


Figure 34: Structure des PCDTBT, PCDTPT, PCDTBX et PCDTPX étudiés par Blouin et son équipe<sup>97</sup>.

Les propriétés électroniques de ces quatre polymères, dont l'énergie des orbitales frontières HOMO et LUMO (Figure 35), ont été modélisées via des calculs quantiques basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité utilisant la fonctionnelle d'échange-corrélation B3LYP et la base 6-31G\*.

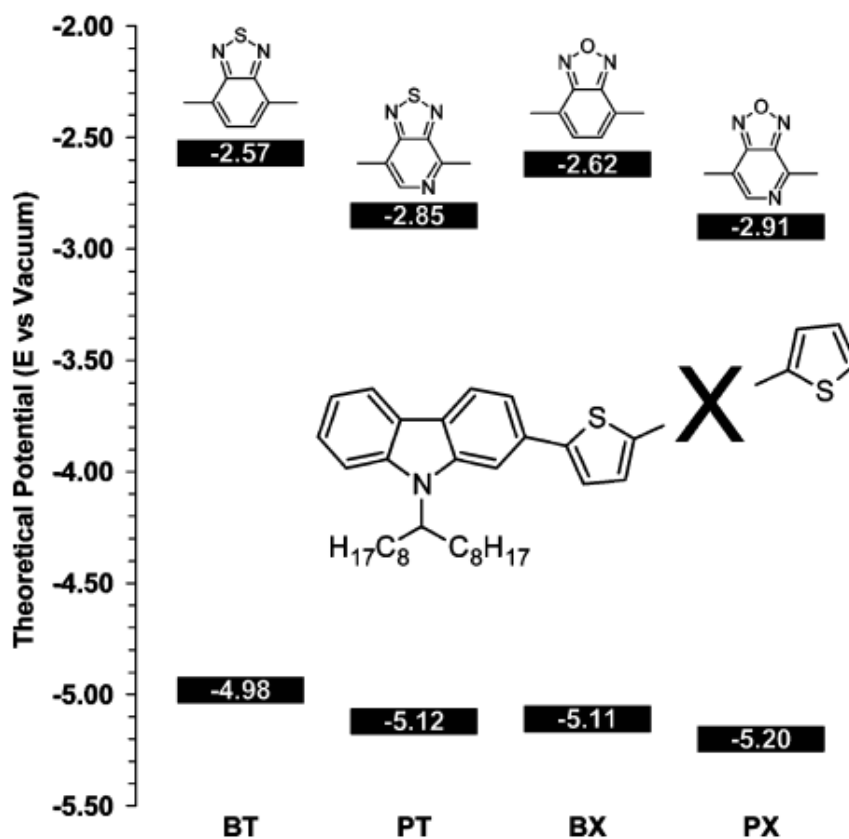


Figure 35: Diagramme d'énergie des orbitales frontières du PCDTBT, du PCDTPT, du PCDTBX et du PCDTPX<sup>97</sup>.

Remplacer le soufre par de l'oxygène dans ces groupements attracteurs induit un abaissement des orbitales frontières sans impacter de manière sensible l'énergie de la bande interdite (2,41 eV avec le BT ; 2,49 eV pour BX ; 2,27 eV pour PT ; 2,29 eV pour PX). D'un point de vue théorique, une HOMO plus basse amène une tension de circuit ouvert plus importante ( $V_{OC} = E_{HOMO, donneur} - E_{LUMO, accepteur} - \Delta$ ), donc un rendement supérieur de la cellule ( $\eta = f(V_{OC})$ ). Il faut cependant que la LUMO du copolymère à faible bande interdite reste supérieure à la LUMO du matériau accepteur de la cellule pour que l'exciton formé pendant l'absorption d'un photon soit dissocié efficacement à l'interface entre ces deux matériaux<sup>98</sup>.

Une fois ces calculs DFT effectués, Blouin et ses collaborateurs synthétisèrent puis caractérisèrent leurs copolymères (Tableau 2) :

- par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) pour déterminer les masses des échantillons ( $\overline{Mn}$ ) ainsi que leur dispersité ( $\mathfrak{D}$ )
- par analyse thermogravimétrique pour mesurer les températures de dégradation ( $T_{Deg}$ ),
- par électrochimie pour obtenir les énergies des orbitales frontières et le gap électronique ( $E_{HOMO}$ ,  $E_{LUMO}$  et  $E_{Gap,elec}$ )
- par spectroscopie d'absorption UV-visible sur des films minces pour avoir le gap optique ( $E_{Gap,opt}$ )

**Tableau 2: Résultats de chromatographie d'exclusion stérique, d'analyse thermogravimétrique, d'électrochimie et de spectroscopie d'UV-visible obtenus par Blouin et son équipe pour le PCDTBT, le PCDTBX, le PCDTPT et le PCDTPX<sup>97</sup>.**

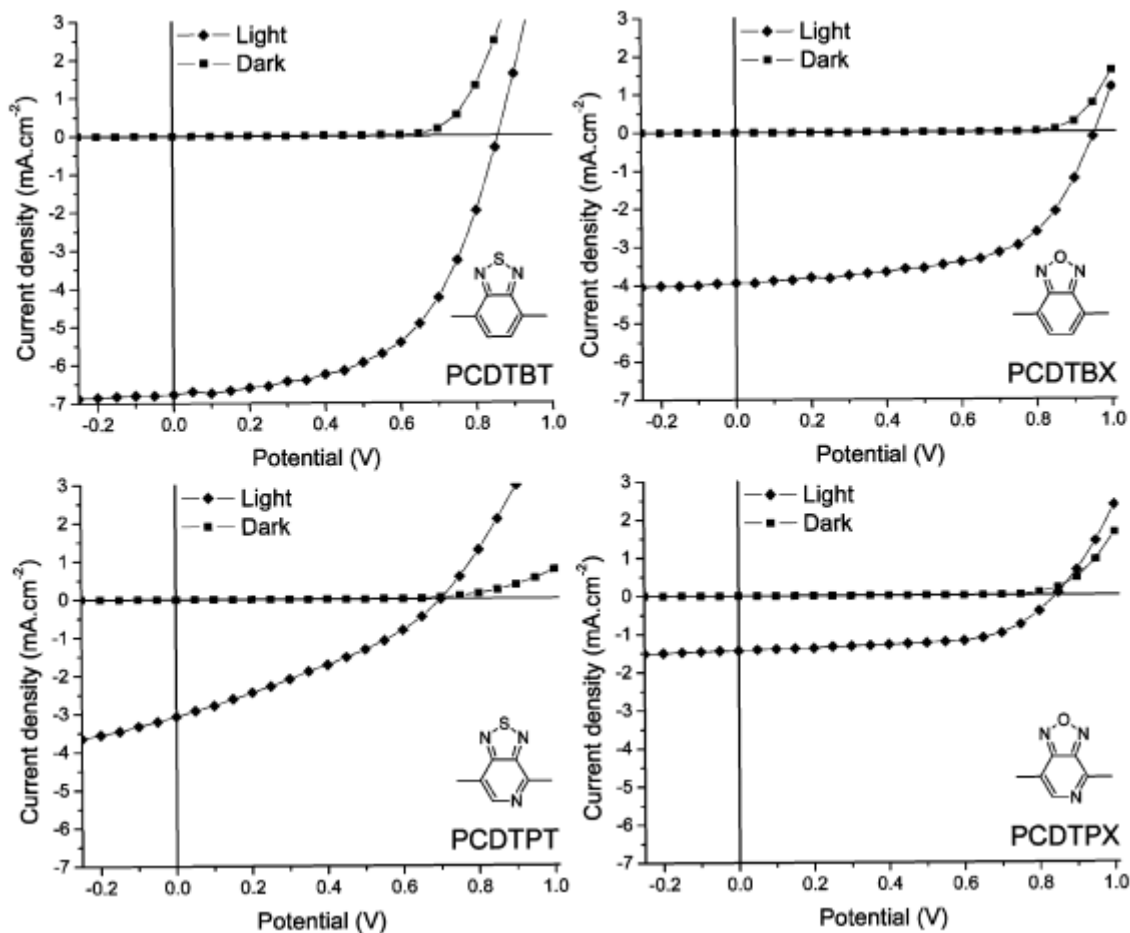
	$\overline{Mn}$ (g/mol)	$\mathfrak{D}$	$T_{Deg}$ (°C)	$E_{HOMO}$ (eV)	$E_{LUMO}$ (eV)	$E_{Gap,elec}$ (eV)	$E_{Gap,opt}$ (eV)
<b>PCDTBT</b>	36000	1,54	470	-5,45	-3,60	1,85	1,88
<b>PCDTBX</b>	26000	1,97	380	-5,47	-3,65	1,82	1,87
<b>PCDTPT</b>	4000	1,50	410	-5,53	-3,80	1,73	1,75
<b>PCDTPX</b>	4500	1,33	340	-5,55	-3,93	1,62	1,67

Les valeurs de masses et de dispersités des échantillons sont comparables entre le PCDTBT et le PCDTBX d'une part, et le PCDTPT et le PCDTPX d'autre part permettant des comparaisons entre les motifs benzothiadiazole et benzofurazane comme entre les motifs thiadiazolopyridine et oxadiazolopyridine. Sur le plan des propriétés, la substitution du soufre par de l'oxygène se traduit par une diminution de la température de dégradation, des orbitales frontières plus basses et des gaps électroniques et optiques plus faibles.

A partir de ces échantillons, ils réalisèrent des dispositifs en hétérojonction en volume avec du PC<sub>60</sub>BM, dont ils tracèrent les courbes de courant-tension (Tableau 3 et Figure 36).

**Tableau 3: Tension de circuit-ouvert, intensité de court-circuit, facteur de forme et rendement des dispositifs à base de PCDTBT, de PCDTBX, de PCDTPT et de PCDTPX obtenus par Blouin et son équipe<sup>97</sup>.**

	V <sub>oc</sub> (V)	J <sub>sc</sub> (mA.cm <sup>-2</sup> )	FF	η (%)
<b>PCDTBT</b>	0,86	-6,8	0,56	1,8
<b>PCDTBX</b>	0,96	-3,7	0,60	2,4
<b>PCDTPT</b>	0,71	-2,9	0,32	0,7
<b>PCDTPX</b>	0,85	-1,4	0,60	0,8



**Figure 36: Courbes de courant-tension obtenus par Blouin et son équipe<sup>97</sup>.**

La substitution du soufre par de l'oxygène impacte aussi les propriétés d'une cellule photovoltaïque. Comme montré par les calculs de DFT, les tensions de circuit-ouvert sont plus importantes avec de l'oxygène alors que, dans le même temps, les intensités de court-circuit sont plus faibles. Les facteurs de forme sont aussi plus élevés et, pour finir, les rendements de ces dispositifs sont meilleurs.

### I.3.5.2. Phosphore

Le phosphole est un dérivé du thiophène où le soufre est substitué par un atome de phosphore synthétisé pour la première fois en 1959 par deux groupes<sup>99-101</sup>. Les propriétés du phosphole sont directement liées à ses substituants tant et si bien que de nombreux dérivés existent dans la littérature pour des applications électroniques. En 2001, Hissler et Réau ont caractérisés différentes molécules à base de phosphole, faisant varier les substituants du phosphole afin d'en étudier l'impact sur les niveaux énergétiques comme sur les propriétés optiques<sup>102</sup> (Figure 37 et Tableau 4). L'énergie d'oxydation ( $E_{pa}$ ) d'un composé est liée à sa HOMO et l'énergie de réduction ( $E_{pc}$ ) est liée à sa LUMO.

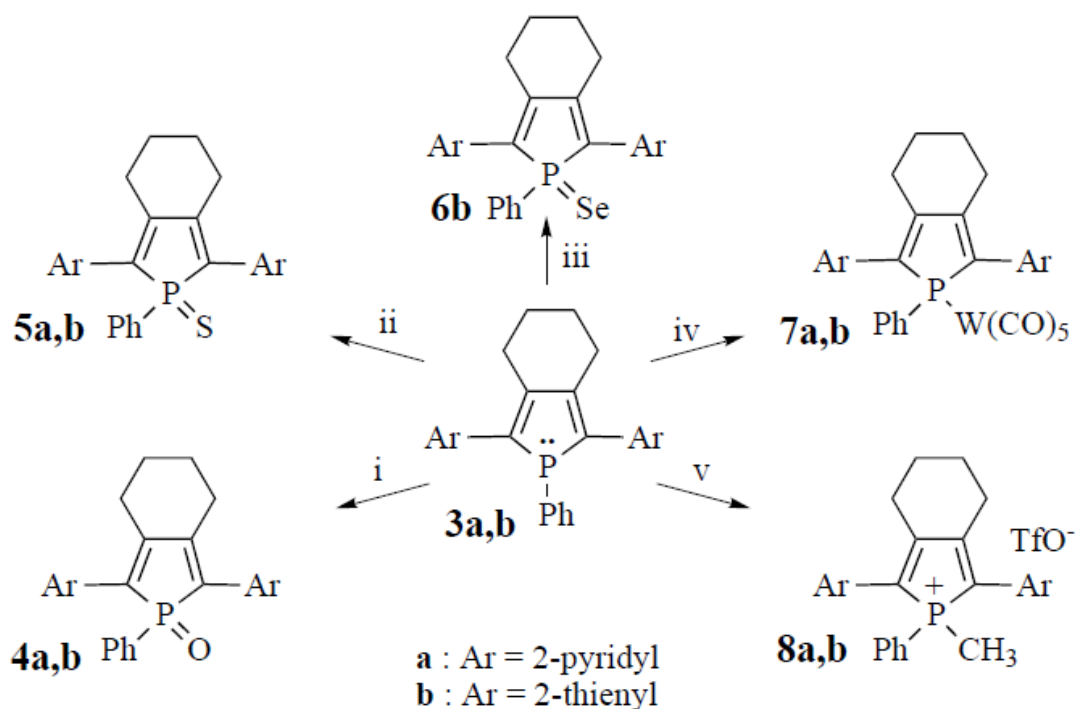


Figure 37: Structures chimiques des dérivés de phosphole étudiés par Hissler et Réau<sup>102</sup>.

Tableau 4: Valeur d'absorption, d'émission, d'oxydation et de réduction des dérivés de phospholes étudiés par Hissler et Réau<sup>102</sup>.

	$\lambda_{max}$ [nm] <sup>[c]</sup>	$\lambda_{em}$ [nm] <sup>[c]</sup>	$E_{pa}$ [V]	$E_{pc}$ [V]
<b>3a</b>	390	463	+ 0.83	- 2.45
<b>3b</b>	412	501	+ 0.40	-
<b>4b</b>	434	556	+ 0.63	- 2.03
<b>5a</b>	364	470	+ 1.43	- 1.88
<b>5b</b>	432	548	+ 0.68	- 1.95
<b>6b</b>	423	547	+ 0.67	- 1.96
<b>7a</b>	373	465	+ 0.51	- 2.09
<b>7b</b>	408	506	+ 0.70	- 2.20
<b>8a</b>	394	510	> + 1.8	- 1.29
<b>8b</b>	442	593	+ 0.92	- 1.66

En comparant les composés **3b**, **4b**, **5b** et **6b**, il est possible d'observer l'effet de l'oxygène (**4b**), du soufre (**5b**) ou du sélénium (**6b**) par rapport au même phosphole sans ce chalcogène (**3b**), tout autre paramètre étant fixé. Ces atomes de la famille des chalcogènes permettent de déplacer les maxima d'absorption et d'émission vers de plus grandes longueurs d'onde tout en abaissant la HOMO (les potentiels d'oxydation sont plus grands et son inversement reliés à la HOMO). Selon la nature du chalcogène, les valeurs de maximum d'absorption et de potentiels d'oxydation fluctuent (556 nm de  $\lambda_{\max}$  et +0,63 V avec l'oxygène contre 548 nm de  $\lambda_{\max}$  et +0,68 V avec le soufre).

En 2014, Matano et son équipe ont montré des copolymères à faible bande interdite pour des applications photovoltaïque organique. Ils ont associé deux dérivés du phosphole au groupement donneur d'électrons benzodithiophène. Ils ont mesuré l'impact des substituants du phosphole sur les propriétés optiques et les courbes de courant-tension de dispositifs avec PC<sub>70</sub>BM, obtenant un rendement de 0,65%<sup>103</sup> (Figure 38).

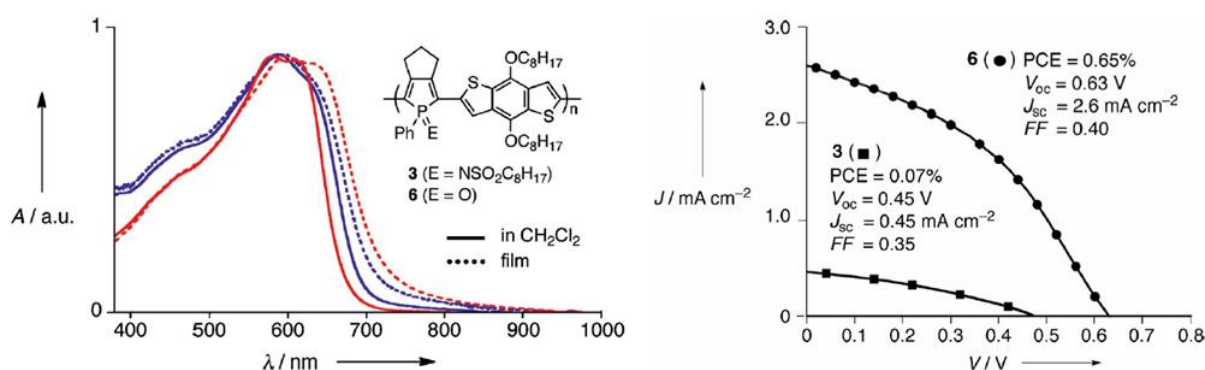


Figure 38: Spectres d'absorption en solution et en film à gauche; courbes courant-tension à droite de deux dérivés du phosphole<sup>103</sup>.

### I.3.6. Différents groupements latéraux

Les copolymères à faible bande interdite sont une succession de cycles aromatiques, parfois espacés par des thiophènes, ou des doubles liaisons... Dans tous les cas, le squelette de ces copolymères est intégralement  $\pi$ -conjugué pour justement diminuer la largeur de la bande interdite. Mais, dans le même temps, cette conjugaison diminue le nombre de conformations possibles pour la chaîne polymère en en augmentant la rigidité. Ceci se traduit par une diminution de la solubilité des copolymères à faible bande interdite.

Pour contrer ce phénomène tout en conservant les propriétés opto-électroniques, des groupements latéraux sont ajoutés. Ces groupements peuvent être de différente nature chimique : chaîne alcane, fonction éther, chaîne conjuguée... Toutefois, ces groupements latéraux influencent les propriétés des copolymères à faible bande interdite.

### I.3.6.1. Effet de la longueur des chaînes alkyles et de fonctions éther

A l'image de l'étude menée par Beaujuge et ses collaborateurs en 2013<sup>104</sup>, en 2014, Huang et son équipe synthétisèrent et caractérisèrent thermiquement (température de dégradation), optiquement (longueur d'onde  $\lambda_{\max}$  d'absorption en solution (dans de l'*o*-dichlorobenzène) et en film) et électrochimiquement (détermination de l'énergie des HOMO et LUMO) une série de sept polymères à base de thiophènes et de benzodithiophène sur lesquels ils firent varier la longueur et la nature des chaînes latérales<sup>105</sup> (Figure 39, 40 et 41 et Tableau 5).

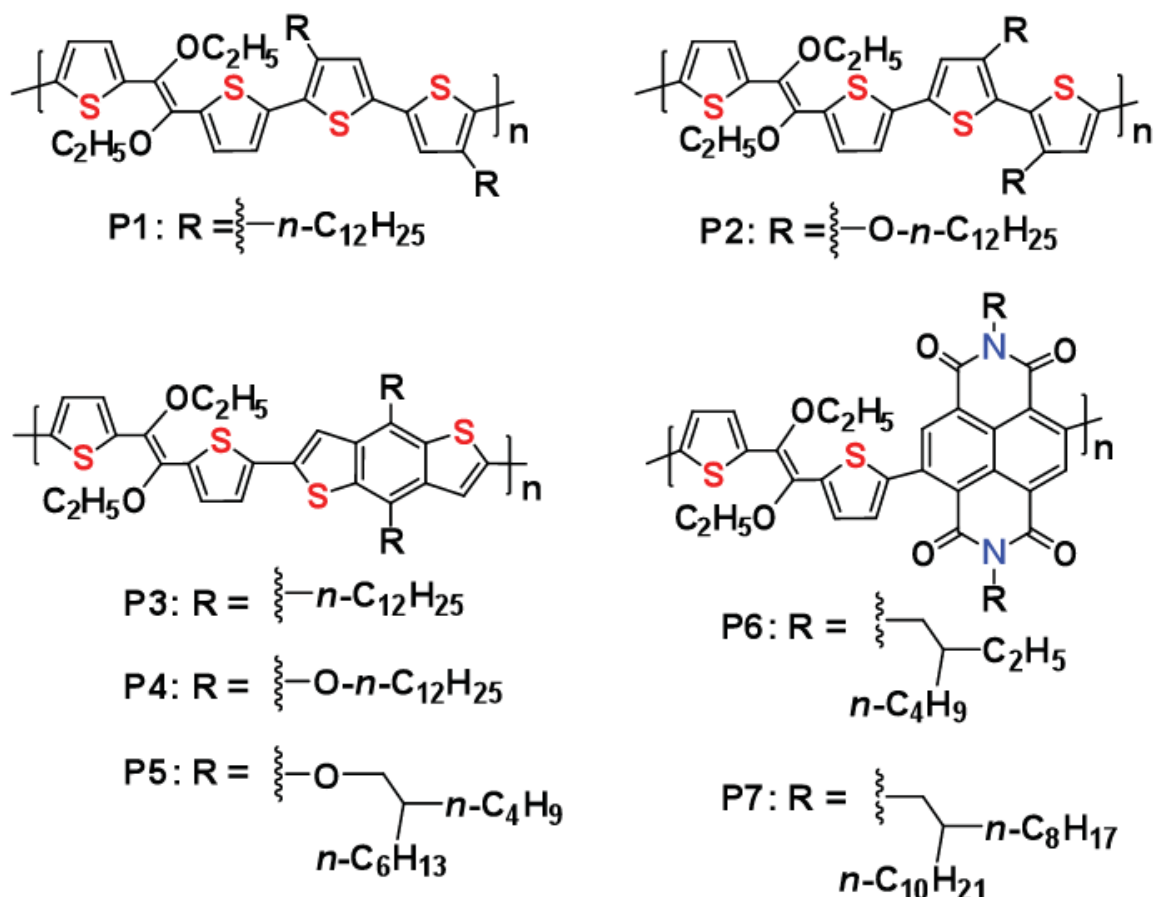


Figure 39: Structures des polymères étudiés par Huang et son équipe<sup>105</sup>.

Tableau 5: Résultats thermiques, optiques et électrochimiques obtenus par Huang et son équipe pour P1 à P7<sup>105</sup>.

Polymère	T <sub>dégradation</sub> (°C)	E <sub>LUMO</sub> (eV)	E <sub>HOMO</sub> (eV)	$\lambda_{\max, \text{solution}}$ (nm)	$\lambda_{\max, \text{film}}$ (nm)
P1	328	-3,37	-5,25	494	528
P2	293	-3,48	-5,20	540	577
P3	344	-3,18	-5,22	520	518
P4	309	-3,26	-5,20	523	521
P5	303	-3,21	-5,28	494	492
P6	315	-4,10	-5,64	660	705
P7	414	-4,04	-5,63	744	725

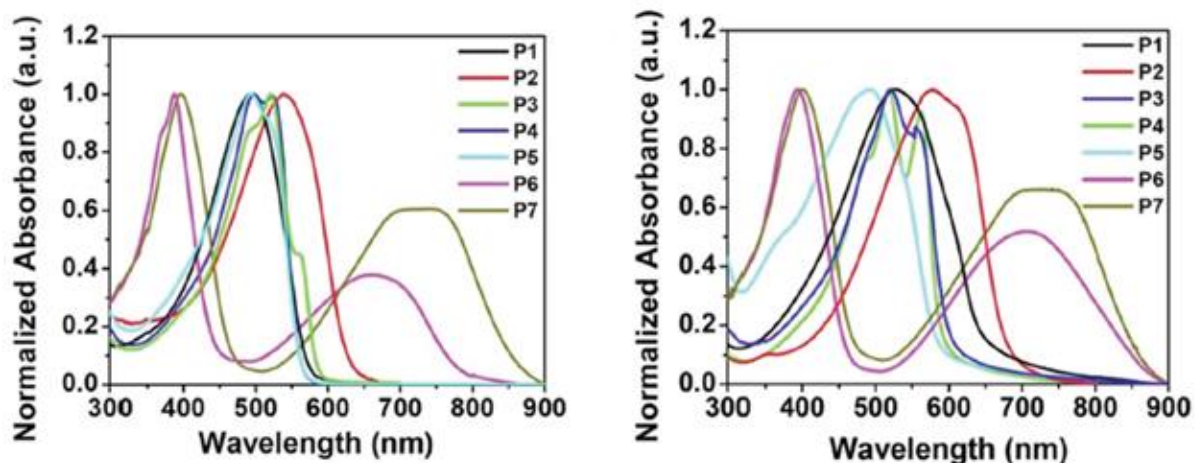


Figure 40: Spectres d'absorption de P1 à P7 en solution à gauche, et en film à droite<sup>105</sup>.

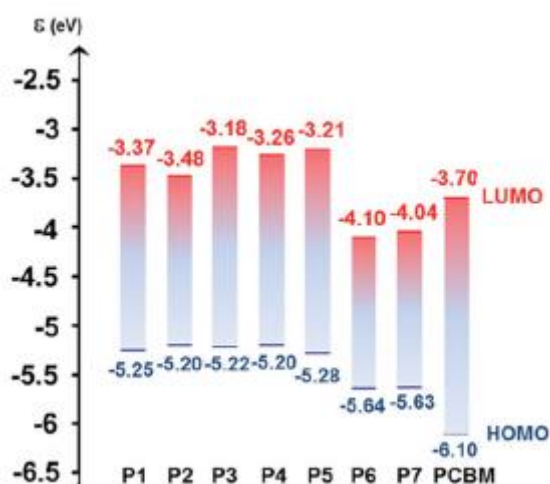


Figure 41: Diagramme d'énergies des orbitales frontières HOMO et LUMO déterminées expérimentalement pour P1 à P7<sup>105</sup>.

Plusieurs commentaires peuvent être faits à partir de cette étude. Premièrement, entre P1 et P2 et entre P3 et P4, la chaîne latérale est modifiée chimiquement. Pour P1 et P3, il s'agit de chaînes alcanes linéaires. Pour P2 et P4, il s'agit de fonctions éthers. Dans les deux cas, le nombre de carbones sur ces chaînes latérales est identique. Sur le plan des propriétés, modifier une chaîne alcane par une fonction éther implique :

- une diminution de la température de dégradation
- une HOMO plus haute et une LUMO plus basse en énergie (donc une bande interdite plus étroite)
- un décalage vers les plus grandes longueurs d'onde du spectre d'absorption

Deuxièmement, entre P4 et P5, le nombre de carbones de la chaîne alcane est identique mais la chaîne est linéaire pour P4 là où elle est ramifiée pour P5. Au niveau des propriétés, changer une chaîne alcane linéaire en ramifiée se traduit par :

- une diminution de la température de dégradation
- une HOMO plus basse et une LUMO plus haute en énergie (donc une bande interdite plus large)
- un décalage du spectre d'absorption vers les plus basses longueurs d'onde

Enfin, entre P6 et P7, les chaînes latérales sont deux chaînes alcanes ramifiées de longueurs différentes. La chaîne alcane de P6 a moins de carbones que celle de P7. Là aussi, un impact sur les propriétés peut être observé lorsque le nombre de carbone de la chaîne latérale augmente :

- la température de dégradation est plus élevée
- les HOMO et LUMO sont plus hautes en énergie
- un décalage du spectre d'absorption vers les plus grandes longueurs d'onde apparaît

### I.3.6.2. Effet de la conjugaison

Il existe beaucoup d'exemple de groupements latéraux conjugués<sup>106-108</sup> et, parmi ceux-ci, en 2015, Gong et ses collaborateurs publièrent une étude sur l'effet de thiophènes comme groupements latéraux d'un benzodithiophène<sup>109</sup>. Ils comparèrent deux copolymères à faible bande interdite avec du benzodithiophène associé à un dérivé de thiénothiophène, le premier avec un groupement latéral basé sur une fonction éther (le PTB7), le second avec un groupement latéral basé sur un alkyl-thiophène (le PTB7-DT) (Figure 42). Dans le cas du PTB7, on parle de copolymère à conjugaison 1D (pour une dimension), alors que dans le cas du PTB7-DT, on parle de conjugaison 2D (pour deux dimensions).

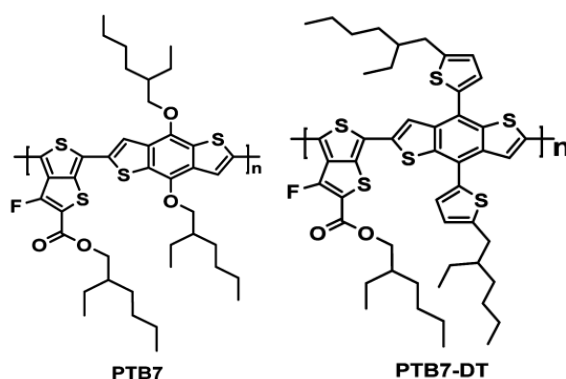


Figure 42: Structures chimiques des polymères étudiés par Gong et ses collaborateurs, le PTB7 et le PTB7-DT<sup>109</sup>.

Ils mesurèrent les différences induites par ces groupements sur les propriétés optiques par spectroscopie UV-visible, électriques par voltampérométrie cyclique (Figure 43) et sur les propriétés électroniques de cellules photovoltaïques (Figure 44).



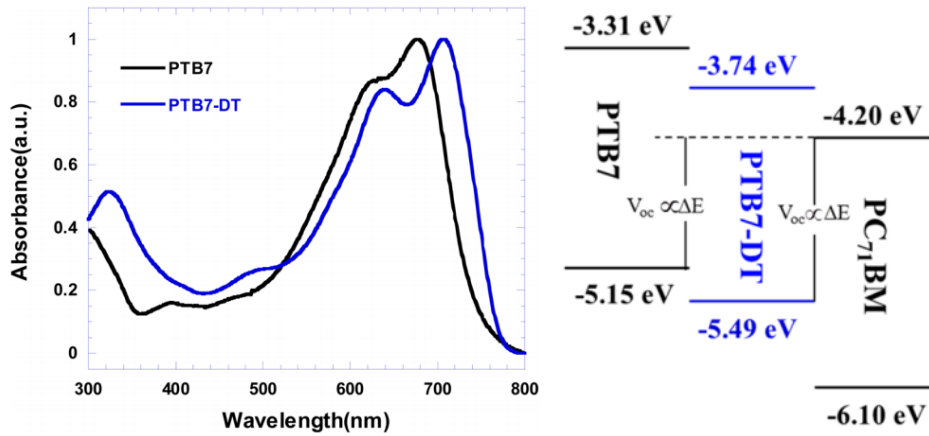


Figure 43: Spectres d'absorption en film mince de PTB7 (en noir) et du PTB7-DT (en bleu) à gauche; diagramme d'énergie des HOMO et LUMO déterminées par voltampérométrie cyclique du PTB7 (en noir) et du PB7-DT (en bleu) comparés au PC<sub>70</sub>BM à droite<sup>109</sup>.

Le passage d'une conjugaison 1D à une conjugaison 2D se traduit par une diminution de la largeur de la bande interdite et donc, par un décalage du spectre d'absorption vers la zone infrarouge. Les résultats de voltampérométrie cyclique montrent que, de plus, la HOMO est plus basse en énergie, augmentant en théorie la tension de circuit ouvert.

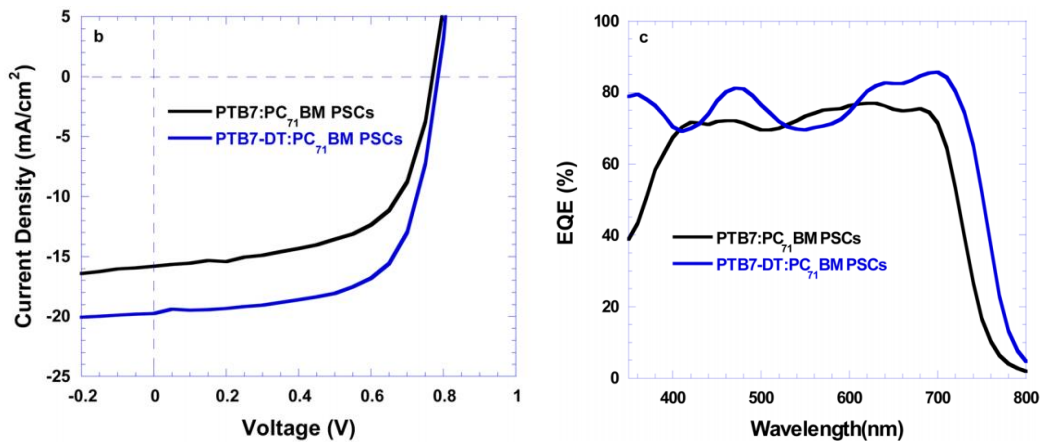


Figure 44: Courbes de courant-tension à gauche et de rendement quantiques à droite de cellules photovoltaïques à base de PTB7 (en noir) et de PTB7-DT (en bleu) en association avec du PC<sub>70</sub>BM

Concernant les dispositifs, passer d'une conjugaison 1D à une conjugaison 2D n'affecte pas de manière significative la tension de circuit-ouvert. L'intensité de court-circuit est par contre sensiblement accrue, passant de 16 mA.cm<sup>-2</sup> (pour une conjugaison 1D) à 20 mA.cm<sup>-2</sup> (pour une conjugaison 2D). Le rendement de la cellule est donc amélioré, passant de 7,4 % pour une conjugaison 1D à 10,1 % pour une conjugaison 2D. Le rendement quantique des cellules est aussi modifié, passant d'une valeur seuil d'environ 75 % avec une conjugaison 1D à une valeur seuil d'environ 85 % avec une conjugaison 2D.

## **I.4. La chimie quantique, un outil de compréhension et de caractérisation des copolymères à faible bande interdite**

Comme mentionné dans la section I.2.6, le processus de conversion photoélectrique au sein d'une cellule solaire organique se décompose alors en 5 étapes :

- l'absorption du rayonnement solaire conduisant à la formation d'un exciton,
- la migration de l'exciton au sein du matériau vers l'interface entre les matériaux donneur et accepteur,
- la dissociation de l'exciton en « état à transfert de charge » (état CT), avec un défaut d'électron (trou) sur le matériau donneur et un électron excédentaire sur le matériau accepteur,
- la migration des charges positives et négatives au sein des deux matériaux,
- la collecte des charges aux électrodes.

De nombreux travaux théoriques ont porté sur la compréhension de chacune de ces étapes<sup>110-113</sup>. Une compréhension approfondie de ces différents mécanismes nécessite l'élaboration de méthodes permettant de décrire finement la morphologie et la structure électronique des différentes interfaces entre les matériaux composant la cellule, et combinent simulations de dynamique moléculaire et calculs quantiques. Des travaux récents développés par Beljonne, Muccioli et collaborateurs ont par exemple porté sur la description du phénomène de dissociation des excitons à l'interface avec le PCBM<sup>112,114,115</sup>.

De manière plus routinière, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et son extension dépendante du temps (TD DFT) sont aujourd'hui couramment utilisées pour déterminer les propriétés électroniques et optiques des molécules et polymères constituant les couches actives. Ces calculs permettent non seulement de rationaliser les données expérimentales issues de différentes techniques de caractérisation (voltampérométrie cyclique, spectroscopies optiques, RMN...),<sup>116-120</sup> mais sont également utilisés afin d'orienter la synthèse de nouveaux systèmes aux propriétés ciblées. Ainsi, les calculs quantiques permettent d'optimiser la structure chimique des unités constitutives, afin de concevoir des copolymères présentant le meilleur compromis entre la largeur de leur bande interdite, l'extension de leur domaine d'absorption, et la position des niveaux énergétiques HOMO et LUMO vis-à-vis du matériau accepteur. Par exemple, l'étude de Wang *et al.*, de 2015 sur l'effet de certains groupements attracteurs, a mis en évidence le bon accord entre les niveaux énergétiques des orbitales frontières calculés au niveau DFT et les valeurs déduites de mesures de voltampérométrie cyclique<sup>119</sup> (Figure 45).

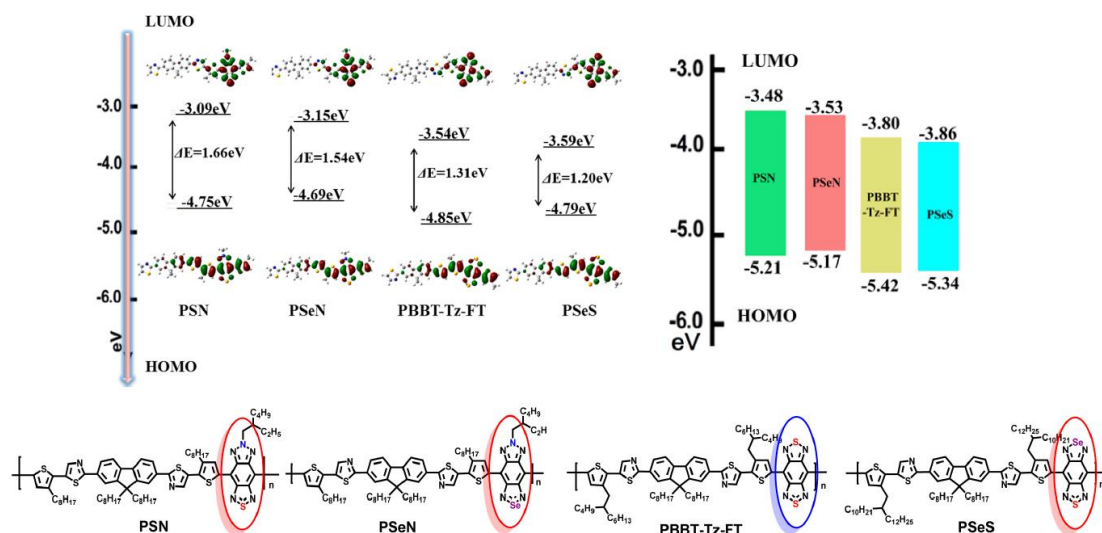


Figure 45: Comparaison de résultats DFT obtenus au niveau B3LYP/6-31G(d,p) (à gauche) et par voltampérométrie cyclique de films mesurés dans l'acétonitrile (à droite) de quatre polymères différents (PSN, PSeN, PBBT-Tz-FT et PSeS)<sup>119</sup>.

Les calculs TD DFT permettent de déterminer des transitions énergétiques et de déterminer les orbitales moléculaires (OM) impliquées dans ces transitions, ce qui amène une meilleure compréhension des spectres UV-visibles. C'est par exemple le cas dans un article de Dhar *et al.* paru en 2015<sup>118</sup>, reportant les spectres d'absorption d'une série de trois copolymères basés sur du diketopyrrolo-pyrrole. Ils ont pu mesurer l'impact du groupement benzène, thiophène ou de la substitution du soufre par un atome de sélénium dans le thiophène à la fois expérimentalement et via des calculs TD DFT menés au niveau B3P86/6-31G\* (Figure 46).

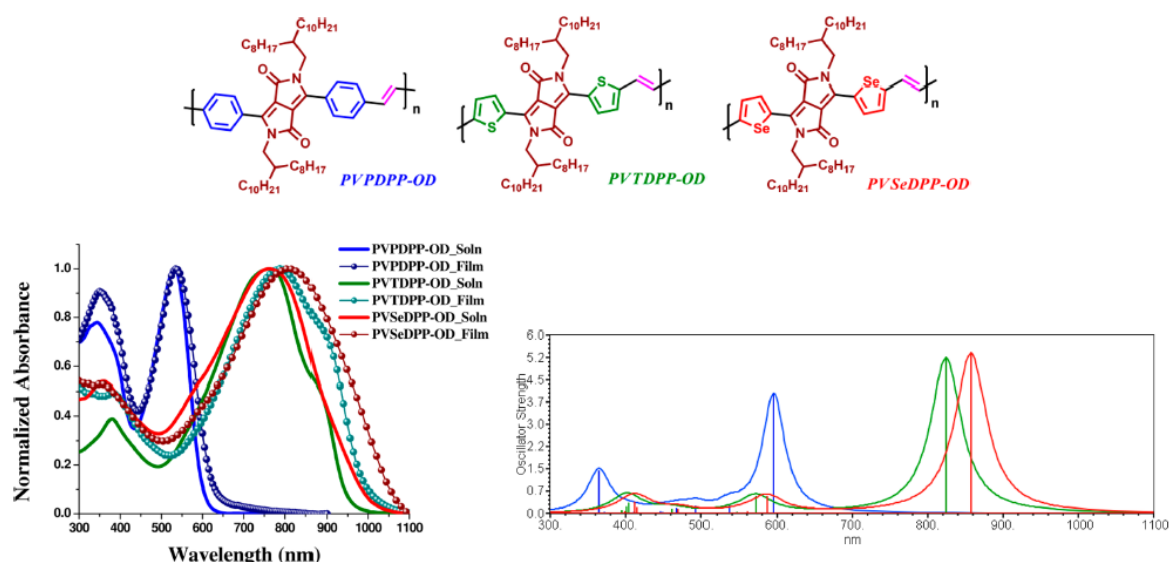
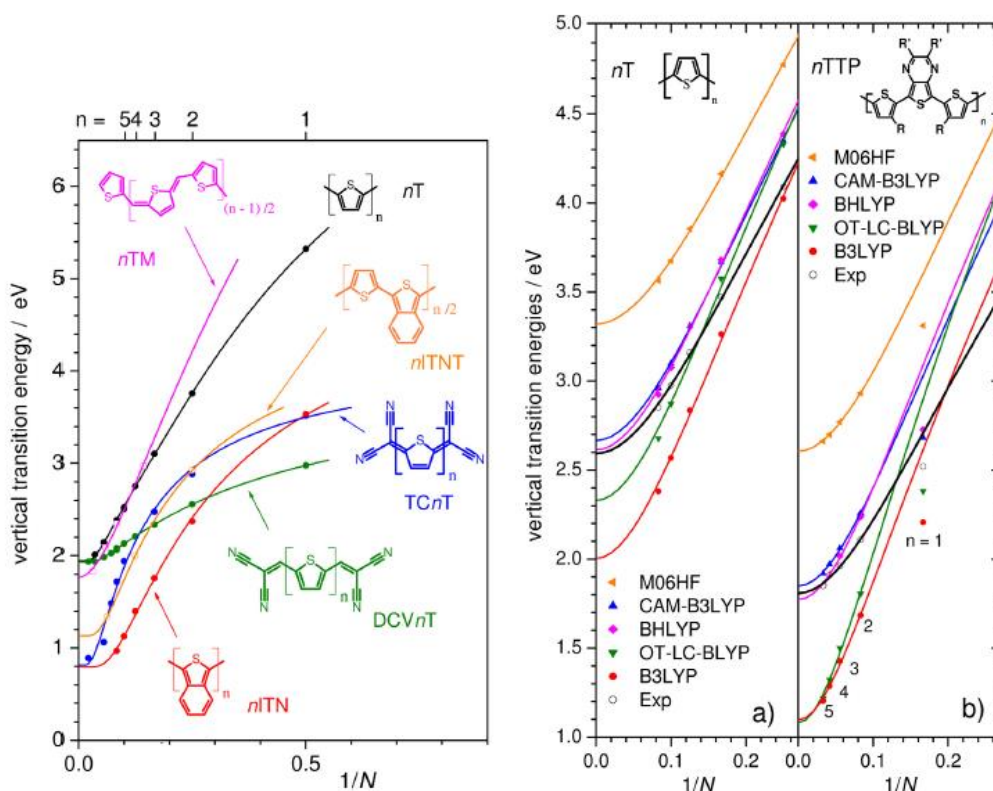


Figure 46: Comparaison des spectres d'absorption obtenus par spectroscopie UV-visible en solution (traits pleins) et en films (pointillés) (à gauche) et calculés au niveau B3P86/6-31G\* (à droite) pour trois polymères différents (PVPDPP-OD en bleu, PVTDPP-OD en vert et PVSeDPP-OD en rouge)<sup>118</sup>.

Un grand nombre d'études ont également utilisé la méthode TD DFT pour déterminer les propriétés observées sur des copolymères à faible bande interdite, en utilisant une approche basée sur le calcul des propriétés d'oligomères de taille croissante. Parmi celles-ci, Wykes *et al.* ont publié en 2013 un article dans lequel ils rapportent les propriétés optiques de différents systèmes de type D-A<sup>121</sup>, calculées au niveau TDDFT en utilisant différentes fonctionnelles (B3LYP<sup>122-124</sup>, BHLYP, M06-HF<sup>125</sup>, CAM-B3LYP<sup>126</sup>) ou au niveau semi-empirique ZINDO/S<sup>127</sup>. Les résultats obtenus ont ensuite été extrapolés en utilisant le modèle de Kuhn<sup>128</sup> pour simuler les propriétés des polymères correspondant. Ils ont ainsi pu comparer une série de dérivés du thiophène, évaluer l'impact de bouts de chaînes ou de différents substituants, mais aussi la performance des différentes fonctionnelles en comparaison avec des résultats expérimentaux (Figure 47).



**Figure 47: Energies de transitions de différents oligomères conjugués en fonction de  $1/N$  déterminés avec ZINDO/S (à gauche) ; Energies de transitions d'oligomères à base de thiophène et de thiophène-thiénopyrazine en fonction de la fonctionnelle utilisée (à droite). Les courbes continues représentent les extrapolations avec la méthode de Kuhn. Les courbes noires sont des fits des données expérimentales<sup>121</sup>.**

La chimie théorique est donc un outil complémentaire des techniques de caractérisation expérimentale, qui permet d'obtenir une meilleure rationalisation des données mesurées. Elle est également utilisée à but prédictif, afin de concevoir *in silico* des polymères aux propriétés optimales. Par exemple, en 2011, Wong et Cordaro ont effectué des calculs TD DFT en utilisant la fonctionnelle B3LYP sur une série de polyvinylènes dont ils ont comparé les gaps optiques et l'alternance entre simples et doubles liaisons<sup>129</sup> (BLA) (Figure 48).

Chapitre 1 : Les copolymères à faible bande interdite, des matériaux capables de convertir l'énergie solaire



(Functional Group X)	Band Gap (eV) <sup>a</sup>	Bond Length Alternation (Å) <sup>b</sup>	Band Gap (eV) <sup>a</sup>	Bond Length Alternation (Å) <sup>b</sup>
BCH <sub>3</sub>	2.38	-0.059	2.30	-0.062
CH <sub>2</sub>	1.12	0.054	2.44	-0.077
NH	1.85	0.073	0.82	-0.036
O	1.76	0.066	1.47	-0.061
PCH <sub>3</sub>	1.22	-0.050	2.28	-0.072
PCH <sub>3</sub> O	1.68	-0.066	2.76	-0.082
SiH <sub>2</sub>	1.65	-0.061	2.64	-0.077
S	1.68	0.074	1.49	-0.056
Se	1.57	0.069	1.60	-0.061

**Figure 48: Gaps optiques et BLA de différents polyvinylènes en fonction du groupement X simulés au niveau B3LYP/6-311G(d,p)<sup>129</sup>.**

## **I.5. Conclusion**

L'exploitation de l'énergie solaire est complexe et fait appel à des compétences diverses. Différentes technologies de cellules photovoltaïques existent, chacune présentant avantages et inconvénients. Parmi celles-ci, les cellules solaires organiques dont celles à base de copolymères à faible bande interdite ont des propriétés remarquables et contrôlables grâce à l'ingénierie macromoléculaire. Les chimistes ont à leur disposition quantité d'outils pour ajuster ces propriétés : choix des groupements donneurs et accepteurs, choix des substituants, choix des conditions de synthèse...

La conception de dispositifs efficaces à base de copolymères à faible bande interdite en hétérojonction en volume n'est pas aisée. Il faut tout d'abord synthétiser, purifier et caractériser un copolymère à faible bande interdite. Ensuite, réaliser une cellule est difficile à maîtriser car de nombreux paramètres entrent en compte : nature, épaisseur et rugosité de surface des couches et électrodes, méthode de déposition utilisée, proportion de matériau donneur d'électrons par rapport au matériau accepteur... Pour parvenir à un dispositif efficace, il faut combiner différents savoirs et compétences.

C'est dans ce cadre que s'inscrit ce travail de thèse. L'objectif est d'utiliser la chimie quantique pour pouvoir cibler des copolymères à faible bande interdite présentant des propriétés optiques et électroniques pour des applications dans le domaine du photovoltaïque avant de les synthétiser et de les caractériser. Pour ce faire, dans un premier chapitre, les méthodes de calcul utilisées au cours de ce travail seront définies, ainsi que les différents paramètres à prendre en compte. Ensuite, via la synthèse et la caractérisation d'une série d'oligomères de type D-A-D et A-D-A, la méthode théorique offrant le meilleur compromis entre précision et temps de calcul sera sélectionnée.

Une fois déterminé le niveau d'approximation optimal, les propriétés électroniques et optiques des oligomères D-A de dimensions croissantes seront modélisées au cours d'un large screening afin d'étudier l'influence des groupements donneurs et attracteurs d'électrons. Les résultats de ces modélisations seront extrapolés pour estimer les propriétés optiques des polymères correspondants. Les systèmes les plus prometteurs issus de ce screening seront synthétisés et caractérisés dans un cinquième chapitre. Enfin, des polymères originaux à base de phosphore seront synthétisés et caractérisés.

## **Bibliographie**

- (1) Domain, F.; INES Education ed. 2007.
- (2) Becquerel, E. *Académie des sciences (France)* **1839**, 9, 561.
- (3) Nelson, J.; Kirkpatrick, J.; Ravirajan, P. *Phys. Rev. B* **2004**, 69, 035337.
- (4) Fraas, L. M.; Avery, J. E.; Sundaram, V. S.; Dinh, V. T.; Davenport, T. M.; Yerkes, J. W.; Gee, J. M.; Emery, K. A. In *Photovoltaic Specialists Conference, 1990., Conference Record of the Twenty First IEEE* 1990, p 190.
- (5) Thomas, S. R.; Chen, C.-W.; Date, M.; Wang, Y.-C.; Tsai, H.-W.; Wang, Z. M.; Chueh, Y.-L. *RSC Advances* **2016**, 6, 60643.
- (6) O'Regan, B.; Gratzel, M. *Nature* **1991**, 353, 737.
- (7) Nazeeruddin, M. K.; De Angelis, F.; Fantacci, S.; Selloni, A.; Viscardi, G.; Liska, P.; Ito, S.; Takeru, B.; Grätzel, M. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, 127, 16835.
- (8) De Sousa, S.; Lyu, S.; Ducasse, L.; Toupance, T.; Olivier, C. *Journal of Materials Chemistry A* **2015**, 3, 18256.
- (9) Lyu, S.; Farré, Y.; Ducasse, L.; Pellegrin, Y.; Toupance, T.; Olivier, C.; Odobel, F. *RSC Advances* **2016**, 6, 19928.
- (10) Horiuchi, T.; Miura, H.; Sumioka, K.; Uchida, S. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, 126, 12218.
- (11) Hagberg, D. P.; Edvinsson, T.; Marinado, T.; Boschloo, G.; Hagfeldt, A.; Sun, L. *Chemical Communications* **2006**, 2245.
- (12) Massin, J.; Ducasse, L.; Abbas, M.; Hirsch, L.; Toupance, T.; Olivier, C. *Dyes and Pigments* **2015**, 118, 76.
- (13) Eames, C.; Frost, J. M.; Barnes, P. R. F.; O'Regan, B. C.; Walsh, A.; Islam, M. *S. Nat Commun* **2015**, 6.
- (14) Kojima, A.; Teshima, K.; Shirai, Y.; Miyasaka, T. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, 131, 6050.
- (15) Chiang, C. K.; Druy, M. A.; Gau, S. C.; Heeger, A. J.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; Park, Y. W.; Shirakawa, H. *Journal of the American Chemical Society* **1978**, 100, 1013.
- (16) Shirakawa, H.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; Chiang, C. K.; Heeger, A. J. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1977**, 578.
- (17) Chiang, C. K.; Fincher, C. R.; Park, Y. W.; Heeger, A. J.; Shirakawa, H.; Louis, E. J.; Gau, S. C.; MacDiarmid, A. G. *Physical Review Letters* **1977**, 39, 1098.
- (18) Shirakawa, H. *Angewandte Chemie International Edition* **2001**, 40, 2574.
- (19) MacDiarmid, A. G. *Angewandte Chemie International Edition* **2001**, 40, 2581.
- (20) Heeger, A. J. *Angewandte Chemie International Edition* **2001**, 40, 2591.
- (21) Burroughes, J. H.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Marks, R. N.; Mackay, K.; Friend, R. H.; Burns, P. L.; Holmes, A. B. *Nature* **1990**, 347, 539.
- (22) Street, G. B.; Clarke, T. C. *IBM Journal of Research and Development* **1981**, 25, 51.
- (23) McCullough, R. D. *Advanced Materials* **1998**, 10, 93.
- (24) Roncali, J. *Chemical Reviews* **1992**, 92, 711.
- (25) Roncali, J. *Chemical Reviews* **1997**, 97, 173.
- (26) Tang, C. W. *Applied Physics Letters* **1986**, 48, 183.
- (27) Hummelen, J. C.; Knight, B. W.; LePeq, F.; Wudl, F.; Yao, J.; Wilkins, C. L. *The Journal of Organic Chemistry* **1995**, 60, 532.



- (28) Singh, T. B.; Marjanović, N.; Matt, G. J.; Günes, S.; Sariciftci, N. S.; Motta-Licciardi, A.; Andreev, A.; Sitter, H.; Schwödiauer, R.; Bauer, S. *Organic Electronics* **2005**, *6*, 105.
- (29) Peumans, P.; Yakimov, A.; Forrest, S. R. *Journal of Applied Physics* **2003**, *93*, 3693.
- (30) Narayanan Unni, K. N.; Pandey, A. K.; Nunzi, J.-M. *Chemical Physics Letters* **2005**, *407*, 95.
- (31) Rahba, E. I., Sturge, M. D. *Acta Crystallographica Section A* **1987**, *43*, 287.
- (32) Gutmann, F., Lyons, L. E. *Wiley Series* **1967**.
- (33) Scharber, M. C.; Mühlbacher, D.; Koppe, M.; Denk, P.; Waldauf, C.; Heeger, A. J.; Brabec, C. J. *Advanced Materials* **2006**, *18*, 789.
- (34) Roncali, J. *Macromolecular Rapid Communications* **2007**, *28*, 1761.
- (35) Kaake, L. G.; Moses, D.; Heeger, A. J. *Journal of Physical Chemistry Letters* **2013**, *4*, 2264.
- (36) Hückel, E. *Zeitschrift für Physik* **1933**, 632.
- (37) Brocks, G.; Tol, A. *Synthetic Metals* **1996**, *76*, 213.
- (38) Wang, D. H.; Morin, P.-O.; Lee, C.-L.; Ko Kyaw, A. K.; Leclerc, M.; Heeger, A. J. *Journal of Materials Chemistry A* **2014**, *2*, 15052.
- (39) Sathiyam, G.; Sivakumar, E. K. T.; Ganesamoorthy, R.; Thangamuthu, R.; Sakthivel, P. *Tetrahedron Letters* **2016**, *57*, 243.
- (40) Chen, Y.; Yan, Y.; Du, Z.; Bao, X.; Liu, Q.; Roy, V. A. L.; Sun, M.; Yang, R.; Lee, C. S. *Journal of Materials Chemistry C* **2014**, *2*, 3921.
- (41) Skabara, P. J. In *Handbook of Thiophene-Based Materials*; John Wiley & Sons, Ltd: 2009, p 219.
- (42) Bronstein, H.; Chen, Z.; Ashraf, R. S.; Zhang, W.; Du, J.; Durrant, J. R.; Shakya Tuladhar, P.; Song, K.; Watkins, S. E.; Geerts, Y.; Wienk, M. M.; Janssen, R. A. J.; Anthopoulos, T.; Sirringhaus, H.; Heeney, M.; McCulloch, I. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 3272.
- (43) Lo, C. K.; Reynolds, J. R. *Polymer* **2016**, *99*, 741.
- (44) Li, Y.; Lee, T. H.; Park, S. Y.; Uddin, M. A.; Kim, T.; Hwang, S.; Kim, J. Y.; Woo, H. Y. *Polymer Chemistry* **2016**, *7*, 4638.
- (45) Ahmed, E.; Subramaniam, S.; Kim, F. S.; Xin, H.; Jenekhe, S. A. *Macromolecules* **2011**, *44*, 7207.
- (46) Subramaniam, S.; Kim, F. S.; Ren, G.; Li, H.; Jenekhe, S. A. *Macromolecules* **2012**, *45*, 9029.
- (47) Tang, W.; Lin, T.; Ke, L.; Chen, Z.-k. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2008**, *46*, 7725.
- (48) Li, Y.; Wu, Y.; Ong, B. S. *Macromolecules* **2006**, *39*, 6521.
- (49) Boudreault, P.-L. T.; Wakim, S.; Blouin, N.; Simard, M.; Tessier, C.; Tao, Y.; Leclerc, M. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 9125.
- (50) Blouin, N.; Leclerc, M. *Accounts of Chemical Research* **2008**, *41*, 1110.
- (51) Blouin, N.; Michaud, A.; Leclerc, M. *Advanced Materials* **2007**, *19*, 2295.
- (52) Park, S. H.; Roy, A.; Beaupre, S.; Cho, S.; Coates, N.; Moon, J. S.; Moses, D.; Leclerc, M.; Lee, K.; Heeger, A. J. *Nat Photon* **2009**, *3*, 297.
- (53) Hoppe, H.; Sariciftci, N. S. *Journal of Materials Research* **2004**, *19*, 1924.
- (54) Winder, C.; Sariciftci, N. S. *Journal of Materials Chemistry* **2004**, *14*, 1077.
- (55) Arbogast, J. W.; Foote, C. S. *Journal of the American Chemical Society* **1991**, *113*, 8886.
- (56) Wienk, M. M.; Kroon, J. M.; Verhees, W. J. H.; Knol, J.; Hummelen, J. C.; van Halbeek, H.; Janssen, R. A. J. *Angewandte Chemie International Edition* **2003**, *42*, 3371.



- (57) Kim, J. Y.; Kim, S. H.; Lee, H. H.; Lee, K.; Ma, W.; Gong, X.; Heeger, A. J. *Advanced Materials* **2006**, *18*, 572.
- (58) Cho, S.; Yuen, J.; Kim, J. Y.; Lee, K.; Heeger, A. J.; Lee, S. *Applied Physics Letters* **2008**, *92*, 063505.
- (59) Pan, H.; Li, Y.; Wu, Y.; Liu, P.; Ong, B. S.; Zhu, S.; Xu, G. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 4112.
- (60) Liang, Y.; Wu, Y.; Feng, D.; Tsai, S.-T.; Son, H.-J.; Li, G.; Yu, L. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 56.
- (61) Liang, Y.; Feng, D.; Wu, Y.; Tsai, S.-T.; Li, G.; Ray, C.; Yu, L. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 7792.
- (62) Chen, H.-Y.; Hou, J.; Zhang, S.; Liang, Y.; Yang, G.; Yang, Y.; Yu, L.; Wu, Y.; Li, G. *Nat Photon* **2009**, *3*, 649.
- (63) Hou, J.; Chen, H.-Y.; Zhang, S.; Chen, R. I.; Yang, Y.; Wu, Y.; Li, G. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 15586.
- (64) Liang, Y.; Xu, Z.; Xia, J.; Tsai, S.-T.; Wu, Y.; Li, G.; Ray, C.; Yu, L. *Advanced Materials* **2010**, *22*, E135.
- (65) He, Z.; Zhong, C.; Su, S.; Xu, M.; Wu, H.; Cao, Y. *Nat Photon* **2012**, *6*, 591.
- (66) Huang, F.; Wu, H.; Wang, D.; Yang, W.; Cao, Y. *Chemistry of Materials* **2004**, *16*, 708.
- (67) Mühlbacher, D.; Scharber, M.; Morana, M.; Zhu, Z.; Waller, D.; Gaudiana, R.; Brabec, C. *Advanced Materials* **2006**, *18*, 2884.
- (68) Lee, J. K.; Ma, W. L.; Brabec, C. J.; Yuen, J.; Moon, J. S.; Kim, J. Y.; Lee, K.; Bazan, G. C.; Heeger, A. J. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 3619.
- (69) Jhuo, H.-J.; Yeh, P.-N.; Liao, S.-H.; Li, Y.-L.; Cheng, Y.-S.; Chen, S.-A. *Journal of the Chinese Chemical Society* **2014**, *61*, 115.
- (70) Patil, A. V.; Lee, W.-H.; Lee, E.; Kim, K.; Kang, I.-N.; Lee, S.-H. *Macromolecules* **2011**, *44*, 1238.
- (71) Kim, I.-S.; Kwon, S.; Kim, J.; Kim, D.-Y.; Ko, D.-K. *Polymer* **2015**, *63*, 208.
- (72) Guo, X.; Xin, H.; Kim, F. S.; Liyanage, A. D. T.; Jenekhe, S. A.; Watson, M. D. *Macromolecules* **2011**, *44*, 269.
- (73) Wienk, M. M.; Turbiez, M.; Gilot, J.; Janssen, R. A. J. *Advanced Materials* **2008**, *20*, 2556.
- (74) van Mullekom, H. A. M.; Venkemans, J. A. J. M.; Meijer, E. W. *Chemical Communications* **1996**, 2163.
- (75) van Mullekom, H. A. M.; Vekemans, J. A. J. M.; Meijer, E. W. *Chemistry – A European Journal* **1998**, *4*, 1235.
- (76) Akoudad, S.; Roncali, J. *Synthetic Metals* **1999**, *101*, 149.
- (77) Deng, P.; Lei, Y.; Wu, B.; Zheng, X.; Lu, Y.; Zhu, F.; Ong, B. S. *Dyes and Pigments* **2016**, *134*, 251.
- (78) Xiao, Z.; Sun, K.; Subbiah, J.; Qin, T.; Lu, S.; Purushothaman, B.; Jones, D. J.; Holmes, A. B.; Wong, W. W. H. *Polymer Chemistry* **2015**, *6*, 2312.
- (79) Casey, A.; Han, Y.; Fei, Z.; White, A. J. P.; Anthopoulos, T. D.; Heeney, M. *Journal of Materials Chemistry C* **2015**, *3*, 265.
- (80) Kranthiraja, K.; Gunasekar, K.; Ho Park, S.; Kang, I.-N.; Yong Lee, J.; Song, M.; Jin, S.-H. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2016**, *54*, 2668.
- (81) Wang, M.; Hu, X.; Liu, P.; Li, W.; Gong, X.; Huang, F.; Cao, Y. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 9638.
- (82) Yuen, J. D.; Kumar, R.; Zakhidov, D.; Seifert, J.; Lim, B.; Heeger, A. J.; Wudl, F. *Advanced Materials* **2011**, *23*, 3780.

- (83) Xie, L.-H.; Yang, S.-H.; Lin, J.-Y.; Yi, M.-D.; Huang, W. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **2013**, 371.
- (84) Boudreault, P.-L. T.; Michaud, A.; Leclerc, M. *Macromolecular Rapid Communications* **2007**, 28, 2176.
- (85) Allard, N.; Aïch, R. B.; Gendron, D.; Boudreault, P.-L. T.; Tessier, C.; Alem, S.; Tse, S.-C.; Tao, Y.; Leclerc, M. *Macromolecules* **2010**, 43, 2328.
- (86) Chu, T.-Y.; Lu, J.; Beaupré, S.; Zhang, Y.; Pouliot, J.-R.; Wakim, S.; Zhou, J.; Leclerc, M.; Li, Z.; Ding, J.; Tao, Y. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, 133, 4250.
- (87) Huo, L.; Chen, H.-Y.; Hou, J.; Chen, T. L.; Yang, Y. *Chemical Communications* **2009**, 5570.
- (88) Amb, C. M.; Chen, S.; Graham, K. R.; Subbiah, J.; Small, C. E.; So, F.; Reynolds, J. R. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, 133, 10062.
- (89) Busireddy, M. R.; Mantena, V. N. R.; Cherreddy, N. R.; Shanigaram, B.; Kotamarthi, B.; Biswas, S.; Sharma, G. D.; Vaidya, J. R. *Organic Electronics* **2016**, 37, 312.
- (90) Hu, L.; Qiao, W.; Qi, J.; Zhang, X.; Han, J.; Wang, C. *RSC Advances* **2016**, 6, 22494.
- (91) Hayashi, S.; Koizumi, T. *Polymer Chemistry* **2012**, 3, 613.
- (92) Balan, A.; Gunbas, G.; Durmus, A.; Toppare, L. *Chemistry of Materials* **2008**, 20, 7510.
- (93) Song, S.; Kim, T.; Kang, D.; Suh, H.; Hyun, M. H.; Park, S. S.; Lee, G. D.; Kim, J. Y.; Jin, Y. *Polymer Bulletin* **2016**, 73, 2511.
- (94) Pati, P. B.; Das, S.; Zade, S. S. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2012**, 50, 3996.
- (95) Das, S.; Pati, P. B.; Zade, S. S. *Macromolecules* **2012**, 45, 5410.
- (96) Gibson, G. L.; McCormick, T. M.; Seferos, D. S. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, 134, 539.
- (97) Blouin, N.; Michaud, A.; Gendron, D.; Wakim, S.; Blair, E.; Neagu-Plesu, R.; Belletête, M.; Durocher, G.; Tao, Y.; Leclerc, M. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, 130, 732.
- (98) Brédas, J.-L.; Beljonne, D.; Coropceanu, V.; Cornil, J. *Chemical Reviews* **2004**, 104, 4971.
- (99) Leavitt, F. C.; Manuel, T. A.; Johnson, F. *Journal of the American Chemical Society* **1959**, 81, 3163.
- (100) Braye, E. H.; Hübel, W. *Chem. Ind.* **1959**, 1250.
- (101) Braye, E. H.; Hübel, W.; Caplier, I. *Journal of the American Chemical Society* **1961**, 83, 4406.
- (102) Hay, C.; Hissler, M.; Fischmeister, C.; Rault-Berthelot, J.; Toupet, L.; Nyulász, L.; Réau, R. *Chemistry – A European Journal* **2001**, 7, 4222.
- (103) Matano, Y.; Ohkubo, H.; Miyata, T.; Watanabe, Y.; Hayashi, Y.; Umeyama, T.; Imahori, H. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2014**, 2014, 1620.
- (104) Cabanetos, C.; El Labban, A.; Bartelt, J. A.; Douglas, J. D.; Mateker, W. R.; Fréchet, J. M. J.; McGehee, M. D.; Beaujuge, P. M. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, 135, 4656.
- (105) Huang, H.; Zhou, N.; Ortiz, R. P.; Chen, Z.; Loser, S.; Zhang, S.; Guo, X.; Casado, J.; López Navarrete, J. T.; Yu, X.; Facchetti, A.; Marks, T. J. *Advanced Functional Materials* **2014**, 24, 2782.
- (106) Choi, M.-H.; Ho Lee, T.; Woon Han, Y.; Kyung Moon, D. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2016**, 54, 2746.

- (107) Li, Y.; Jia, Z.; Xiao, S.; Liu, H.; Li, Y. *Nat Commun* **2016**, *7*.
- (108) Chakravarthi, N.; Gunasekar, K.; Kim, C. S.; Kim, D.-H.; Song, M.; Park, Y. G.; Lee, J. Y.; Shin, Y.; Kang, I.-N.; Jin, S.-H. *Macromolecules* **2015**, *48*, 2454.
- (109) Liu, C.; Yi, C.; Wang, K.; Yang, Y.; Bhatta, R. S.; Tsige, M.; Xiao, S.; Gong, X. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2015**, *7*, 4928.
- (110) Beljonne, D.; Cornil, J.; Muccioli, L.; Zannoni, C.; Brédas, J.-L.; Castet, F. *Chemistry of Materials* **2011**, *23*, 591.
- (111) Brédas, J.-L.; Norton, J. E.; Cornil, J.; Coropceanu, V. *Accounts of Chemical Research* **2009**, *42*, 1691.
- (112) Castet, F.; D'Avino, G.; Muccioli, L.; Cornil, J.; Beljonne, D. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2014**, *16*, 20279.
- (113) Cornil, J.; Castet, F.; Beljonne, D. In *Unconventional Thin Film Photovoltaics*; The Royal Society of Chemistry: 2016, p 367.
- (114) D'Avino, G.; Olivier, Y.; Muccioli, L.; Beljonne, D. *Journal of Materials Chemistry C* **2016**, *4*, 3747.
- (115) D'Avino, G.; Muccioli, L.; Olivier, Y.; Beljonne, D. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2016**, *7*, 536.
- (116) Karsten, B. P.; Bijleveld, J. C.; Viani, L.; Cornil, J.; Gierschner, J.; Janssen, R. A. J. *Journal of Materials Chemistry* **2009**, *19*, 5343.
- (117) Karsten, B. P.; Viani, L.; Gierschner, J.; Cornil, J.; Janssen, R. A. J. *The Journal of Physical Chemistry A* **2009**, *113*, 10343.
- (118) Dhar, J.; Mukhopadhyay, T.; Yaacobi-Gross, N.; Anthopoulos, T. D.; Salzner, U.; Swaraj, S.; Patil, S. *The Journal of Physical Chemistry B* **2015**, *119*, 11307.
- (119) Wang, Y.; Masunaga, H.; Hikima, T.; Matsumoto, H.; Mori, T.; Michinobu, T. *Macromolecules* **2015**, *48*, 4012.
- (120) Dykstra, T. E.; Hennebicq, E.; Beljonne, D.; Gierschner, J.; Claudio, G.; Bittner, E. R.; Knoester, J.; Scholes, G. D. *The Journal of Physical Chemistry B* **2009**, *113*, 656.
- (121) Wykes, M.; Milián-Medina, B.; Gierschner, J. *Frontiers in Chemistry* **2013**, *1*, 35.
- (122) Becke, A. D. *The Journal of Chemical Physics* **1993**, *98*, 1372.
- (123) Becke, A. D. *The Journal of Chemical Physics* **1993**, *98*, 5648.
- (124) Stephens, P. J.; Devlin, F. J.; Chabalowski, C. F.; Frisch, M. J. *The Journal of Physical Chemistry* **1994**, *98*, 11623.
- (125) Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *The Journal of Physical Chemistry A* **2006**, *110*, 13126.
- (126) Yanai, T.; Tew, D. P.; Handy, N. C. *Chemical Physics Letters* **2004**, *393*, 51.
- (127) Zerner, M. C. In *Reviews in Computational Chemistry*; John Wiley & Sons, Inc.: 2007, p 313.
- (128) Kuhn, W. *Helvetica Chimica Acta* **1948**, *31*, 1780.
- (129) Wong, B. M.; Cordaro, J. G. *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115*, 18333.

---

## **Chapitre 2 : Éléments de chimie quantique**

---

## Chapitre 2 : Eléments de chimie quantique

## II.1. Introduction

Ce chapitre présente les différentes méthodes de calculs utilisées au cours de cette étude pour déterminer les propriétés électroniques et optiques de copolymères à faible bande interdite. Après avoir abordé quelques notions sur l'équation de Schrödinger, la théorie de la fonctionnelle de la densité, la DFT, puis son extension dépendante du temps, la TD DFT, seront étudiées afin de montrer les théorèmes et principes sur lesquels cette théorie repose.

Cette théorie, sur le principe exacte, repose sur différentes approximations qui seront vues, comme les différentes fonctionnelles d'échange-corrélation ou les bases d'orbitales atomiques.

Les calculs de cette étude ayant été menés en tenant compte des effets de solvant, les modèles de solvation sont décrits.

Enfin, la méthode d'extrapolation de Kuhn permettant d'évaluer les propriétés optiques de polymères à partir de résultats obtenus à la suite de calculs de TD DFT sur une série d'oligomères de taille croissante est décrite.

## II.2. L'équation de Schrödinger

Dans un système moléculaire constitué d'un ensemble de particules (noyaux et électrons), la notion classique de trajectoire est substituée par le concept de fonction d'onde. Cette fonction d'onde  $\psi(\mathbf{r}, t)$ , dépendant du temps  $t$  et des coordonnées spatiales  $\mathbf{r}$  des particules, est un concept mathématique n'ayant pas de signification physique directe. Toutefois, le carré de son module décrit la densité de probabilité de présence des particules du système dans une configuration spatiale donnée, et toute l'information relative aux propriétés du système auquel elle est associée. Dans l'approximation non relativiste, cette fonction d'onde est solution de l'équation de Schrödinger dépendante du temps :

$$H\psi(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t}$$

où  $H$  est l'opérateur Hamiltonien contenant les composantes cinétique et potentielle de l'énergie du système. Pour des systèmes conservatifs, cet opérateur ne dépend pas explicitement du temps. Il est alors possible de rechercher les expressions de  $\psi(\mathbf{r}, t)$  pour lesquelles les variables d'espace et de temps se séparent. Un système stationnaire de  $N$  particules peut ainsi être décrit par une fonction d'onde solution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps<sup>1</sup> :

$$H\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r})$$

où  $E$  est l'énergie associée à la fonction d'onde  $\psi(\mathbf{r})$ . Lorsque le système n'est soumis à aucun potentiel extérieur, l'opérateur Hamiltonien est défini par la somme de deux opérateurs, l'un associé à l'énergie cinétique,  $T$ , défini comme étant une somme sur l'ensemble des particules du système, l'autre à l'énergie potentielle,  $V$ , déterminé par les interactions coulombiennes entre particules.

L'équation de Schrödinger n'est pas soluble analytiquement pour des systèmes possédant plus d'un électron. Pour les systèmes plus complexes, différentes approximations doivent être considérées. L'approximation de Born et Oppenheimer<sup>2</sup> se base sur la différence de mobilité entre noyaux et électrons. En effet, les noyaux, au moins 1836 fois plus lourds que les électrons, se déplacent beaucoup moins rapidement que ceux-ci. Le déplacement relatif des noyaux par rapport aux électrons peut donc être négligé. Cela se traduit par le fait que le nuage électronique s'adapte « instantanément » aux positions des noyaux, alors que ces derniers ressentent un champ électronique moyen. La séparation des variables électroniques et nucléaires dans la fonction d'onde conduit à établir deux équations aux valeurs propres, une régissant les mouvements nucléaires, et une régissant les mouvements électroniques :

$$H_{el}\psi_{el}(\mathbf{r}) = E\psi_{el}(\mathbf{r})$$

$$H_{nuc}\psi_{nuc}(\mathbf{R}) = E\psi_{nuc}(\mathbf{R})$$

Dans ces expressions, les opérateurs H contiennent les composantes énergétiques relatives aux espèces étudiées.  $H_{el}$  s'écrit comme la somme des opérateurs énergie cinétique des électrons, des opérateurs traduisant l'attraction des noyaux sur les électrons et la répulsion entre paires d'électrons. La fonction d'onde électronique  $\psi_{el}(\mathbf{r})$  décrit la distribution de l'ensemble des électrons pour une configuration nucléaire fixée, c'est-à-dire un champ fixe de noyaux.  $H_{el}$  contient l'énergie cinétique des noyaux, la somme des opérateurs énergie cinétique des électrons plus l'énergie potentielle totale composée de l'interaction des noyaux avec le nuage électronique moyen et de la répulsion noyau-noyau.

Cette énergie totale définit la surface d'énergie potentielle sur laquelle les noyaux se déplacent. Ses différents minima coïncident avec les multiples configurations géométriques ou conformations stables du système moléculaire. Déterminer la géométrie et la structure électronique d'une molécule dans son état fondamental revient donc à résoudre les équations de Schrödinger électronique et nucléaire, afin de déterminer la position des noyaux (et la densité électronique associée) minimisant l'énergie potentielle totale.

## **II.3. La théorie de la fonctionnelle de la densité**

### **II.3.1. La théorie de la fonctionnelle de la densité indépendante du temps**

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une méthode de calcul formellement exacte basée sur la détermination de la densité électronique totale  $[\rho(\mathbf{r})]$  et non de la fonction d'onde pour décrire l'état fondamental du système. L'intérêt de la DFT est qu'elle permet de réduire le temps de calcul pour un système donné en réduisant le nombre de variables spatiales de  $3N$  ( $N$  est le nombre d'électrons du système) à 3. Toutes les propriétés du système peuvent alors être déterminées en connaissant la densité. Dans ce formalisme, l'énergie totale est divisée en trois parties :

- l'énergie cinétique T
- l'attraction entre noyaux et électrons  $V_{ne}$

- la répulsion électron-électron  $V_{ee}$  pouvant être décomposée en un terme de Coulomb  $J[\rho(r)]$  et un terme d'échange  $K[\rho(r)]$

L'énergie d'attraction entre noyaux et électrons peut être écrite en fonction de la densité électronique :

$$V_{ne}[\rho(r)] = \sum_A^{noyaux} \int \frac{-Z_A}{|r - r_A|} \rho(r) dr$$

De la même manière, le terme de répulsion  $V_{ee}$  devient :

$$V_{ee} = J[\rho(r)] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2$$

La DFT est construite sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn<sup>3</sup>. Le premier énonce que pour tout système de particules en interaction dans un potentiel externe  $V_{ext}(r)$ , le potentiel  $V_{ext}(r)$  est uniquement déterminé, à une constante additive près, par la densité électronique. Le deuxième stipule qu'il existe une fonctionnelle universelle exprimant l'énergie en fonction de la densité électronique  $\rho(r)$ , valide pour tout potentiel externe  $V_{ext}(r)$ . Pour chaque  $V_{ext}(r)$  particulier, l'énergie de l'état fondamental du système est la valeur qui minimise cette fonctionnelle. La densité  $\rho(r)$  qui lui est associée correspond à la densité exacte  $\rho_0(r)$  de l'état fondamental.

Les théorèmes de Hohenberg et Kohn offrent donc une alternative permettant la résolution de l'équation de Schrödinger sans avoir à déterminer la fonction d'onde. Si on dispose de la fonctionnelle de la densité appropriée, il est possible de remonter à l'énergie de l'état fondamental. Le problème qui se pose est de formuler correctement cette fonctionnelle et en particulier l'expression de l'énergie cinétique  $T$ . Pour un système à  $N$  électrons en interaction, il est en effet impossible de trouver une expression analytique à l'expression de l'énergie cinétique.

Une première approche permettant de dépasser cette limitation est apparue en 1965 avec l'ansatz de Kohn et Sham<sup>4</sup>. Les électrons y sont traités comme des particules indépendantes évoluant dans un potentiel externe. Dans ce formalisme, la corrélation électronique est incluse sous la forme d'une fonctionnelle d'échange-corrélation  $[E_{XC}(\rho(r))]$ . La DFT est donc une théorie exacte et qui le reste tant que la fonctionnelle d'échange-corrélation est elle aussi définie de manière exacte. La fonctionnelle de Hohenberg-Kohn est alors introduite comme suit :

$$F_{HK}[\rho(r)] = T_s[\rho(r)] + J[\rho(r)] + E_{XC}[\rho(r)]$$

où  $T_s[\rho(r)]$  est l'énergie cinétique d'un système sans interaction et  $J[\rho(r)]$  est le terme de répulsion électronique.  $E_{XC}[\rho(r)]$  intègre les corrections relatives au traitement de la répulsion électronique d'une part et de l'énergie cinétique d'autre part entre un système fictif sans interaction et un système réel :

$$E_{XC}[\rho(r)] = \Delta T[\rho(r)] + \Delta J[\rho(r)]$$

Toutefois, la plupart des fonctionnelles modernes ne calculent pas explicitement la correction de l'énergie cinétique. Très souvent, elles introduisent des paramètres empiriques



basés sur des résultats expérimentaux. En considérant la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn, l'équation de l'énergie totale électronique peut être exprimée comme suit :

$$E[\rho(r)] = \int \rho(r)V_{ne}(r)dr + F_{HK}[\rho(r)]$$

Kohn et Sham considèrent un système de particules sans interaction, supposant que ce système possède la même densité et la même énergie que le système réel et, pour cela, les particules se déplacent dans un potentiel externe effectif défini comme suit :

$$v_{eff}[\rho(r)] = V_{ne}(r) + \int \frac{\rho(r')}{r-r'} dr' + V_{XC}$$

où  $V_{XC}$  est le potentiel d'échange-corrélation associé à l'énergie  $E_{XC}$ , exprimés comme suit :

$$V_{XC} = \frac{\partial E_{XC}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)}$$

$$E_{XC}[\rho(r)] = \int \rho(r)\epsilon_{XC}[\rho(r)]dr$$

L'énergie d'échange-corrélation par électron ( $\epsilon_{XC}$ ) est fonction de la densité dans un gaz uniforme d'électrons et est définie comme la somme des contributions d'échange et de corrélation ( $\epsilon_{XC} = \epsilon_X + \epsilon_C$ ). Dès lors, l'expression de l'énergie est simplifiée comme suit :

$$E[\rho(r)] = T_s[\rho(r)] + \int v_{eff}[\rho(r)]\rho(r)dr$$

L'intérêt de cette reformulation est qu'il est maintenant possible de définir un hamiltonien monoélectronique et d'écrire les équations aux valeurs propres dites de Kohn-Sham :

$$\left[ -\frac{\hbar}{2m}\nabla^2 + v_{eff}(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r})$$

La résolution de ces équations permet de déterminer les orbitales  $\phi_i(\vec{r})$  reproduisant la densité électronique. Ces équations sont résolues numériquement par un processus itératif.

### **II.3.2. La théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps**

La théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD DFT) est une approche qui permet de décrire les excitations électroniques suite au théorème de Runge-Gross<sup>5</sup>, en 1984. Ce théorème montre que pour une fonction d'onde initiale donnée, il existe une corrélation entre le champ externe dépendant du temps d'un système et sa densité dépendante du temps.

Il est donc possible d'étendre les équations de Kohn-Sham en fonction du temps :

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}[\rho(r,t)] \right] \phi_i(r,t) = i\hbar \frac{\delta}{\delta t} \phi_i(r,t)$$

ce qui amène à écrire la densité de la façon suivante :

$$\rho(r, t) = \sum_i^N |\phi(r, t)|^2$$

Le potentiel externe effectif  $v_{eff}[\rho(r, t)]$  peut s'écrire comme la somme du potentiel statique des noyaux figés et d'un potentiel dynamique induit par une perturbation dépendante du temps, telle que l'application d'un champ électromagnétique oscillant. Pour déterminer les propriétés optiques d'une molécule telles que les énergies d'excitation et les forces d'oscillateur associées, il est suffisant d'évaluer la réponse linéaire de la densité à la perturbation extérieure. En considérant un potentiel externe de la forme :

$$v_{eff}[\rho(r, t)] = v^{(0)}[\rho(r)] + v^{(1)}[\rho(r, t)]$$

la densité électronique  $\rho(r, t)$  peut être développée comme une série de Taylor du potentiel externe, et tronquée au premier ordre:

$$\rho(r, t) = \rho^{(0)}(r) + \rho^{(1)}(r, t)$$

où  $\rho^{(0)}(r)$  est la densité non perturbée obtenue après résolution des équations de Kohn-Sham dans le potentiel  $v^{(0)}[\rho(r)]$ . La densité dépendante du temps du premier ordre  $\rho^{(1)}(r, t)$  peut être calculée en utilisant la théorie de la réponse linéaire. Cette dernière permet de déterminer les énergies d'excitation du système et les moments de transition associés :

$$\vec{\mu}_{ij} = \int \psi_i(\mathbf{r}) \hat{\mu} \psi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

où  $\hat{\mu} = -e\mathbf{r}$  est l'opérateur moment dipolaire et  $\psi_i$  et  $\psi_j$  sont les fonctions d'onde électronique caractérisant respectivement l'état initial (fondamental) et final (excité) de la molécule. La force d'oscillateur, exprimant la probabilité de transition entre les deux états, est proportionnelle à l'énergie de transition  $\Delta E_{ij}$  et à la norme du moment dipolaire de transition élevée au carré:

$$f = \frac{2}{3} \Delta E_{ij} |\vec{\mu}_{ij}|^2$$

Si  $f = 0$ , bien que la condition de résonance  $\Delta E_{ij} = h\nu$  soit remplie, la transition est interdite. La force d'oscillateur est une grandeur sans dimension qui peut être exprimée en fonction du coefficient d'extinction molaire mesuré expérimentalement :

$$f = 4.3 \times 10^{-9} \int \varepsilon(\bar{\nu}) d\bar{\nu}$$

Lors d'une transition énergétique entre l'état fondamental et un état excité, il est également possible d'évaluer la variation de densité électronique  $\Delta\rho_{ij}(r) = \rho_j(r) - \rho_i(r)$ , et donc d'obtenir des informations sur le mouvement des électrons lors de l'irradiation. Les groupements donneur d'électrons (D) s'appauvrissent ( $\Delta\rho_D = \Delta\rho_{ij}(r) < 0$ ) alors que les groupements accepteur d'électrons (A) s'enrichissent ( $\Delta\rho_A = \Delta\rho_{ij}(r) > 0$ ). La distance  $d^{CT}$  entre les barycentres des fonctions  $\Delta\rho_D$  et  $\Delta\rho_A$  donne une estimation du déplacement global

de la densité électronique lors de l'excitation. La quantité d'électrons impliqués dans ce mouvement peut être déterminée simplement à partir des expressions suivantes :

$$Q^{CT} = \int \Delta\rho_D dV = \int \Delta\rho_A dV$$

La variation du moment dipolaire lors d'une transition énergétique entre l'état fondamental et un état excité peut être déduite à partir du produit entre  $Q^{CT}$  et  $d^{CT}$  :

$$\Delta\mu^{CT} = Q^{CT} \times d^{CT}$$

## **II.4. Fonctionnelles et bases**

### **II.4.1. Fonctionnelles d'échange-corrélation**

Comme mentionné plus haut, la DFT est une théorie formellement exacte dans la mesure où la densité électronique qui minimise l'énergie totale est exactement la densité du système de N électrons en interaction. Cependant, la DFT reste inapplicable car le potentiel d'échange-corrélation (contenant également la correction à l'énergie cinétique) reste inconnu. Il est donc nécessaire d'utiliser des approximations pour évaluer ce potentiel d'échange-corrélation. La plus simple d'entre elles est l'approximation LDA (Local Density Approximation), méthode locale dans laquelle la densité électronique est considérée comme un gaz d'électrons uniforme. Parmi les méthodes locales, certaines, telle que la LSD (Local Spin Density), incluent des termes dépendant du spin dans les fonctionnelles d'échange-corrélation.

Une approche plus sophistiquée consiste à définir les fonctionnelles d'échange et de corrélation comme des fonctions du gradient de la densité locale (GGA – l'approximation du gradient généralisé – dite de seconde génération). Dans la pratique, les fonctionnelles GGA donnent de meilleurs résultats que les fonctionnelles LDA, mais ne conduisent pas à une description précise des toutes les propriétés des molécules.

Depuis les années 90, une nouvelle génération de fonctionnelles est apparue, fournissant des énergies, des structures et des propriétés moléculaires présentant un meilleur accord avec l'expérience que LDA (LSDA) et GGA. Ces fonctionnelles dites hybrides combinent l'échange et la corrélation obtenu par des méthodes GGA avec un certain pourcentage d'échange décrit par la théorie Hartree-Fock. La détermination du pourcentage d'échange Hartree-Fock à inclure dans la fonctionnelle est essentiellement déterminée de manière empirique. L'utilisation de ce type de fonctionnelle permet une amélioration significative des résultats et est devenue depuis plusieurs années le choix le plus populaire dans le domaine de la chimie quantique. B3LYP est la fonctionnelle la plus employée actuellement, et a été utilisée pour déterminer les géométries moléculaires dans le cadre de ces travaux. Il s'agit d'une fonctionnelle hybride (incluant 20% d'échange Hartree-Fock) obtenue

par combinaison linéaire entre des fonctionnelles d'échange et de corrélation GGA et de l'échange Hartree-Fock. B3LYP signifie Becke - 3 paramètres - Lee, Yang, Parr<sup>6</sup> et est décrite comme suit :

$$E_{XC}^{B3LYP} = E_{XC}^{LDA} + \alpha_0(E_X^{HF} - E_X^{LDA}) + \alpha_x(E_X^{GGA} - E_X^{LDA}) + \alpha_c(E_C^{GGA} - E_C^{LDA})$$

Deux autres fonctionnelles hybrides, M06-2X<sup>7</sup> (incluant 54% d'échange Hartree-Fock) et M06-HF<sup>8,9</sup> (incluant 100% d'échange Hartree-Fock) ont également été utilisées. Ces différents types de fonctionnelles possèdent toutefois un comportement asymptotique incorrect (avec une décroissance exponentielle à longue distance, et non en 1/r), qui peut mener à une description incorrecte des propriétés optiques. Pour pallier ce défaut, une nouvelle gamme de fonctionnelle dite à séparation de portée a été développée, dans lesquelles l'opérateur de Coulomb est séparé en deux contributions : un terme de "courte portée" évalué à partir du potentiel d'échange DFT, et un terme "longue portée", correspondant à l'échange Hartree-Fock et possédant le bon comportement asymptotique.

Une fonctionnelle utilisant ce schéma de séparation de portée est la fonctionnelle CAM-B3LYP<sup>10</sup>. Cette dernière est basée sur B3LYP et présente 19% d'échange Hartree-Fock à courte portée, et 65% à longue portée.

## II.4.2. Bases d'orbitales atomiques

Une base est un ensemble de fonctions utilisées afin de décrire les orbitales atomiques (OA). Les orbitales moléculaires (OM) sont alors développées comme combinaisons linéaires de ces fonctions, dans lesquelles les coefficients constituent les paramètres variationnels à déterminer. Ces fonctions sont généralement centrées sur les atomes.

Lors de calculs sur des systèmes moléculaires, il est usuel d'utiliser une base composée d'un nombre fini de fonctions atomiques. Certaines méthodes de chimie quantique utilisent des fonctions atomiques appelées orbitales de Slater, qui décroissent de manière exponentielle lorsque la distance au noyau augmente. L'intérêt de ce type de base est leur ressemblance avec les solutions analytiques obtenues pour les atomes hydrogénoïdes. Cependant, les intégrales impliquant le produit de fonctions de Slater ne possèdent pas d'expression analytique. Pour pallier ce problème, ces orbitales de type Slater peuvent être à leur tour approximées comme des combinaisons linéaires d'orbitales gaussiennes :

$$\chi_i = f_i(r) \sum_j a_{i,j} e^{-\zeta_{i,j} r^2}$$

où  $f_i(r)$  est une fonction de l'espace. Lorsque les  $\{a_{i,j}\}$  sont fixés *a priori*, une telle décomposition est appelée une contraction. L'utilisation de bases gaussiennes facilite largement le calcul des intégrales intervenant dans l'expression de l'énergie du système, car le produit de deux fonctions gaussiennes est lui-même une gaussienne. Aujourd'hui, il existe des centaines de bases gaussiennes (GTO - gaussian type orbital). Les bases les plus simples sont les bases de type STO-MG<sup>11,12</sup> (pour Orbitale de type Slater approximée pour M

Gaussiennes), dans lesquelles chaque OA est décrite par une seule contraction. On parle alors de base minimale, ou base simple- $\zeta$ .

Pour donner plus de flexibilité à la base et donc décrire plus finement les fluctuations du nuage électronique, l'idée est de construire plusieurs fonctions de base pour chaque orbitale atomique, ce qui revient à « décontracter » la base. On parle alors de base multiple- $\zeta$ . Par exemple, une base pour laquelle chaque OA est décrite par deux contractions est appelée double- $\zeta$ . Multiplier les fonctions de base pour décrire toutes les orbitales atomiques n'est cependant pas nécessaire. En effet, les orbitales de cœur dépendent peu de la molécule considérée à l'inverse des orbitales de valence. Pople et ses collaborateurs ont ainsi développé des bases décontractées ne tenant compte que des orbitales de valence<sup>11</sup>, des bases multiples- $\zeta$  à valence séparée. Les bases 6-31G<sup>13</sup> et 6-311G<sup>14,15</sup> font parties des plus utilisées. Le premier nombre  $y$  désigne le nombre de Gaussiennes utilisées pour le cœur et les autres nombres, le nombre de primitives utilisées dans chaque fonction de base pour les orbitales atomiques de valence. 6-31G est donc une base double- $\zeta$  à valence séparée alors que la base 6-311G est une base triple- $\zeta$ .

L'utilisation des bases décrites précédemment n'est pas toujours suffisante. Par exemple, dans le cas de la molécule d'ammoniac  $\text{NH}_3$ , la géométrie prédite au niveau Hartree-Fock est plane si on ne prend que des fonctions de base de type s et p. Pour pallier ce problème, la solution est de permettre une plus grande flexibilité au système en ajoutant des orbitales de polarisation de plus haut moment angulaire. Par exemple, pour décrire l'azote dans l'ammoniac, il faut tenir compte des orbitales d. Ainsi, la base 6-31G(d,p) comporte en plus des orbitales atomiques présentes dans la base 6-31G un jeu supplémentaire d'orbitales d sur les atomes de la seconde ligne du tableau périodique et un jeu d'orbitales p sur les atomes d'hydrogène.

## **II.5. Prise en compte des effets de solvant**

Afin de pouvoir comparer plus précisément les propriétés moléculaires mesurées expérimentalement, souvent réalisées en solvant, il est nécessaire de tenir compte des effets de solvant dans les calculs de DFT et de TD DFT. Il existe deux manières de décrire les effets de solvant. La première consiste à ajouter explicitement des molécules de solvant au système étudié, et d'effectuer le calcul sur le système ainsi formé. Cette méthode permet de rendre compte des interactions spécifiques entre soluté et solvant, telles que les interactions hydrogène. Cependant, cette approche peut s'avérer complexe en raison des multiples conformations que les molécules de solvant peuvent adopter autour du soluté, et induit une augmentation significative du temps de calcul.

La seconde approche, plus simple, consiste à décrire les interactions soluté/solvant de manière implicite. Dans cette approche, le solvant est considéré comme un continuum diélectrique dans lequel est creusée une cavité de la forme du système. La surface de cette cavité est alors divisée afin de constituer un maillage. Sur chacun des nœuds de ce maillage,

on dispose une charge électrique, qui est déterminée de manière auto-cohérente avec la densité électronique du soluté et décrit l'influence électrostatique produit par le solvant sur ce dernier. Il s'agit du principe du champ de réaction auto-cohérent SCRf (Self-Consistent Reaction Field en anglais) dont une implémentation efficace est PCM<sup>16,17</sup>. Par cette approche, le champ de réaction du solvant est exprimé en fonction de densités de charges situées à la surface de la cavité. Cette densité de charges de surface est obtenue à l'aide d'une méthode numérique, IEF<sup>18</sup> (pour Integral Equation Formalism en anglais).

## II.6. Méthodes d'extrapolation

La méthode TD DFT permet de calculer les propriétés optiques d'oligomères de taille finie pouvant atteindre une dizaine d'unités constitutives. Toutefois, les propriétés d'un polymère (constitué parfois de plusieurs dizaines voire centaines d'unités constitutives) peuvent être différentes de celles modélisées en raison de cette différence de taille. Une approche classique permettant d'évaluer les propriétés optiques d'un polymère consiste à calculer les propriétés d'oligomères de taille croissante, puis d'utiliser une méthode d'extrapolation afin d'estimer les propriétés du système infini<sup>19</sup>. Il existe une large variété de méthodes d'extrapolations<sup>20-25</sup>. Une approche couramment utilisée est l'extrapolation de Kuhn<sup>26,27,28</sup>. Dans cette approche, les énergies de transitions  $E$  d'une série d'oligomères de taille croissante sont reportées en fonction de  $1/N$ , avec  $N$  le nombre de doubles liaisons conjuguées au sein du plus petit chemin de conjugaison connectant les extrémités de la molécule. La Figure 1 illustre l'exemple du polythiophène. Le modèle de Kuhn, basé sur deux paramètres, permet de donner une forme analytique de la variation  $E = f(1/N)$  :

$$E = E_1 \sqrt{1 - D_k \cos\left(\frac{\pi}{N+1}\right)}$$

Le paramètre  $E_1$  est l'énergie de transition du système réduit à une seule double liaison. Le deuxième,  $D_k$ , est lié au couplage entre liaisons simples et doubles consécutives. Ce paramètre, lié implicitement à l'alternance entre les longueurs des liaisons simples et doubles ainsi qu'aux angles dièdres entre cycles aromatiques. L'influence des paramètres  $E_1$  et  $D_k$  sur la forme de la courbe  $E = f(1/N)$  est illustrée Figure 2.

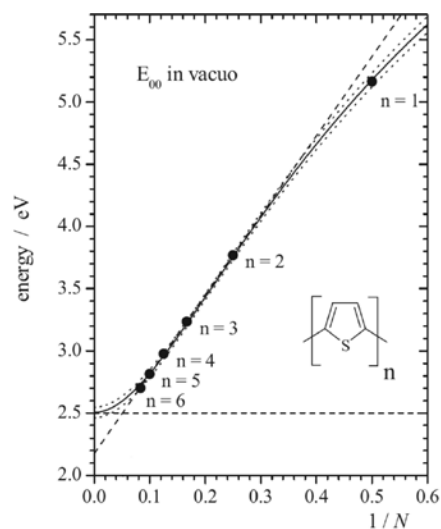


Figure 1: Extrapolation de Kuhn (courbe noire) dans le cas du polythiophène. Les points reportent les résultats TDDFT obtenus sur des oligomères de taille croissante (de  $n=1$  à  $n=6$ ,  $N=2n$ ). La ligne pointillée est une extrapolation linéaire à partir de ces résultats<sup>27</sup>.

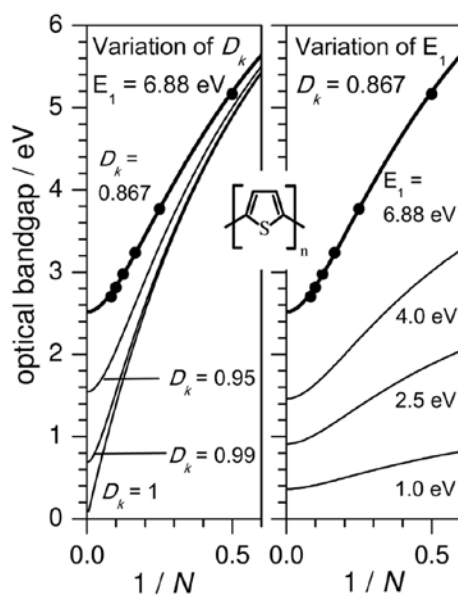


Figure 2: Influence de la valeur du paramètre  $D_k$  (à gauche) et  $E_1$  (à droite) sur la forme des courbes  $E = f(1/N)$ .

## **II.7. Conclusion**

La DFT et son extension dépendant du temps sont des outils performants permettant la détermination des propriétés structurales, électroniques et optiques d'oligomères de grande taille. A partir des propriétés d'oligomères de taille croissante, l'utilisation de procédures d'extrapolation permet d'évaluer les propriétés des polymères correspondants. Cependant, les méthodes DFT et TD DFT reposent sur un certain nombre d'approximations (fonctionnelles d'échange-corrélation, bases d'orbitales, modèles de solvation) qu'il est nécessaire de valider en les confrontant à des résultats expérimentaux avant de pouvoir les utiliser dans un but prédictif.

Ceci est l'objet du prochain chapitre, reportant la synthèse et la caractérisation d'une série de molécules modèles de type D-A-D et A-D-A. Les propriétés optiques mesurées par spectroscopie UV-visible sont confrontées aux résultats théoriques obtenus à l'aide du logiciel Gaussian 09<sup>29</sup>, afin de déterminer le meilleur jeu d'approximations pour cette étude.



## Bibliographie

- (1) Schrödinger, E. *Physical Review* **1926**, 28, 1049.
- (2) Born, M.; Oppenheimer, R. *Annalen der Physik* **1927**, 389, 457.
- (3) Hohenberg, P.; Kohn, W. *Physical Review* **1964**, 136, B864.
- (4) Kohn, W.; Sham, L. J. *Physical Review* **1965**, 140, A1133.
- (5) Runge, E.; Gross, E. K. U. *Physical Review Letters* **1984**, 52, 997.
- (6) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Physical Review B* **1988**, 37, 785.
- (7) Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *Theoretical Chemistry Accounts* **2008**, 120, 215.
- (8) Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *The Journal of Physical Chemistry A* **2006**, 110, 13126.
- (9) Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *The Journal of Physical Chemistry A* **2006**, 110, 5121.
- (10) Yanai, T.; Tew, D. P.; Handy, N. C. *Chemical Physics Letters* **2004**, 393, 51.
- (11) Hehre, W. J.; Stewart, R. F.; Pople, J. A. *The Journal of Chemical Physics* **1969**, 51, 2657.
- (12) Collins, J. B.; von R. Schleyer, P.; Binkley, J. S.; Pople, J. A. *The Journal of Chemical Physics* **1976**, 64, 5142.
- (13) Ditchfield, R.; Hehre, W. J.; Pople, J. A. *The Journal of Chemical Physics* **1971**, 54, 724.
- (14) Krishnan, R.; Binkley, J. S.; Seeger, R.; Pople, J. A. *The Journal of Chemical Physics* **1980**, 72, 650.
- (15) McLean, A. D.; Chandler, G. S. *The Journal of Chemical Physics* **1980**, 72, 5639.
- (16) Tomasi, J.; Mennucci, B.; Cammi, R. *Chemical Reviews* **2005**, 105, 2999.
- (17) Tomasi, J.; Persico, M. *Chemical Reviews* **1994**, 94, 2027.
- (18) Mennucci, B.; Cancès, E.; Tomasi, J. *The Journal of Physical Chemistry B* **1997**, 101, 10506.
- (19) Bässler, H. In *Electronic Materials: The Oligomer Approach*; Wiley-VCH Verlag GmbH: 2007, p 404.
- (20) Torras, J.; Casanovas, J.; Alemán, C. *The Journal of Physical Chemistry A* **2012**, 116, 7571.
- (21) Banerji, N.; Gagnon, E.; Morgantini, P.-Y.; Valouch, S.; Mohebbi, A. R.; Seo, J.-H.; Leclerc, M.; Heeger, A. J. *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, 116, 11456.
- (22) Cornil, J.; Gueli, I.; Dkhissi, A.; Sancho-Garcia, J. C.; Hennebicq, E.; Calbert, J. P.; Lemaure, V.; Beljonne, D.; Brédas, J. L. *The Journal of Chemical Physics* **2003**, 118, 6615.
- (23) Karsten, B. P.; Bijleveld, J. C.; Viani, L.; Cornil, J.; Gierschner, J.; Janssen, R. A. J. *Journal of Materials Chemistry* **2009**, 19, 5343.
- (24) Risko, C.; McGehee, M. D.; Bredas, J.-L. *Chemical Science* **2011**, 2, 1200.
- (25) Salzner, U.; Aydin, A. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2011**, 7, 2568.
- (26) Kuhn, W. *Helvetica Chimica Acta* **1948**, 31, 1780.
- (27) Gierschner, J.; Cornil, J.; Egelhaaf, H. J. *Advanced Materials* **2007**, 19, 173.
- (28) Wykes, M.; Milián-Medina, B.; Gierschner, J. *Frontiers in Chemistry* **2013**, 1, 35.
- (29) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.;

Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery Jr., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M. J.; Heyd, J.; Brothers, E. N.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A. P.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, N. J.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J.; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, USA, 2009.



---

**Chapter 3: Synthesis and characterization of donor-acceptor-donor (DAD) and acceptor-donor-acceptor (ADA) model compounds**

---

Chapter 3 : Synthesis and characterization of donor-accept-donor (DAD) and acceptor-donor-acceptor (ADA) model compounds

## **Résumé**

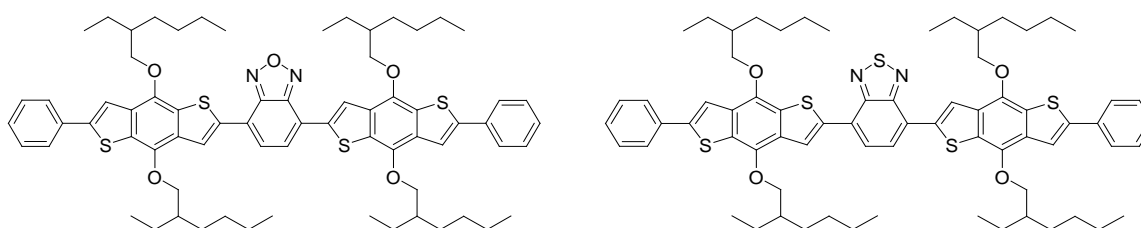
Dans ce chapitre, quatre molécules de formes DAD et ADA (avec D, le benzodithiophène et A, le benzofurazane ou le benzothiadiazole) ont été étudiées afin de servir de modèle pour déterminer le niveau optimal de calcul en DFT et en TD DFT. Ces molécules ont été obtenues par couplage de Stille puis caractérisées par RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  et  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC, spectrométrie de masse et chromatographie d'exclusion stérique pour déterminer leur pureté puis par spectroscopie UV-visible et de fluorescence pour leurs propriétés optiques. Ces résultats expérimentaux sont ensuite comparés avec des résultats issus de calculs de DFT et de TD DFT utilisant différents paramètres (fonctionnelle, modèle de solvant...) dans le but d'obtenir la meilleure correspondance possible.

### III.1. Introduction

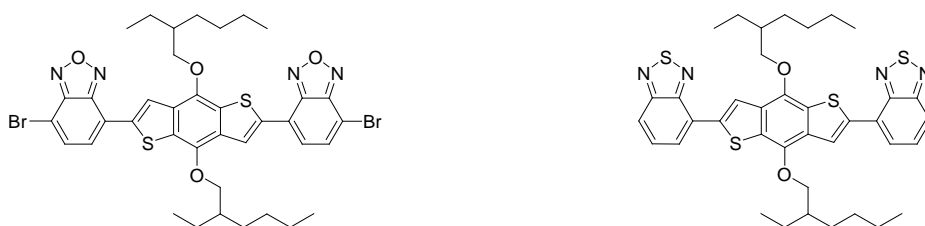
The first part of this chapter presents the synthesis and experimental characterization by means of heteronuclear single quantum coherence spectroscopy (HSQC) NMR (which allows to measure couplings between protons and carbons <sup>13</sup>) and UV/Visible spectroscopy of donor-acceptor-donor (DAD, **1**) and acceptor-donor-acceptor (ADA, **2**) model compounds. The investigated model systems involve a benzodithiophene fragment as the donor unit, and either a benzofurazane (BF) or a benzothiadiazole (BT) fragment as the acceptor one. Benzodithiophene<sup>1</sup> and benzothiadiazole<sup>2</sup> are known to give good properties for low bandgap applications. Benzofurazane has similar structure than benzothiadiazole, where sulfur atom is substituted by oxygen atom. Therefore, two DAD (BF1 and BT1) and two ADA (BF2 and BT2) molecules were investigated, as shown in Figures 1 and 2.

In the second part, a detailed investigation of the electronic and optical properties of the four molecules by means of DFT and TD DFT calculations is reported. Different DFT exchange-correlation functionals (XCF) are tested, in order to address the impact of the level of approximation on the parameters characterizing the optical absorption towards the lowest-lying excited state in these systems, namely the vertical absorption wavelengths, oscillator strengths, and electron density displacement. The impact of solvent (chloroform) on the structural and opto-electronic properties is also addressed.

This joint experimental and computational investigation has for main objective to define the most appropriate level of approximation for simulating the electronic and optical properties of larger DA oligomers, which are considered in the next chapter.



**Figure 1: Chemical structure of D-A-D molecules, BF1 (A = benzofurazane) on the left and BT1 (A = benzothiadiazole) on the right.**

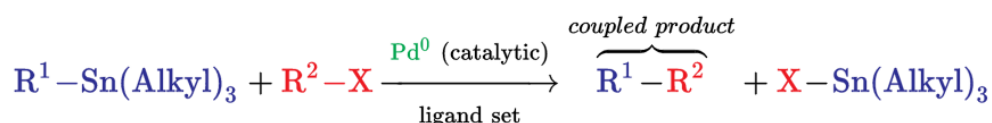


**Figure 2: Chemical structure of A-D-A molecules, BF2 (A = benzofurazane) on the left and BT2 (A = benzothiadiazole) on the right.**

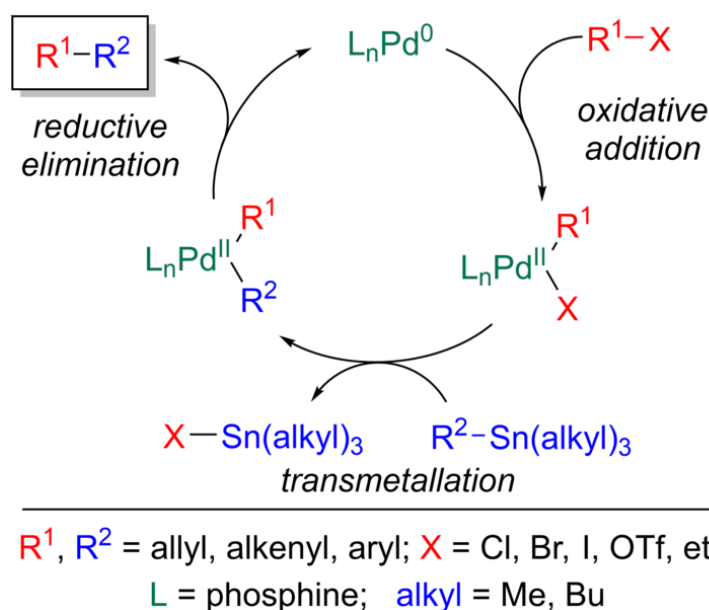
## III.2. Synthesis and characterization of D-A-D and A-D-A compounds

To obtain DAD and ADA structures, Stille coupling is chosen. This coupling reaction is performed between an organohalide (typically, a bromo-derivative) and an organostannane following a catalytic mechanism divided in three steps (Figure 3):

- an oxidative addition of the organohalide on palladium derivative
- a transmetalation with the organostannane
- a reductive elimination to regenerate palladium catalyst



- $\text{R}^1, \text{R}^2$ :  $\text{sp}^2$  hybridized C (allyl, alkenyl, or aryl).
- $\text{X}$ : halides (Cl, Br, I), pseudohalides (OTf,  $\text{OSO}_2\text{CF}_3$ ,  $\text{OPO}(\text{OR})_2$ )



**Figure 3: Global reaction (above) and catalytic mechanism (below) of Stille coupling**

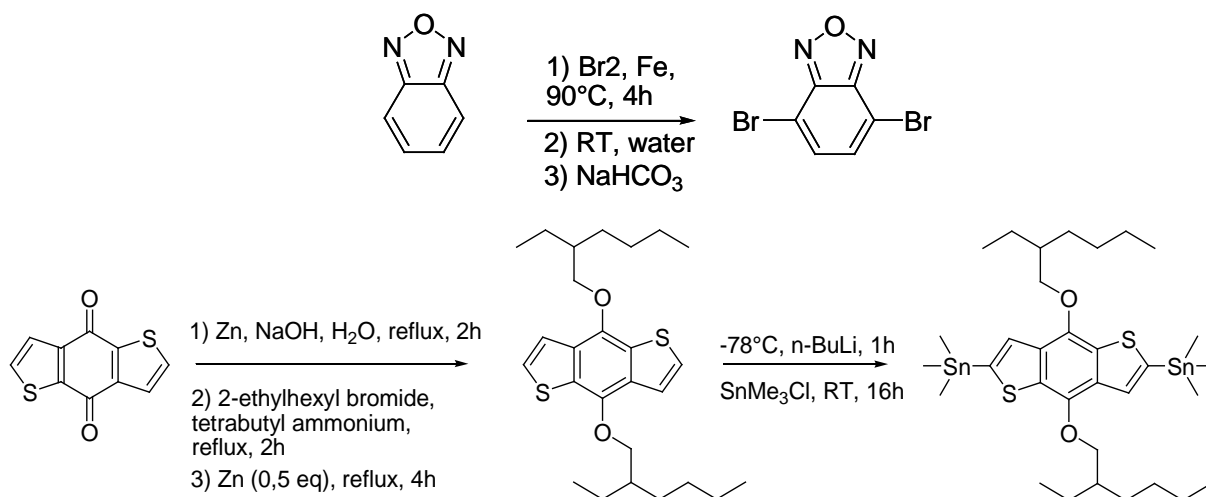
4-bromo-2,1,3-benzothiadiazole, 4,7-dibromo-2,1,3-benzothiadiazole and bromobenzene are commercial and were used without any further purification so 4,7-dibromo-2,1,3-benzoxadiazole is prepared by bromination in mass at 90°C of 2,1,3-benzoxadiazole in presence of iron, following the procedure described in the literature<sup>3</sup>, giving 4.768 g of pure product (68% of yield).

(4-((2-ethylhexyl)oxy)-8-((3-ethylhexyl)oxy)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6diyl)-bis(trimethylstannane), distannyl-benzodithiophene, is obtained in two steps, as also reported



in the literature<sup>4</sup>. Firstly, benzodithiophene-dione is alkylated by bromoalkyl derivative in boiling water in presence of sodium hydroxyde, zinc and tetrabutylammonium. Secondly, a stannylation is performed with trimethyltin chloride ( $\text{SnMe}_3\text{Cl}$ ) in tetrahydrofuran (THF) in presence of n-butyllithium (n-BuLi) (Figure 4) to obtain 1.48 g of pure product (total yield of 49.5%).

All monomers are obtained with good purity and were characterized by  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  and HSQC NMR. Experimental protocols and characterizations are shown in the corresponding section at the end of the chapters.

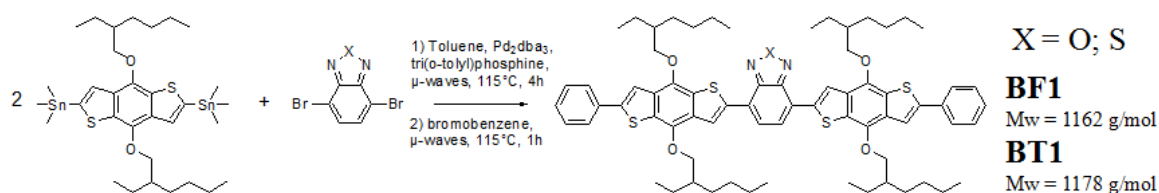


**Figure 4:** Synthetic pathway to obtain 4,7-dibromo-2,1,3-benzoxadiazole (above) and (4-((2-ethylhexyl)oxy)-8-((3-ethylhexyl)oxy)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl)bis(trimethylstannane) (below)

### III.2.1. Synthesis and characterization of the DAD compounds

The general procedure of this synthesis (Figure 6) is a classical Stille coupling, as described in the literature<sup>5</sup>. Typically, in inert atmosphere, the dibromo compound (around 50 mg) and 2.1 equivalents of distannyl-benzodithiophene (275.7 mg) are mixed together into distilled and degazed toluene with a catalytic amount of tris(dibenzylideneacetone)dipalladium(0) and tri(o-tolylphosphine) in a micro-waves reactor. The solution is heated under micro-waves at  $115^\circ\text{C}$  during 4 hours before addition of 1.5 equivalent of bromobenzene. Then, the solution is heated again 1 hour under micro-waves at  $115^\circ\text{C}$ . The crude products are precipitated on methanol and on acetone to give final compounds, soluble in chloroform, BF1 (A = benzofurazane) and BT1 (A = benzothiadiazole).

### Chapter 3 : Synthesis and characterization of donor-acceptor-donor (DAD) and acceptor-donor-acceptor (ADA) model compounds

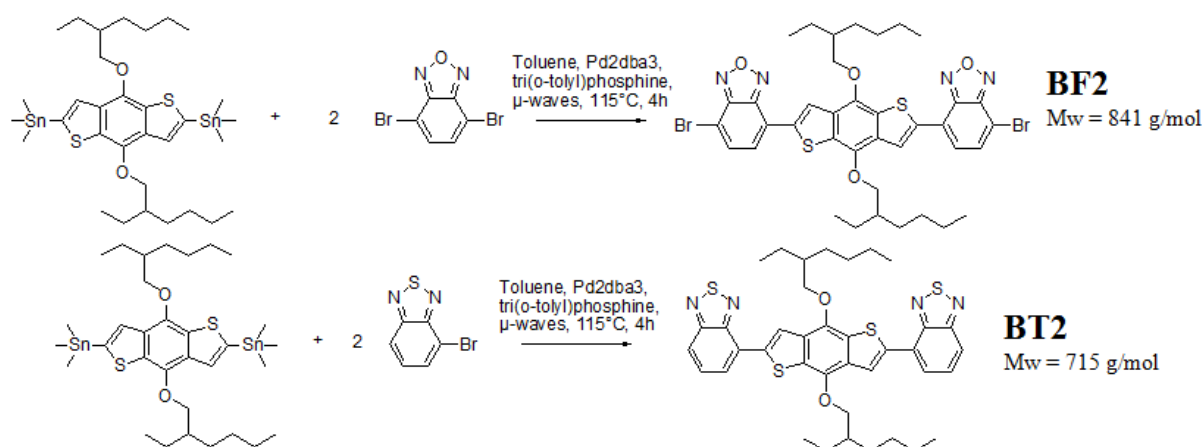


**Figure 5: Synthetic route to obtain DAD compounds, BF1 and BT1**

BF1 and BT1 were characterized by <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C and HSQC NMR, mass spectrometry and size-exclusion chromatography to confirm purity. Spectra and chromatograms are shown at the end of the chapter (Figures 27 to 32).

### III.2.2. Synthesis and characterization of the ADA compounds

The same methodology as described above is used to obtain the ADA compounds (Figure 7). This time, the withdrawing unit is put in excess for synthesis (4 equivalents of dibromobenzofurazane (189 mg) or bromobenzothiadiazole (146 mg)) to give BF2 (A = benzofurazane) and BT2 (A = benzothiadiazole) and mixed with 131.3 mg of distannylbenzodithiophene. After synthesis, crude products were purified by precipitation in methanol and acetone to give final products, soluble in chloroform. For BF2, a supplementary purification was performed by using flash chromatography adapted with size-exclusion chromatography resin from Toyopearl (HW-40f) in chloroform.



**Figure 6: Synthetic route to obtain ADA compounds, BF2 and BT2**

BF2 and BT2 were characterized by <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C and HSQC NMR, mass spectrometry and size-exclusion chromatography to confirm purity. Results are in Experimental details at the end of this chapter (Figure 33 to 39).

### **III.3. Computational study of the structural, electronic and optical properties of the D-A-D and A-D-A compounds**

Molecular structures were optimized at the DFT level using the B3LYP XCF and the split valence double-zeta 6-31G(d) basis set, including polarization functions on heavy atoms. All structures were characterized as minima of the potential energy surface based on their real vibrational frequencies. Vertical excitation energies and excited state properties were determined using linear response (LR) time-dependent density functional theory (TDDFT) with the B3LYP XC functional and the larger triple-zeta 6-311G(d) basis set. The eigenvalue problem in the matrix formulation of LR-TDDFT was solved for 50 states. Solvent effects (chloroform) were included both in geometry optimizations and calculations of the optical properties by using the Polarizable Continuum Model in its Integral Equation Formalism (IEF-PCM)<sup>6</sup>. This model approximates the solvent as a structureless polarizable continuum characterized by its macroscopic dielectric permittivity  $\epsilon_0$ . For chloroform,  $\epsilon_0=4.711$ . All calculations were performed using the Gaussian 09 package<sup>7</sup>.

#### **III.3.1. D-A-D compounds**

The molecular structures of BT1 and BF1 optimized at the B3LYP/6-31G(d) level in chloroform are displayed Figure 7, while some representative structural parameters are gathered in Table 1. Compared to gas-phase optimizations, solvent effects hardly impact the molecular geometries, if one excepts the slight increase of the torsional angles connecting the D and A parts on one hand, and the D unit and the terminal phenyl on the other hand. Replacing the oxygen atom in BF1 by a sulfur atom in BT1 does not induce any change in the bond distances and angles along the benzodithiophene units. However, the bond lengths in the benzofurazane unit differ from those in the benzothiadiazole. These differences have no consequences on the bond length alternation (BLA) of BF1 and BT1, which is defined for a conjugated chain containing  $N$  carbon atoms, the BLA is defined by the following equation where  $d_{i,j}$  is the interatomic distance between carbons  $i$  and  $j$ :

$$BLA_{1\dots N} = \frac{1}{N-2} \sum_{i=1}^{N-2} \{(d_{i+1,i+2} - d_{i,i+1}) \times (-1)^{i+1}\}$$

and measures the degree of electron conjugation along the carbon conjugated chain. Moreover, BF1 and BT1 show same values of BLA (0.029) both in gas-phase and in chloroform.

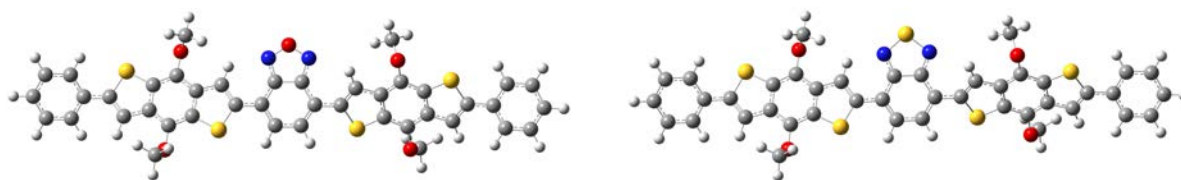


Figure 7: Chemical structures of BF1 (left) and BT1 (right), optimized at the IEF-PCM/B3LYP/6-31G(d) level in chloroform.

Table 1: Structural parameters of BF1 and BT1, as optimized at the B3LYP/6-31g(d) level in vacuum and in chloroform using IEF-PCM.

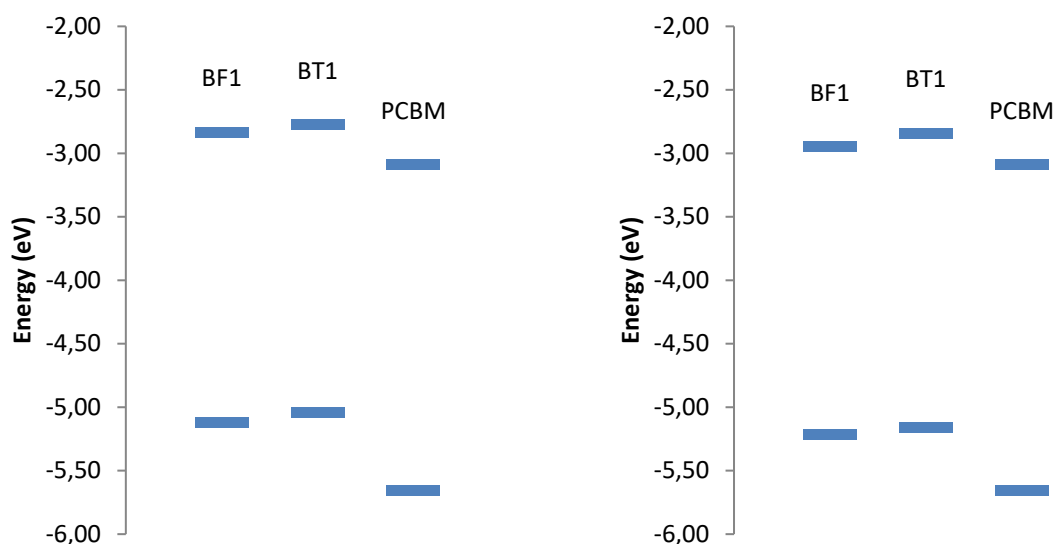
	BF1		BT1	
	Chloroform	Vacuum	Chloroform	Vacuum
X-N length (Å)	1.37	1.37	1.64	1.64
N=C length (Å)	1.32	1.32	1.34	1.34
C-C length (Å)	1.44	1.44	1.46	1.46
BLA (Å)	0.029	0.029	0.029	0.029
Dihedral angle between the D and A units (°)	176.6	174.6	173.5	173.8
Dihedral angle between the D unit and the terminal phenyl (°)	25.2	26.9	25.2	26.8

The electronic properties of BT1 and BF1, namely the HOMO and LUMO energies, the electronic gap ( $E_G = E_{LUMO} - E_{HOMO}$ ), as well as the value of  $\Delta_{PCBM}$ , defined as the difference in energy between the LUMO of PCBM and the HOMO of the molecules, are reported in Table 2.  $\Delta_{PCBM}$  is an important value, which is related to the open-circuit voltage of devices (and therefore to the power conversion efficiency)<sup>8</sup>. The one-electron energy diagrams of the two molecules, calculated in gas phase and in chloroform, are displayed in Figure 8. The shapes of the HOMO and LUMO are shown on Figure 9.

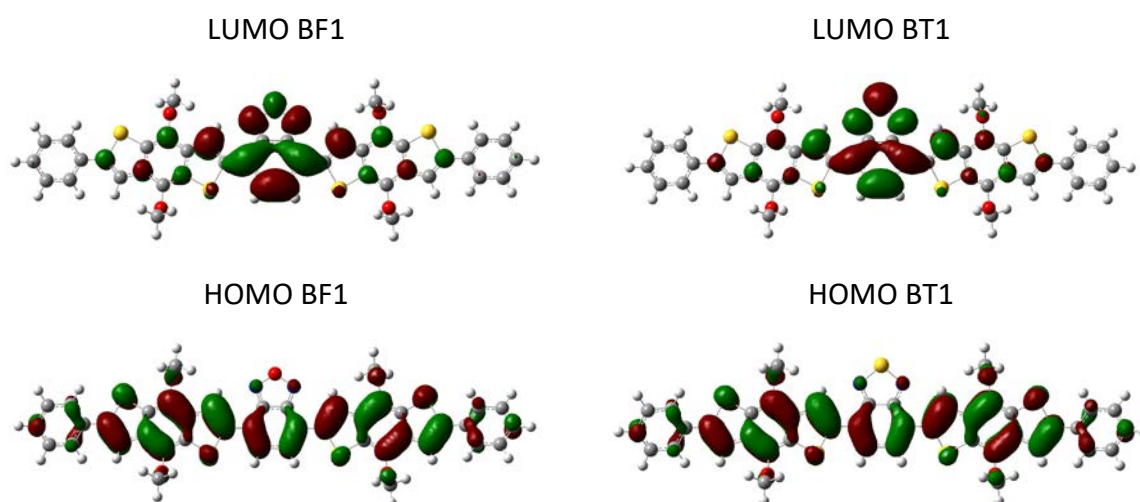
Table 2: Electronic properties of BF1 and BT1 calculated at the B3LYP/6-31g(d) level.

	BF1		BT1	
	Chloroform	Vacuum	Chloroform	Vacuum
HOMO (eV)	-5.22	-5.12	-5.16	-5.04
LUMO (eV)	-2.95	-2.83	-2.84	-2.77
Gap (eV)	2.27	2.28	2.31	2.27
$\Delta_{PCBM}$ (eV) *	2.13	2.03	2.06	1.95

\*  $\Delta_{PCBM} = \text{LUMO(PCBM)} - \text{HOMO(Molecule)}$



**Figure 8: One-electron energy diagrams of BT1, BF1 and PCBM, calculated at the B3LYP/6-31g(d) level in gas phase (left) and in solvent (right).**



**Figure 9: HOMO (bottom) and LUMO (top) of BF1 (left) and BT1 (right), as calculated at the B3LYP/6-31g(d) in chloroform.**

In both BF1 and BT1 molecules, including solvent effects shifts down the energy of the two frontier MOs by  $\sim 0.1$  eV, which induces only slight variations in their electronic gaps. On the contrary, solvent effects have no impact on the LUMO energy of the PCBM, inducing an increase of about 0.1 eV of  $\Delta_{\text{PCBM}}$ . As shown in Figure 9, the HOMO is spread over the whole molecule in both BF1 and BT1, while the LUMO level is localized on the central acceptor unit. Noteworthy, the HOMOs have no weight on the atomic orbitals of the oxygen (BF1) and sulfur (BT1) atoms. In the LUMO, the sulfur and oxygen atoms bear a significant electron density, this latter being slightly larger on the sulfur atom in BT1 compared to that of the oxygen atom

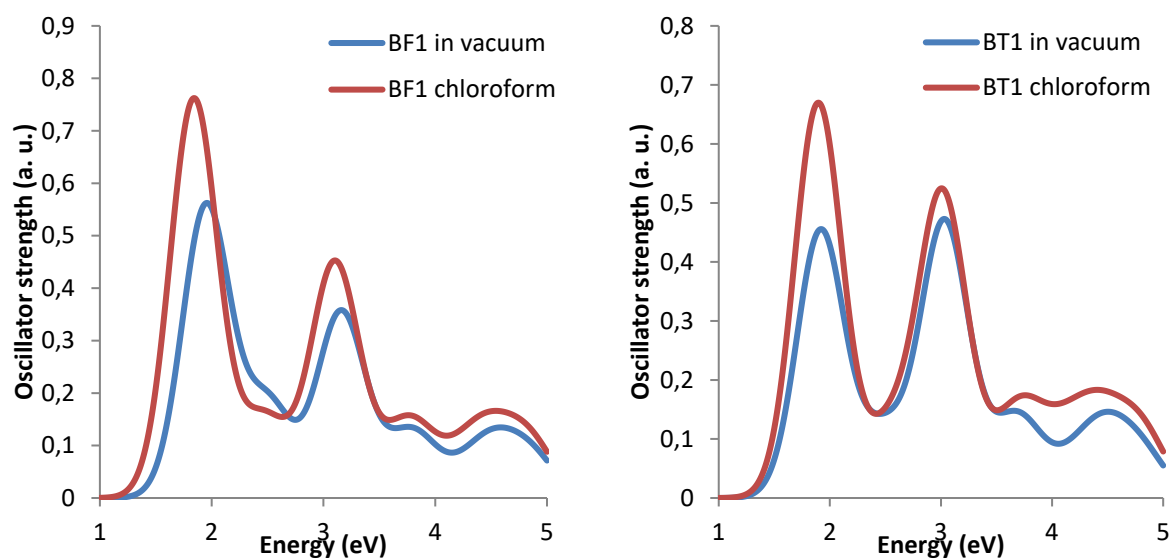
in BF1. Consistent with these similar HOMO and LUMO shapes, the electronic gaps of the two molecules are quite similar. However, when going from BF1 to BT1,  $\Delta_{\text{PCBM}}$  decreases by  $\sim 0.1$  eV.

The optical properties of BF1 and BT1, namely the vertical transition energies, wavelengths and oscillator strengths associated to the  $S_0 \rightarrow S_1$  transition are gathered in Table 3. The theoretical absorption spectra are shown in Figure 10. As expected for extended  $\pi$ -conjugated dyes, the  $S_0 \rightarrow S_1$  transition is due to an electronic excitation from the HOMO to the LUMO. The  $S_0 \rightarrow S_2$  band, located at  $\sim 3$  eV in both molecules, mainly originates from the HOMO-1  $\rightarrow$  LUMO electronic excitation.

As expected from the similar HOMO-LUMO gaps (Table 3), the BF1 and BT1 molecules exhibit similar vertical transition energies. Including solvent effects in the (TD)DFT calculations induces a global redshift of the optical spectra of the two compounds. In BF1, the  $S_0 \rightarrow S_1$  transition is red-shifted by 0.13 eV, while the redshift is twice smaller in BT1 (0.06 eV). In addition to these bathochromic displacements, solvent effects also induce a significant increase of the oscillator strengths.

**Table 3: Optical properties of BF1 and BT1 calculated at the TDDFT/B3LYP/6-311G(d) level.**

	BF1		BT1	
	Chloroform	Vacuum	Chloroform	Vacuum
<b>Transition energy (eV)</b>	1.84	1.95	1.90	1.92
<b>Wavelength (nm)</b>	674	636	654	647
<b>Oscillator strength</b>	1.395	1.081	1.266	0.867
<b><math>q^{\text{CT}}</math> ( e )</b>	0.660	0.658	0.683	0.702
<b><math>d^{\text{CT}}</math> (Å)</b>	0.561	0.527	0.999	0.878
<b><math>\Delta\mu</math> (Debye)</b>	1.779	1.666	3.275	2.96



**Figure 10: UV-visible spectra calculated at the TDDFT/B3LYP/6-311g(d) level for BF1 (left), and BT1 (right), in the gas phase and in chloroform using IEFPCM.**

To gain more quantitative insights on the charge transfer phenomena occurring upon photoexcitation of the dyes, the amount of charge transferred ( $q^{CT}$ ), as well as the CT distance ( $d^{CT}$ , *i.e.* the spatial extent of the charge delocalization) were evaluated from the difference  $\Delta\rho$  between the ground- and excited-state electron densities, using the procedure described in literature<sup>9,10</sup>. In this procedure,  $\Delta\rho$  is split into two contributions,  $\rho^+$  and  $\rho^-$ , which correspond respectively to the increase ( $\Delta\rho > 0$ ) and decrease ( $\Delta\rho < 0$ ) of the density. The amount of charge transferred,  $q^{CT}$ , is defined as the integral over space of the  $\rho^+$  (or  $\rho^-$ ) function, while  $d^{CT}$  is the distance separating the centroids of these two functions. These quantities are reported in Table 3, together with the photo-induced variation of the electric dipole moment, defined as  $\Delta\mu = q^{CT} \times d^{CT}$ .

Figure 11 illustrates the photo-induced density changes between the  $S_0$  and  $S_1$  electronic states, calculated at the IEFPCM/B3LYP/6-311G(d) for BF1 and BT1. As expected, the photo-induced charge transfer occurs along the  $C_2$ -axis of the compounds. The global shapes of the density difference maps are hardly impacted by solvent effects, as well as the global amount of electrons transferred upon the light excitation ( $q^{CT}$ ). However, the CT distance ( $d^{CT}$ ), and consequently the dipole moment variation, increases when solvent effects are included. Replacing the acceptor benzofurazane by a benzothiadiazole unit also enhances the charge transfer distance, which might be ascribed to the more delocalized character of the  $\pi$  lone pair of the sulfur atom, whereas the charge transferred remains unchanged. The centroids of the  $\rho^+$  and  $\rho^-$  functions, defining the direction of the charge transfer upon light irradiation, are represented in Figure 12.



Figure 11: Electron density difference between the lowest-energy excited state and the ground state  $\Delta\rho = \rho(S_1) - \rho(S_0)$ , for compounds BF1 (left) and BT1 (right), calculated at the TDDFT/B3LYP/6-311G(d) level. Dark (light) blue lobes are associated with positive (negative)  $\Delta\rho$  values.

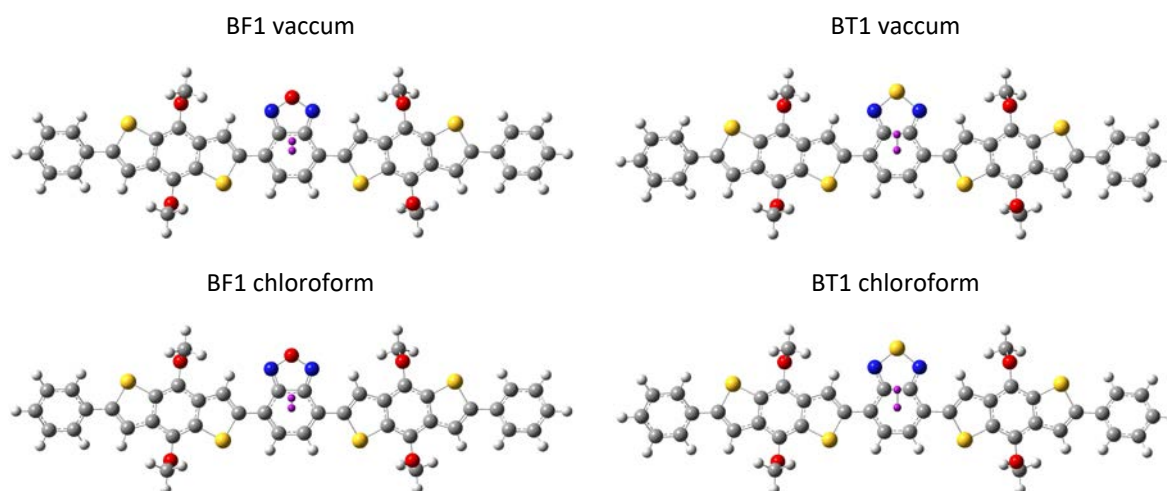


Figure 12: Representation of the CT distance for BF1 (left) and BT1 (right) in vacuum (bottom) and in chloroform (top).

### III.3.2. A-D-A compounds

The molecular structures of BT1 and BF1 optimized at the B3LYP/6-31G(d) level in gas phase and in chloroform are displayed Figure 13. Representative structural parameters are gathered in Table 4.

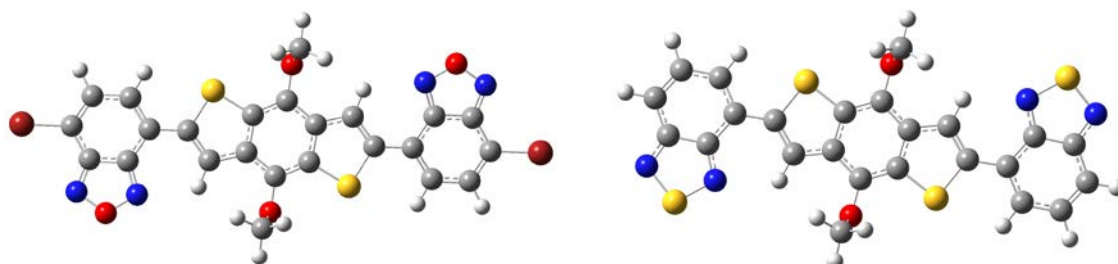


Figure 13: Chemical structures of BF2 (left) and BT2 (right), optimized at the IEF-PCM/B3LYP/6-31G(d) level in chloroform.



**Table 4: Structural parameters for BF2 and BT2 in vacuum and in chloroform determined by calculation with B3LYP/6-31g(d)**

	BF2		BT2	
	Vacuum	Chloroform	Vacuum	Chloroform
<b>X-N length (Å)</b>	1.37	1.37	1.64	1.64
<b>N=C length (Å)</b>	1.32	1.32	1.34	1.34
<b>C-C length (Å)</b>	1.44	1.44	1.46	1.46
<b>BLA (Å)</b>	0.031	0.031	0.032	0.032
<b>Dihedral angle between A and D part (°)</b>	20.4	20.0	4.4	3.7

As for D-A-D compounds, solvent effects have no impact on the molecular geometries, which are very similar for both BF2 and BT2 compounds. Therefore, BLA values are close between BF2 and BT2, while they are slightly higher than BF1 and BT1. The electronic properties of BT2 and BF2 (HOMO and LUMO energies, electronic gaps and  $\Delta_{PCBM}$ ), are reported in Table 5. The one-electron energy diagrams of the two molecules are displayed in Figure 14, while the shapes of the frontier MOs are shown on Figure 15.

**Table 5: Electronic properties of BF2 and BT2 calculated at the B3LYP/6-31g(d) level.**

	BF2		BT2	
	Chloroform	Vacuum	Chloroform	Vacuum
<b>HOMO (eV)</b>	-5.56	-5.59	-5.35	-5.25
<b>LUMO (eV)</b>	-3.09	-3.11	-2.74	-2.71
<b>Gap (eV)</b>	2.47	2.48	2.61	2.54
<b><math>\Delta_{PCBM}</math> (eV)</b>	2.47	2.50	2.26	2.16

As in the case of D-A-D compounds, solvent effects induce similar downshifts of the HOMO and LUMO of the two compounds, without any sizeable incidence on the electronic gap. The downshift of the frontier orbital being less pronounced than for D-A-D compounds (the maximal shift is  $\sim 0.04$  eV),  $\Delta_{PCBM}$  is also less impacted by solvent polarization. When going from BF2 to BT2, the  $\Delta_{PCBM}$  value calculated in chloroform decreases by  $\sim 0.16$  eV, which is twice larger than the  $\Delta_{PCBM}$  difference between BF1 to BT1. Moreover, BLA values of BF2 and BT2 are higher than BF1 and BT1, inducing higher values of electronic gap.

As expected since the A-D-A architecture includes two electron-attracting units, the frontier MOs of the BF2 and BT2 compounds are lower in energy than those of their BF1 and BT1 counterparts. As shown in Figure 15, the HOMO is mostly spread over the central benzodithiophene unit, while the LUMO concentrates onto the lateral electron-withdrawing

units. Moreover, the A-D-A architecture gives rise to larger HOMO-LUMO gaps and  $\Delta_{\text{PCBM}}$  values compared to the D-A-D architecture.

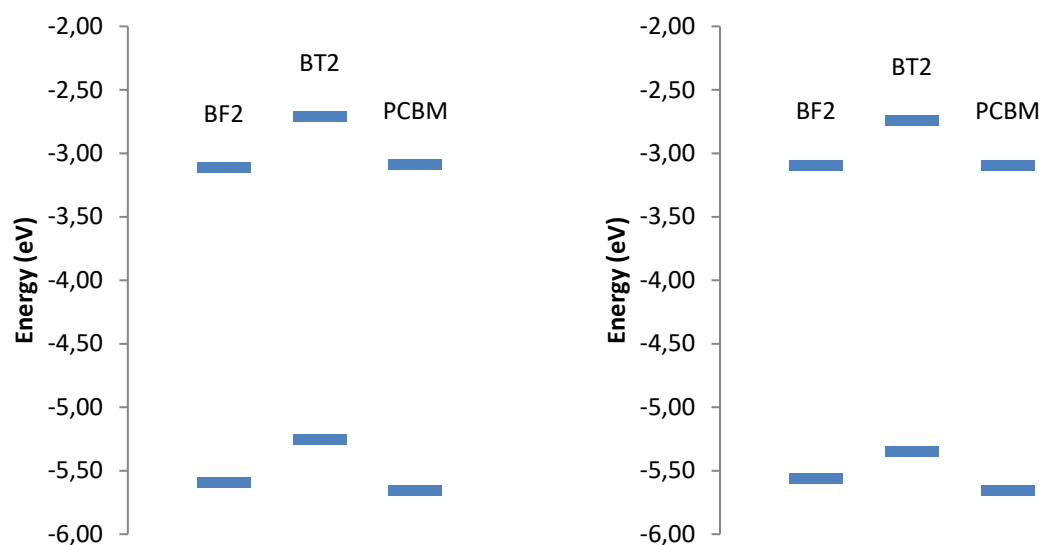


Figure 14: One-electron energy diagrams of BT2, BF2 and PCBM, calculated at the B3LYP/6-31g(d) level in gas phase (left) and in solvent (right).

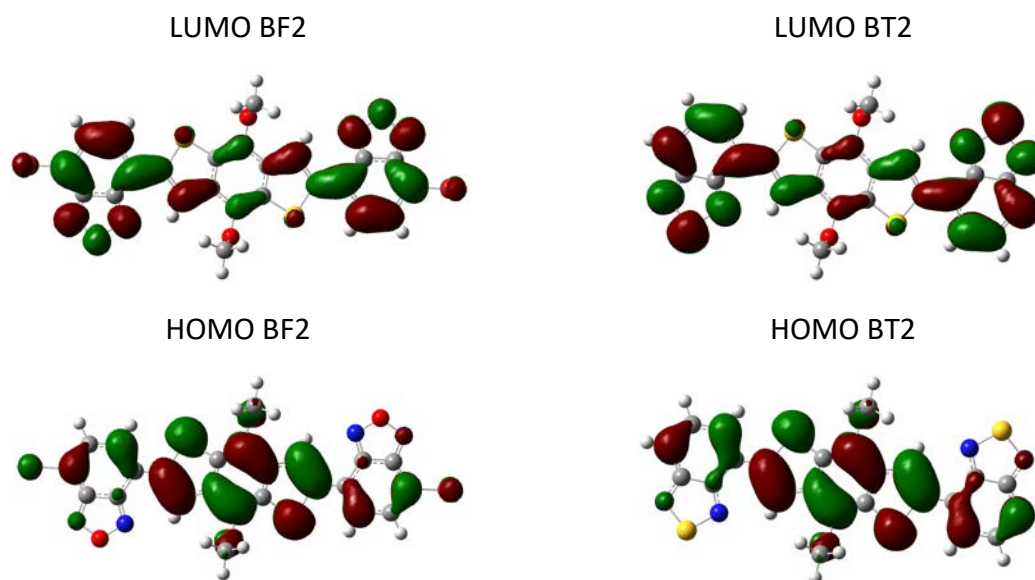


Figure 15: HOMO (bottom) and LUMO (top) of BF2 (left) and BT2 (right), as calculated at the B3LYP/6-31g(d) in chloroform.

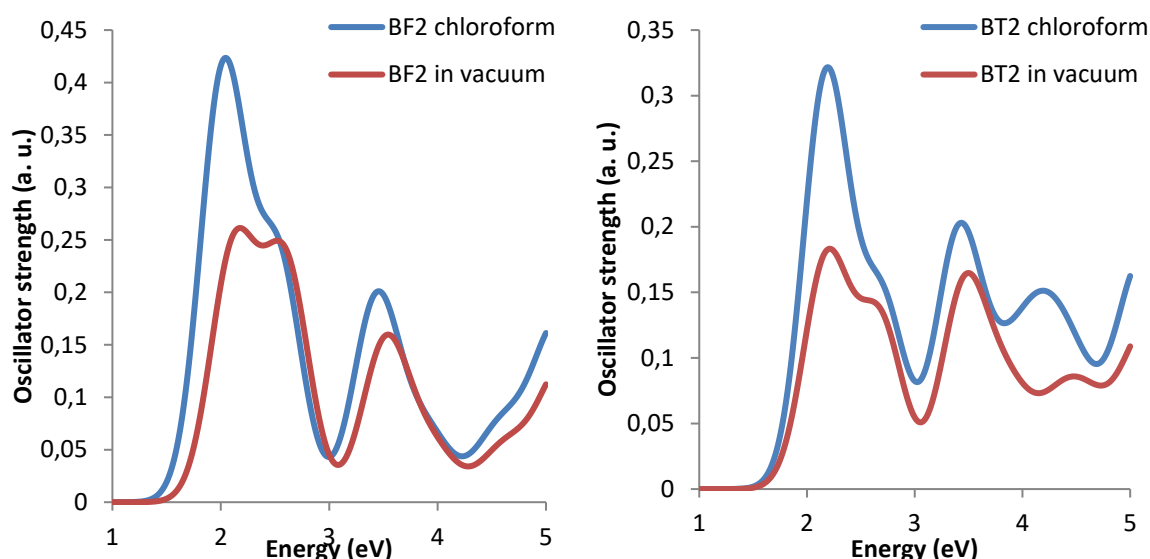
The vertical transition energies, wavelengths, oscillator strengths, and well as the amount of charge transferred ( $q^{\text{CT}}$ ) and the CT distance ( $d^{\text{CT}}$ ) associated to the  $S_0 \rightarrow S_1$  transition in BF2 and BT2 are gathered in Table 6. The theoretical absorption spectra and the electron

density difference maps between the  $S_0$  and  $S_1$  electronic states are shown in Figures 16 and 17, respectively. As in the case of D-A-D molecules, BF2 and BT2 exhibit very similar vertical transition energies, as expected due to their similar HOMO-LUMO gaps. Solvent effects induce both a redshift and a hyperchromic shift with respect to spectra calculated in the gas phase.

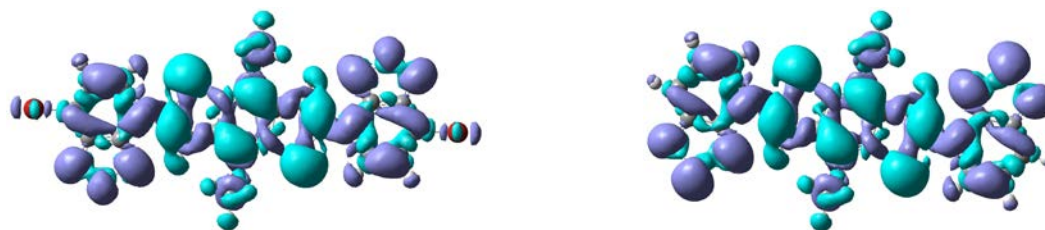
The charge transferred upon the optical excitation ( $q^{CT}$ ) amounts to  $\sim 0.7|e|$  in the two compounds, and is not impacted by solvent polarization. The CT distances ( $d^{CT}$ ) are all close to zero, much smaller than the values calculated in the D-A-D compounds, due to the centrosymmetry of the A-D-A structure. Consequently, the dipole moment variation,  $\Delta\mu$ , is negligible in BF2 and BT2.

**Table 6: Optical properties of BF2 and BT2 calculated at the TDDFT/B3LYP/6-311G(d) level.**

	BF2		BT2	
	Chloroform	Vacuum	Chloroform	Vacuum
Transition energy (eV)	2.07	2.17	2.18	2.18
Wavelength (nm)	599	571	569	569
Oscillator strength	0.8277	0.5052	0.6843	0.3785
$q^{CT}$ ( $ e $ )	0.697	0.698	0.712	0.736
$d^{CT}$ (Å)	0.138	0.135	0.084	0.079
$\Delta\mu$ (Debye)	0.462	0.452	0.286	0.278



**Figure 16: UV-visible spectra calculated at the TDDFT/B3LYP/6-311g(d) level for BF2 (left), and BT2 (right), in the gas phase and in chloroform using IEFPCM.**

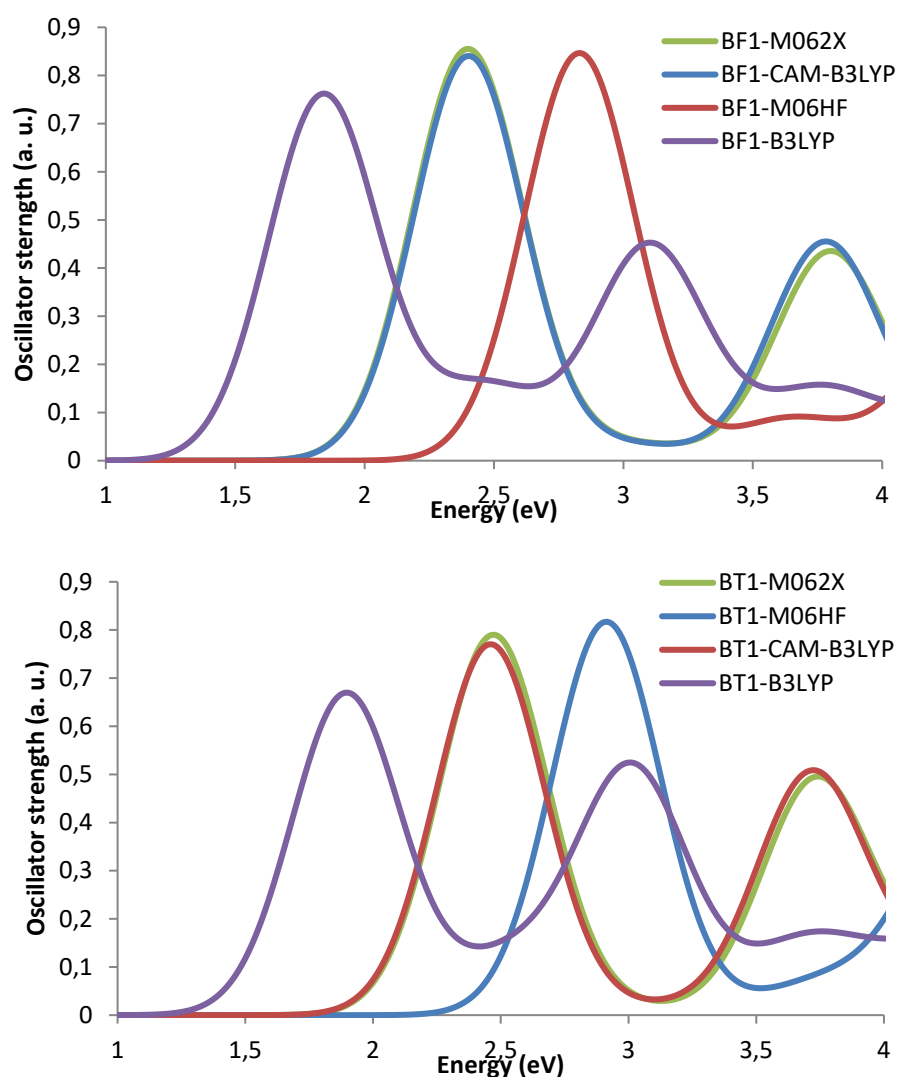


**Figure 17:** Electron density difference between the lowest-energy excited state and the ground state  $\Delta\rho = \rho(S_1) - \rho(S_0)$ , for compounds BF2 (left) and BT2 (right), calculated at the TDDFT/B3LYP/6-311G(d) level. Dark (light) blue lobes are associated with positive (negative)  $\Delta\rho$  values.

### III.4. Impact of the XC functional on the optical properties

In order to address the impact of the XC functional on the optical properties of the DAD and ADA compounds, additional TDDFT calculations of the vertical excitation energies and excited state properties were carried out using different XC functionals (namely B3LYP, M06-2X, M06-HF, CAM-B3LYP) along with the 6-311G(d) basis set. The molecular geometries are optimized at the B3LYP/6-31G(d) level in chloroform.

The theoretical absorption spectra of the BF1 and BT1 molecules, calculated at the TDDFT level using various XC functionals, are reported Figure 18. The vertical transition energies, wavelengths, oscillator strengths, and well as the quantities characterizing the photo-induced charge transfer ( $q^{CT}$ ,  $d^{CT}$  and  $\Delta\mu$ ) for the  $S_0 \rightarrow S_1$  electronic transition are collected in Table 7.



**Figure 18:** UV-visible spectra calculated for BF1 (top) and BT1 (bottom) at the TDDFT level in chloroform, using various DFT XC functionals in combination with the 6-311G(d) basis set.

**Table 7: Optical properties of BF1 and BT1 calculated at the TDDFT/B3LYP/6-311G(d) level in chloroform, using various DFT XC functionals in combination with the 6-311G(d) basis set.**

	<b>BF1</b>			
	<b>M06-2X</b>	<b>M06-HF</b>	<b>CAM-B3LYP</b>	<b>B3LYP</b>
<b>Transition energy (eV)</b>	2.40	2.83	2.40	1.84
<b>Wavelength (nm)</b>	517	438	516	674
<b>Oscillator strength</b>	2.0493	2.3856	2.0179	1.3949
<b>q<sup>CT</sup> ( e )</b>	0.591	0.522	0.59	0.66
<b>d<sup>CT</sup> (Å)</b>	0.285	0.073	0.307	0.561
<b>Δμ (Debye)</b>	0.808	0.184	0.870	1.779
	<b>BT1</b>			
	<b>M06-2X</b>	<b>M06-HF</b>	<b>CAM-B3LYP</b>	<b>B3LYP</b>
<b>Transition energy (eV)</b>	2.47	2.91	2.46	1.9
<b>Wavelength (nm)</b>	502	426	504	654
<b>Oscillator strength</b>	1.9513	2.3796	1.8946	1.2656
<b>q<sup>CT</sup> ( e )</b>	0.594	0.528	0.599	0.683
<b>d<sup>CT</sup> (Å)</b>	0.696	0.443	0.726	0.999
<b>Δμ (Debye)</b>	1.986	1.123	2.088	3.275

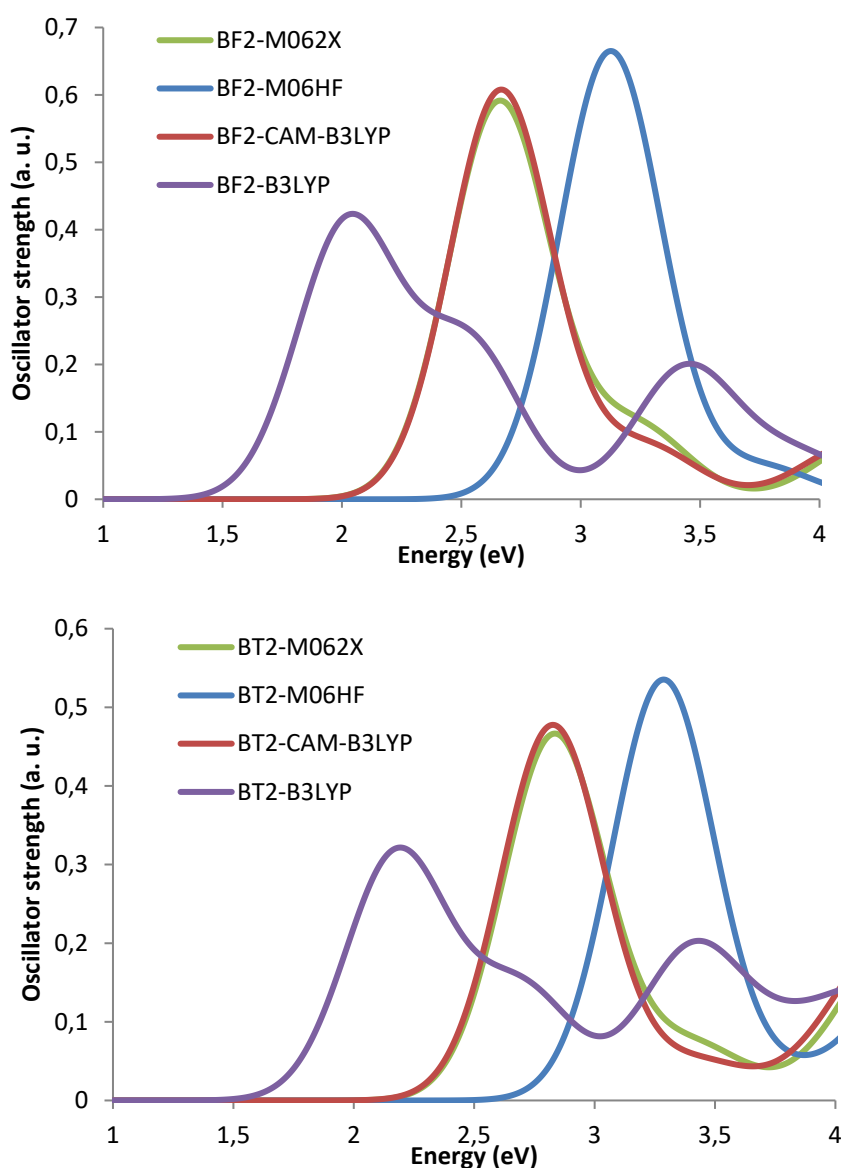
As shown on Figure 18, varying the XC functional induces a global translation of the UV/Visible spectrum of the two molecules, without changing significantly its global shape. All calculated spectra exhibit two absorption bands separated by ~1.5 eV between 1 and 4 eV, the first band being twice more intense than the second one.

Noteworthy, the spectra calculated using CAM-B3LYP and M06-2X are superimposed. As expected, going from M06-2X to M06-HF induces a global shift of the spectra towards higher energies, due to the increase of the amount of exact HF exchange in the functional. The same effect is observed when going from B3LYP to CAM-B3LYP, which adds a long-range correction using the Coulomb-attenuating method and includes 19% of HF exchange at short-range and 65% at long-range.

When comparing the evolution of the  $S_0 \rightarrow S_1$  transition from BF1 to BT1, all functionals provide qualitatively similar results: a small blueshift (of ~12-20 nm) is observed, together with a lowering of the oscillator strength.

The theoretical absorption spectra of the BF2 and BT2 molecules are reported Figure 19. The vertical transition energies, wavelengths, oscillator strengths, and well as the quantities characterizing the photo-induced charge transfer ( $q^{CT}$ ,  $d^{CT}$  and  $\Delta\mu$ ) for the  $S_0 \rightarrow S_1$  electronic transition are collected in Table 8.

Similar to what observed for D-A-D compounds, varying the XC functional induces a global translation of the UV/Visible spectrum of the two molecules, following the energetic order  $B3LYP < CAM-B3LYP = M06-2X < M06-HF$ . In all spectra, the two first absorption bands are separated by  $\sim 0.8$  eV, and the intensity of the lowest energetic transition is larger. Moreover, all XC functionals provide very similar results in what concerns the evolution of the  $S_0 \rightarrow S_1$  transition from BF1 to BT1, namely a slight blueshift (from 3 to 6 nm) combined with a small decrease of the associated oscillator strength and, as imposed by the symmetry of the molecules, negligible changes in the charge transfer characteristics  $q^{CT}$  and  $d^{CT}$ .



**Figure 19: UV-visible spectra calculated for BF2 (top) and BT2 (bottom) at the TDDFT level in chloroform, using various DFT XC functionals in combination with the 6-311G(d) basis set.**

**Table 8: Optical properties of BF2 and BT2 calculated at the TDDFT/B3LYP/6-311G(d) level in chloroform, using various DFT XC functionals in combination with the 6-311G(d) basis set.**

	<b>BF2</b>			
	<b>M06-2X</b>	<b>M06-HF</b>	<b>CAM-B3LYP</b>	<b>B3LYP</b>
<b>Transition energy (eV)</b>	2.66	3.13	2.67	2.02
<b>Wavelength (nm)</b>	466	397	465	612
<b>Oscillator strength</b>	1.5662	2.0769	1.6168	0.8277
<b><math>q^{CT}</math> ( e )</b>	0.599	0.498	0.591	0.697
<b><math>d^{CT}</math> (Å)</b>	0.106	0.068	0.098	0.138
<b><math>\Delta\mu</math> (Debye)</b>	0.306	0.163	0.28	0.462
	<b>BT2</b>			
	<b>M06-2X</b>	<b>M06-HF</b>	<b>CAM-B3LYP</b>	<b>B3LYP</b>
<b>Transition energy (eV)</b>	2.83	3.29	2.83	2.18
<b>Wavelength (nm)</b>	438	377	439	569
<b>Oscillator strength</b>	1.317	1.757	1.348	0.684
<b><math>q^{CT}</math> ( e )</b>	0.587	0.489	0.582	0.712
<b><math>d^{CT}</math> (Å)</b>	0.064	0.036	0.056	0.084
<b><math>\Delta\mu</math> (Debye)</b>	0.181	0.084	0.156	0.286



## **III.5. Comparison of the experimental and theoretical absorption properties**

### **III.5.1. D-A-D compounds**

The absorption properties of the BF1 and BT1 molecules were characterized by UV-visible experiments performed in chloroform with a concentration of  $10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>. In Table 9 the experimental data are confronted to the TDDFT calculations using various XC functionals reported above. Concerning experimental results, maximum absorption wavelengths ( $\lambda_{\max}$ ) and the corresponding vertical transition energies are reported, as well as the optical gaps determined by an average of two methods:

- The Tauc plot method<sup>11</sup>, which consists in plotting  $f(E)=(E*Abs)^2$ . The resulting plot has a distinct linear regime which denotes the onset of absorption. Thus, extrapolating this linear region to the abscissa yields the energy of the optical band gap of the material.
- The intersection between normalized UV-visible and emission spectra corresponds to a  $\lambda_i$  which gives energy ( $E_g = \frac{hc}{\lambda_i} = \frac{1240}{\lambda_i}$ )<sup>12</sup>

**Table 9: Maximum absorption wavelengths, vertical transition energies and oscillator strengths of BF1 and BT1, as measured in chloroform and calculated at the TDDFT/B3LYP/6-311G(d) level in chloroform, using various DFT XC functionals in combination with the 6-311G(d) basis set. Optical gaps are given in parenthesis.**

	<b>BF1</b>				
	<b>M06-2X</b>	<b>M06-HF</b>	<b>CAM-B3LYP</b>	<b>B3LYP</b>	<b>Experimental</b>
<b>Transition energy (eV)</b>	2.40	2.83	2.40	1.84	2.22 (2.00)
<b>Wavelength (nm)</b>	517	438	516	674	558
<b>Oscillator strength</b>	2.0493	2.3856	2.0179	1.3949	$\epsilon = 26150$ *
	<b>BT1</b>				
	<b>M06-2X</b>	<b>M06-HF</b>	<b>CAM-B3LYP</b>	<b>B3LYP</b>	<b>Experimental</b>
<b>Transition energy (eV)</b>	2.47	2.91	2.46	1.90	2.27 (2.01)
<b>Wavelength (nm)</b>	502	426	504	654	547
<b>Oscillator strength</b>	1.9513	2.3796	1.8946	1.2656	$\epsilon = 30590$ *

\*  $\epsilon$  values are in L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>

As can be seen in Table 9, although none of the selected functionals provide quantitative vertical transition energies with respect to experiments, all levels of approximations finely reproduce the small blue shift of the lowest absorption band (of ~0.05 eV) when going from

BF1 to BT1. On the other hand, the associated molar extinction coefficient is larger for BT1 than for BF1, whereas all calculations predict slightly smaller oscillator strengths for BT1. However, we stress that these two quantities are not directly comparable, since  $\epsilon$  values are impacted by the broadenings of the absorption bands.

From the results in Table 9, the M06-2X and CAM-B3LYP functionals appear as the best compromise to reproduce the experimental position of the  $S_0 \rightarrow S_1$  band, with overestimations of vertical transition energies of about 0.2 eV. Figure 20 reports the experimental absorption spectra of BF1 and BT1 together with the spectra computed at the CAM-B3LYP level, illustrating the reasonable agreement between in the position of the lowest-energy band. Note that a shoulder is observed experimentally around 2.8-2.9 eV for both BF1 and BT1, which is not apparent on the simulated spectra. A detailed analysis of the electronic transitions revealed that an electronic transition around 3.0 eV exists in the two compounds, but it is associated to oscillator strengths close to 0. The discrepancy between experimental and theoretical results might also arise from aggregation effects.

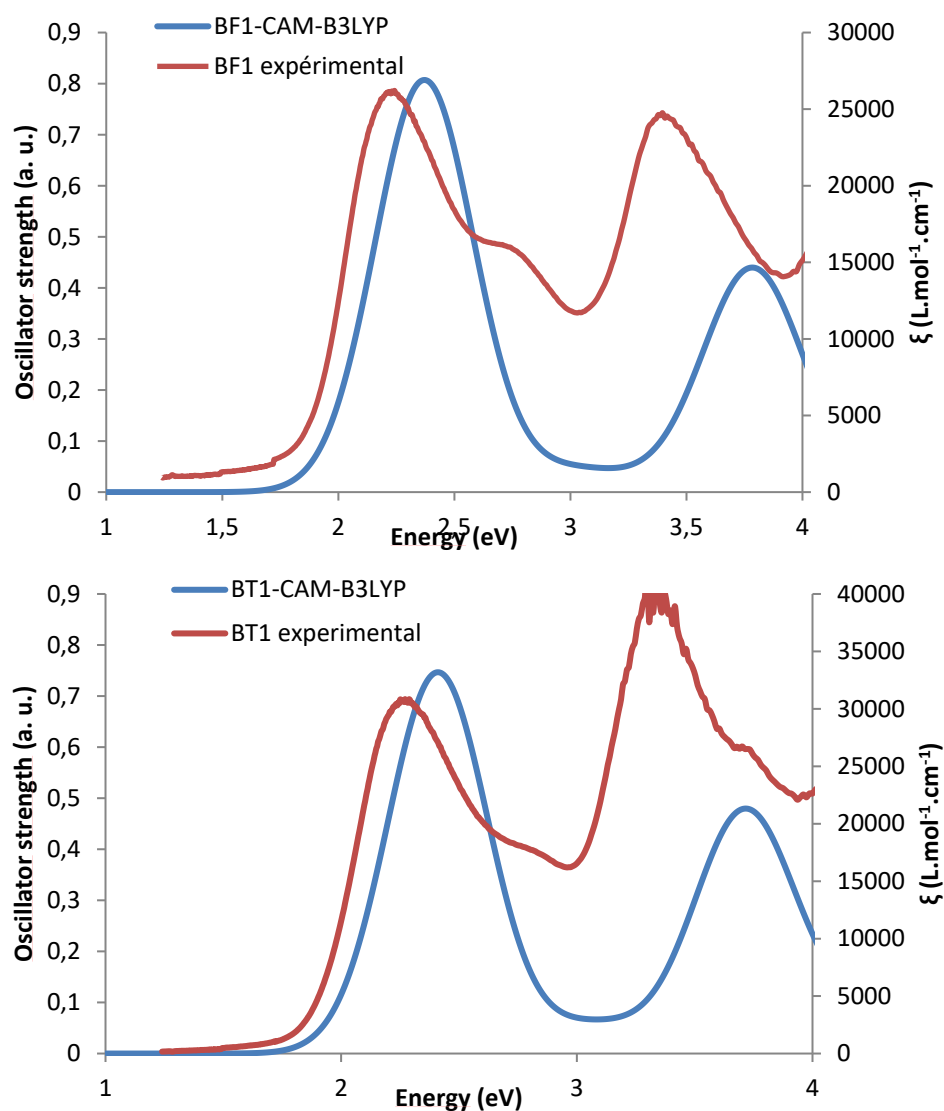


Figure 20: Experimental (red) and CAM-B3LYP/6-311G(d) (blue) UV-visible spectra of BF1 (left) and BT1 (right).

### **III.5.2. A-D-A compounds**

As D-A-D compounds, BF2 and BT2 are characterized by UV-visible in chloroform with a concentration of  $10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>. The experimental and simulated results (with different XC functionals) are gathered in Table 10.

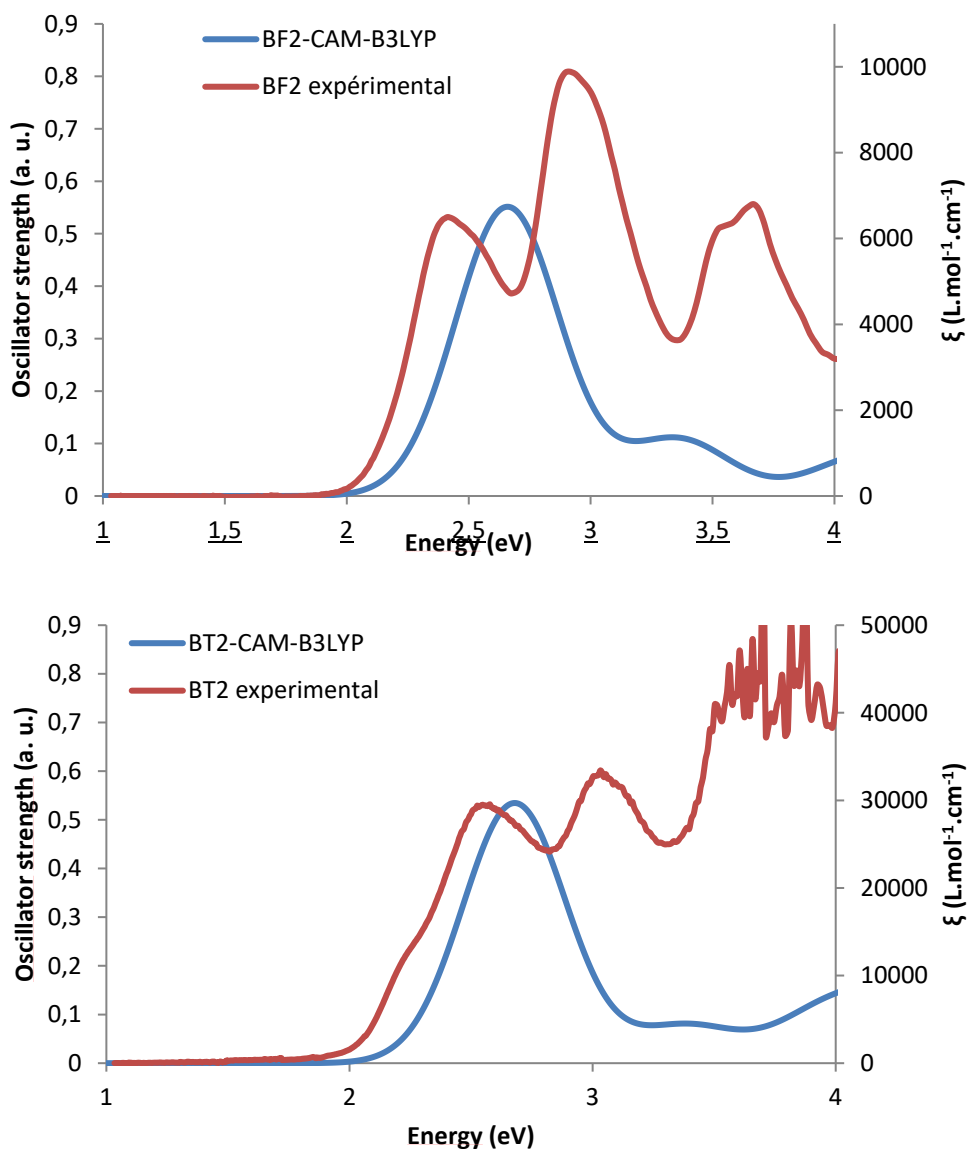
**Table 10: Maximum absorption wavelengths, vertical transition energies and oscillator strengths of BF2 and BT2 calculated at the TDDFT/B3LYP/6-311G(d) level in chloroform, using various DFT XC functionals in combination with the 6-311G(d) basis set. Experimental datas are also reported. Optical gaps are given in parenthesis.**

	<b>BF2</b>				
	<b>M06-2X</b>	<b>M06-HF</b>	<b>CAM-B3LYP</b>	<b>B3LYP</b>	<b>Experimental</b>
<b>Transition energy (eV)</b>	2.66	3.13	2.67	2.02	2.41 (2.13)
<b>Wavelength (nm)</b>	466	397	465	612	515
<b>Oscillator strength</b>	1.5662	2.0769	1.6168	0.8277	$\epsilon = 6500$ *
	<b>BT2</b>				
	<b>M06-2X</b>	<b>M06-HF</b>	<b>CAM-B3LYP</b>	<b>B3LYP</b>	<b>Experimental</b>
<b>Transition energy (eV)</b>	2.83	3.29	2.83	2.18	2.58 (2.30)
<b>Wavelength (nm)</b>	438	377	439	569	481
<b>Oscillator strength</b>	1.317	1.757	1.348	0.684	$\epsilon = 29550$ *

\*  $\epsilon$  values are in L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>

Similarly to what found for BF1 and BT1, the theoretical calculations are not in quantitative agreement with the experimental measurements regarding the absolute values of vertical transition energies. However, all XC functionals reproduce very well the blueshift of ~0.16 eV of the lowest absorption band when going from BF2 to BT2.

We also observe that BT2 displays a much larger higher molar extinction coefficient (29550 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> at 481 nm) than BF2 (6500 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> at 515 nm), while the calculated oscillator strengths decrease from BF2 to BT2. As above, the best agreement between the experimental and theoretical data is found when using the M06-2X and CAM-B3LYP XC functionals, with an overestimation of the vertical transition energies of ~0.25 eV. Figure 21 reports the experimental absorption spectra of BF1 and BT1 together with the spectra computed at the CAM-B3LYP/6-311g(d) level.



**Figure 21: Experimental (red) and CAM-B3LYP/6-311G(d) (blue) UV-visible spectra of BF2 (left) and BT2 (right).**

### **III.6. Conclusion**

In this chapter, small D-A-D and A-D-A molecules in which the donating group D is a benzodithiophene while the withdrawing unit A is either a benzofurazane or a benzothiadiazole have been synthesized *via* Stille coupling. They have been characterized by  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR, SEC and mass spectroscopy to determine their purity. Then, their optical properties have been analyzed by means of UV-visible spectroscopy.

In a second part, DFT and TD DFT calculations were performed on the synthesized compounds, and the impact of different parameters on their electronic and optical properties was investigated. Firstly, solvent effects (in this case, chloroform) were evaluated at the B3LYP level by comparing the molecular properties of isolated molecules to those computed using the IEF-PCM implicit solvation model. No structural modifications were observed, but a general downshift of the HOMO and LUMO levels occurs, without significant effect on electronic gap. In the same time, a slight solvent-induced bathochromic shift of the first absorption band effect was found, together with a significant increase of the intensity of the first transition.

Secondly, we investigated the impact of varying the XC functional in the TDDFT calculations to compute the absorption spectra of the different compounds, using the geometries optimized at the B3LYP/6-31g(d). The performance of four XC functionals, namely B3LYP, CAM-B3LYP, M06-2X and M06-HF was checked against experimental measurements. It was found that, although none of the selected functionals provide quantitative vertical transition energies with respect to experiments, all levels of approximations finely reproduce the relative experimental values.

This joint experimental and theoretical investigation allowed to define CAM-B3LYP as the most appropriate XC functional to compute the optical properties the investigated D-A-D and A-D-A molecules. This level of calculation will thus be used in the next chapter to perform a computational screening of the optical properties of DA oligomers combining various D and A units.

## **Bibliography**

1. Hou, J.; Chen, H.-Y.; Zhang, S.; Chen, R. I.; Yang, Y.; Wu, Y.; Li, G., Synthesis of a Low Band Gap Polymer and Its Application in Highly Efficient Polymer Solar Cells. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131* (43), 15586-15587.
2. Boudreault, P.-L. T.; Michaud, A.; Leclerc, M., A New Poly(2,7-Dibenzosilole) Derivative in Polymer Solar Cells. *Macromolecular Rapid Communications* **2007**, *28* (22), 2176-2179.
3. Blouin, N.; Michaud, A.; Gendron, D.; Wakim, S.; Blair, E.; Neagu-Plesu, R.; Belletête, M.; Durocher, G.; Tao, Y.; Leclerc, M., Toward a Rational Design of Poly(2,7-Carbazole) Derivatives for Solar Cells. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130* (2), 732-742.
4. (a) Cabanetos, C.; El Labban, A.; Bartelt, J. A.; Douglas, J. D.; Mateker, W. R.; Fréchet, J. M. J.; McGehee, M. D.; Beaujuge, P. M., Linear Side Chains in Benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene–Thieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione Polymers Direct Self-Assembly and Solar Cell Performance. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135* (12), 4656-4659; (b) Liang, Y.; Feng, D.; Wu, Y.; Tsai, S.-T.; Li, G.; Ray, C.; Yu, L., Highly Efficient Solar Cell Polymers Developed via Fine-Tuning of Structural and Electronic Properties. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131* (22), 7792-7799.
5. (a) Gao, Z.; Qu, B.; Wu, H.; Yang, H.; Gao, C.; Zhang, L.; Xiao, L.; Chen, Z.; Wei, W.; Gong, Q., A fluorine-functionalized alternating polymer with benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene and quinoxaline segments for photovoltaic devices. *Synthetic Metals* **2013**, *172* (0), 69-75; (b) Ni, N.; Qu, B.; Tian, D.; Cong, Z.; Wang, W.; Gao, C.; Xiao, L.; Chen, Z.; Gong, Q.; Wei, W., The Effect of Additive on the Performance and Phase Separation of Benzo[1,2-b:3,4-b']dithiophene-Based Polymer Heterojunction Photovoltaic Devices. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2013**, *214* (9), 985-993.
6. Tomasi, J.; Mennucci, B.; Cammi, R., Quantum Mechanical Continuum Solvation Models. *Chemical Reviews* **2005**, *105* (8), 2999-3094.
7. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery Jr., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M. J.; Heyd, J.; Brothers, E. N.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A. P.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, N. J.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. *Gaussian 09*, Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, USA, 2009.
8. Scharber, M. C.; Mühlbacher, D.; Koppe, M.; Denk, P.; Waldauf, C.; Heeger, A. J.; Brabec, C. J., Design rules for donors in bulk-heterojunction solar cells - Towards 10 % energy-conversion efficiency. *Advanced Materials* **2006**, *18* (6), 789-794.
9. Le Bahers, T.; Adamo, C.; Ciofini, I., A Qualitative Index of Spatial Extent in Charge-Transfer Excitations. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2011**, *7* (8), 2498-2506.
10. Jacquemin, D.; Bahers, T. L.; Adamo, C.; Ciofini, I., What is the "best" atomic charge model to describe through-space charge-transfer excitations? *Physical Chemistry Chemical Physics* **2012**, *14* (16), 5383-5388.
11. Tauc, J., Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si. *Materials Research Bulletin* **1968**, *3* (1), 37-46.
12. Wilson, J. N.; Windscheif, P. M.; Evans, U.; Myrick, M. L.; Bunz, U. H. F., Band Gap Engineering of Poly(p-phenyleneethynylene)s: Cross-Conjugated PPE–PPV Hybrids. *Macromolecules* **2002**, *35* (23), 8681-8683.

## **Experimental details**

### **Materials**

Tetrahydrofuran (THF), toluene, diethylether and methylene chloride (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) were purified from a solvent purification system (MBraun MB-SPS-800) prior to use. Unless otherwise specified, all other solvents and chemicals were purchased from commercial suppliers (Alfa Aesar, Sigma-Aldrich, TCI, Acros Organics, Scharlau, Orgalight or Strem Chemicals) and used as received.

### **Characterization techniques**

<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C and <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C HSQC NMR measurements were performed with a Bruker AC-400 NMR spectrometer at room temperature.

High resolution mass spectroscopy analyses were performed on a AutoSpec-Waters spectrometer (EI).

Optical absorption spectra were obtained with a UV-visible spectrophotometer (UV-3600, Shimadzu).

Photoluminescence spectra were obtained from a spectrofluorometer (Fluoromax-4, Horiba Scientific).

Molecular weights of the polymers were measured by SEC at 40°C with chloroform as eluent, using a PL-GPC 50 plus Integrated GPC system from Polymer laboratories-Varian (one guard column and three columns based on cross-linked polystyrene, pore size = 200 Å, 75 Å and 20 Å), and PS standards were used for calibration. High temperature SEC at 140°C are performed on Integrated HT - PL-GPC 220 system from AGILENT with TCB as eluent where PS standards were used for calibration

### **General Synthetic procedures**

Figure 22 shows the general procedure to synthesize (4-((2-ethylhexyl)oxy)-8-((3-ethylhexyl)oxy)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6diyl)bis(trimethylstannane), monomers used to obtain DAD and ADA oligomers.

Chapter 3 : Synthesis and characterization of donor-acceptor-donor (DAD) and acceptor-donor-acceptor (ADA) model compounds

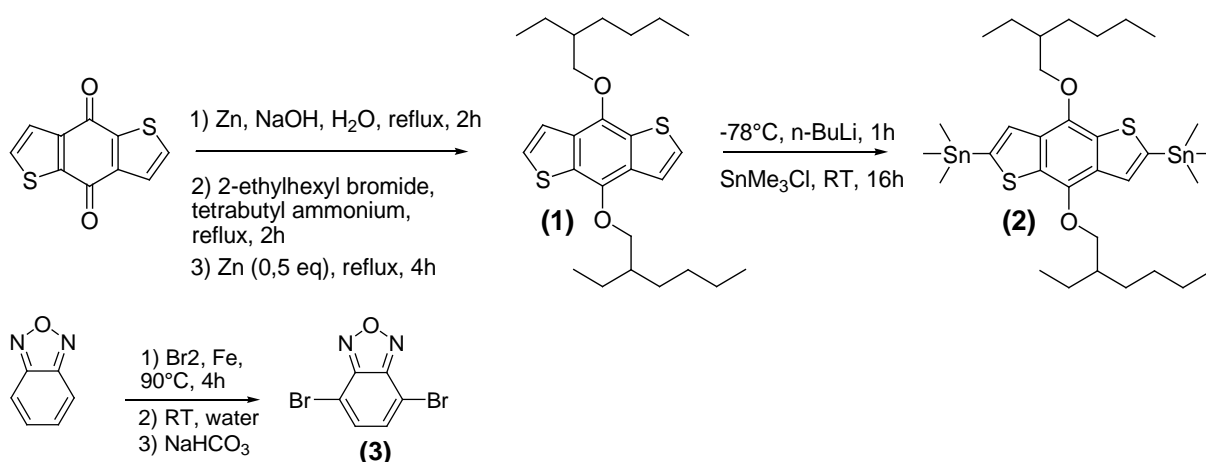


Figure 22: Synthetic pathway to obtain (4-((2-ethylhexyl)oxy)-8-((3-ethylhexyl)oxy)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6diyl)bis(trimethylstannane)

### Monomers and oligomers synthesis

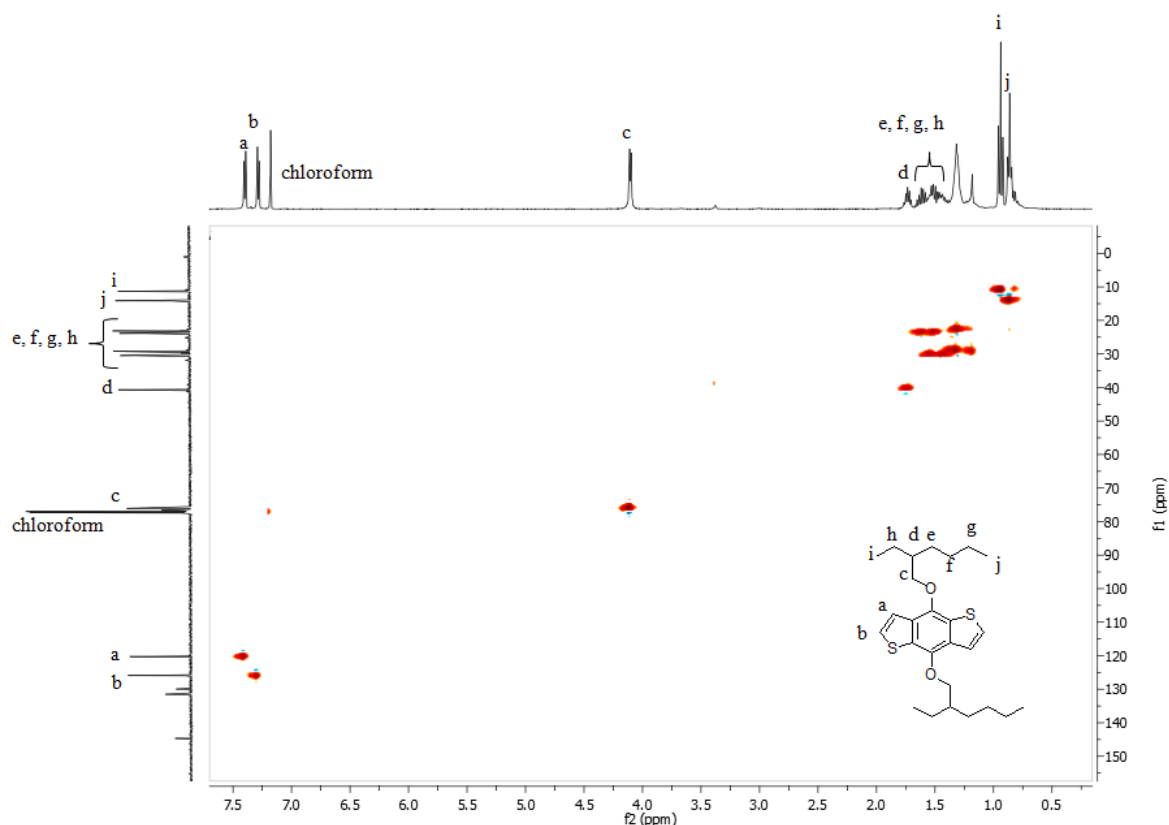
#### 4-((2-ethylhexyl)oxy)-8-((3-ethylhexyl)oxy)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene (1) :

This protocol is described on literature<sup>4</sup>. Benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-4,8-dione (1 g, 4.54 mmol) was mixed into 15 mL of water with zinc powder (742 mg, 11.35 mmol, 2.5 eq.) on a 50 mL two-neck round-bottom flask equipped with a condenser. The solution is vigorously stirred before the addition of NaOH (2.724 g, 68.1 mmol, 15 eq.), then the temperature was raised from room temperature to reflux and the color changes from yellow to orange. After 1 hour, 2-ethylhexyl bromide (2.422 mL, 13.62 mmol, 3 eq.) and a catalytic amount of tetrabutylammonium bromide were added. The reaction is let a reflux 2 hours. An excess of zinc powder (297 mg, 4.54 mmol, 1 eq.) is then added. After an additional 2 hours at reflux, the solution was poured into water and extracted with chloroform four times. The organic layers were dried over MgSO<sub>4</sub> and concentrated under *vacuum*. The crude product was finally purified by column chromatography (cyclohexane/chloroform: 9/1 then chloroform) to obtain 1.53 g (3.43 mmol, 75% of yield) of desired compound.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 7.49 (d,  $J$  = 5.54 Hz, 2H), 7.37 (d,  $J$  = 5.54 Hz, 2H), 4.19 (d,  $J$  = 5.50 Hz, 4H), 1.86-1.34 (m, 18H), 1.02 (t,  $J$  = 7.42 Hz, 6H), 0.94 (t,  $J$  = 7.20 Hz, 6H).

<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):  $\delta$  (ppm) = 144.9, 131.8, 130.2, 126.2, 120.5, 76.3, 40.9, 30.7, 29.5, 24.2, 23.4, 14.5, 11.6.





**Figure 23: HSQC NMR of 4,8-bis((2-ethylhexyl)oxy)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene, 400 MHz, in CDCl<sub>3</sub>**

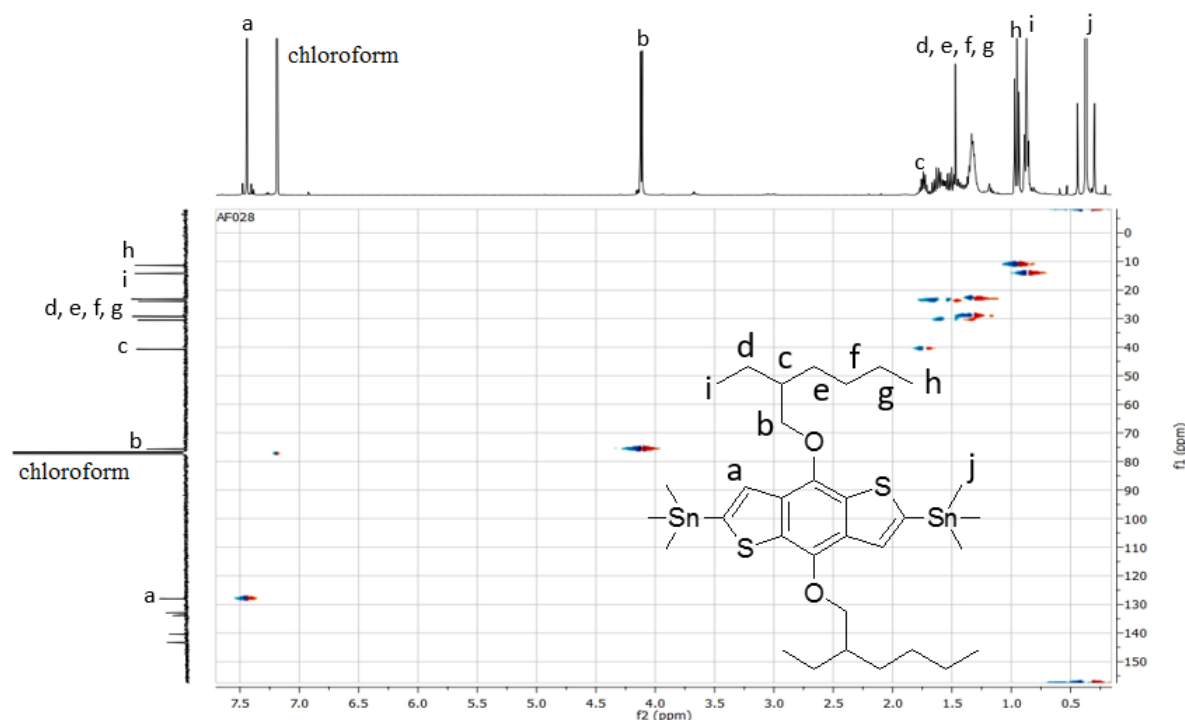
**(4-((2-ethylhexyl)oxy)-8-((3-ethylhexyl)oxy)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl)bis(trimethylstannane) (2):**

This protocol is described on literature<sup>4</sup>. 4,8-bis((2-ethylhexyl)oxy)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene (1.3 g, 2.91 mmol) was solubilized in 50 mL of distilled THF under inert atmosphere on a 100 mL two-neck round-bottom flask and cooled down to -78°C with an ice-ethanol bath under stirring. 4 mL (6.4 mmol, 2.2 eq.) of *n*-butyllithium (1.6 mol/L in hexane) was added dropwise. After 1 hour at -78°C, the solution is slowly warmed up to room temperature and let it at this temperature, under stirring, during 30 minutes before to cool down again at -78°C for the addition of a solution of trimethyltin chloride (1.45 g, 7.28 mmol, 2.5 eq.) dissolved into 6.2 mL of distilled THF. Then, the solution is let under stirring at room temperature overnight. The reaction is poured into 100 mL of water and extracted with diethyl ether four times. The organic layers were dried over MgSO<sub>4</sub> and concentrated under *vacuum*. The crude product was finally purified by recrystallization in ethanol to obtain 1.48 g (1.92 mmol, 66% of yield) of desired compound.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 7.51 (s, 2H), 4.19 (d,  $J$  = 5.41 Hz, 4H), 1.81 (m, 2H), 1.73-1.31 (m, 16H), 1.02 (t,  $J$  = 7.44 Hz, 6H), 0.94 (t,  $J$  = 6.77 Hz, 6H), 0.44 (s, 18H).

**Chapter 3 :** Synthesis and characterization of donor-acceptor-donor (DAD) and acceptor-donor-acceptor (ADA) model compounds

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 101 MHz):  $\delta$  (ppm) = 142.9, 140.0, 133.5, 132.5, 127.6, 75.3, 40.3, 30.2, 28.9, 23.6, 22.8, 13.9, 11.0, 8.7.



**Figure 24:** HSQC NMR of (4,8-bis((2-ethylhexyl)oxy)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl)bis(trimethylstannane), 400 MHz, in  $\text{CDCl}_3$

**4,7-dibromo-2,1,3-benzoxadiazole (3):**

This protocol is described on literature<sup>3</sup>. 2,1,3-benzoxadiazole (3 g, 25.07 mmol) and iron powder (280 mg, 5.01 mmol, 0.2 eq.) were put in a flame-dried 50 mL two-neck round-bottom flask equipped with a condenser and then were heated at 90°C. 3.85 mL of bromine (75.21 mmol, 3 eq.) was added dropwise under vigorous stirring. The mixture was heated an additional 2 hours at 90°C and was cooled down to room temperature before to be poured into 120 mL of water. The product was filtered and washed with a saturated  $\text{NaHCO}_3$  solution with vigorous stirring during 1 hour to complete neutralization. The solid was filtered again and recrystallized from ethanol to obtain 4.768 g of final product (17.15 mmol, 68% of yield).

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 7.51 (s, 2H)

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 101 MHz):  $\delta$  (ppm) = 149.48; 134.32; 108.80

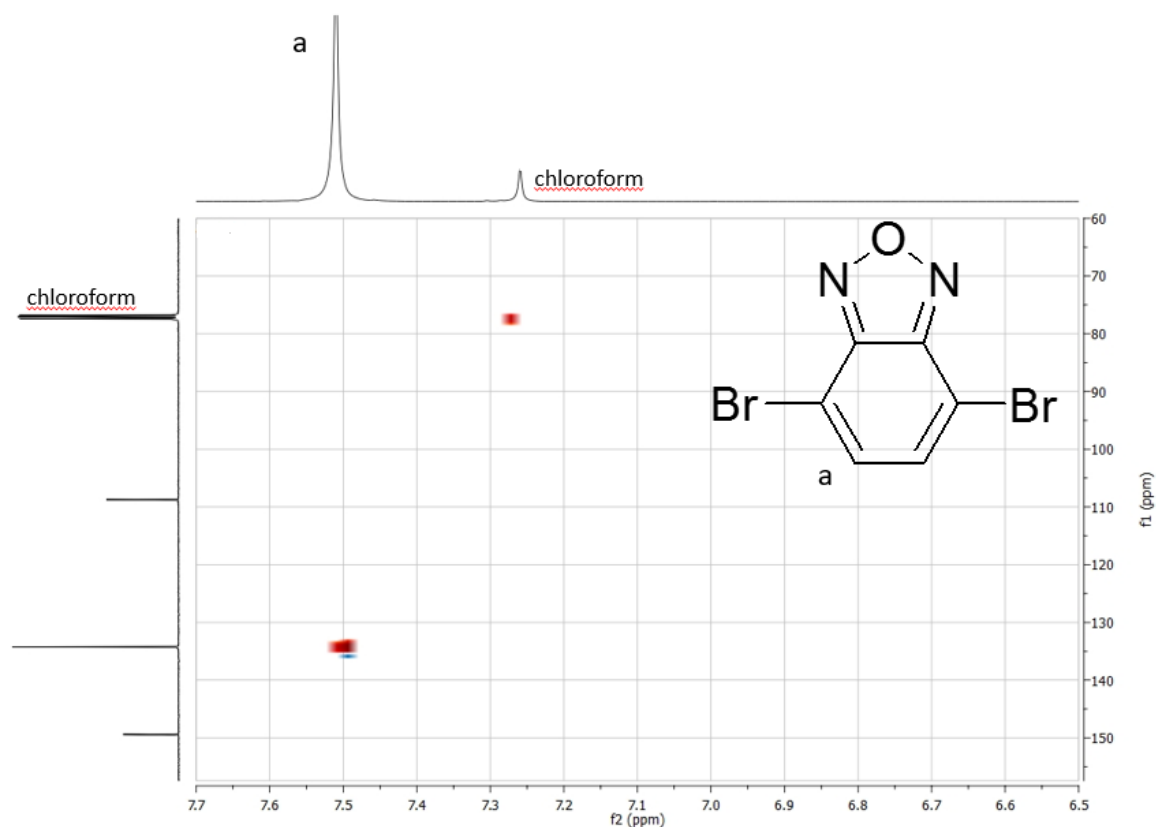


Figure 25: HSQC NMR of 4,7-dibromo-2,1,3-benzoxadiazole, 400 MHz, in CDCl<sub>3</sub>

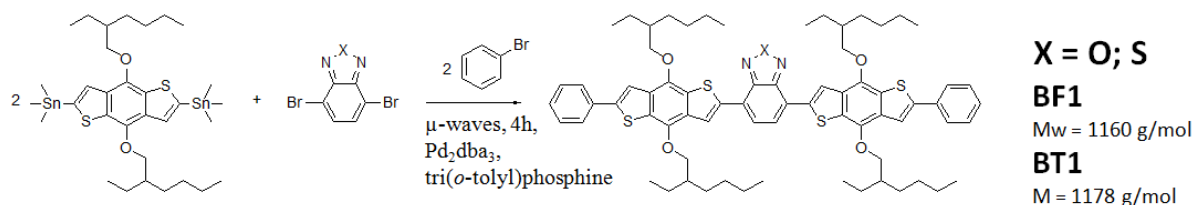


Figure 26: Synthesis root to obtain BF1 and BT1

### BF1:

In inert atmosphere, 0.17 mmol of 4,7-dibromo-2,1,3-benzoxadiazole (47.2 mg) and 0.357 mmol of (4,8-bis((2-ethylhexyl)oxy)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl)bis(trimethylstannane) (275.7 mg, 2.1 eq.) are solubilized together into 5 mL of distilled and degazed toluene with a catalytic amount of tris(dibenzylideneacetone)dipalladium(0) and tri(o-tolylphosphine) in a 10 mL micro-waves reactor. The solution was heated under micro-waves at 115°C during 4 hours before to add 27  $\mu$ L of bromobenzene (0.25 mmol, 1.5 eq.). Then, the solution is heated again 1 hour under micro-waves at 115°C. The crude product is precipitated on methanol, filtrated (two times) and precipitated on acetone and filtrated (two times). The final product (112 mg; 58 %) is soluble in chloroform.

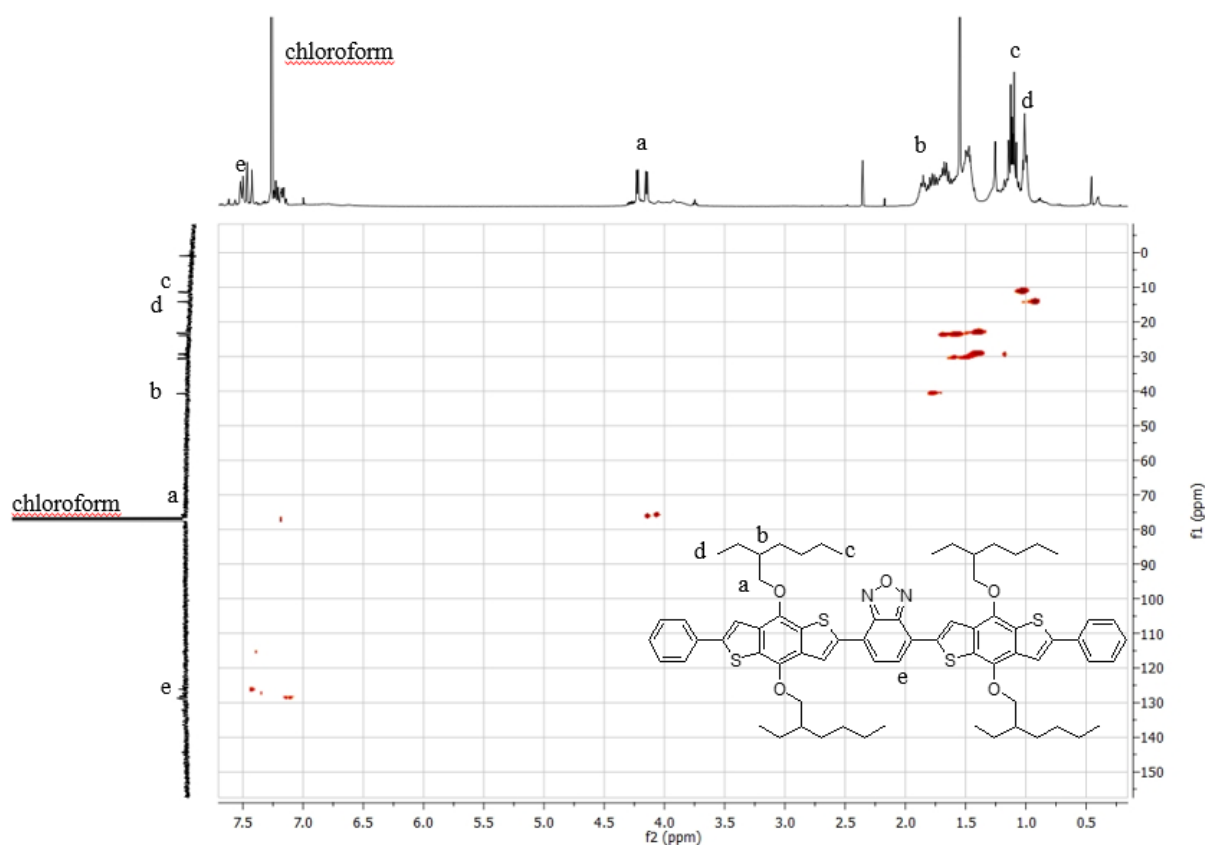
Chapter 3 : Synthesis and characterization of donor-acceptor-donor (DAD) and acceptor-donor-acceptor (ADA) model compounds

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 8.51 (s, 2H), 7.51 (d,  $J = 8.6$  Hz, 4H), 7.46 (s, 2H), 7.42 (s, 2H), 7.23 (dd,  $J = 9.7, 4.8$  Hz, 4H), 7.19 – 7.15 (m, 2H), 4.19 (dd,  $J = 30.4, 5.2$  Hz, 8H), 1.89 – 1.83 (m, 4H), 1.83 – 1.61 (m, 32H), 1.13 – 1.09 (m, 12H), 1.04 – 0.98 (m, 12H).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3, 101$  MHz):  $\delta$  (ppm) = 147.32, 145.01, 144.15, 143.66, 136.43, 133.85, 133.65, 132.06, 128.61, 126.00, 123.57, 122.13, 115.33, 75.54, 40.85, 30.75, 29.52, 24.04, 23.37, 14.43, 11.60.

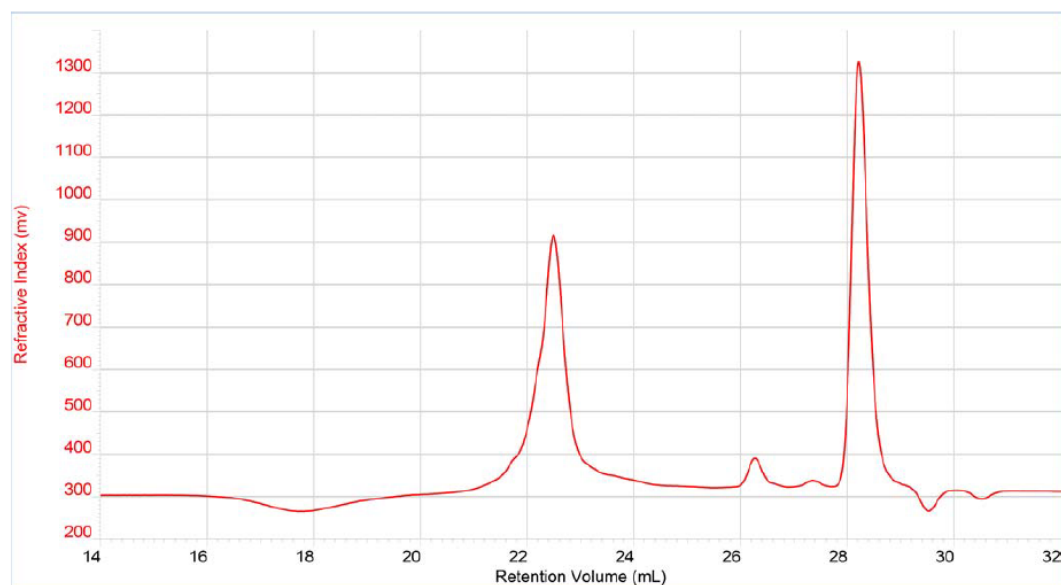
MS (EI): Calc, 1160.5; found, 1160.5

SEC (using PS calibration):  $M_w = 1050$  g/mol ( $\mathcal{D} = 1.1$ )



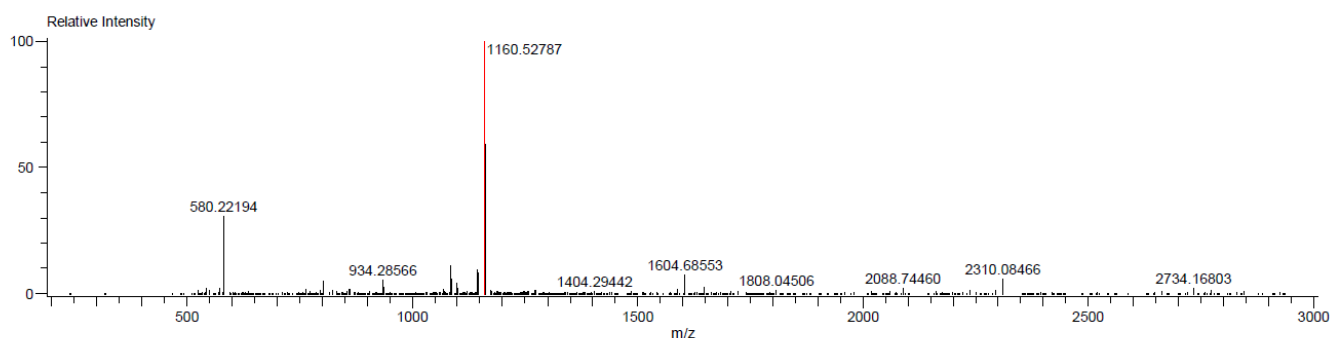
**Figure 27: HSQC NMR of BF1, 400 MHz, in  $\text{CDCl}_3$**

**Chapter 3 :** Synthesis and characterization of donor-acceptor-donor (DAD) and acceptor-donor-acceptor (ADA) model compounds



Peak	Mn	Mw	Mz	Mp	Mw/Mn	Ret Vol
1	972	1 049	1 147	962	1.079	22.483

**Figure 28:** SEC trace of BF1 in chloroform, with TCB as flow marker



Mass	Intensity	Relative Intensity	Calc. Mass	Mass Difference (mmu)	Mass Difference (ppm)	Possible Formula	Unsaturation Number
1160.52787	1767985.83	100.00	1160.52630	1.56	1.35	$^{12}\text{C}_{70}^{1}\text{H}_{84}^{14}\text{N}_2^{16}\text{O}_5^{32}\text{S}_4$	34.0

**Figure 29:** Mass spectrometry of BF1

**BT1:**

In inert atmosphere, 0.17 mmol of 4,7-dibromo-2,1,3-benzothiadiazole (50 mg) and 0.357 mmol of (4,8-bis((2-ethylhexyl)oxy)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl)bis(trimethylstannane) (275.7 mg, 2.1 eq.) are solubilized together into 5 mL of distilled and degazed toluene with a catalytic amount of tris(dibenzylideneacetone)dipalladium(0) and tri(o-tolylphosphine) in a 10 mL micro-waves reactor. The solution was heated under micro-waves at 115°C during 4 hours before to add 27  $\mu\text{L}$  of bromobenzene (0.25 mmol, 1.5 eq.). Then, the solution is heated again 1 hour under micro-waves at 115°C. The crude product is

Chapter 3 : Synthesis and characterization of donor-acceptor-donor (DAD) and acceptor-donor-acceptor (ADA) model compounds

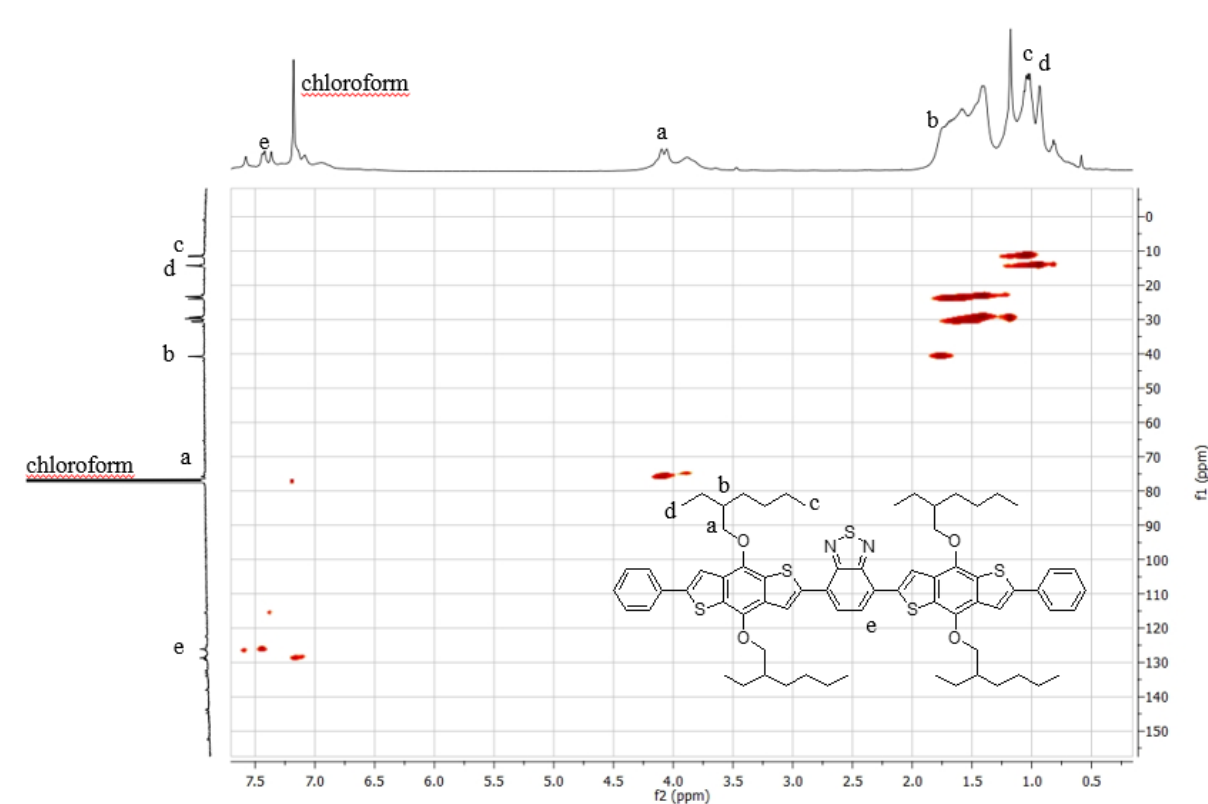
precipitated on methanol, filtrated (two times) and precipitated on acetone and filtrated (two times). The final product (129 mg; 66 %) is soluble in chloroform.

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 8.63 (s, 2H), 7.66 (s, 4H), 7.51 (d,  $J = 7.3$  Hz, 4H), 7.45 (s, 2H), 7.16 (s, 2H), 4.32 – 3.81 (m, 8H), 1.94 – 1.38 (m, 36H), 1.14 – 1.05 (m, 12H), 1.01 (s, 6H), 0.89 (m, 6H).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 101 MHz):  $\delta$  (ppm) = 152.62, 144.94, 144.01, 143.87, 138.20, 134.15, 133.38, 132.60, 129.45, 129.14, 128.84, 126.27, 122.61, 115.61, 75.80, 40.87, 30.79, 29.52, 24.07, 22.84, 14.47, 11.70.

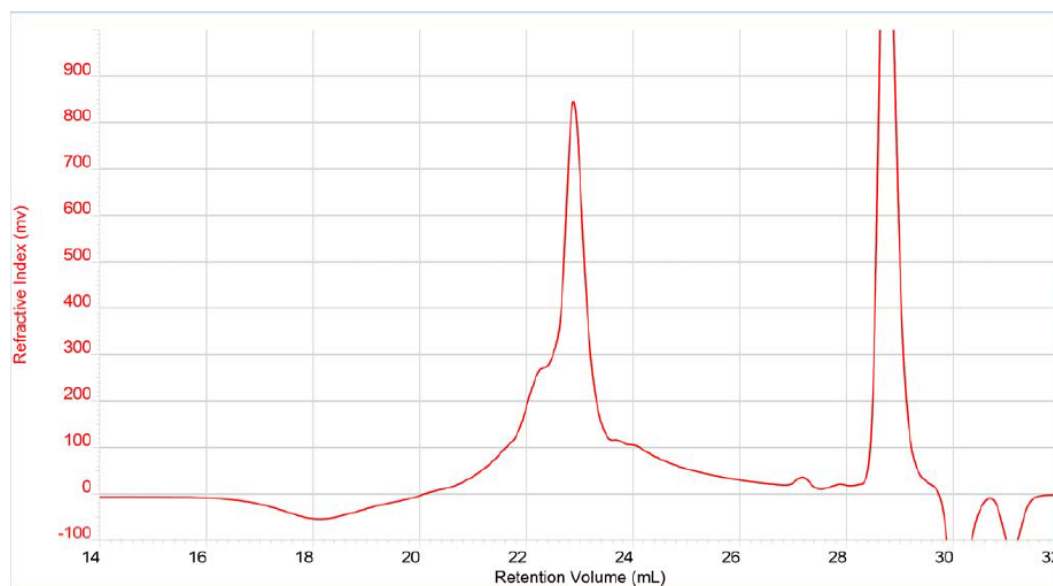
MS (EI): Calc 1176.5; found, 1177.5

SEC (using PS calibration):  $M_w = 1150$  g/mol ( $\bar{D} = 1.1$ )



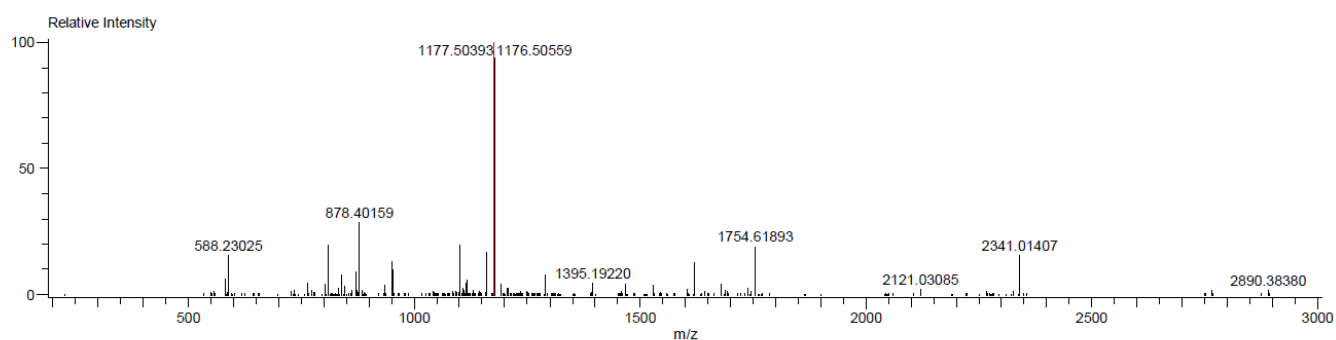
**Figure 30: HSQC NMR of BT1, 400 MHz, in  $\text{CDCl}_3$**

**Chapter 3 : Synthesis and characterization of donor-acceptor-donor (DAD) and acceptor-donor-acceptor (ADA) model compounds**



Peak	Mn	Mw	Mz	Mp	Mw/Mn	Ret Vol
1	1 065	1 162	1 285	989	1.091	22.870

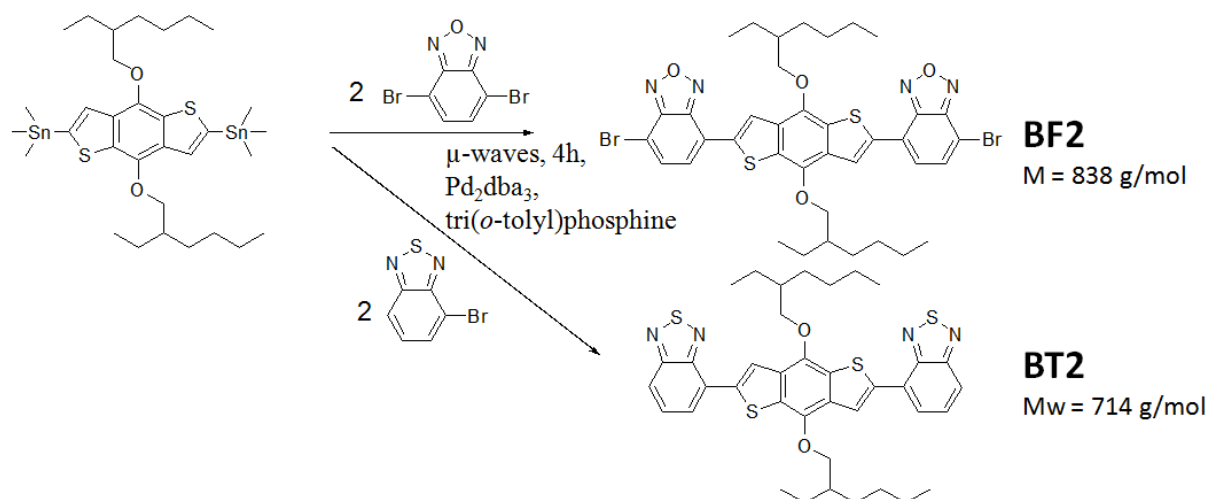
**Figure 31: SEC trace of BT1 in chloroform, with TCB as flow marker**



Mass	Intensity	Relative Intensity	Calc. Mass	Mass Difference (mmu)	Mass Difference (ppm)	Possible Formula	Unsaturation Number
1176.50559	195528.50	100.00	1176.50346	2.13	1.81	$^{12}\text{C}_{70}^{1}\text{H}_{84}^{14}\text{N}_2^{16}\text{O}_4^{32}\text{S}_5$	35.0

**Figure 32: Mass spectrometry of BT1**

**Chapter 3 :** Synthesis and characterization of donor-acceptor-donor (DAD) and acceptor-donor-acceptor (ADA) model compounds



**Figure 33:** Synthesis route to obtain BF2 and BT2

**BF2:**

In inert atmosphere, 0.17 mmol of (4,8-bis((2-ethylhexyl)oxy)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl)bis(trimethylstannane) (131.3 mg) and 0.68 mmol of 4,7-dibromo-2,1,3-benzoxadiazole (189 mg, 4 eq.) are solubilized together into 5 mL of distilled and degazed toluene with a catalytic amount of tris(dibenzylideneacetone)dipalladium(0) and tri(*o*-tolylphosphine) in a 10 mL micro-waves reactor. The solution was heated under micro-waves at 115°C during 4 hours. The crude product is precipitated on methanol, filtrated (two times) and precipitated on acetone and filtrated (two times). The final product is soluble in chloroform. Crude product is purified with flash chromatography using Toyopearl HW-40f resin (hydroxylated methacrylic polymer for size exclusion chromatography) in chloroform to obtain 16 mg of pure product (11 %).

**<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  (ppm) = 8.51 (s, 2H), 7.59 (d,  $J$  = 7.4 Hz, 2H), 7.38 (d,  $J$  = 7.4 Hz, 2H), 4.25 (d,  $J$  = 5.2 Hz, 4H), 1.91 – 1.82 (m, 2H), 1.82 – 1.40 (m, 32H), 1.11 (t,  $J$  = 7.4 Hz, 6H), 0.99 (t,  $J$  = 7.1 Hz, 6H).

**<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  (ppm) = 149.82, 147.42, 145.16, 136.72, 134.19, 133.47, 129.16, 127.82, 124.10, 123.43, 107.97, 76.44, 40.92, 30.73, 29.49, 24.08, 23.33, 14.35, 11.60.

**MS (EI):** Calc 838.1; found, 838.1

**SEC (using PS calibration):** Mw = 550 g/mol ( $\bar{M}_w$  = 1.1)



Chapter 3 : Synthesis and characterization of donor-acceptor-donor (DAD) and acceptor-donor-acceptor (ADA) model compounds

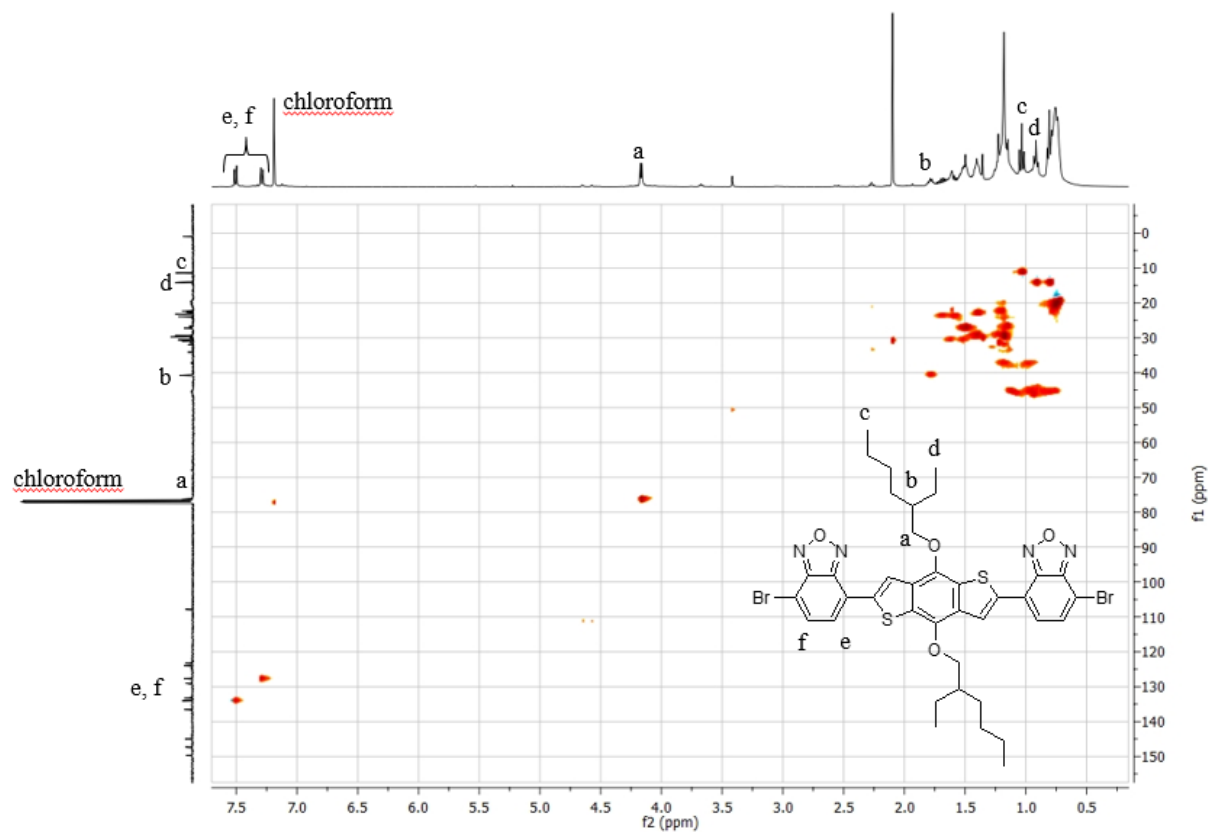
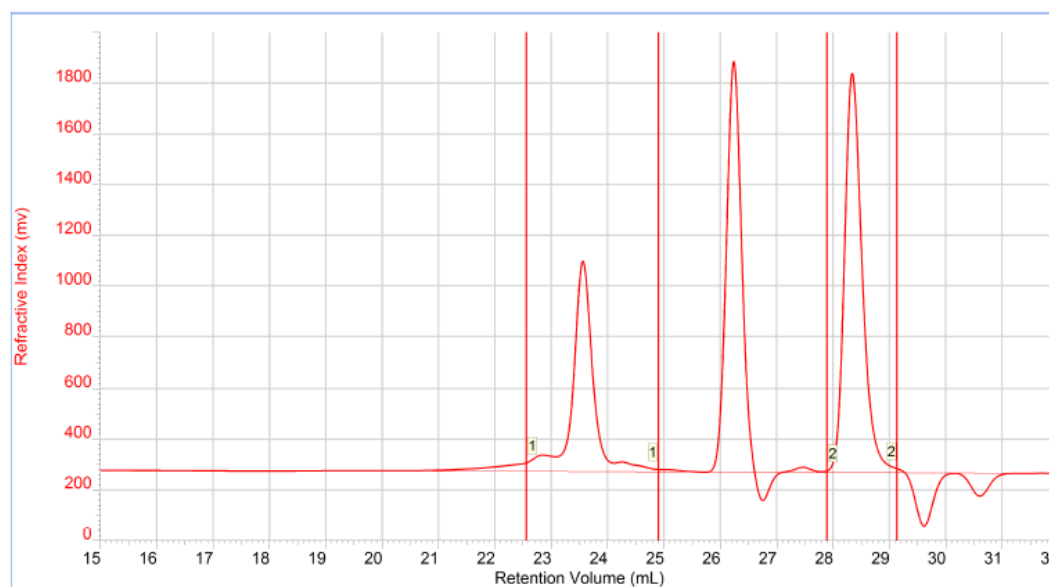


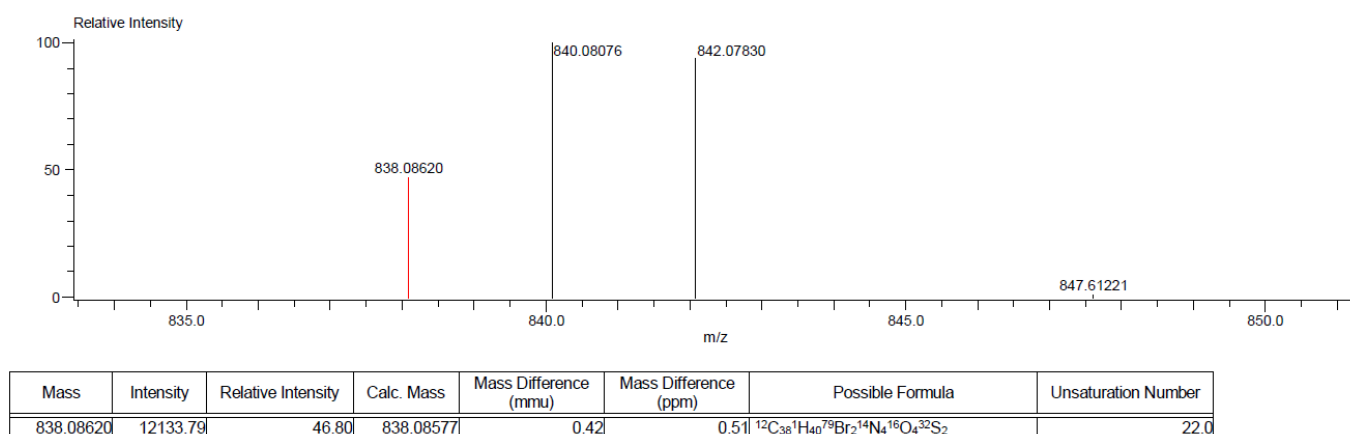
Figure 34: HSQC NMR of BF2, 400 MHz, in CDCl<sub>3</sub>



Peak	Mn	Mw	Mz	Mp	Mw/Mn	Ret Vol
1	534	553	574	540	1.036	23.553

Figure 35: SEC trace of BF2 in chloroform with 1% of triethylamine, with TCB as flow marker

**Chapter 3 :** Synthesis and characterization of donor-acceptor-donor (DAD) and acceptor-donor-acceptor (ADA) model compounds



**Figure 36: Mass spectrometry of BF2**

**BT2:**

In inert atmosphere, 0.17 mmol of (4,8-bis((2-ethylhexyl)oxy)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl)bis(trimethylstannane) (131.3 mg) and 0.68 mmol of 4-bromo-2,1,3-benzothiadiazole (146 mg, 4 eq.) are solubilized together into 5 mL of distilled and degazed toluene with a catalytic amount of tris(dibenzylideneacetone)dipalladium(0) and tri(o-tolylphosphine) in a 10 mL micro-waves reactor. The solution was heated under micro-waves at 115°C during 4 hours. The crude product is precipitated on methanol, filtrated (two times) and precipitated on acetone and filtrated (two times). The final product (64 mg; 53 %) is soluble in chloroform.

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 8.83 (s, 2H), 7.98 (d,  $J = 9.3$  Hz, 2H), 7.94 (d,  $J = 7.0$  Hz, 2H), 7.68 (dd,  $J = 9.3, 7.0$  Hz, 2H), 4.34 (d,  $J = 5.3$  Hz, 4H), 1.92 (dt,  $J = 11.8, 5.7$  Hz, 2H), 1.86 – 1.40 (m, 32H), 1.11 (t,  $J = 7.4$  Hz, 6H), 0.98 (t,  $J = 7.1$  Hz, 6H).

$^{13}\text{C NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 155.75, 152.43, 144.99, 138.98, 133.48, 129.71, 129.58, 127.69, 127.16, 122.79, 121.14, 76.41, 40.93, 30.78, 29.48, 24.13, 23.40, 14.42, 11.65.

**MS (EI):** Calc 714.2; found, 714.2

**SEC (using PS calibration):** Mw = 750 g/mol ( $\bar{M}_w = 1.1$ )

Chapter 3 : Synthesis and characterization of donor-acceptor-donor (DAD) and acceptor-donor-acceptor (ADA) model compounds

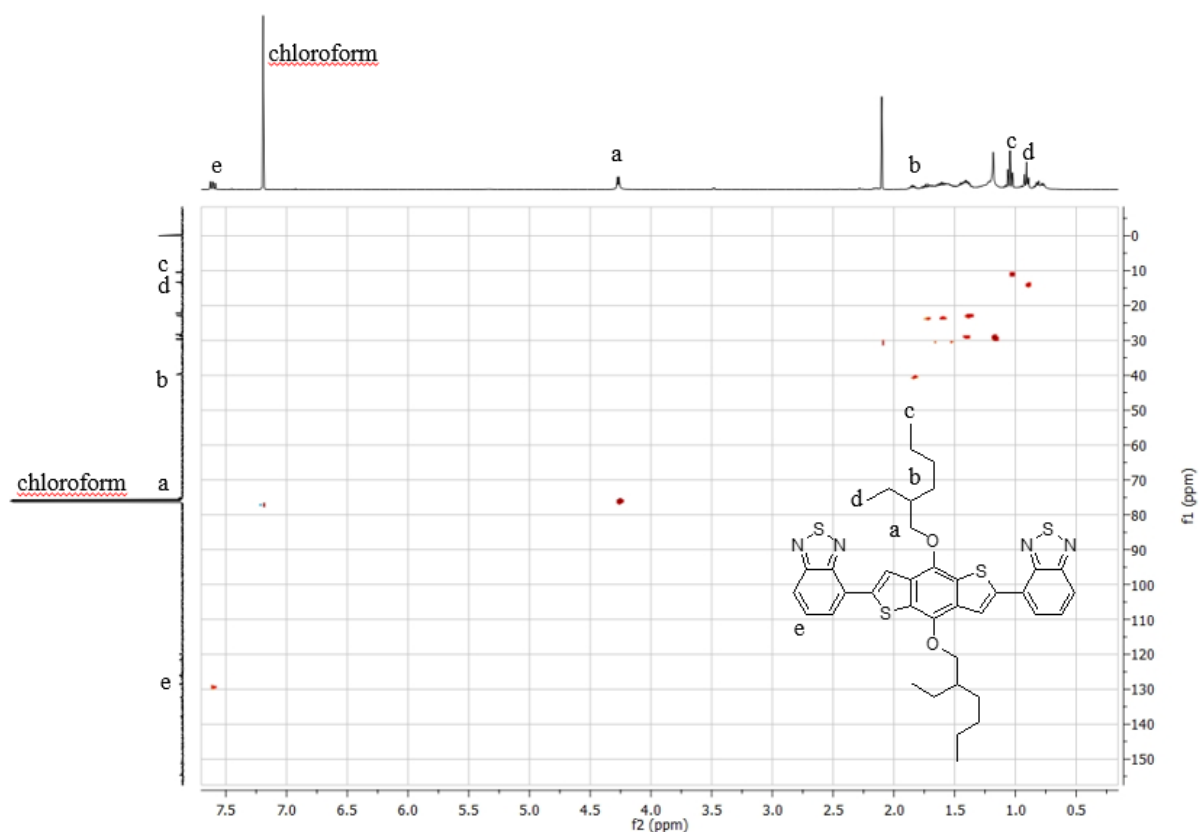


Figure 37: HSQC NMR of BT2, 400 MHz, in CDCl<sub>3</sub>

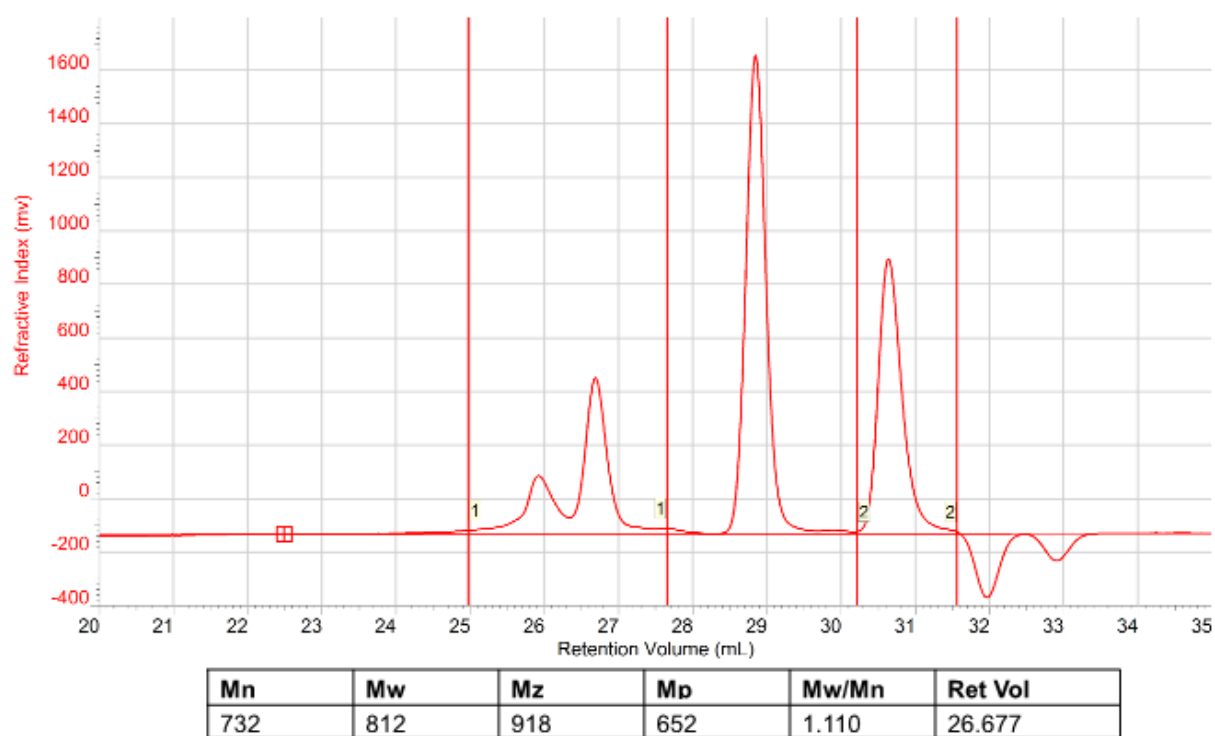
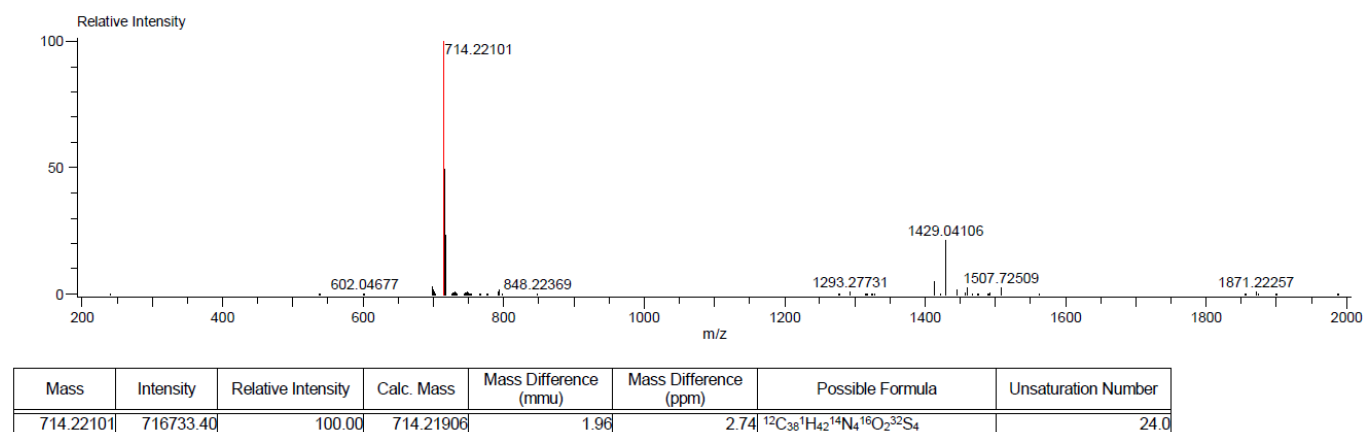


Figure 38: SEC trace of BT2 in chloroform with 1% of triethylamine, with TCB as flow marker

**Chapter 3 :** Synthesis and characterization of donor-accept-donor (DAD) and acceptor-donor-acceptor (ADA) model compounds



**Figure 39: Mass spectrometry of BT2**

Chapter 3 : Synthesis and characterization of donor-accept-donor (DAD) and acceptor-donor-acceptor (ADA) model compounds

---

**Chapter 4: Optical properties of Donor–Acceptor  
conjugated copolymers: a computational study**

---



## **Résumé**

Ce chapitre montre les résultats obtenus à l'issu d'un criblage théorique entre quatre groupements riches en électrons (le benzodithiophène, le carbazole en positions 2,7 et en positions 3,6 et le cyclopentadithiophène) et trois groupements pauvres en électrons (le benzofurazane, le benzothiadiazole et le diketopyrrolopyrrole). Ces systèmes sont étudiés par DFT pour optimiser les géométries d'oligomères de taille finie, du monomère jusqu'au pentamère. A partir de ces géométries optimisées, des calculs de TD DFT ont été réalisés pour modéliser leurs propriétés optoélectroniques. Enfin, les résultats obtenus sont ensuite extrapolés avec la méthode de Kuhn pour déterminer les propriétés optiques des polymères correspondant, ceci dans le but de faire des relations structure-propriétés. Les systèmes les plus prometteurs seront sélectionnés pour être synthétisés.



## **IV.1. Introduction**

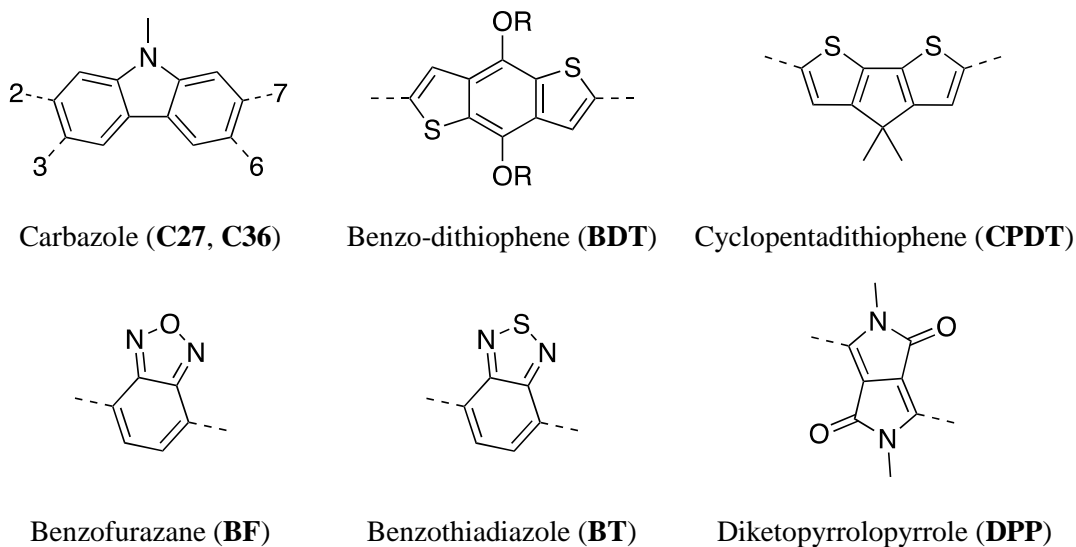
The design of low bandgap (LBG) semiconducting polymers occupies a central place in the development of high-efficiency opto-electronic devices such as photovoltaic solar cells (PSCs) or photo-detectors (PDs)<sup>1-4</sup>. One of the most efficient strategy in designing LBG polymers rely on the regular alternation of donor (D) and acceptor (A) fragments along the polymer backbone<sup>5-6</sup>. Such D-A copolymerization stabilizes the quinoid resonance structure of the polymer with respect to the aromatic one, resulting in the enhancement of the delocalization of  $\pi$ -electrons along the conjugated chain, and thus in the lowering of the optical bandgap<sup>7</sup>.

Because they provide a deep understanding of the parameters that directly impact the optical responses of polyaromatic systems, computational approaches play a key role in the rational design of such LBG polymers<sup>8</sup>. Many theoretical studies were conducted to disentangle the influence of the structural and electronic factors driving the optical properties of alternating copolymers<sup>9-13</sup>, including the bond length alternation (BLA) between the adjacent carbon-carbon bonds, the torsional disorder between consecutive repeating units, the introduction of electron donating or withdrawing side chains into the main polymer backbone, or the effects of solvent. Moreover, it is well known that intermolecular interactions also strongly affect the optical properties, inducing bathochromically shifted bandgaps in the solid state compared to the values in solution. The computational design of materials for real world applications thus requires approaches going beyond single molecule properties, with explicit account of intermolecular effects and material morphology. However, the calculation of the intrinsic properties of single molecules still provide useful structure-property relationships, and are commonly used as a first step to screen out undesirable candidates prior to synthesis or device fabrication.

In this chapter, the optical properties of a series of copolymers in solution are investigated by means of quantum chemical calculations based on the time-dependent density functional theory (TD DFT). In addition to the vertical excitation energies, the impact of the nature of the D/A units on the oscillator strengths associated to the  $S_0 \rightarrow S_1$  transition is also reported, since these parameters are related to the ability of the material to efficiently absorb light.

The investigated systems combine common D and A fragments, namely carbazole, benzodithiophene or cyclopentadithiophene as electron-rich units, and benzofurazane, benzothiadiazole or diketopyrrolopyrrole as electron-deficient moieties (Figure 1). Note that to reduce the computational costs, the lateral alkyl chains that are usually appended along the conjugated backbone in order to favor solubilization are replaced by methyl groups. The objective in this part is to study commonly used donating and withdrawing units in order to have a better understanding of their opto-electronic properties and relationship structure-properties. For example, on the one hand, carbazole unit can be substituted on 2,7 or 3,6 positions, but 3,6-carbazole is described as presenting shorter conjugation pathway than 2,7-carbazole<sup>14</sup>. So, these possible substitutions will be further investigated to apprehend geometrical, electronic and optical differences. On the other hand, benzofurazane presents lower energetic levels than benzothiadiazole<sup>15</sup>, so these units will be theoretically compared to

observe the impact of chalcogene atom on DA structures.



**Figure 1: Chemical structures of the donor (top) and acceptor (bottom) units considered in this work**

To evaluate the optical responses of the investigated systems, we adopt the standard oligomer approach, in which the properties of oligomers of increasing size are first calculated, and then extrapolated to infinite polymeric chains<sup>16</sup>. The theoretical approximations, as well as the extrapolation scheme employed in this study, are detailed in the next section. Then, III.3 part presents the optical properties of increasingly large oligomers, and the extrapolation of the excitation energies to the polymer limit, before conclusions are drawn in III.4. This investigation will permit to select the most promising DA combinations possible for photovoltaic applications

## **IV.2. Computational methods**

The molecular structures of the (DA)<sub>n</sub> oligomers (n = 1-5) were optimized at the density functional theory (DFT) level using the B3LYP exchange-correlation functional (XCF) and the split valence double-zeta 6-31G(d) basis set, including polarization functions on heavy atoms. Since previous studies have reported that B3LYP geometries might be unreliable for long conjugated oligomers due to an underestimation of the bond length alternation (BLA)<sup>17-21</sup>, the geometry optimizations were also conducted at the M06-2X/6-31G(d) level of approximation. Conformational studies were first performed on DA monomeric units in order to define the torsion angle between the D and A moieties corresponding to the lowest-energy. The starting geometries of increasing size (DA)<sub>n</sub> oligomers were then built by replicating this particular orientation before performing geometry optimizations. As discussed below, this process leads in some cases to folded structures. In these cases, additional optimizations starting from unfolded structures were carried out to check the impact of the geometry on the optical properties of the oligomers.

Vertical excitation energies ( $\Delta E_{ge}$ ) and excited state properties were determined using time-dependent (TD) DFT with the CAM-B3LYP XC functional and the larger triple-zeta 6-311G(d) basis set, using both the B3LYP and M06-2X geometries. These two levels of calculation are referred to as CAM-B3LYP//B3LYP and CAM-B3LYP//M06-2X in the following. With respect to B3LYP, the CAM-B3LYP XCF adds a long-range correction using the Coulomb-attenuating method and includes 19% of HF exchange at short-range and 65% at long-range (with a range separating parameter  $\mu = 0.33 \text{ a}_0^{-1}$ )<sup>22</sup>. It is known to improve the description of low-lying charge-transfer excited states, and was shown to provide the best correlation between the calculated vertical transition energies and the measured maximal absorption wavelengths of conjugated organic dyes among a large selection of pure, hybrid and range-separated hybrid XCFs<sup>23-24</sup>.

Solvent effects (chloroform) were included both in geometry optimizations and calculations of the optical properties by using the Polarizable Continuum Model in its Integral Equation Formalism (IEF-PCM)<sup>25</sup>. This model approximates the solvent as a structureless polarizable continuum characterized by its macroscopic dielectric permittivity  $\epsilon_0$ . For chloroform,  $\epsilon_0=4.711$ . All calculations were performed using the Gaussian 09 package<sup>26</sup>.

The vertical transition energies at the polymer limit ( $n \rightarrow \infty$ ) were evaluated using the fitting procedure based on the coupled oscillator model of W. Kuhn, which holds two fitting parameters<sup>27</sup>. This procedure has been demonstrated recently to provide the lowest dispersion of the extrapolated transition energies among different fitting models<sup>28</sup>, and efficiently used in several theoretical investigations of  $\pi$ -conjugated polymers including alternating D-A copolymers<sup>29-30</sup>. The transition energies obtained for the corresponding oligomers are plotted as a function of  $1/N$ , with  $N$  the largest number of double bonds along the shortest conjugated pathway connecting the terminal atoms of the molecular backbone (in all (DA)<sub>n</sub> oligomers investigated here,  $N = 6n$ ). In the Kuhn model, the  $N$  formal double bonds of a polyene are regarded as identical oscillators, each vibrating at energy  $E_0 = h\sqrt{k_d / 4\rho^2 m_d}$ , where  $k_d$  and  $\mu_d$

are the force constant and the reduced mass of the isolated oscillator, respectively. If  $N$  adjacent double bonds are coupled with a force constant  $k_d$ ,  $N$  eigenmodes are obtained for the polyene. The lowest energy can be written as:

$$E = E_0 \sqrt{1 + D_k \cos\left(\frac{\pi}{N+1}\right)} \quad (1)$$

in which  $D_k = k_s/k_d$  measures how strongly the double bonds are coupled by the single bonds through the force constant  $k_s$ . Note that the simplicity of the Kuhn model makes it unreliable for certain classes of materials that exhibit significant end effects, such as oligomers bearing strong terminal donor and/or acceptor substituents. These materials, in which the amplitude of the transferred charge is reduced when the size of the conjugated backbone is elongated, cannot be properly described by a simple homogenous model, which assumes a constant  $D_k$  with increasing  $n$ . These cases require a modification of the Kuhn equation, for instance by using a combination of the Kuhn expression and an exponential term, resulting in a four-parameter fit. However, the Kuhn model remains suitable for the class of materials investigated here, and offers the advantage to allow for a physically founded interpretation of the  $1/N$  evolution of the lowest optical energy, and thus for establishing simple design rules. Moreover, we stress that unlike in previous reference studies, no symmetry constraint was imposed on the molecular structures. Irregular variations in the values of the torsional angles connecting the D and A groups might thus induce unsystematic noise in the TD calculations for different oligomer lengths, and thereby reduce the quality of the fits. However, the procedure used to construct the (DA) $_n$  structures described above strongly limit such effects. In addition, as discussed in part III.3.2, comparisons of the optical properties calculated for different conformers evidence that these structural fluctuations weakly impact the vertical transition energies. Besides, it is important to keep in mind that this study seeks for general trends among analogous systems rather than in quantitative descriptions of their optical properties. The overall computational methodology developed in this work provides a consistent framework for that purpose.

In addition to their energies and oscillator strengths, the lowest-lying excited states of the increasing-size oligomers are also analyzed in terms of photo-induced charge transfer (CT) as well as CT distance, *i.e.* the spatial extent of the charge delocalization. These quantities are evaluated by splitting the difference  $\Delta\rho$  between the ground- and excited-state electron densities into two contributions,  $\rho^+$  and  $\rho^-$ , which correspond respectively to increasing ( $\Delta\rho > 0$ ) and decreasing ( $\Delta\rho < 0$ ) areas of the density. The amount of charge transferred,  $q^{CT}$ , is defined as the volume integral of the  $\rho^+$  (or  $\rho^-$ ) function, while  $d^{CT}$  is the distance separating the centroids of these two functions<sup>31</sup>. The photo-induced variation of the electric dipole moment is defined as  $\Delta\mu_{ge} = |\vec{\mu}_e - \vec{\mu}_g| = q^{CT} \times d^{CT}$ .

## IV.3. Results and discussion

### IV.3.1. Electronic and optical properties of the monomeric units

The vertical transition energies, wavelengths, oscillator strengths, and well as the quantities characterizing the spatial extent of the photo-induced charge transfer ( $q^{CT}$ ,  $d^{CT}$  and  $\Delta\mu_{ge}$ ) for the  $S_0 \rightarrow S_1$  electronic transition of the DA repeating units, are collected in Table 1. The parameters characterizing the ground-state geometries of the molecules, namely the torsion angles  $\theta$  between the donor and the acceptor moieties, as well as the BLA along the conjugated backbone of the molecules, are also reported. For a conjugated chain containing  $N$  carbon atoms, the BLA is defined as the following equation where  $d_{i,j}$  is the interatomic distance between carbons  $i$  and  $j$ :

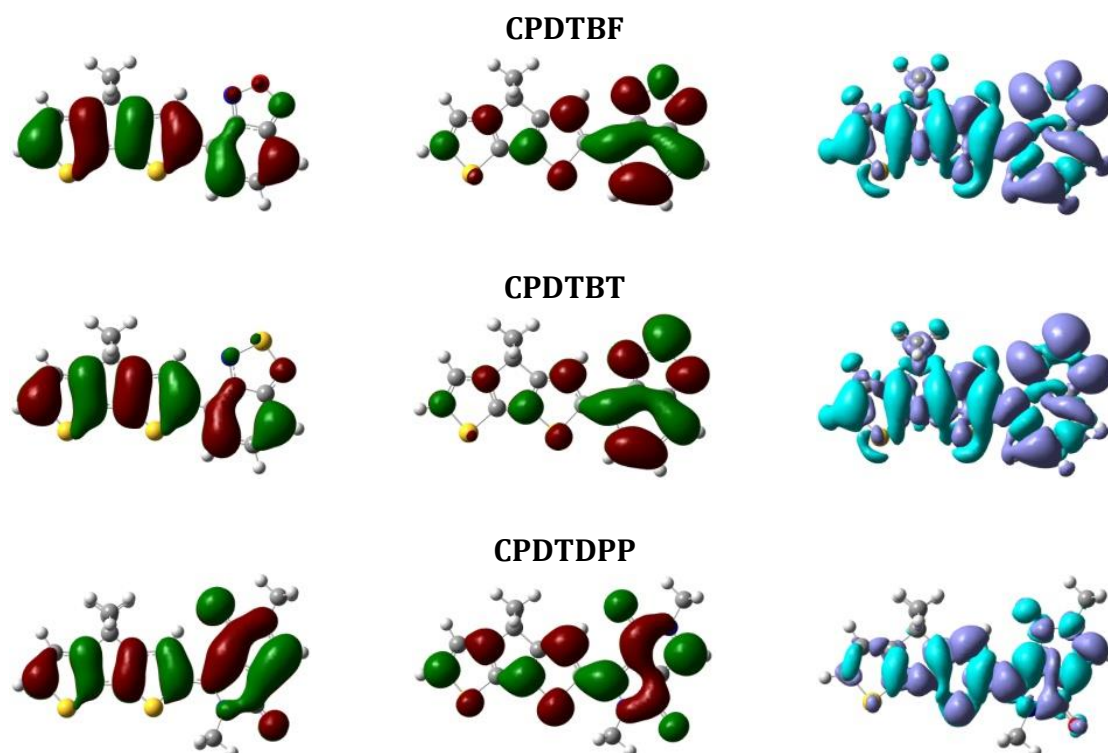
$$BLA_{1\dots N} = 1/(N - 2) \sum_{i=1}^{N-2} \{ (d_{i+1,i+2} - d_{i,i+1}) \times (-1)^{i+1} \} \quad (2)$$

**Table 1: Transition energies ( $\Delta E_{ge}$ ), oscillator strengths ( $f_{ge}$ ), charge transferred ( $q^{CT}$ ), charge transfer distance ( $d^{CT}$ ) and dipole moment variation ( $\Delta\mu_{ge}$ ), calculated at the CAM-B3LYP//B3LYP and CAM-B3LYP//M06-2X levels for the  $S_0 \rightarrow S_1$  transition of the DA monomeric units.**

Compound	BLA	$\theta$ (°)	$\Delta E_{ge}$ (eV)	$f_{ge}$	$q^{CT}$ ( e )	$d^{CT}$ (Å)	$\Delta\mu_{ge}$ (D)	$\delta$
<b>CAM-B3LYP//B3LYP</b>								
<b>BDTBF</b>	0.080	3.5	3.00	0.751	0.647	3.662	11.38	0.288
<b>BDTBT</b>	0.083	4.8	3.03	0.685	0.642	3.586	11.06	0.226
<b>BDTDPP</b>	0.055	5.7	2.58	0.574	0.348	0.553	0.92	0.398
<b>C27BF</b>	0.087	32.2	3.36	0.653	0.609	3.251	9.505	0.231
<b>C27BT</b>	0.090	37.8	3.43	0.522	0.625	3.337	10.02	0.124
<b>C27DPP</b>	0.063	26.0	2.86	0.541	0.359	0.275	0.47	0.494
<b>C36BF</b>	0.079	33.9	3.28	0.501	0.691	3.456	11.48	0.246
<b>C36BT</b>	0.082	40.4	3.32	0.391	0.709	3.560	12.12	0.174
<b>C36DPP</b>	0.053	25.6	2.89	0.500	0.373	0.782	1.40	0.443
<b>CPDTBF</b>	0.062	0.0	2.70	0.799	0.593	3.312	9.44	0.230
<b>CPDTBT</b>	0.067	0.0	2.71	0.716	0.615	3.428	10.13	0.123
<b>CPDTDPP</b>	0.032	0.0	2.49	0.840	0.370	0.579	1.03	0.447
<b>CAM-B3LYP//M06-2X</b>								
<b>BDTBF</b>	0.093	3.9	3.14	0.742	0.655	3.681	11.58	0.285
<b>BDTBT</b>	0.096	16.5	3.17	0.645	0.664	3.608	11.50	0.208
<b>BDTDPP</b>	0.071	1.4	2.64	0.583	0.366	1.062	1.86	0.400
<b>C27BF</b>	0.096	33.5	3.51	0.685	0.610	3.242	9.49	0.227
<b>C27BT</b>	0.097	38.5	3.51	0.523	0.629	3.224	9.747	0.124
<b>C27DPP</b>	0.073	25.4	2.92	0.519	0.362	0.189	0.328	0.484
<b>C36BF</b>	0.086	35.7	3.42	0.515	0.703	3.493	11.79	0.237
<b>C36BT</b>	0.087	40.5	3.42	0.399	0.719	3.557	12.29	0.168
<b>C36DPP</b>	0.062	27.2	2.96	0.494	0.380	0.884	0.831	0.432
<b>CPDTBF</b>	0.079	0.0	2.86	0.799	0.599	3.298	9.488	0.222
<b>CPDTBT</b>	0.083	0.0	2.86	0.705	0.623	3.415	10.22	0.111
<b>CPDTDPP</b>	0.049	0.0	2.59	0.811	0.373	0.714	1.28	0.429

As expected, larger BLA values are obtained from the M06-2X geometries, leading to higher transition energies than those obtained with the B3LYP geometries. Nevertheless, the two sets of calculations provide very similar trends in the relative  $\Delta E_{ge}$  values. For a given acceptor, DA monomers incorporating a CPDT unit as donor moiety give rise to the smallest vertical transition energies. This can be ascribed to smaller BLA values combined with perfectly planar structures ( $\theta \sim 0^\circ$ ), which maximizes the electron conjugation in these systems. For a given donor, lower  $\Delta E_{ge}$  values are obtained for monomers in which DPP is the acceptor. As a consequence, CPDTPPP provides the lower transition energy within the series, together with the largest oscillator strength.

Interestingly, monomers with A= DPP exhibit a much weaker dipole moment variation upon the  $S_0 \rightarrow S_1$  transition than the others. These very low  $\Delta\mu_{ge}$  values result from smaller photo-induced charge transfers associated to smaller charge transfer. The large differences observed in the  $d^{CT}$  values among the compounds can be related to the shape of the highest occupied and lowest unoccupied molecular orbitals for DA monomers with D = CPDT, HOMO and LUMO. For compounds with A = BF and A = BT, the HOMO is delocalized over the whole molecule, while the LUMO mainly spreads over the electron-withdrawing part, revealing a significant electron jump upon HOMO-to-LUMO electronic transitions (Figure 2). All frontier orbitals and density difference maps of the DA monomers calculated are in Annexes, Figure 13. Reversely, the two frontier orbitals of the CPDTPPP monomer are both delocalized over the whole molecular length, inducing a much weaker charge displacement upon light excitation, as equivalently illustrated by the electron density difference maps between the ground and the lowest-energy excited state.

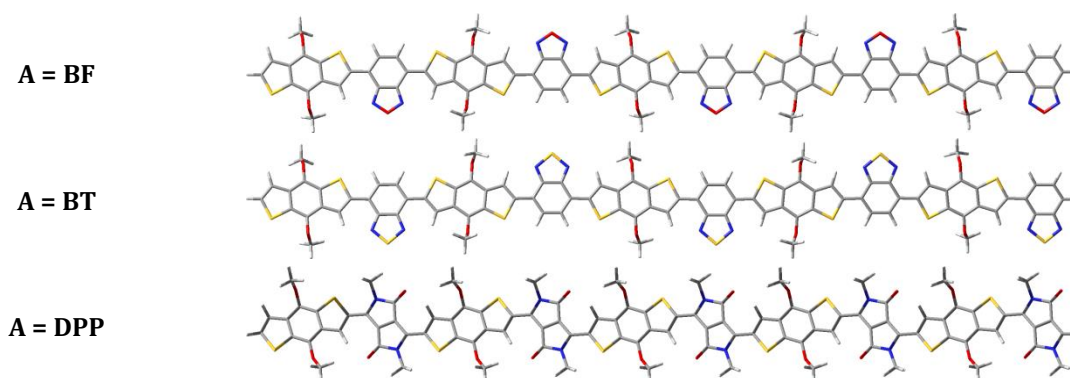


**Figure 2: HOMOs (left), LUMOs (middle) and electron density differences (right) associated to the  $S_0 \rightarrow S_1$  transition in DA monomers with A = DPP, calculated at the (TD) CAM-B3LYP/6-311G(d) level using the B3LYP geometries.**

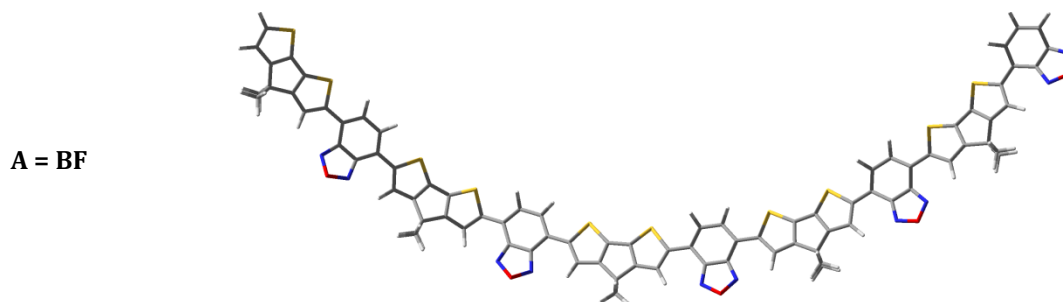
The smaller  $\Delta\mu_{ge}$  values obtained for monomers with A = DPP also indicate that these systems are closer to the so-called cyanine limit, which refers to push-pull dyes for which the ground-state wavefunction can be viewed as a combination of same weight of the  $DA$  and  $D^+A^-$  resonance forms. In this 2-state model, the ground and excited state dipole moments are respectively expressed as  $\mu_g = \delta\mu_z$  and  $\mu_e = (1 - \delta)\mu_z$ , where  $\delta$  is the ground state charge transfer between D and A, and  $\mu_z$  is the dipole moment of the  $D^+A^-$  resonance form. In the cyanine limit, the amount of intramolecular CT between the D and A units in the ground state is formally equal to 0.5, so that  $\Delta E_{ge}$  is minimal and  $\Delta\mu_{ge}$  equal to 0. The formal ground state charge transfer values between D and A, evaluated from the ratio between the ground and excited state dipole moments as  $\delta = \mu_g/(\mu_g + \mu_e)$  and reported in Table 1, further illustrates the better conjugation in monomers incorporating a DPP as acceptor subunit.

### IV.3.2. Electronic and optical properties of increasingly large oligomers

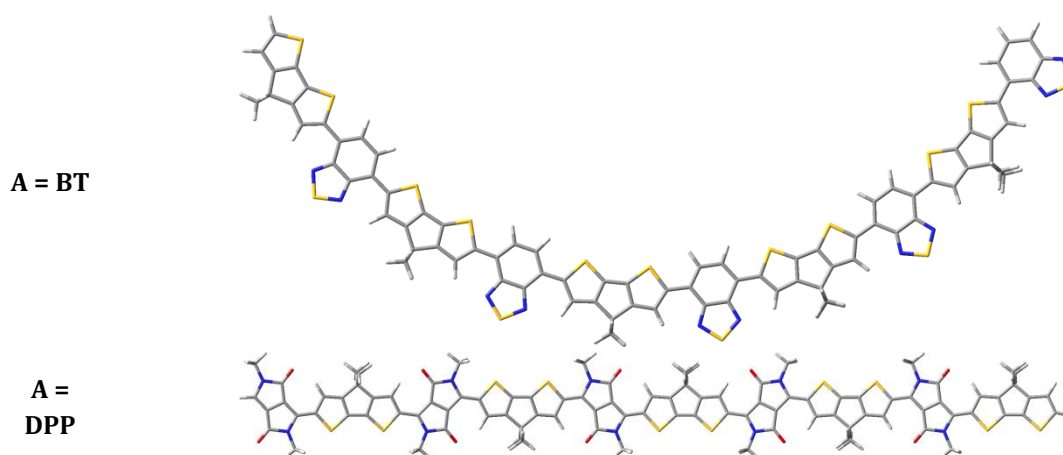
Increasing the length of the oligomers from 1 to 5 DA units by using the procedure described in Section IV.2. leads to different geometrical architectures depending on the nature of the molecular backbone. Oligomers involving a benzodithiophene core as the donor moiety display linear shapes, as well as those constituted of a cyclopentadithiophene unit in association with a diketopyrrolopyrrole acceptor (Figure 3 and Figure 4).



**Figure 3 : Structures of DA pentamers with D = BDT, as optimized at the B3LYP/6-31G(d) level in chloroform.**

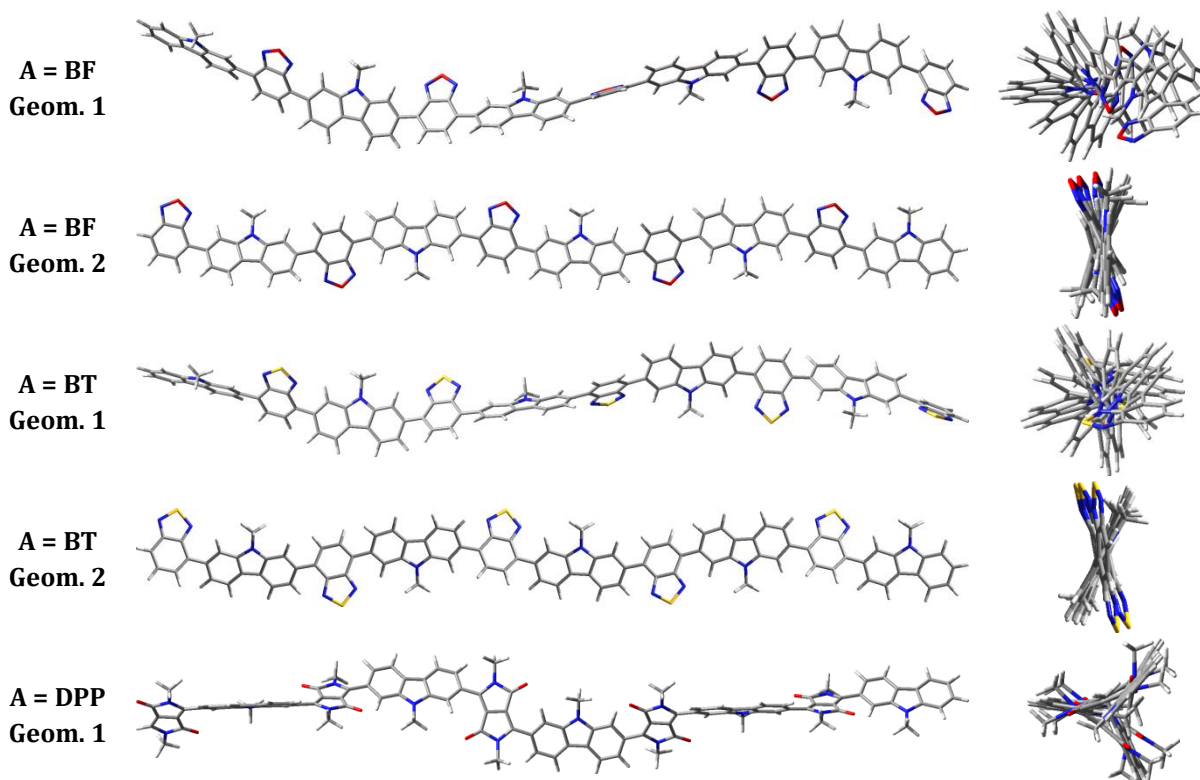






**Figure 4:** Structures of DA pentamers with D = CPDT, as optimized at the B3LYP/6-31G(d) level in chloroform.

CPDTBF and CPDTBT oligomers tend to adopt bended geometries, while oligomers involving the carbazole moiety in both the 2,7 or 3,6 substitution patterns are more distorted (Figures 5 and Figure 6). In order to address the impact of the geometrical shape on the optical properties, additional geometry optimizations were performed at the B3LYP/6-31G(d) level on the most distorted DA pentamers (with D = C36 or C27), by starting from unfolded structures. These calculations led to more linear geometries for D = C27 and to zigzag structures for D = C36, both globally planar. (TD)DFT calculations carried out on these new conformers then evidenced that HOMO-LUMO gaps and vertical transition energies are hardly impacted by the global geometrical shape (Table 2), so that these latter can be reliably predicted by considering only the lowest energy conformers.





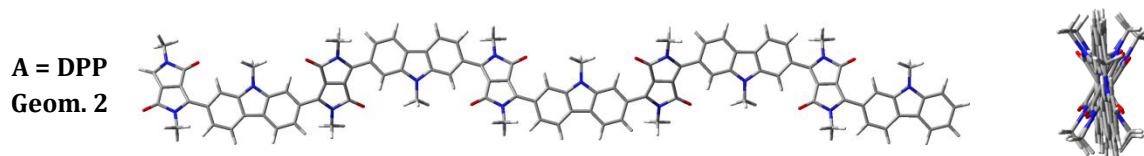


Figure 5: “Distorted” (Geom. 1) and “planar” (Geom. 2) structures of DA pentamers with D = C27, as optimized at the B3LYP/6-31G(d) level in chloroform.

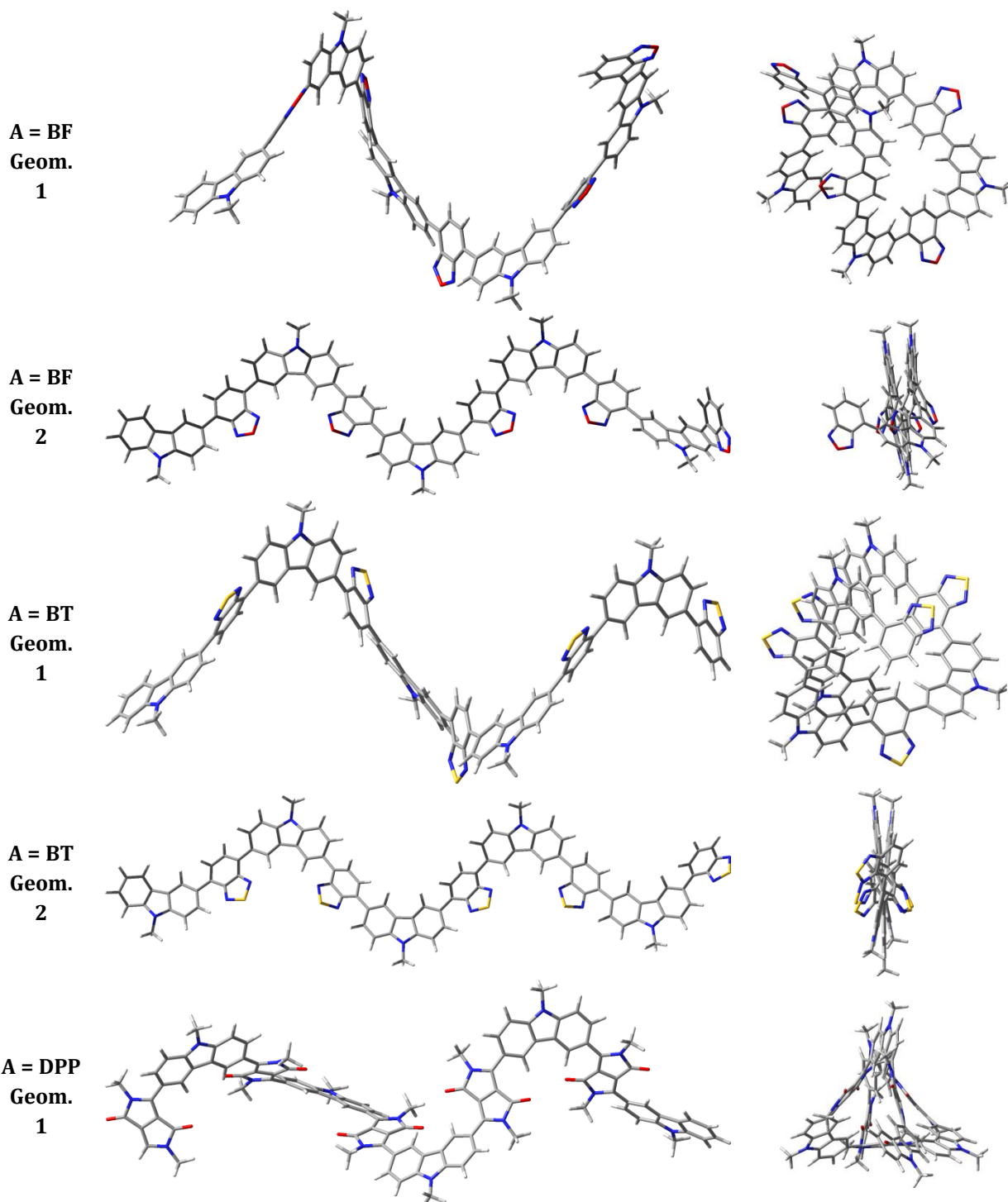


Figure 6: “Distorted” (Geom. 1) and “planar” (Geom. 2) structures of DA pentamers with D = C36, as optimized at the B3LYP/6-31G(d) level in chloroform.

**Table 2: HOMO and LUMO energies and gaps (eV) calculated at the B3LYP/6-31G(d) level, and transition energies ( $\Delta E_{ge}$ , eV), wavelengths ( $\lambda_{ge}$ , nm), oscillator strengths ( $f_{ge}$ ), charge transferred ( $q^{CT}$ , |e|), charge transfer distances ( $d^{CT}$ , Å) and dipole moment variations ( $\Delta\mu_{ge}$ , D), calculated at the CAM-B3LYP//B3LYP level for the  $S_0 \rightarrow S_1$  transition of DA pentamers in the two different geometries schematized Figures S4 and S5. The relative energies  $\Delta E_{ge} = E(Geom2) - E(Geom1)$  of the two conformers are given in kcal/mol.**

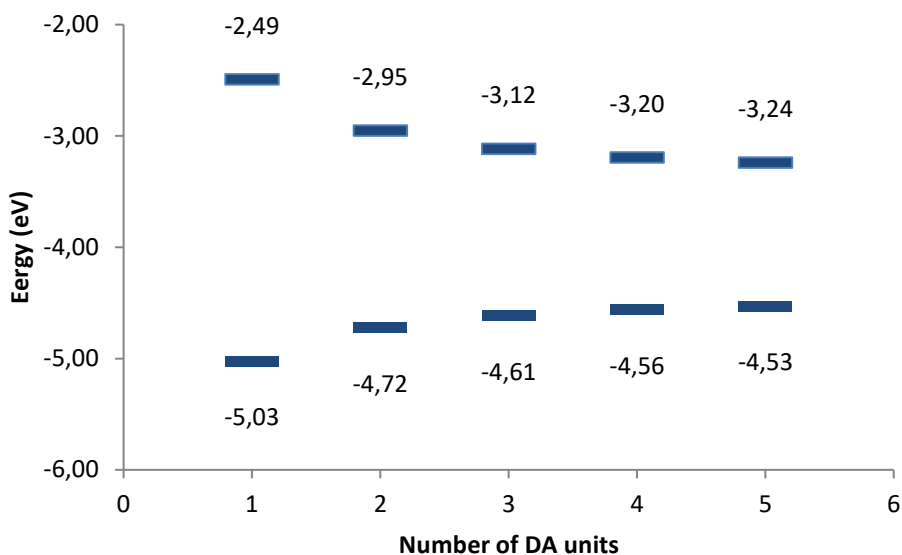
	<b>C27BF</b>	<b>C27BT</b>	<b>C27DPP</b>	<b>C36BF</b>	<b>C36BT</b>
	<b>Geom. 1</b>				
<b>HOMO</b>	-5.31	-5.23	-4.98	-5.16	-5.06
<b>LUMO</b>	-2.69	-2.52	-2.80	-2.49	-2.36
<b>Gap</b>	2.62	2.71	2.19	2.67	2.70
$\Delta E_{ge}$	2.78	2.91	2.32	2.84	2.92
$\lambda_{ge}$	446	426	535	437	424
	<b>Geom. 2</b>				
$\Delta E$	1.26	0.87	2.25	0.24	-0.06
<b>HOMO</b>	-5.33	-5.24	-4.98	-5.13	-5.05
<b>LUMO</b>	-2.70	-2.53	-2.79	-2.46	-2.36
<b>Gap</b>	2.63	2.72	2.19	2.66	2.69
$\Delta E_{ge}$	2.80	2.91	2.32	2.83	2.90
$\lambda_{ge}$	443	426	535	438	427

The HOMO and LUMO energies, as well as the fundamental electronic gaps ( $E_{GAP} = E_{LUMO} - E_{HOMO}$ ) calculated for increasingly large DA oligomers at the B3LYP/6-31G(d) level are gathered in Table 3. To remind,  $\Delta_{PCBM}$  is an important parameter defined by subtracting LUMO energy of PCBM by HOMO energy of donor material. Higher this parameter is, higher is the open-circuit voltage of solar cells, as demonstrated in 2006 by Scharber<sup>32</sup>. So, the HOMO energies of each DA oligomer are compared to the LUMO energy of PC<sub>61</sub>BM to have an estimation of  $\Delta_{PCBM}$ .

**Table 3: HOMO and LUMO energies, gaps and  $\Delta_{PCBM}$  (eV) calculated at the B3LYP/6-31G(d) level for increasingly large (DA)<sub>n</sub> oligomers.**

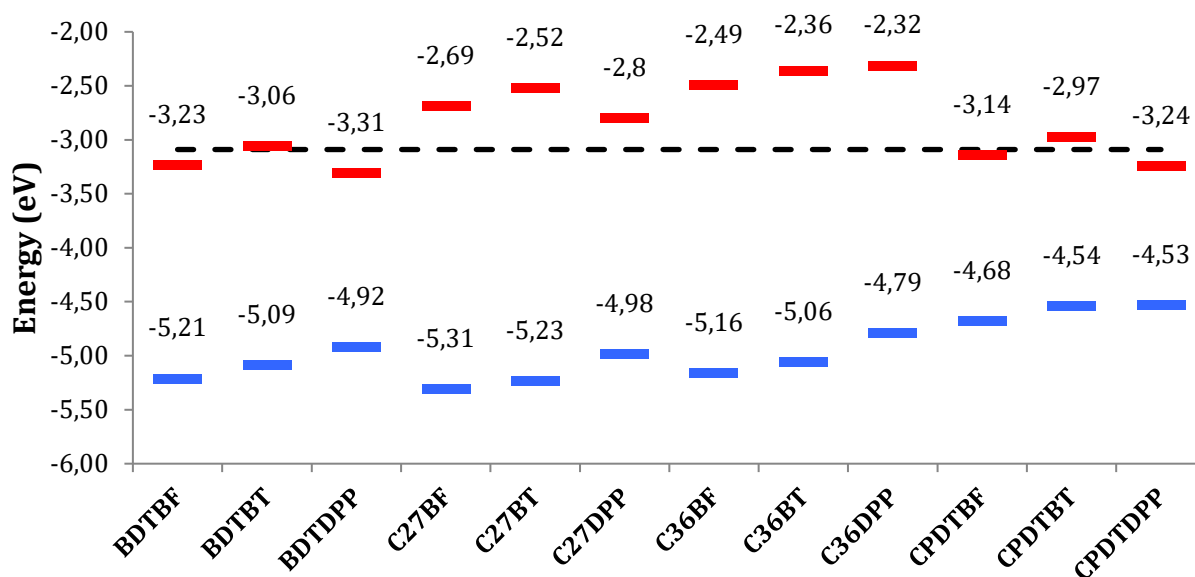
	n=1	n=2	n=3	n=4	n=5
	<b>BDTBF</b>				
HOMO	-5.46	-5.32	-5.26	-5.23	-5.21
LUMO	-2.72	-3.03	-3.15	-3.20	-3.23
E <sub>GAP</sub>	2.74	2.29	2.11	2.03	1.98
$\Delta_{PCBM}$	2.37	2.23	2.17	2.14	2.12
	<b>BDTBT</b>				
HOMO	-5.38	-5.22	-5.14	-5.11	-5.09
LUMO	-2.62	-2.89	-2.99	-3.04	-3.06
E <sub>GAP</sub>	2.76	2.32	2.15	2.07	2.03
$\Delta_{PCBM}$	2.29	2.13	2.05	2.02	2.00
	<b>BDTDPP</b>				
HOMO	-5.26	-5.05	-4.97	-4.94	-4.92
LUMO	-2.65	-3.06	-3.21	-3.27	-3.31
E <sub>GAP</sub>	2.61	1.98	1.76	1.66	1.61
$\Delta_{PCBM}$	2.17	1.96	1.88	1.85	1.83
	<b>C27BF</b>				
HOMO	-5.54	-5.44	-5.36	-5.33	-5.31
LUMO	-2.48	-2.60	-2.66	-2.68	-2.69
E <sub>GAP</sub>	3.05	2.84	2.71	2.65	2.62
$\Delta_{PCBM}$	2.45	2.35	2.27	2.24	2.22
	<b>C27BT</b>				
HOMO	-5.47	-5.36	-5.28	-5.24	-5.23
LUMO	-2.40	-2.47	-2.50	-2.52	-2.52
E <sub>GAP</sub>	3.07	2.89	2.78	2.72	2.71
$\Delta_{PCBM}$	2.38	2.27	2.19	2.15	2.14
	<b>C27DPP</b>				
HOMO	-5.28	-5.08	-5.02	-5.00	-4.98
LUMO	-2.36	-2.63	-2.73	-2.77	-2.80
E <sub>GAP</sub>	2.93	2.45	2.29	2.22	2.19
$\Delta_{PCBM}$	2.19	1.99	1.93	1.91	1.89
	<b>C36BF</b>				
HOMO	-5.44	-5.24	-5.19	-5.16	-5.16
LUMO	-2.40	-2.46	-2.48	-2.49	-2.49
E <sub>GAP</sub>	3.04	2.78	2.71	2.68	2.67
$\Delta_{PCBM}$	2.35	2.15	2.10	2.07	2.07
	<b>C36BT</b>				
HOMO	-5.37	-5.16	-5.10	-5.08	-5.06
LUMO	-2.33	-2.36	-2.36	-2.36	-2.36
E <sub>GAP</sub>	3.04	2.81	2.74	2.72	2.70
$\Delta_{PCBM}$	2.28	2.07	2.01	1.99	1.97
	<b>C36DPP</b>				
HOMO	-5.15	-4.89	-4.83	-4.81	-4.79
LUMO	-2.20	-2.28	-2.31	-2.32	-2.32
E <sub>GAP</sub>	2.96	2.61	2.52	2.49	2.47
$\Delta_{PCBM}$	2.06	1.80	1.74	1.72	1.70
	<b>CPDTBF</b>				
HOMO	-5.22	-4.88	-4.76	-4.71	-4.68
LUMO	-2.60	-2.91	-3.04	-3.11	-3.14
E <sub>GAP</sub>	2.63	1.97	1.72	1.60	1.53
$\Delta_{PCBM}$	2.13	1.79	1.67	1.62	1.59
	<b>CPDTBT</b>				
HOMO	-5.12	-4.76	-4.63	-4.58	-4.54
LUMO	-2.51	-2.78	-2.89	-2.94	-2.97
E <sub>GAP</sub>	2.60	1.98	1.74	1.64	1.57
$\Delta_{PCBM}$	2.03	1.67	1.54	1.49	1.45
	<b>CPDTDPP</b>				
HOMO	-5.03	-4.72	-4.61	-4.56	-4.53
LUMO	-2.49	-2.95	-3.12	-3.20	-3.24
E <sub>GAP</sub>	2.53	1.77	1.50	1.36	1.29
$\Delta_{PCBM}$	1.94	1.63	1.52	1.47	1.44

As expected from many previous theoretical studies on  $\pi$ -conjugated oligomers<sup>33-34</sup>, increasing the molecule size from  $n = 1$  to 5 leads to a lowering of  $E_{GAP}$  induced by a concomitant destabilization of the HOMO and stabilization of the LUMO. The evolution of  $E_{GAP}$  with  $n$  shows a convergence of the numerical values for  $n = 5$  to within less than 0.1 eV. As a representative example, the frontier energy levels as a function of the oligomer size are depicted on Figure 7 for CPDTPDP, which exhibits the largest changes in the HOMO and LUMO energies, with variations from  $n = 1$  to 5 that amount to 0.50 eV and -0.75 eV, respectively.



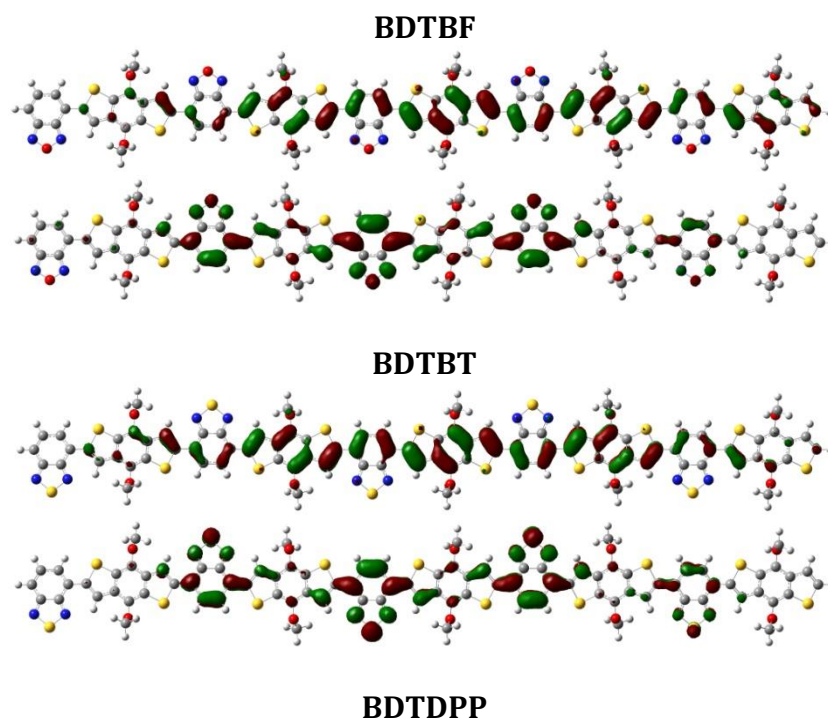
**Figure 7: Energetic position of the HOMO and LUMO levels of increasingly large DA oligomers with D = CPDT and A = DPP, calculated at the B3LYP/6-31G(d) level**

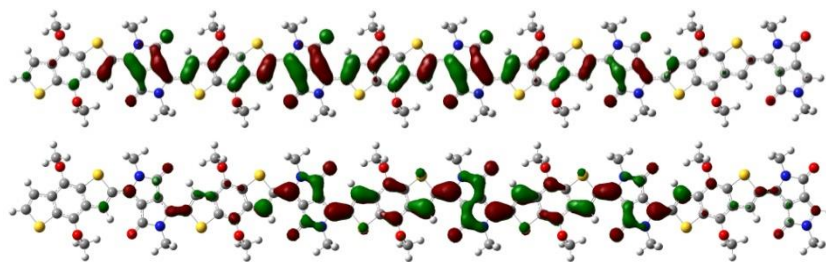
The HOMO and LUMO energies of the largest oligomers ( $n = 5$ ) are reported in Figure 8. The orbital shapes are illustrated on Figure 9 for the series with D = BDT (the MOs of the other systems are displayed Figure 14 in Annexes).



**Figure 8: HOMO (blue) and LUMO (red) energies calculated at the B3LYP/6-31G(d) level for DA pentamers. The black dotted line represents the LUMO level of PCBM, calculated at the same level of approximation**

The DA pentamers with D = CPDT have energetically destabilized HOMOs compared to the other systems, as a result of a more planar configuration of the molecular backbone and larger delocalization of the HOMO wavefunction. On the contrary, the HOMOs of oligomers involving a carbazole unit are energetically stabilized and less delocalized, due to the important structural distortions. Contrary to the HOMOs, which in most cases extend over both the donor and acceptor fragments, the LUMOs are predominantly localized over the acceptor units, the degree of localization depending on the torsional disorder along the conjugation pathway.



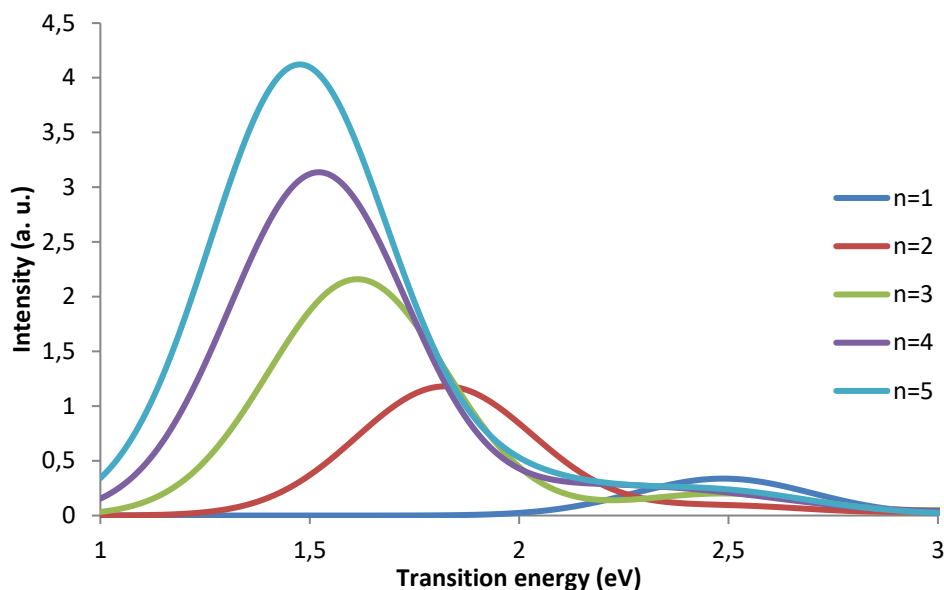


**Figure 9: HOMO and LUMO calculated at the B3LYP/6-31G(d) level for DA pentamers with D = BDT**

As also apparent in Figure 8, the DA pentamers with D = CPDT display lower fundamental gaps than the other investigated systems, the minimal value of  $E_{GAP}$  being found for CPDTDPP. Furthermore, Figure 9 illustrates the alignment of the energy levels of the various pentamers with the LUMO of PC<sub>61</sub>BM. It is noticeable that oligomers with D = BDT or CPDT have energetically stabilized LUMOs compared to that of PC<sub>61</sub>BM, which might hamper the ability of the corresponding copolymers to transfer electrons to the electron-transport material.

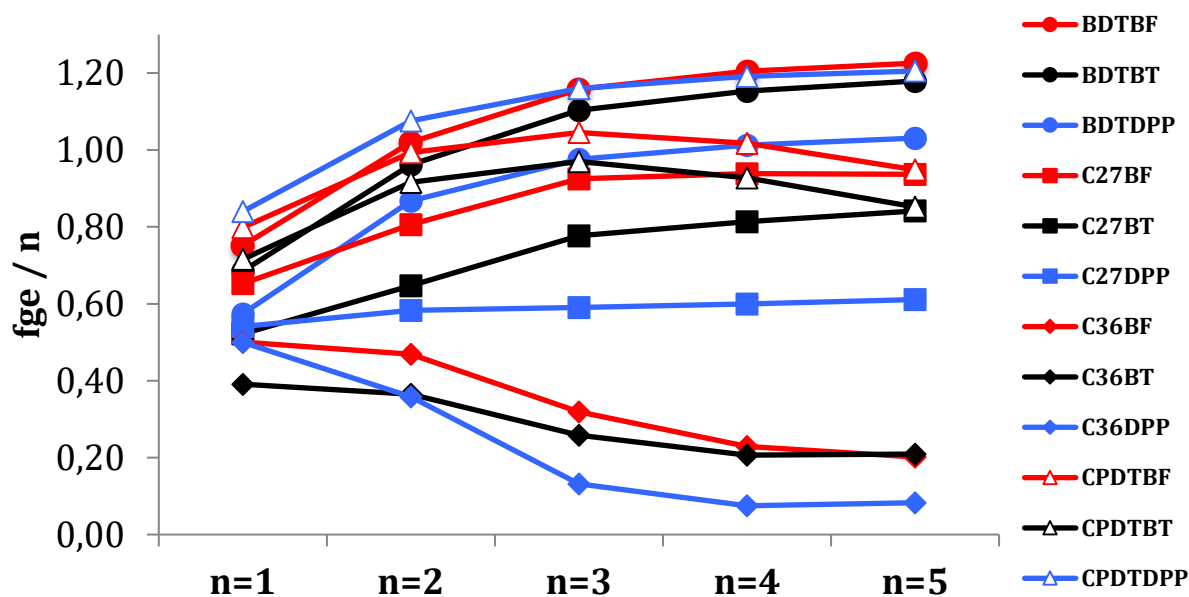
Concerning  $\Delta_{PCBM}$ , independently of the D part, the same hierarchy can be observed for DA pentamers with  $\Delta_{PCBM,D-BF} > \Delta_{PCBM,D-BT} > \Delta_{PCBM,D-DPP}$ . Furthermore, independently of the A part, another hierarchy can be noticed with  $\Delta_{PCBM,C27-A} > \Delta_{PCBM,BDT-A} > \Delta_{PCBM,C36-A} > \Delta_{PCBM,CPDT-A}$ . So, the lowest open-circuit voltage is for the association CPDTDPP (1.45 eV) and the highest is for C27BF (2.22 eV). All the DA pentamers where D is CPDT have open-circuit voltages values below 1.6 eV. When D = BDT, these values are between 1.83 (A = DPP) and 2.12 eV (A = BF). With D = C27 or C36, these values are the highest of the series (between 1.70 and 2.07 eV for C36; between 1.89 and 2.22 eV for C27).

The optical properties of the (DA)<sub>n</sub> oligomers with n=1-5, calculated at the CAM-B3LYP/6-311G(d) level using both B3LYP and M06-2X geometries, are reported in Tables 5 to 16 in Annexes. As expected from monomer calculations, using the M06-2X geometries shifts up the transition energies and down the oscillator strengths with respect to calculations performed on the B3LYP structures, whereas the two levels of approximations provide the same evolution of the spectroscopic quantities with the oligomer size. Consistent with the decrease of the electronic gap, increasing the conjugated chain length induces a bathochromic shift of the main absorption band. As illustrated by the computed excitation spectra of the CPDTDPP oligomers shown in Figure 10, increasing n also induces successive hyperchromic shifts of the absorption band, as a result of the gradual increase of the transition dipole moment with the conjugation length.



**Figure 10: Absorption spectra of increasingly large DA oligomers with D = CPDT and A = DPP calculated at the CAM-B3LYP//B3LYP level**

Figure 11 illustrates the evolution with chain length of the oscillator strengths associated to the  $S_0 \rightarrow S_1$  transition (reported per DA unit,  $f_{ge}/n$ ) for the various investigated systems. The oscillator strengths of BDT- and CPDT-based oligomers are in general larger than those involving a carbazole unit, due to the more coplanar character of the geometrical structure. The strongly distorted DA oligomers with D = C36 are particularly inefficient for light absorption, with a regular decrease of the  $f_{ge}/n$  values when increasing  $n$ . A reduction of the  $f_{ge}/n$  values is also observed for the longer chains of C27BF and C27BT, which show a maximum value for  $n = 3$ , while they smoothly saturate for the other oligomers. Figure 11 evidences that BDTBF, BDTBT and CPDTPPP exhibit the largest absorption efficiency among the investigated systems, due to a more important spatial overlap between the HOMO and LUMO wavefunctions (see Figure 14 in Theoretical details at the end of this chapter).



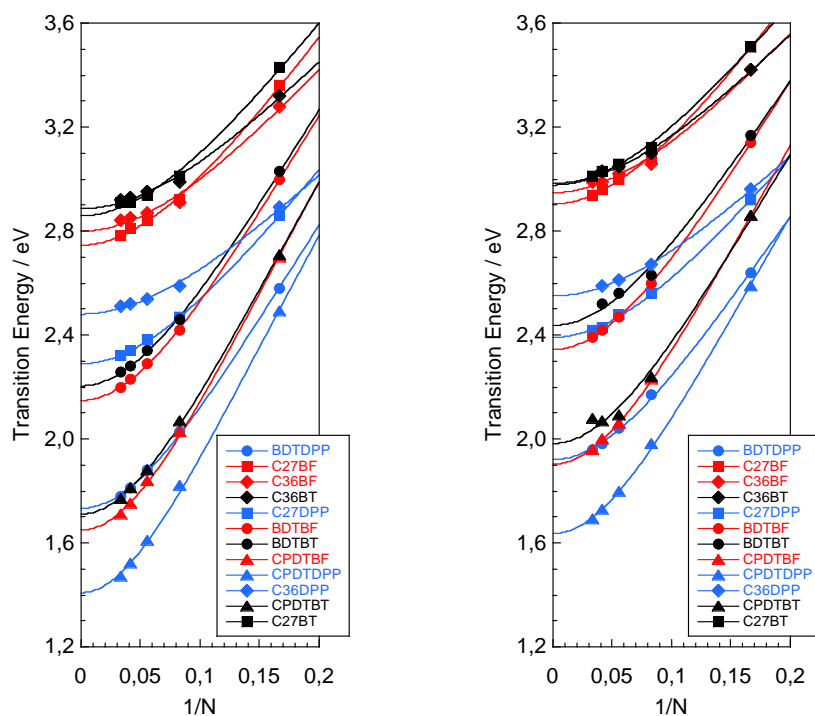
**Figure 11: Oscillator strengths per DA unit for increasingly large DA oligomers, calculated at the CAM-B3LYP//B3LYP level. The same marker stands for the same donor (D), the same color stands for the same acceptor (A)**

As shown Tables 5 to 16 in Annexes, the photo-induced dipole moment variation,  $\Delta\mu_{ge}$ , abruptly decreases from  $n=1$  to  $n=2$ , and then saturates smoothly when increasing the oligomer size, further confirming the convergence of the optical properties with chain length. Excluding systems incorporating a diketopyrrolopyrrole, this decrease of  $\Delta\mu_{ge}$  values results from the strong decrease of the charge transfer distances  $d^{CT}$ , whereas the amount of charge transfer  $q^{CT}$  is insensitive to the chain length. Noteworthy, the charge transfer distances display non-monotonic variations with chain length for systems combining DPP with all donors except C36.

### **IV.3.3. Extrapolation to the polymer limit**

The evolution of the vertical transition energies  $\Delta E_{ge}$  as a function of  $1/N$ , calculated at the CAM-B3LYP//B3LYP and CAM-B3LYP//M06-2X levels, is shown in Figure 12 for the 12 investigated oligomer series.





**Figure 12:** Evolution with chain length ( $N = 6n$ ) of the vertical transition energies ( $\Delta E_{ge}$ , eV) of the series of  $(DA)_n$  oligomers, as calculated at the CAM-B3LYP//B3LYP (left) and CAM-B3LYP//M06-2X (right) levels. The same marker stands for the same donor (D), the same color stands for the same acceptor (A)

The transition energies in the polymer limit ( $\Delta E_{ge}^{\infty}$ ) are reported in Table 4, together with the optimized values of the Kuhn fit parameters  $D_k$  and  $E_0$ .

**Table 4:** Transition energies in the polymer limit ( $\Delta E_{ge}^{\infty}$ , eV) and optimized values of the Kuhn fit parameters  $D_k$  and  $E_0$  (eV), as calculated at the CAM-B3LYP//B3LYP and CAM-B3LYP//M06-2X levels for the series of oligomers.

Compound	CAM-B3LYP//B3LYP			CAM-B3LYP//M06-2X		
	$\Delta E_{ge}^{\infty}$	$E_0$	$D_k$	$\Delta E_{ge}^{\infty}$	$E_0$	$D_k$
<b>BDTBF</b>	2.149	6.983	-0.905	2.344	7.038	-0.889
<b>BDTBT</b>	2.204	6.947	-0.899	2.437	6.842	-0.873
<b>BDTDPP</b>	1.733	6.332	-0.925	1.921	6.085	-0.900
<b>C27BF</b>	2.746	6.717	-0.833	2.904	6.888	-0.822
<b>C27BT</b>	2.859	6.626	-0.814	2.977	6.588	-0.796
<b>C27DPP</b>	2.290	5.909	-0.850	2.391	5.843	-0.833
<b>C36BF</b>	2.799	6.059	-0.787	2.948	6.203	-0.774
<b>C36BT</b>	2.885	5.921	-0.762	2.984	6.069	-0.758
<b>C36DPP</b>	2.481	5.302	-0.781	2.550	5.404	-0.777
<b>CPDTBF</b>	1.649	7.012	-0.945	1.903	7.050	-0.927
<b>CPDTBT</b>	1.711	6.912	-0.939	1.983	6.787	-0.915
<b>CPDTDPP</b>	1.410	6.707	-0.956	1.634	6.601	-0.939

The two levels of calculations provide the same hierarchy in the  $\Delta E_{ge}^{\infty}$  values, which indicates that, despite the underestimation of the BLA, B3LYP geometries remain reliable for comparison purposes. For a same acceptor (same color in Figure 12), the lowest optical excitation energies in the polymer limit evolve in the following order depending on the nature of the associated donor: CPDT < BDT < C27 < C36. For a same donor (same symbol in Figure 12), the  $\Delta E_{ge}^{\infty}$  values evolve as DPP < BF < BT, so that the combination of a CPDT donor unit with a DPP acceptor one leads to the lowest transition energy within the series. This relative ordering is dictated by the increase of the  $E_0$  values, related to the optical gap of the repeating units, as well as by the decrease of the absolute  $D_k$  values, which are implicitly linked to the BLA and to the planarity of the molecular backbone. In particular, as previously mentioned, polymers involving a carbazole moiety substituted in the 2,7 position (C27) display much smaller optical gaps than the more distorted ones substituted in the 3,6 position, due to a better conjugation within and between their constitutive DA units. Figure 12 also highlights that the relative ordering of the transition energies of polymers differs from the one of their constitutive monomers, evidencing once again the importance of reliable extrapolation schemes.

Moreover, the maximum conducive chain length ( $N_{MCC}$ ), which corresponds to the conjugation length at which the lowest optical excitation energy in the series of oligomers starts to saturate, was determined for each system using the graphical procedure described Gierschner, Cornil and Egelhaaf<sup>8</sup>, as the intersection between the extrapolation of the linear part of the curve (*i.e.* for the shortest oligomers,  $n = 1-3$ ) and the horizontal line representing the polymer limit. Noteworthy, the calculated  $N_{MCC}$  values mostly depend on the nature of the associated donor, and range from 22-23 (D = C36), 23-26 (D = C27), 26-29 (D = BDT) to 29-32 (D = CPDT), the largest  $N_{MCC}$  being associated to the largest absorption wavelengths. These results further evidence that the hierarchy in the  $\Delta E_{ge}^{\infty}$  values of the different DA copolymers can be reasonably estimated from oligomers with a reduced number of  $\sim 5$  DA units, consistent with the saturation of the spatial extent of the frontier MOs and of the HOMO-LUMO gaps.

## **IV.4. Conclusions**

This work reports the computational design of a series of twelve donor-acceptor copolymers, as well as the prediction of their optical properties by means of TDDFT calculations performed at the CAM-B3LYP/6-311G(d) level. The lowest optical excitation energies in the polymer limit are then extrapolated using the fitting procedure based on the Kuhn model. The investigated polymers either involve a carbazole, benzodithiophene or cyclopentadithiophene moiety as donor subunit, associated to a benzofurazane, benzothiadiazole or diketopyrrolopyrrole moiety as the acceptor one.

The reported calculations allow rationalizing the relative excitation energies of the polymers with respect to the nature of the donor and acceptor pair, and demonstrate that combining a cyclopentadithiophene with a diketopyrrolopyrrole leads to the lowest fundamental bandgap and transition energy within the series. These properties are attributed to a better electron conjugation between the CPDT and DPP units, as revealed by a smaller bond length alternation, a better planarity of the molecular backbone, as well as a weaker dipole moment variation upon the  $S_0 \rightarrow S_1$  transition. Moreover, CPDTPPP oligomers, together with BDTBF and BDTBT, are found to exhibit the largest oscillator strengths, as a result of a better spatial overlap between their HOMOs and LUMOs. But, in the same time, the CPDTPPP show the lowest  $\Delta_{PCBM}$  of the series, which is related to the open-circuit voltage, an important parameter of efficiency of solar cells ( $\eta=f(V_{OC})$ ). C27 and C36 as donating part exhibit highest  $\Delta_{PCBM}$  but, in the same time, the lowest values both on optical gap and on oscillator strengths.

By these calculations, BDTBF and BDTBT appear as the best compromise possible for photovoltaic applications with really high oscillator strength and, in the same time, good correlation of energetic levels. LUMO levels of these two pentamers are in agreement with LUMO level of PC<sub>61</sub>BM and HOMO levels permit to expect quite high values for  $\Delta_{PCBM}$ . In next chapter, the synthesis and experimental properties of these polymers will be investigated in details.

## **Bibliography**

- (1) Boudreault, P.-L. T.; Najari, A.; Leclerc, M. *Chemistry of Materials* **2011**, *23*, 456.
- (2) Bian, L.; Zhu, E.; Tang, J.; Tang, W.; Zhang, F. *Progress in Polymer Science* **2012**, *37*, 1292.
- (3) Dou, L.; Liu, Y.; Hong, Z.; Li, G.; Yang, Y. *Chemical Reviews* **2015**, *115*, 12633.
- (4) Liu, C.; Wang, K.; Gong, X.; Heeger, A. J. *Chemical Society Reviews* **2016**, *45*, 4825.
- (5) Havinga, E. E.; ten Hoeve, W.; Wynberg, H. *Synthetic Metals* **1993**, *55*, 299.
- (6) Roncali, J. *Chemical Reviews* **1997**, *97*, 173.
- (7) Brédas, J. L. *The Journal of Chemical Physics* **1985**, *82*, 3808.
- (8) Gierschner, J.; Cornil, J.; Egelhaaf, H. J. *Advanced Materials* **2007**, *19*, 173.
- (9) Cornil, J.; Gueli, I.; Dkhissi, A.; Sancho-Garcia, J. C.; Hennebicq, E.; Calbert, J. P.; Lemaur, V.; Beljonne, D.; Brédas, J. L. *The Journal of Chemical Physics* **2003**, *118*, 6615.
- (10) Karsten, B. P.; Bijleveld, J. C.; Viani, L.; Cornil, J.; Gierschner, J.; Janssen, R. A. J. *Journal of Materials Chemistry* **2009**, *19*, 5343.
- (11) Banerji, N.; Gagnon, E.; Morgantini, P.-Y.; Valouch, S.; Mohebbi, A. R.; Seo, J.-H.; Leclerc, M.; Heeger, A. J. *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116*, 11456.
- (12) Salzner, U. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2014**, *10*, 4921.
- (13) Risko, C.; McGehee, M. D.; Bredas, J.-L. *Chemical Science* **2011**, *2*, 1200.
- (14) Kim, J.; Kwon, Y. S.; Shin, W. S.; Moon, S.-J.; Park, T. *Macromolecules* **2011**, *44*, 1909.
- (15) Blouin, N.; Michaud, A.; Gendron, D.; Wakim, S.; Blair, E.; Neagu-Plesu, R.; Belletête, M.; Durocher, G.; Tao, Y.; Leclerc, M. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 732.
- (16) Bäessler, H. In *Electronic Materials: The Oligomer Approach*; Wiley-VCH Verlag GmbH: 2007, p 404.
- (17) Jacquemin, D.; Femenias, A.; Chermette, H.; Ciofini, I.; Adamo, C.; André, J.-M.; Perpète, E. A. *The Journal of Physical Chemistry A* **2006**, *110*, 5952.
- (18) Sancho-Garcia, J. C.; Perez-Jimenez, A. J. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2007**, *9*, 5874.
- (19) Jacquemin, D.; Adamo, C. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2011**, *7*, 369.
- (20) Körzdörfer, T.; Parrish, R. M.; Sears, J. S.; Sherrill, C. D.; Brédas, J.-L. *The Journal of Chemical Physics* **2012**, *137*, 124305.
- (21) Oliveira, E. F.; Roldao, J. C.; Milián-Medina, B.; Lavarda, F. C.; Gierschner, J. *Chemical Physics Letters* **2016**, *645*, 169.
- (22) Yanai, T.; Tew, D. P.; Handy, N. C. *Chemical Physics Letters* **2004**, *393*, 51.
- (23) Jacquemin, D.; Wathelet, V.; Perpète, E. A.; Adamo, C. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2009**, *5*, 2420.
- (24) Laurent, A. D.; Jacquemin, D. *International Journal of Quantum Chemistry* **2013**, *113*, 2019.
- (25) Tomasi, J.; Mennucci, B.; Cammi, R. *Chemical Reviews* **2005**, *105*, 2999.
- (26) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.;

Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery Jr., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M. J.; Heyd, J.; Brothers, E. N.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A. P.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, N. J.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J.; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, USA, 2009.

(27) Kuhn, W. *Helvetica Chimica Acta* **1948**, *31*, 1780.

(28) Torras, J.; Casanovas, J.; Alemán, C. *The Journal of Physical Chemistry A* **2012**, *116*, 7571.

(29) Wykes, M.; Milián-Medina, B.; Gierschner, J. *Frontiers in Chemistry* **2013**, *1*, 35.

(30) Karsten, B. P.; Viani, L.; Gierschner, J.; Cornil, J.; Janssen, R. A. J. *The Journal of Physical Chemistry A* **2008**, *112*, 10764.

(31) Le Bahers, T.; Adamo, C.; Ciofini, I. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2011**, *7*, 2498.

(32) Scharber, M. C.; Mühlbacher, D.; Koppe, M.; Denk, P.; Waldauf, C.; Heeger, A. J.; Brabec, C. J. *Advanced Materials* **2006**, *18*, 789.

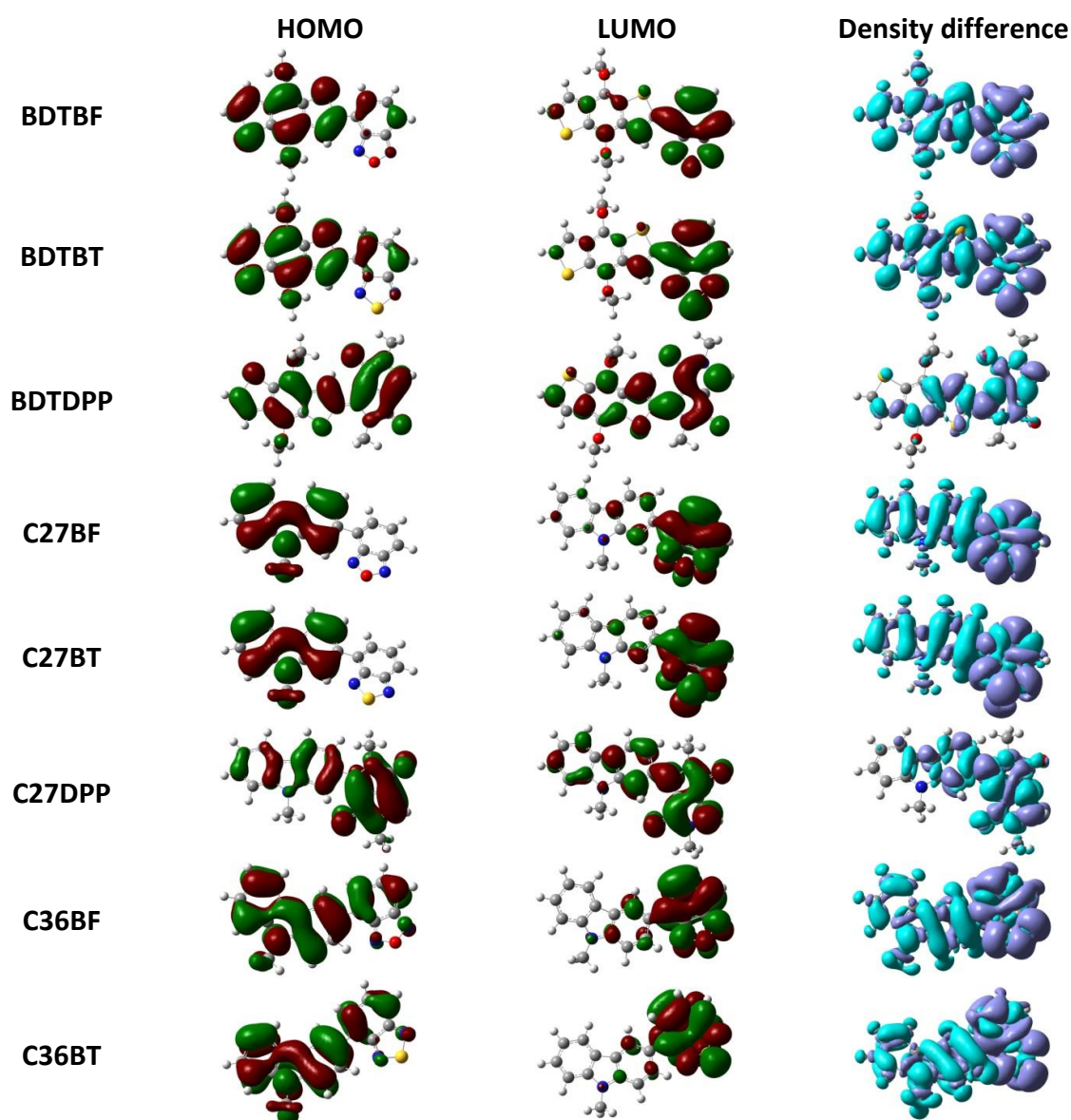
(33) Ma, J.; Li, S.; Jiang, Y. *Macromolecules* **2002**, *35*, 1109.

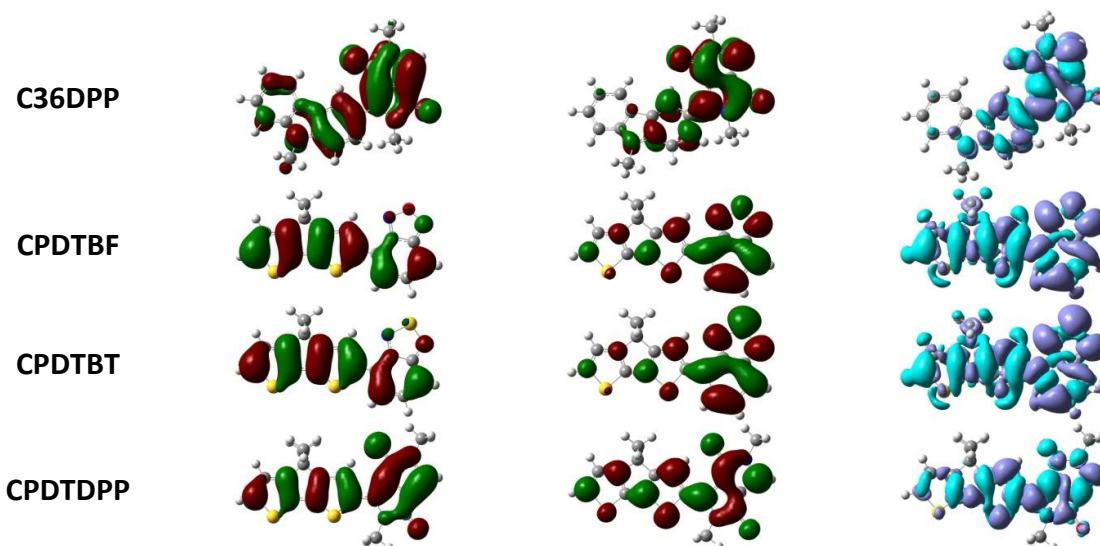
(34) Salzner, U. *Current Organic Chemistry* **2004**, *8*, 569.

## Theoretical details

Figure 13 is showing representations of HOMO, LUMO and delocalization maps of all monomers studied at the CAM-B3LYP/6-311g(d) level using B3LYP optimized geometries. In Tables 5 to 16 are gathered transitions energies, corresponding wavelengths, oscillator strengths and details of charge transfer (qCT, dCT and  $\Delta\mu_{ge}$ ) from the monomers (n=1) to the pentamers (n=5) for the two optimized geometries (B3LYP and M06-2X) and for each system investigated. Figure 14 represents all HOMOs and LUMOs of all pentamers considered.

**Figure 13: Frontier orbitals and density difference maps of the DA monomers, calculated at the CAM-B3LYP/6-311G(d) level using the B3LYP geometries.**





**Table 5:** Transition energies ( $\Delta E_{ge}$ , eV), wavelengths ( $\lambda_{ge}$ , nm), oscillator strengths ( $f_{ge}$ ), charge transferred ( $q^{CT}$ , |e|), charge transfer distances ( $d^{CT}$ , Å) and dipole moment variations ( $\Delta\mu_{ge}$ , D), calculated at the CAM-B3LYP//B3LYP level for the  $S_0 \rightarrow S_1$  transition of increasingly large (DA) $_n$  oligomers with D=BDT and A = BF.

	n=1	n=2	n=3	n=4	n=5
	<b>CAM-B3LYP//B3LYP</b>				
$\Delta E_{ge}$	3.00	2.42	2.29	2.23	2.2
$\lambda_{ge}$	413	512	543	556	564
$f_{ge}$	0.7512	2.0395	3.4732	4.8182	6.1287
$q^{CT}$	0.647	0.564	0.561	0.566	0.568
$d^{CT}$	3.662	0.304	0.194	0.099	0.02
$\Delta\mu_{ge}$	11.383	0.824	0.524	0.269	0.055
	<b>CAM-B3LYP//M06-2X</b>				
$\Delta E_{ge}$	3.14	2.6	2.47	2.42	2.39
$\lambda_{ge}$	395	477	501	513	518
$f_{ge}$	0.742	2.0045	3.4219	4.7578	6.0754
$q^{CT}$	0.655	0.569	0.566	0.567	0.566
$d^{CT}$	3.681	0.301	0.166	0.093	0.066
$\Delta\mu_{ge}$	11.582	0.822	0.451	0.253	0.178

**Table 6: Transition energies ( $\Delta E_{ge}$ , eV), wavelengths ( $\lambda_{ge}$ , nm), oscillator strengths ( $f_{ge}$ ), charge transferred ( $q^{CT}$ , |e|), charge transfer distances ( $d^{CT}$ , Å) and dipole moment variations ( $\Delta\mu_{ge}$ , D), calculated at the CAM-B3LYP//B3LYP level for the S0→S1 transition of increasingly large (DA)<sub>n</sub> oligomers with D=BDT and A = BT.**

	n=1	n=2	n=3	n=4	n=5
<b>CAM-B3LYP//B3LYP</b>					
$\Delta E_{ge}$	3.03	2.46	2.34	2.28	2.26
$\lambda_{ge}$	409	503	531	543	550
$f_{ge}$	0.685	1.9227	3.3086	4.6136	5.8956
$q^{CT}$	0.642	0.574	0.571	0.572	0.574
$d^{CT}$	3.586	0.696	0.105	0.021	0.032
$\Delta\mu_{ge}$	11.055	1.919	0.287	0.056	0.088
<b>CAM-B3LYP//M06-2X</b>					
$\Delta E_{ge}$	3.17	2.63	2.56	2.52	-
$\lambda_{ge}$	392	472	484	492	-
$f_{ge}$	0.6448	1.8375	3.109	4.3367	-
$q^{CT}$	0.664	0.588	0.585	0.585	-
$d^{CT}$	3.608	0.691	0.194	0.061	-
$\Delta\mu_{ge}$	11.502	1.951	0.544	0.172	-

**Table 7: Transition energies ( $\Delta E_{ge}$ , eV), wavelengths ( $\lambda_{ge}$ , nm), oscillator strengths ( $f_{ge}$ ), charge transferred ( $q^{CT}$ , |e|), charge transfer distances ( $d^{CT}$ , Å) and dipole moment variations ( $\Delta\mu_{ge}$ , D), calculated at the CAM-B3LYP//B3LYP level for the S0→S1 transition of increasingly large (DA)<sub>n</sub> oligomers with D=BDT and A = DPP.**

	n=1	n=2	n=3	n=4	n=5
<b>CAM-B3LYP//B3LYP</b>					
$\Delta E_{ge}$	2.58	2.03	1.88	1.81	1.78
$\lambda_{ge}$	481	611	660	683	695
$f_{ge}$	0.5742	1.7346	2.9263	4.0506	5.1541
$q^{CT}$	0.348	0.378	0.403	0.416	0.423
$d^{CT}$	0.553	1.101	0.702	0.407	0.26
$\Delta\mu_{ge}$	0.924	1.996	1.359	0.813	0.528
<b>CAM-B3LYP//M06-2X</b>					
$\Delta E_{ge}$	2.64	2.17	2.04	1.98	1.96
$\lambda_{ge}$	469	571	607	625	634
$f_{ge}$	0.5831	1.6056	2.7186	3.7859	4.8206
$q^{CT}$	0.366	0.381	0.401	0.412	0.417
$d^{CT}$	1.062	0.902	0.565	0.375	0.166
$\Delta\mu_{ge}$	1.864	1.649	1.09	0.743	0.333



**Table 8: Transition energies ( $\Delta E_{ge}$ , eV), wavelengths ( $\lambda_{ge}$ , nm), oscillator strengths ( $f_{ge}$ ), charge transferred ( $q^{CT}$ , |e|), charge transfer distances ( $d^{CT}$ , Å) and dipole moment variations ( $\Delta\mu_{ge}$ , D), calculated at the CAM-B3LYP//B3LYP level for the S0→S1 transition of increasingly large (DA)<sub>n</sub> oligomers with D=C27 and A = BF.**

	n=1	n=2	n=3	n=4	n=5
<b>CAM-B3LYP//B3LYP</b>					
$\Delta E_{ge}$	3.36	2.92	2.84	2.81	2.78
$\lambda_{ge}$	368	425	437	442	446
$f_{ge}$	0.6525	1.6124	2.7757	3.7539	4.6849
$q^{CT}$	0.609	0.575	0.568	0.567	0.567
$d^{CT}$	3.251	0.59	0.495	0.395	0,3
$\Delta\mu_{ge}$	9.505	1.628	1.353	1.075	0.817
<b>CAM-B3LYP//M06-2X</b>					
$\Delta E_{ge}$	3.51	3.08	3	2.96	2.94
$\lambda_{ge}$	353	402	414	418	422
$f_{ge}$	0.6853	1.6604	2.8271	3.8075	4.7043
$q^{CT}$	0.61	0.575	0.567	0.564	0.567
$d^{CT}$	3.242	0.55	0.46	0.367	0.281
$\Delta\mu_{ge}$	9.494	1.517	1.252	0.994	0.766

**Table 9: Transition energies ( $\Delta E_{ge}$ , eV), wavelengths ( $\lambda_{ge}$ , nm), oscillator strengths ( $f_{ge}$ ), charge transferred ( $q^{CT}$ , |e|), charge transfer distances ( $d^{CT}$ , Å) and dipole moment variations ( $\Delta\mu_{ge}$ , D), calculated at the CAM-B3LYP//B3LYP level for the S0→S1 transition of increasingly large (DA)<sub>n</sub> oligomers with D=C27 and A = BT.**

	n=1	n=2	n=3	n=4	n=5
<b>CAM-B3LYP//B3LYP</b>					
$\Delta E_{ge}$	3.43	3.01	2.94	2.91	2.91
$\lambda_{ge}$	362	412	421	426	426
$f_{ge}$	0.522	1.2943	2.3314	3.2535	4.2074
$q^{CT}$	0.625	0.607	0.592	0.587	0.587
$d^{CT}$	3.337	1.088	0.855	0.682	0.449
$\Delta\mu_{ge}$	10.016	3.173	2.433	1.924	1.268
<b>CAM-B3LYP//M06-2X</b>					
$\Delta E_{ge}$	3.51	3.12	3.06	3.03	3.01
$\lambda_{ge}$	354	397	405	410	412
$f_{ge}$	0.5226	1.3125	2.336	3.2744	4.0432
$q^{CT}$	0.629	0.61	0.596	0.59	0.589
$d^{CT}$	3.224	1.068	0.83	0.642	0.502
$\Delta\mu_{ge}$	9.747	3.128	2.376	1.821	1.420

**Table 10:** Transition energies ( $\Delta E_{ge}$ , eV), wavelengths ( $\lambda_{ge}$ , nm), oscillator strengths ( $f_{ge}$ ), charge transferred ( $q^{CT}$ , |e|), charge transfer distances ( $d^{CT}$ , Å) and dipole moment variations ( $\Delta\mu_{ge}$ , D), calculated at the CAM-B3LYP//B3LYP level for the  $S_0 \rightarrow S_1$  transition of increasingly large (DA)<sub>n</sub> oligomers with D=C27 and A = DPP.

	n=1	n=2	n=3	n=4	n=5
<b>CAM-B3LYP//B3LYP</b>					
$\Delta E_{ge}$	2.86	2.47	2.38	2.34	2.32
$\lambda_{ge}$	434	501	521	530	535
$f_{ge}$	0.541	1.166	1.771	2.397	3.055
$q^{CT}$	0.359	0.391	0.404	0.409	0.414
$d^{CT}$	0.275	0.853	0.425	0.251	0.182
$\Delta\mu_{ge}$	0.474	1.601	0.824	0.494	0.362
<b>CAM-B3LYP//M06-2X</b>					
$\Delta E_{ge}$	2.92	2.56	2.48	2.43	2.42
$\lambda_{ge}$	424	484	500	510	512
$f_{ge}$	0.519	1.123	1.759	2.305	2.992
$q^{CT}$	0.362	0.39	0.404	0.408	0.411
$d^{CT}$	0.189	0.808	0.443	0.244	0.132
$\Delta\mu_{ge}$	0.328	1.515	0.859	0.478	0.261

**Table 11:** Transition energies ( $\Delta E_{ge}$ , eV), wavelengths ( $\lambda_{ge}$ , nm), oscillator strengths ( $f_{ge}$ ), charge transferred ( $q^{CT}$ , |e|), charge transfer distances ( $d^{CT}$ , Å) and dipole moment variations ( $\Delta\mu_{ge}$ , D), calculated at the CAM-B3LYP//B3LYP level for the  $S_0 \rightarrow S_1$  transition of increasingly large (DA)<sub>n</sub> oligomers with D=C36 and A = BF.

	n=1	n=2	n=3	n=4	n=5
<b>CAM-B3LYP//B3LYP</b>					
$\Delta E_{ge}$	3.28	2.91	2.87	2.85	2.84
$\lambda_{ge}$	378	427	433	436	437
$f_{ge}$	0.5005	0.9385	0.9581	0.9176	1.0083
$q^{CT}$	0.691	0.642	0.629	0.625	0.62
$d^{CT}$	3.456	1.084	0.57	0.301	0.175
$\Delta\mu_{ge}$	11.475	3.345	1.722	0.902	0.520
<b>CAM-B3LYP//M06-2X</b>					
$\Delta E_{ge}$	3.42	3.06	3.02	2.99	2.99
$\lambda_{ge}$	363	405	411	415	414
$f_{ge}$	0.5148	0.9728	1.0322	1.0028	1.1421
$q^{CT}$	0.703	0.648	0.635	0.628	0.626
$d^{CT}$	3.493	1.058	0.502	0.302	0.14
$\Delta\mu_{ge}$	11.798	3.291	1.532	0.912	0.421

**Table 12: Transition energies ( $\Delta E_{ge}$ , eV), wavelengths ( $\lambda_{ge}$ , nm), oscillator strengths ( $f_{ge}$ ), charge transferred ( $q^{CT}$ , |e|), charge transfer distances ( $d^{CT}$ , Å) and dipole moment variations ( $\Delta\mu_{ge}$ , D), calculated at the CAM-B3LYP//B3LYP level for the  $S_0 \rightarrow S_1$  transition of increasingly large (DA)<sub>n</sub> oligomers with D=C36 and A = BT.**

	n=1	n=2	n=3	n=4	n=5
<b>CAM-B3LYP//B3LYP</b>					
$\Delta E_{ge}$	3.32	2.99	2.95	2.93	2.92
$\lambda_{ge}$	374	415	421	423	424
$f_{ge}$	0.391	0.7292	0.7741	0.8262	1.0456
$q^{CT}$	0.709	0.678	0.662	0.651	0.651
$d^{CT}$	3.56	1.627	0.767	0.367	0.161
$\Delta\mu_{ge}$	12.115	5.298	2.441	1.147	0.503
<b>CAM-B3LYP//M06-2X</b>					
$\Delta E_{ge}$	3.42	3.10	3.05	3.03	-
$\lambda_{ge}$	363	400	406	409	-
$f_{ge}$	0.3994	0.7456	0.8012	0.8376	-
$q^{CT}$	0.719	0.687	0.667	0.659	-
$d^{CT}$	3.557	1.615	0.739	0.59	-
$\Delta\mu_{ge}$	12.29	5.333	2.368	1.868	-

**Table 13: Transition energies ( $\Delta E_{ge}$ , eV), wavelengths ( $\lambda_{ge}$ , nm), oscillator strengths ( $f_{ge}$ ), charge transferred ( $q^{CT}$ , |e|), charge transfer distances ( $d^{CT}$ , Å) and dipole moment variations ( $\Delta\mu_{ge}$ , D), calculated at the CAM-B3LYP//B3LYP level for the  $S_0 \rightarrow S_1$  transition of increasingly large (DA)<sub>n</sub> oligomers with D=C36 and A = DPP.**

	n=1	n=2	n=3	n=4	n=5
<b>CAM-B3LYP//B3LYP</b>					
$\Delta E_{ge}$	2.89	2.59	2.54	2.52	2.51
$\lambda_{ge}$	429	478	488	491	494
$f_{ge}$	0.4999	0.7157	0.396	0.2996	0.415
$q^{CT}$	0.373	0.386	0.397	0.405	0.406
$d^{CT}$	0.782	0.427	0.221	0.068	0.045
$\Delta\mu_{ge}$	1.402	0.791	0.422	0.132	0.088
<b>CAM-B3LYP//M06-2X</b>					
$\Delta E_{ge}$	2.96	2.67	2.61	2.59	-
$\lambda_{ge}$	419	465	474	479	-
$f_{ge}$	0.4935	0.7123	0.4061	0.2823	-
$q^{CT}$	0.38	0.39	0.401	0.407	-
$d^{CT}$	0.884	0.436	0.218	0.173	-
$\Delta\mu_{ge}$	1.613	0.818	0.42	0.337	-

**Table 14:** Transition energies ( $\Delta E_{ge}$ , eV), wavelengths ( $\lambda_{ge}$ , nm), oscillator strengths ( $f_{ge}$ ), charge transferred ( $q^{CT}$ , |e|), charge transfer distances ( $d^{CT}$ , Å) and dipole moment variations ( $\Delta\mu_{ge}$ , D), calculated at the CAM-B3LYP//B3LYP level for the  $S_0 \rightarrow S_1$  transition of increasingly large (DA)<sub>n</sub> oligomers with D=CPDT and A = BF.

	n=1	n=2	n=3	n=4	n=5
<b>CAM-B3LYP//B3LYP</b>					
$\Delta E_{ge}$	2.7	2.03	1.84	1.75	1.71
$\lambda_{ge}$	460	612	675	707	724
$f_{ge}$	0.7985	1.9859	3.1361	4.0698	4.7417
$q^{CT}$	0.593	0.562	0.579	0.591	0.6
$d^{CT}$	3.312	0.651	0.612	0.451	0.437
$\Delta\mu_{ge}$	9.437	1.758	1.700	1.281	1.259
<b>CAM-B3LYP//M06-2X</b>					
$\Delta E_{ge}$	2.86	2.23	2.06	2	1.96
$\lambda_{ge}$	433	557	601	620	631
$f_{ge}$	0.799	1.9475	3.068	3.9863	4.6547
$q^{CT}$	0.599	0.57	0.581	0.59	0.599
$d^{CT}$	3.298	0.597	0.502	0.366	0.3
$\Delta\mu_{ge}$	9.488	1.633	1.402	1.037	0.864

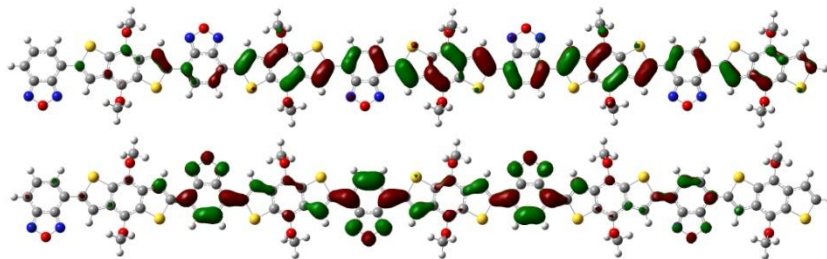
**Table 15:** Transition energies ( $\Delta E_{ge}$ , eV), wavelengths ( $\lambda_{ge}$ , nm), oscillator strengths ( $f_{ge}$ ), charge transferred ( $q^{CT}$ , |e|), charge transfer distances ( $d^{CT}$ , Å) and dipole moment variations ( $\Delta\mu_{ge}$ , D), calculated at the CAM-B3LYP//B3LYP level for the  $S_0 \rightarrow S_1$  transition of increasingly large (DA)<sub>n</sub> oligomers with D= CPDT and A = BT.

	n=1	n=2	n=3	n=4	n=5
<b>CAM-B3LYP//B3LYP</b>					
$\Delta E_{ge}$	2.71	2.07	1.88	1.81	1.77
$\lambda_{ge}$	457	600	658	684	701
$f_{ge}$	0.7159	1.8318	2.91	3.7107	4.2589
$q^{CT}$	0.615	0.574	0.588	0.599	0.616
$d^{CT}$	3.428	0.859	0.688	0.626	0.572
$\Delta\mu_{ge}$	10.131	2.368	1.943	1.802	1.692
<b>CAM-B3LYP//M06-2X</b>					
$\Delta E_{ge}$	2.86	2.24	2.09	2.07	2.08
$\lambda_{ge}$	434	553	594	599	596
$f_{ge}$	0.7046	1.7666	2.8158	3.5218	4.1513
$q^{CT}$	0.623	0.585	0.593	0.607	0.615
$d^{CT}$	3.415	0.865	0.692	0.686	0.591
$\Delta\mu_{ge}$	10.22	2.428	1.971	2.000	1.744

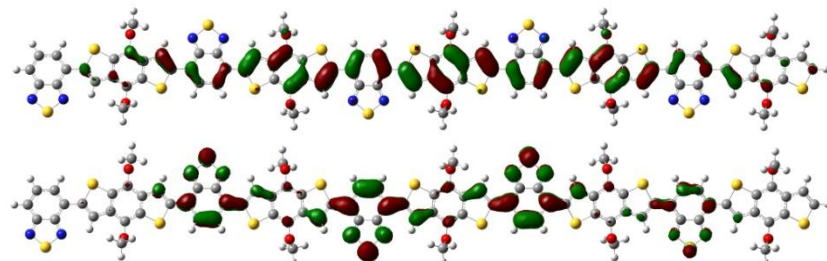
**Table 16: Transition energies ( $\Delta E_{ge}$ , eV), wavelengths ( $\lambda_{ge}$ , nm), oscillator strengths ( $f_{ge}$ ), charge transferred ( $q^{CT}$ , |e|), charge transfer distances ( $d^{CT}$ , Å) and dipole moment variations ( $\Delta\mu_{ge}$ , D), calculated at the CAM-B3LYP//B3LYP level for the  $S_0 \rightarrow S_1$  transition of increasingly large  $(DA)_n$  oligomers with D= CPDT and A = DPP.**

	n=1	n=2	n=3	n=4	n=5
	<b>CAM-B3LYP//B3LYP</b>				
$\Delta E_{ge}$	2.49	1.82	1.61	1.52	1.47
$\lambda_{ge}$	498	680	769	815	842
$f_{ge}$	0.840	2.152	3.479	4.764	6.026
$q^{CT}$	0.37	0.438	0.473	0.495	0.507
$d^{CT}$	0.579	1.939	1.583	1.082	0.764
$\Delta\mu_{ge}$	1.029	4.081	3.592	2.57	1.861
	<b>CAM-B3LYP//M06-2X</b>				
$\Delta E_{ge}$	2.59	1.98	1.8	1.73	1.69
$\lambda_{ge}$	479	625	688	718	735
$f_{ge}$	0.8112	2.0538	3.3254	4.5346	5.7322
$q^{CT}$	0.373	0.433	0.464	0.480	0.49
$d^{CT}$	0.714	1.694	1.288	0.823	0.538
$\Delta\mu_{ge}$	1.28	3.562	2.868	1.898	1.266

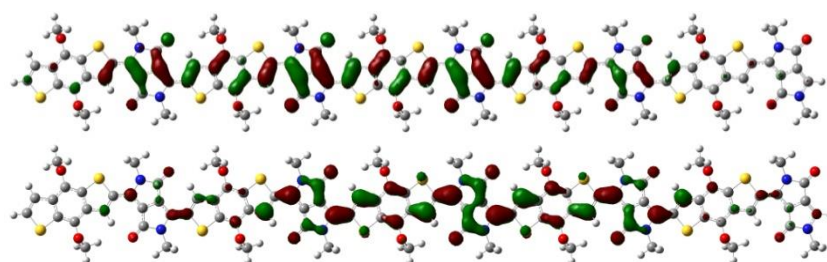
**BDTBF**



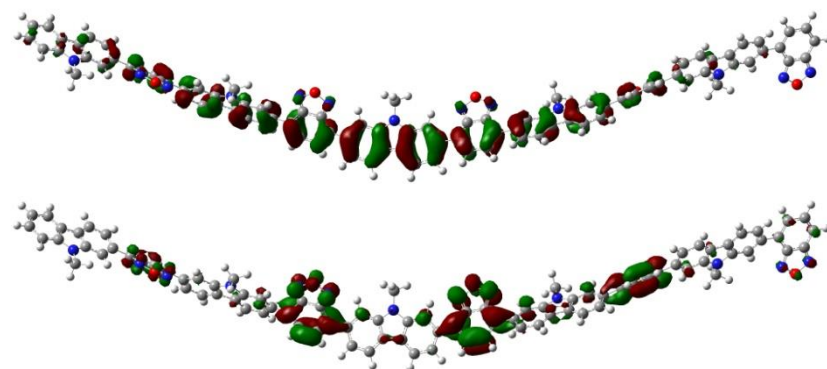
**BDTBT**



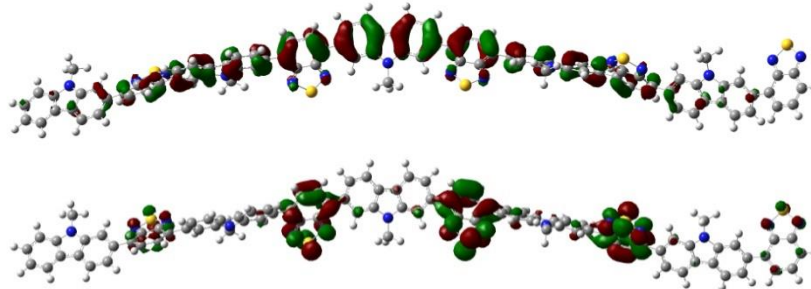
**BDTDPP**



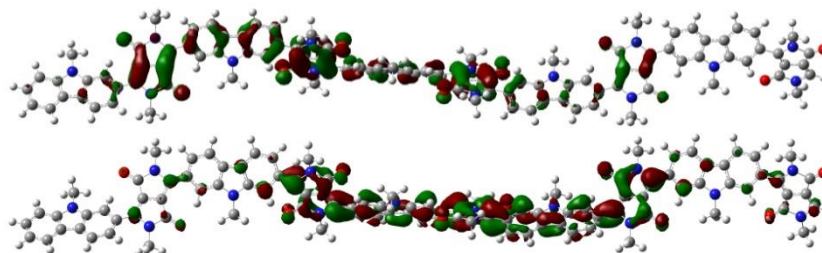
**C27BF**



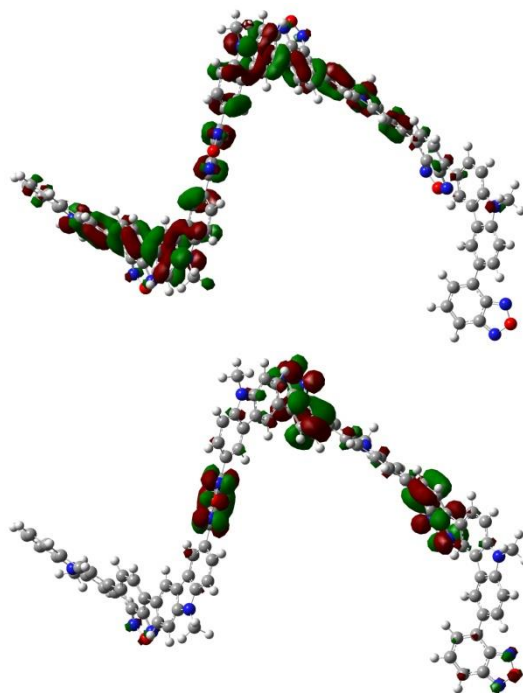
**C27BT**



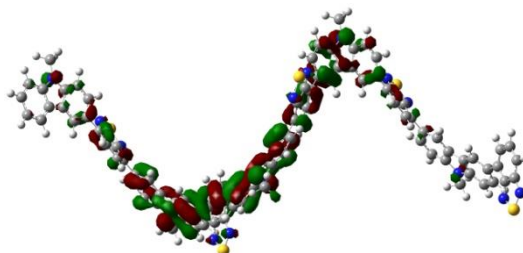
**C27DPP**

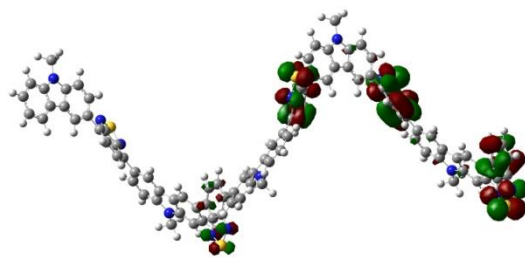


**C36BF**

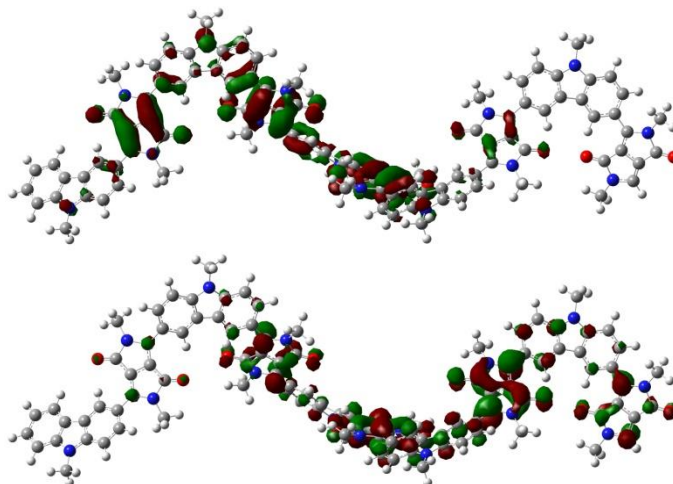


**C36BT**

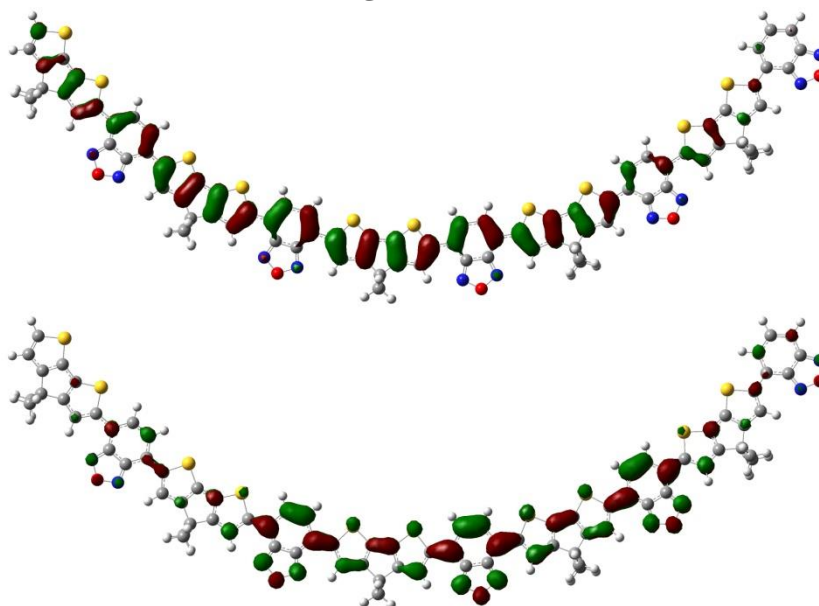




**C36DPP**

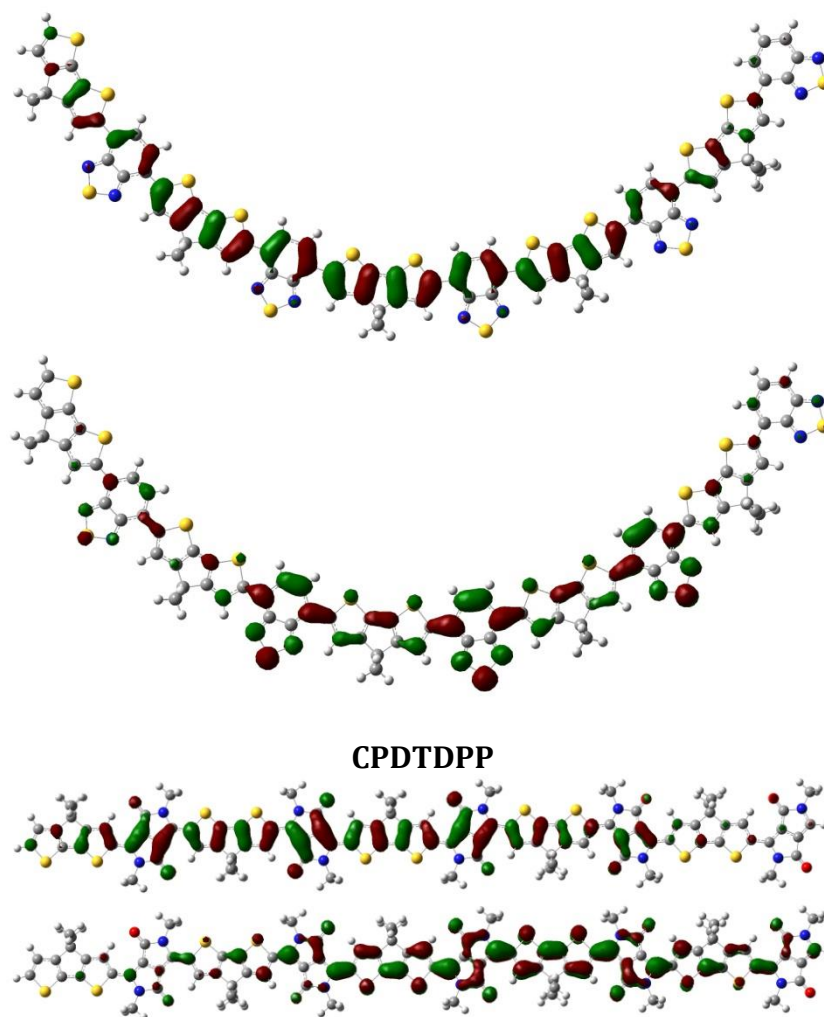


**CPDTBF**



**CPDTBT**





**Figure 14: HOMOs (top) and LUMOs (bottom) of the DA pentamers, as calculated at the B3LYP/6-31G(d) level.**

---

**Chapter 5 : Synthesis and characterization of  
PBDTBT and PBDTBF**

---

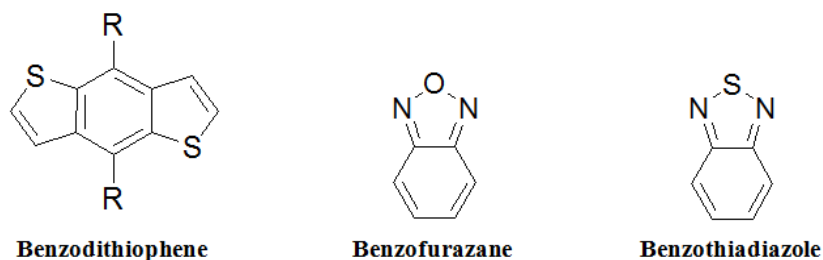


**Résumé :**

Dans ce chapitre, l'attention est portée sur la synthèse et la caractérisation des polymères aux structures sélectionnées dans le chapitre précédent, le PBDTBF et le PBDTBT. Ces polymères sont obtenus par couplage de Stille puis, différentes stratégies sont envisagées dans le but d'accroître les masses molaires : utilisation d'un catalyseur différent ; changement de solvant de synthèse ; couplage de Suzuki.

## V.1. Introduction

In chapter III, different D-A systems were investigated by DFT and TD DFT calculations using common moieties, including carbazole, cyclopentadithiophene or diketopyrrolopyrrole. By comparing these simulated opto-electronic results, benzodithiophene was selected as donating unit in association with benzofurazane and benzothiadiazole as withdrawing unit (Figure 1). These combinations appear as good candidates for photovoltaic applications.



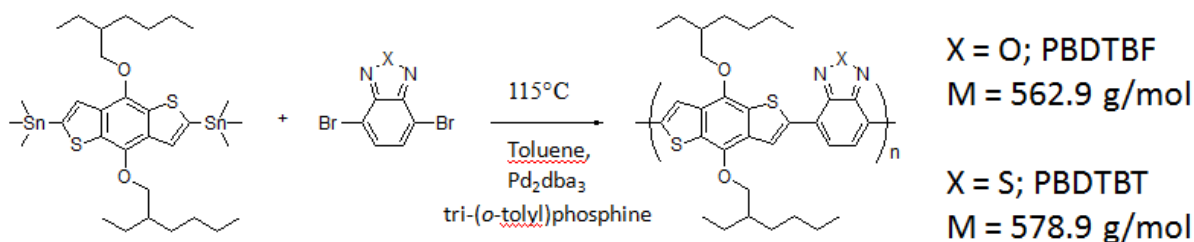
**Figure 1: Chemical structures of benzodithiophene, benzofurazane and benzothiadiazole**

In this present chapter, corresponding polymers, PBDTBF and PBDTBT, were synthesized *via* Stille coupling using different conditions. Impacts of stoichiometry of reactants (with Carothers' equation), of ligands on catalytic system, of solvent, of side-chain were analyzed. Suzuki coupling was also compared to Stille coupling for this couple of sub-unit. All these syntheses were performed in order to do relationship structure-properties.

All polymers were characterized by size-exclusion chromatography (SEC) to determine molecular weights and dispersity of samples, by UV-visible and fluorescence to figure optical properties, like maxima of absorption and emission and optical gap (with Tauc plot method described in Section III.5.1.).

## V.2. Polymerization using Stille coupling: effect of stoichiometry

For the synthesis of these polymers, monomers prepared in Section III.2., distannane-benzodithiophene, dibromobenthiadiazole and dibromobenzofurazane are used. The general procedure of the synthesis is a Stille coupling, described in Section II.3.2. The two monomers are put together into a dry micro-waves reactor with a catalytic amount of tris(dibenzylideneacetone)dipalladium(0) ( $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ ) and tri(*o*-tolyl)phosphine, in toluene<sup>1</sup>. The mixture is heated at 115°C during 4 hours on inert atmosphere (Figure 2).



**Figure 2: Synthetic pathway to obtain PBDTBF and PBDTBT**

All experimental details are presented in the corresponding section at the end of the chapter. The quantities of monomers used for the polymerization are determined from the Carothers equation depending on the targeted degree of polymerization ( $\overline{DPn}$ ) by the following equation<sup>2</sup> (1):

$$\overline{DPn} = \frac{1 + r}{1 + r - 2rp} \quad (1)$$

In this equation, there are two parameters. The first,  $p$ , is conversion of monomer into polymer. The second,  $r$ , is the stoichiometric ratio of reactants, the excess reactant is conventionally the denominator so that  $r < 1$ . If neither monomer is in excess,  $r = 1$  and the equation is reduced to the equimolar case (2):

$$\overline{DPn} = \frac{1}{1 - p} \quad (2)$$

By varying the excess of monomer, the consequence is to reduce the degree of polymerization for a given value of  $p$ . For a complete conversion ( $p \rightarrow 1$ ), the Carothers equation can be written as following (3):

$$\overline{DPn} = \frac{1 + r}{1 - r} \quad (3)$$

So, with this equation for  $r = 1$ , theoretical  $\overline{DPn}$  is infinite, for  $r = 0.99$ ,  $\overline{DPn} = 199$ , for  $r = 0.9$ ,  $\overline{DPn} = 19$ . By controlling the stoichiometry, an adjustable parameter during synthesis, it is normally possible to control molar masse of final polymer. In present case, the distannylcompound is put in defect. Polymer with end-chain functionalized with tin is not stable

so, after 4 hours, a second Stille coupling is performed to eliminate these potential residues. To do this, one equivalent of bromo-benzene is directly added before the solution is heated again at 115°C under micro-waves during 1 hour. All samples are purified by precipitation into methanol twice, and by precipitation into acetone twice. The final products present two different fractions, one soluble in chloroform, one insoluble in chloroform but soluble in trichlorobenzene (TCB). No insoluble fraction has been observed even for high molecular weight targeted. General procedure for Stille coupling is detailed in Annexes.

By varying stoichiometry of BDT compound at the beginning of synthesis from 1 equivalent to 0.6, five polymers were obtained associated to benzofurazane unit, respectively named **O1** to **O5** (Oxygen in the heterocycle), and five polymers were obtained associated to benzothiadiazole unit, respectively named **S1** to **S5** (Sulfur in the heterocycle).

Molecular weights and dispersity of chloroform fractions are estimated by using size-exclusion chromatography (SEC) in chloroform with TCB as flow marker (Figures 15 to 23 in Annexes). UV-visible and emission analyses were performed in chloroform solutions. Chloroform fraction of **O1** was sufficient to determine optical properties but, unfortunately, insufficient for SEC measurement after filtration.

Molecular weights and dispersity of TCB fractions are estimated by using size-exclusion chromatography (SEC) in TCB at 150°C (Figures 30 to 38 in Annexes). UV-visible analyses were performed in TCB solutions. Unfortunately, TCB fraction of **S5** was not permitting to perform SEC. Once filtrated, no signal was observed on detectors.

Weight fractions of final polymers and SEC results of all chloroform and TCB fractions are summarized on Table 1. All optical results of all chloroform and TCB fractions are gathered in Table 2.

**Table 1: SEC results for PBDTBF and PBDTBT, after selective precipitations, depending on synthesis conditions (performed in chloroform for the fraction soluble in chloroform, or in TCB at 150°C for the fraction soluble in TCB).**

	Molar ratio of BDT compound (eq)	Weight fraction (%)		$\overline{Mn}$ (g/mol)		Đ	
		CHCl <sub>3</sub>	TCB	CHCl <sub>3</sub>	TCB	CHCl <sub>3</sub>	TCB
<b>O1</b>	1	4	96	-	2100	-	1.1
<b>O2</b>	0.9	12	88	700	1550	1.4	1.1
<b>O3</b>	0.8	36	64	750	1600	1.5	1.1
<b>O4</b>	0.7	62	38	950	1550	1.6	1.1
<b>O5</b>	0.6	84	16	600	1400	1.4	1.1
<b>S1</b>	1	28	72	1200	2800	1.4	1.1
<b>S2</b>	0.9	36	64	900	2700	1.2	1.8
<b>S3</b>	0.8	46	54	900	2200	1.2	1.1
<b>S4</b>	0.7	66	34	900	2200	1.2	1.3
<b>S5</b>	0.6	89	11	800	-	1.1	-

The decrease of BDT quantity for synthesis induces a decrease of percentage of TCB fraction (and an increase of percentage of chloroform fraction). **O1** and **S1** are showing the highest TCB fractions of the series with, respectively, 96% and 72%. Moreover, **O5** and **S5** are showing the highest chloroform fractions of the series with, respectively, 84% and 89%. This solubility is traducing a global decrease of molar masses with respect of Carothers equation. In addition, polymers with benzothiadiazole unit are more soluble in chloroform than benzofurazane unit.

TCB fractions have higher molecular weights than chloroform fraction, due to the poor solubility of high molecular chains in chloroform. Furthermore, the highest molar masses are obtained respectively with **O1** (2100 g/mol for TCB fraction) and **S1** (1200 g/mol for chloroform fraction, 2800 g/mol for TCB fraction) and the lowest, with **O5** (600 g/mol for chloroform fraction, 1400 g/mol for TCB fraction) and **S5** (800 g/mol for chloroform fraction). Dispersity of all fractions is between 1.1 and 1.8, seeing fractionation is efficient and permits to isolate correctly species.

All fractions (chloroform and TCB) are characterized optically by UV-visible and fluorescence. Results are summarized in Table 2.

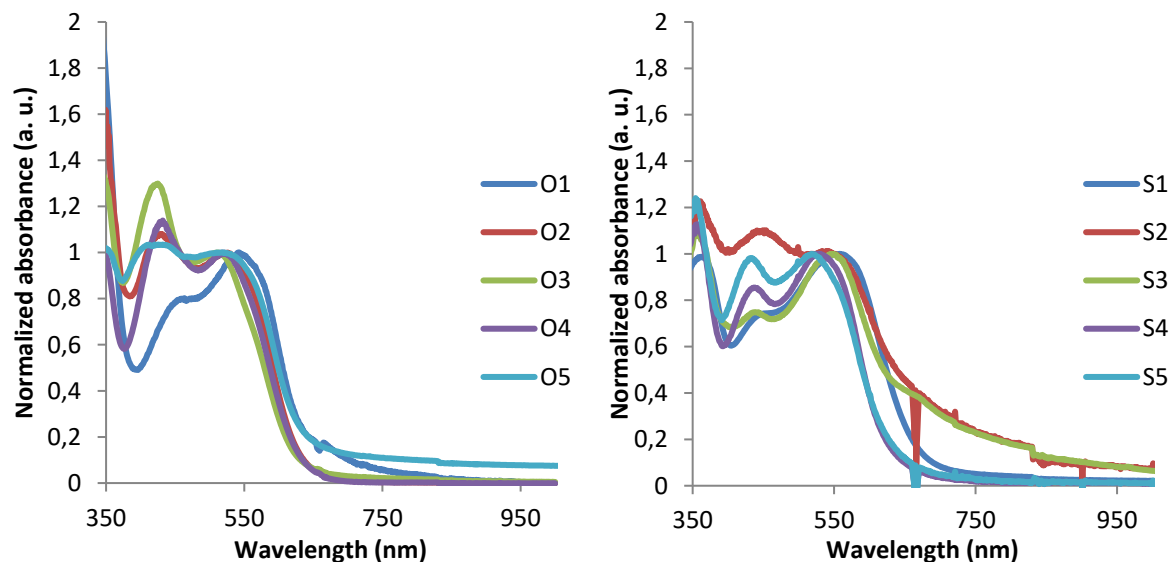
**Table 2: Optical results for PBDTBF and PBDTBT performed in chloroform or in TCB (depending on the solubility of each fraction).**

	$\lambda_{\max}$ (nm)		$\lambda_{\text{em}}$ (nm)	Optical gap (eV)	
	CHCl <sub>3</sub>	TCB		CHCl <sub>3</sub>	TCB
<b>O1</b>	543	648	667	2.03	1.74
<b>O2</b>	526	656	660	2.06	1.78
<b>O3</b>	512	578	653	2.07	1.78
<b>O4</b>	518	656	659	2.08	1.75
<b>O5</b>	521	580	677	2.02	1.72
<b>S1</b>	558	656	682	1.95	1.70
<b>S2</b>	551	649	652	2.05	1.65
<b>S3</b>	548	589	668	1.99	1.90
<b>S4</b>	530	589	663	2.08	1.68
<b>S5</b>	518	592	658	2.02	1.95

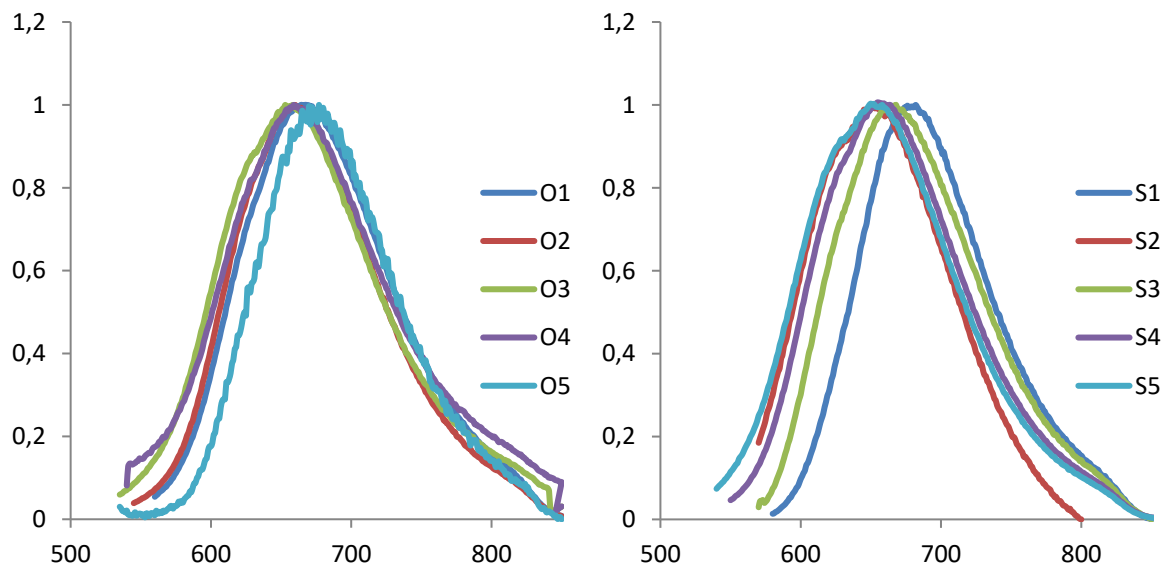
Concerning optical properties, chloroform fractions present  $\lambda_{\max}$  inferior than TCB fractions which is expected regarding molar masses. Globally, chloroform fractions of polymers with benzofurazane unit have  $\lambda_{\max}$  inferior than corresponding chloroform fraction of polymers with benzothiadiazole unit. Maxima are at 543 nm for **O1** and at 558 nm for **S1** (Figure 3). This trend is the same for  $\lambda_{\text{em}}$  (Figure 4) with maximum at 682 nm for **S1**. **O5** is a noticeable exception in this series with maximum of emission at 677 nm, the highest value of polymers obtained with benzofurazane unit. About TCB fractions, this is almost the same than observed with chloroform fractions. Maxima are at 656 nm for **O2** and **O4** in one hand, and at 656 for



**S1** in another hand (Figure 5). Optical gap are systematically inferior for polymers with benzothiadiazole unit than polymers with benzofurazane unit except for TCB fractions of **O3** and **S3** in one hand, and **O5** and **S5** in another hand. The lowest optical gap of chloroform fractions are 2.02 eV for **O5** and 1.95 eV for **S1** and the highest are 2.08 eV for **O4** and 2.08 eV for **S4**. For TCB fractions, the lowest optical gaps are 1.72 eV for **O5** and 1.68 eV for **S5**.



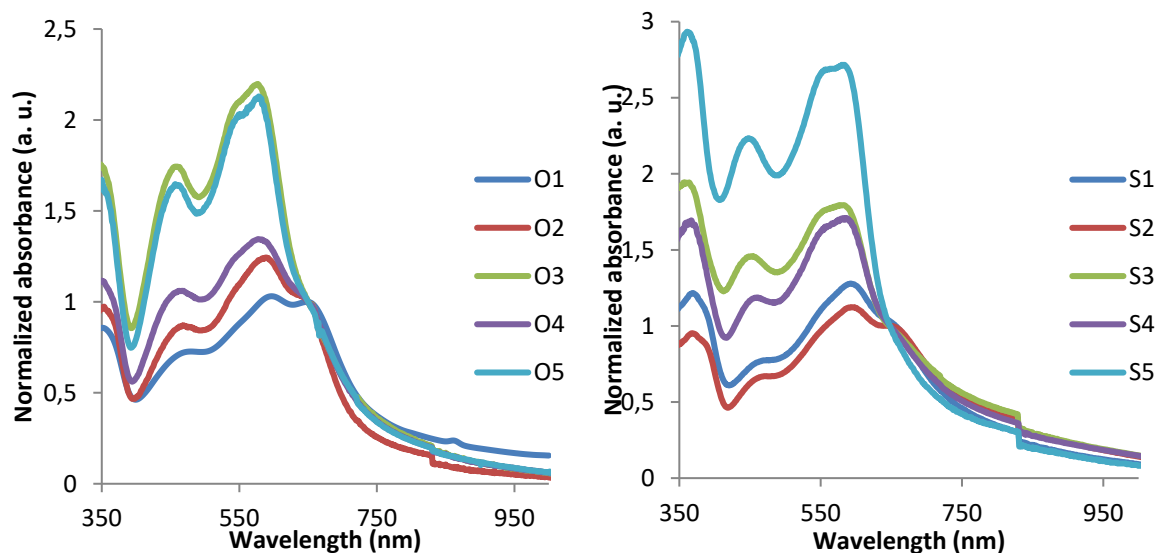
**Figure 3: Normalized UV-visible spectra in chloroform of PBDTBF (on the left) and of PBDTBT (on the right).**



**Figure 4: Normalized emission spectra at in chloroform of PBDTBF (on the left) and of PBDTBT (on the right).**

Nevertheless, for TCB fractions, it is noticeable there are five different peaks (or tails) respectively around 650 nm, 580 nm, 540 nm, 460 nm and 350 nm for polymers with benzofurazane unit and 650 nm, 580 nm, 550 nm, 450 nm and 360 nm for polymers with

benzothiadiazole unit. By normalizing at 650 nm all spectra, the intensity of all other peaks (or tails) is increasing with benzodithiophene compound used for synthesis both with benzofurazane and benzothiadiazole sub-unit (Figure 5). This is showing presence of different species, especially one with first transition  $S_0 \rightarrow S_1$  at 650 nm. This specie is decreasing in relative quantity when stoichiometry is not respected. This is in agreement with SEC results where molar masses decrease in the same way.



**Figure 5: Normalized UV-visible spectra at 650 nm in TCB of PBDTBF (on the left) and of PBDTBT (on the right).**

With all these results, PBDTBF and PBDTBF show molar masses limited at less than 3000 g/mol both in chloroform and in TCB. There are different hypothesis to explain this limitation:

- reactivity of these compounds with this catalytic system is not sufficient to attempt higher molecular weights
- solubility of final polymer is too low in toluene at 115°C to continue polymerization
- Stille coupling is not efficient for these couples of monomers

In the following, these different parameters are investigated in order to improve molecular weights of PBDTBF and PBDTBT.

### **V.2.1. Effect of catalytic system**

In the literature, Stille coupling with benzodithiophene monomer can be performed with  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  as catalysis. These syntheses were done in dimethylformamide (DMF)<sup>3</sup>, in toluene<sup>4</sup> or in mixture of toluene/DMF<sup>5</sup> (5:1). In present case, different tests were achieved between

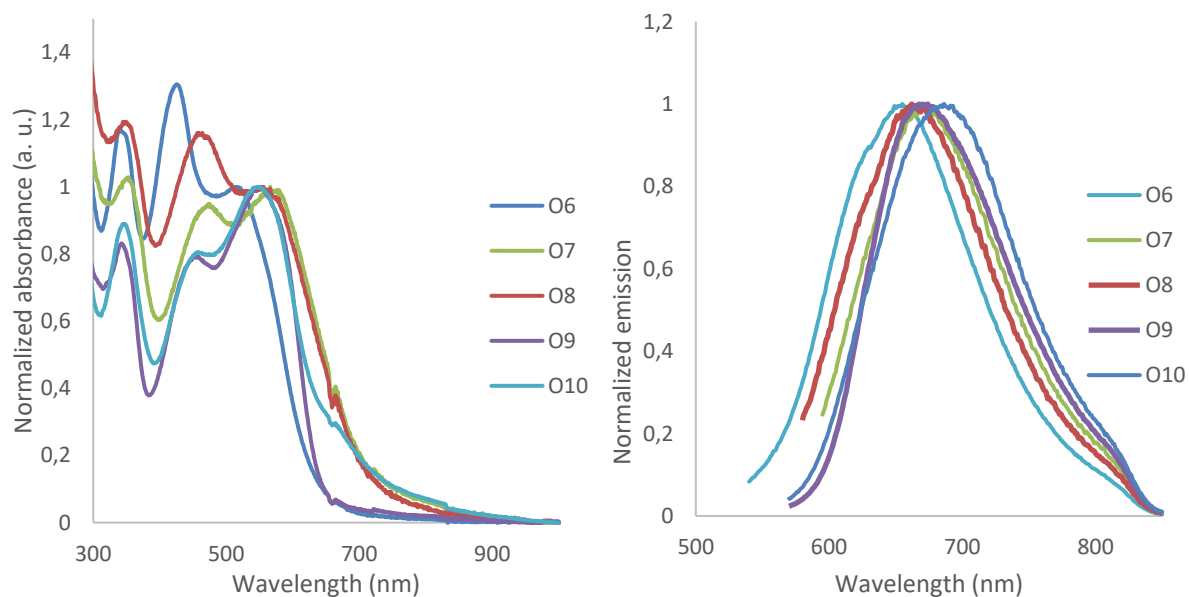
distannane-benzodithiophene and dibromobenzofurazane with a stoichiometric ratio of 1, by varying solvent, time of synthesis or heating method (conventional or micro-waves). Final polymers are fully soluble in chloroform and are characterized by using size-exclusion chromatography (SEC) in chloroform with TCB as flow marker (Figures 24 to 28 in Annexes). UV-visible and emission analyses were performed in chloroform solutions (Figure 6). Results are gathered in Table 3.

**Table 3: SEC, UV-visible and emission results performed in chloroform for PBDTBF depending of synthesis conditions.**

	Heating	Time	Solvent	$\overline{Mn}$ (g/mol)	$\mathcal{D}$	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\lambda_{\text{em}}$ (nm)	Optical gap (eV)
<b>O6</b>	Conv.	48h	Toluene	800	1.6	516	655	2.07
<b>O7</b>	$\mu$ -waves	4h	Toluene	1800	1.6	566	668	1.92
<b>O8</b>	Conv.	48h	Toluene/DMF (5:1)	1750	1.5	556	662	1.95
<b>O9</b>	$\mu$ -waves	4h	Toluene/DMF (5:1)	1350	1.8	550	674	2.00
<b>O10</b>	$\mu$ -waves	4h	DMF	900	1.5	549	686	1.99

The second catalytic system permits to obtain polymer fully soluble in chloroform independently of synthetic route except in the case of **O10**. But, molar masses are systematically below 1800 g/mol. For all samples, dispersity values are between 1.5 and 1.8. Using micro-waves permits a decrease of synthetic time. In addition, with pure toluene, molar masses are importantly increased with micro-waves heating while molar mass is decreased when DMF is added to the mixture.

Concerning optical properties, higher the molar mass is, higher the maximum of absorption is for this series of polymers. **O6** presents the lowest absorption with  $\lambda_{\max}$  at 516 nm and **O7**, the highest absorption with  $\lambda_{\max}$  at 566 nm. The same trend is visible with emission values, except for **O9** which is presenting the maximum emission of the series at 674 nm. The lowest value is again for **O6** (655 nm). For this series, Stoke's shift are respectively  $4113 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2698 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2880 \text{ cm}^{-1}$ ,  $3346 \text{ cm}^{-1}$  and  $3638 \text{ cm}^{-1}$ . Finally, about optical gap, similar trend is observable except **O9** and **O10** with close results. **O6** is the highest optical gap (2.07 eV) while **O7** is the lowest (1.92 eV).



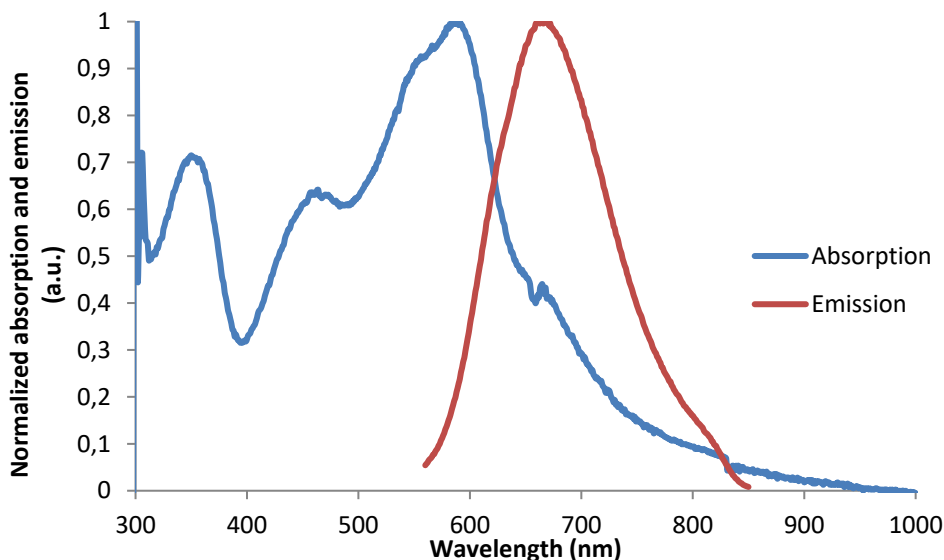
**Figure 6 : Normalized UV-visible (on the left) and emission (on the right) spectra of PBDTBF in chloroform.**

As mentioned above, **O10** has an insoluble fraction in chloroform. This part is totally soluble in TCB and was measured by using size-exclusion chromatography (SEC) in TCB at 150°C (Figure 39 in Annexes). UV-visible and emission analyses were performed in TCB solution (Figure 7). Results are gathered in Table 4.

**Table 4 : SEC (performed at 150°C), UV-visible and emission results performed in TCB for O10.**

	$\overline{Mn}$ (g/mol)	$\mathfrak{D}$	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\lambda_{\text{em}}$ (nm)	Optical gap (eV)
<b>O10-TCB</b>	1600	1.1	591	667	1.97

TCB fraction of **O10** presents higher molar mass (1600 g/mol) than chloroform fraction, with low dispersity. But this sample in the same range of first series obtained with Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub> catalytic system. Optically, the maximum of absorption is at 591 nm and the maximum of emission is at 667 nm, giving a Stoke's shift of 1928 cm<sup>-1</sup> and an optical gap of 1.97 eV. This is lower than results given by first series.

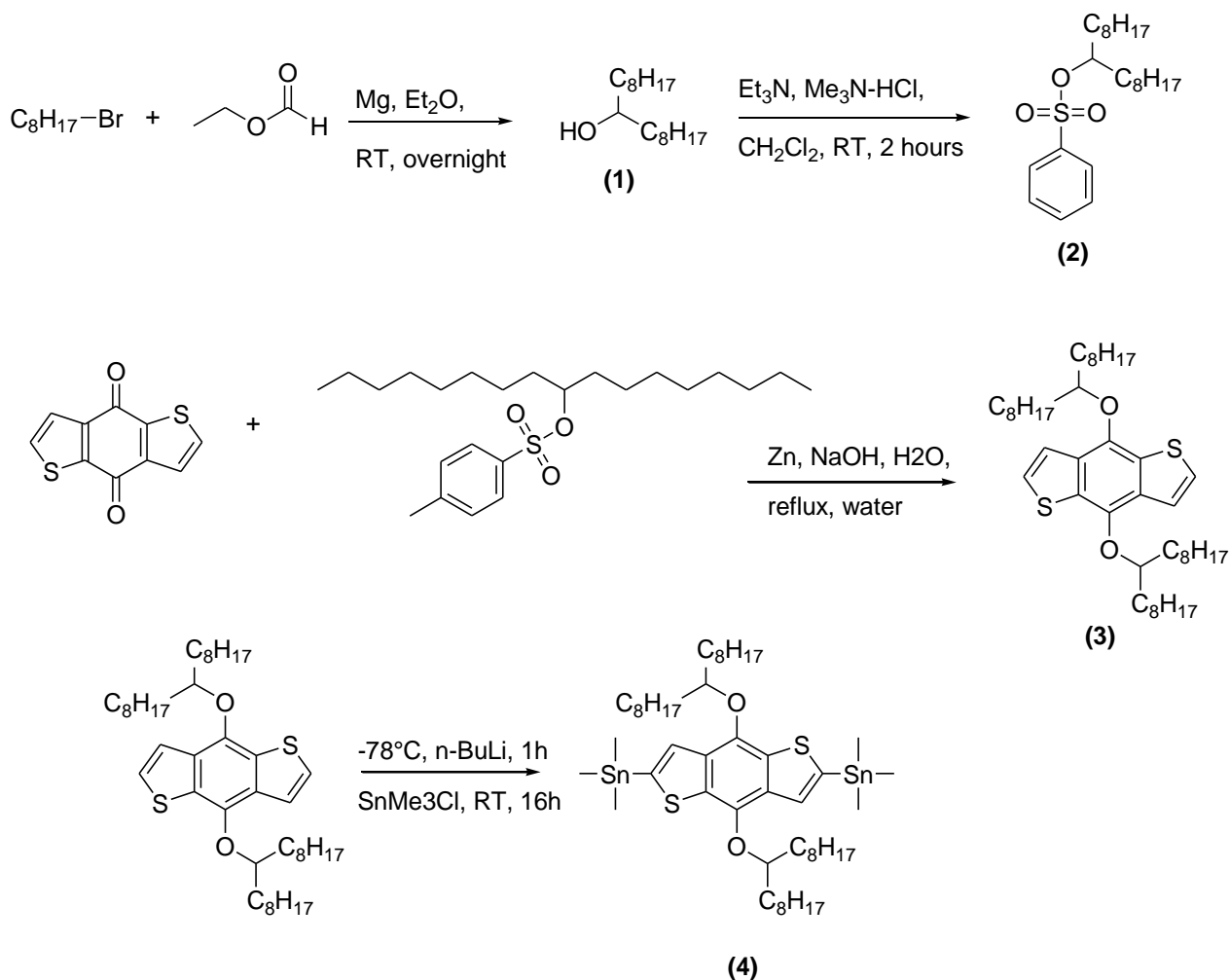


**Figure 7: Normalized UV-visible (in blue) and emission (in red) spectra of O10 in TCB.**

The change of catalytic system permits to obtain fully chloroform soluble polymers but, as previously, molecular weights are below 2000g/mol.

### **V.2.2. Effect of alkyl chain**

To increase solubility of final polymers in toluene at 115°C, a solution is to increase the longer of side-chains. In previous cases, 2-ethylhexyl side chain was used, but here, 9-heptadecane<sup>6</sup> is supposed to ameliorate solubility of final polymer. In this part, another alkyl chain is prepared in two steps (experimental protocols are detailed in Annexes). Firstly, ethyl formate was converted in heptadecan-9-ol by reacting with 2 equivalents of bromooctane in presence of magnesium, in diethyl ether, at room temperature, overnight. Secondly, heptadecan-9-ol is modified by changing alcohol function by tosyle group, in dichloromethane, in presence of triethylamine and trimethylamine, at room temperature, in 2 hours. This alkyl chain is used with benzodithiophene-dione in same conditions as described in Section III.2. to give distannyl-benzodithiophene (Figure 8).



**Figure 8: Synthetic pathway to obtain distannyl-benzodithiophene.**

After synthesis, distannyl-benzodithiophene is purified by recrystallization into methanol. But due to long side-chain, this method is not totally efficient as can be seen in NMR  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  with presence of different peaks (Figure 9). Noteworthy, it is the best result possible. Moreover, this long side-chain appears to have an impact during stannylation of benzodithiophene. With 2-ethylhexyl side-chain, conversion of stannylation is total.

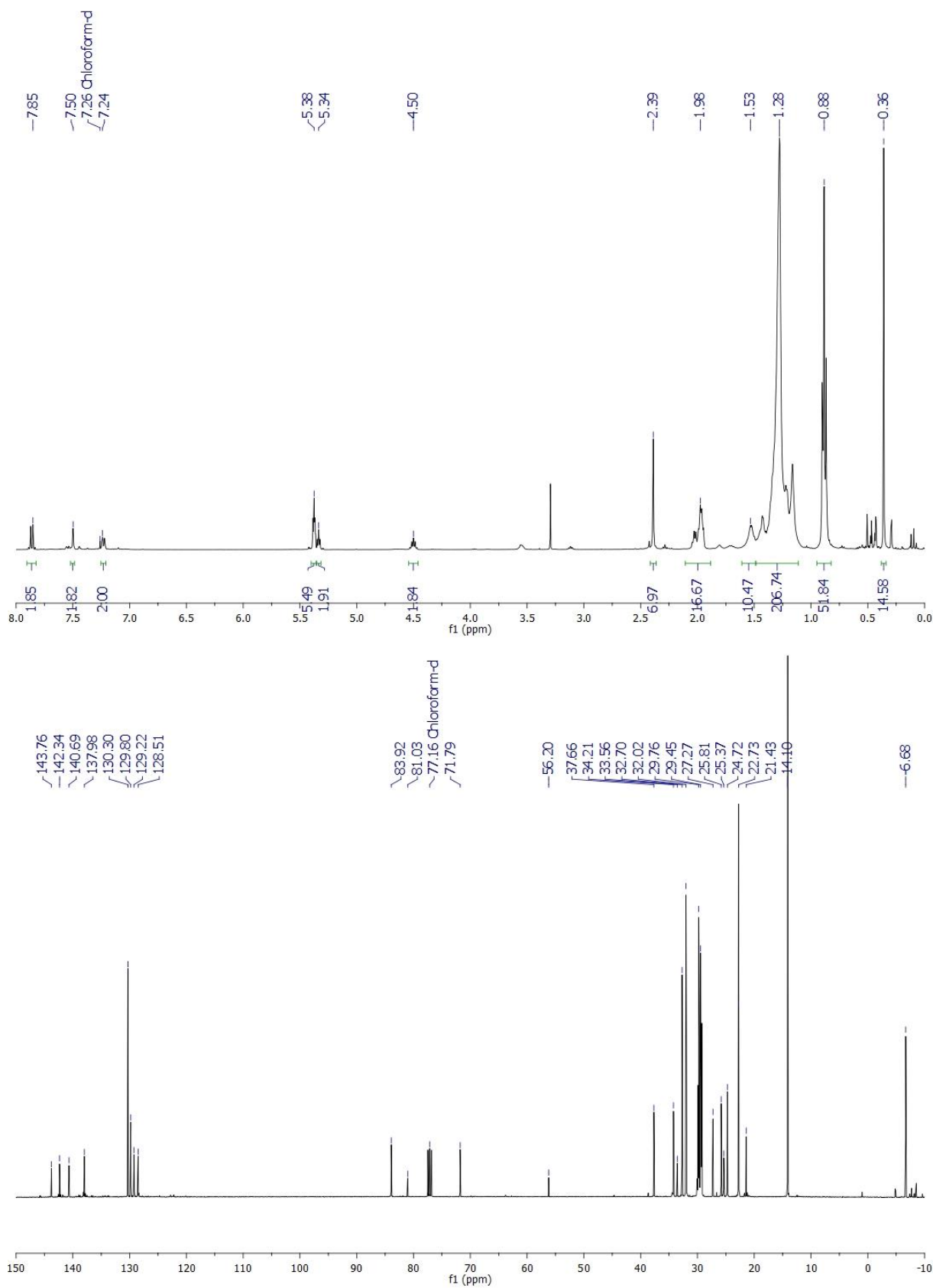


Figure 9: <sup>1</sup>H (above) and <sup>13</sup>C (below) NMR spectra of (4,8-bis((9'-heptadecanyl)oxy)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl)bis(trimethylstannane) in CDCl<sub>3</sub>.

In  $^1\text{H}$  NMR, three different peaks are visible between 7.24 ppm and 7.85 ppm corresponding to the aromatic region. If the product is totally pure, only one proton may be observable in this region, corresponding to the proton on thiophene ring. In  $^{13}\text{C}$  NMR, eight peaks are visible between 128 ppm and 144 ppm. If the product is pure, 5 signals are attempted in this region corresponding to aromatic carbons. These information show the conversion from non-stannane to stannane compound is not quantitative with this alkyl chain, traducing a lower reactivity compared to 2-ethylhexyl alkyl chain, probably for steric hindrance reasons.

This non total conversion is visible when polymerization is tried. For polycondensation, stoichiometry is a crucial parameter. If the purity of one monomer is not guaranteed, the r ratio between monomers during polycondensation is impossible to define and, as a conclusion, theoretical DPn is not infinite: oligomers will be obtained after synthesis. Polymerization was tried with this distannyl-compound and dibromo-benzothiadiazole in toluene, at 115°C, under  $\mu$ -waves in presence of  $\text{Pd}_2\text{dba}_3$ , tri(*o*-tolyl)phosphine. After 4 hours, final compound is precipitated into methanol and filtrated twice. Two additional precipitations (in acetone) and filtrations were done. Final product named **S6** is fully soluble in chloroform. It is isolated by using size-exclusion chromatography (SEC) in chloroform with TCB as flow marker (shown in Annexes) giving 400 g/mol of molecular weight with dispersity of 1.3.

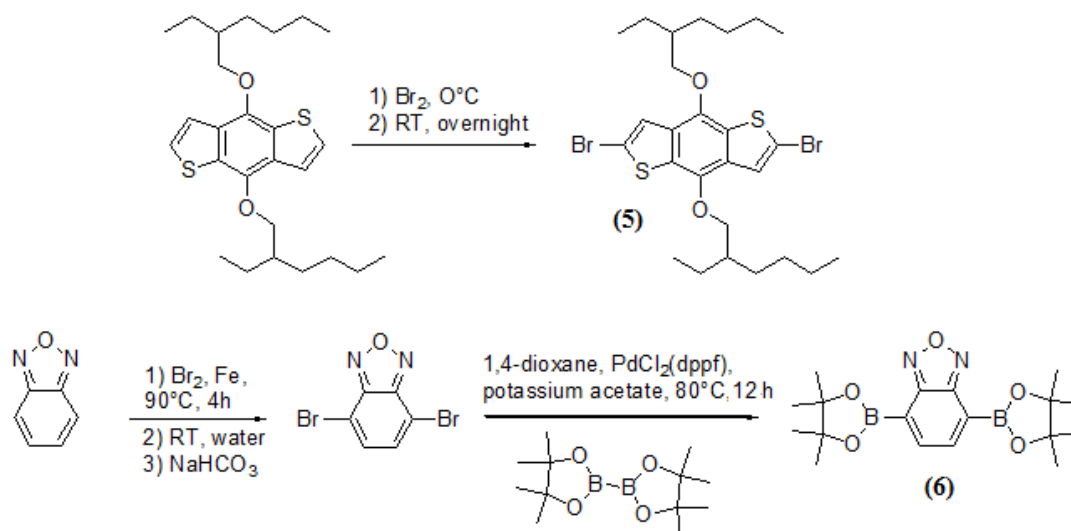
Another alkyl chain was then choose to continue in this way, octadecane, but the corresponding iodo derivative is totally insoluble in boiling water for the first step, alkylation of benzodithiophene-dione.

Two different alkyl chains were investigated without success to increase molecular weights of polymers. The first one, the 9-heptadecyl decreases the reactivity of benzodithiophene during the stannylation step. The second one, the iodo-octadecane is not soluble for the alkylation step. To continue in this way, a solution may be to prepare other longer or ramified alkyl chain.

### **V.2.3. Effect of coupling reaction**

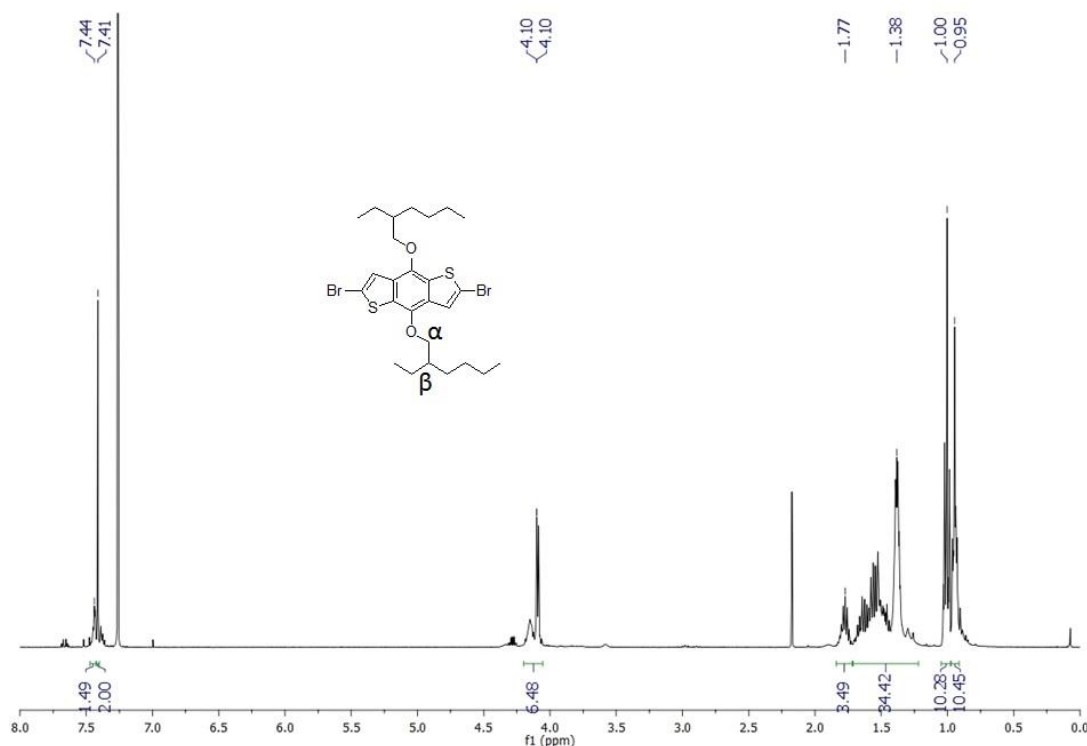
Stille coupling appears as not sufficiently efficient for these couples of monomers independently of catalytic system, solvent or alkyl chain lengths. Another coupling commonly used is Suzuki coupling between a dibromo-compound and a diboronic-compound. Another benzodithiophene<sup>7</sup> and benzofurazane<sup>8</sup> derivatives were targeted (Figure 10). Firstly, dibromo-benzodithiophene is prepared by an addition of bromine solution in methylene chloride at 0°C dropwise on alkylbenzodithiophene solution. After that, solution is stirred at room temperature overnight. Crude product is purified by flash chromatography with petroleum ether:methylene chloride (experimental protocol is detailed in Annexes). Diboro-benzofurazane is obtained by mixing dibromo-benzofurazane with bis(pinacolato)diboron in presence of  $\text{PdCl}_2(\text{dppf})$  (1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocene) and potassium acetate. Crude product is purified by flash chromatography with ethyl acetate:hexane (experimental protocol is detailed in Annexes).





**Figure 10: Synthetic pathway to obtain dibromo-benzodithiophene and diboro-benzofurazane for Suzuki coupling.**

In these cases, even after purification by flash chromatography, monomers are not totally pure, as can be seen in <sup>1</sup>H NMR (Figure 11 and 12). For dibromo-benzodithiophene, two peaks are visible around 7.4 ppm and, by integrate the singlet at 7.41 to 2 protons (corresponding to the two protons on thiophene ring), multiplet at 4.1 ppm is equal to 6.5 protons (corresponding to the two protons on carbon in α-position of oxygen) and multiplet at 1.77 ppm is equal to 3.5 (corresponding to the proton on carbon in β-position of oxygen).



**Figure 11: <sup>1</sup>H NMR of dibromo-benzodithiophene.**

For diboro-benzofurazane, even after flash chromatography, presence of bis(pinacolatodiboron) is visible in  $^1\text{H}$  NMR. If the product is totally pure, only two peaks are attempted. In present case, a third peak is visible at 1.26 traducing presence of reactant.

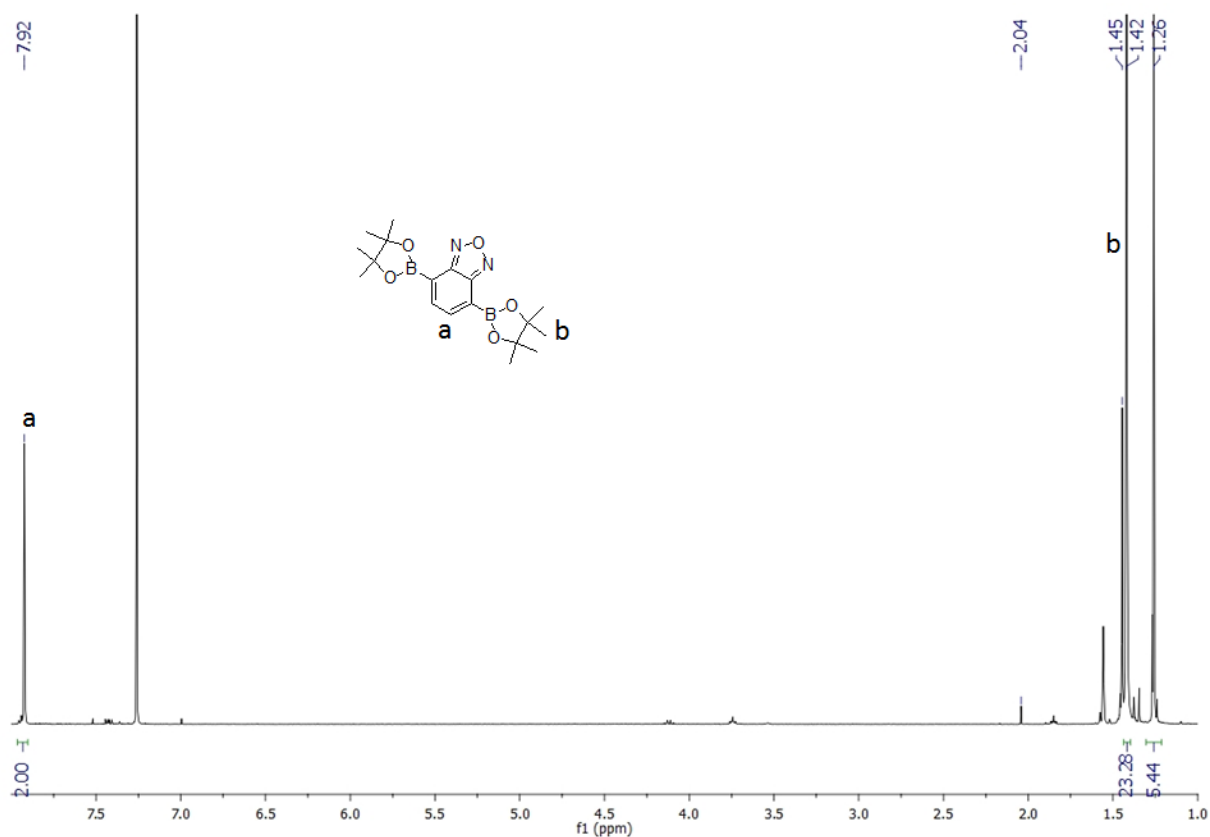


Figure 12:  $^1\text{H}$  NMR of diboro-benzofurazane.

As shown previously, purity is really important for this kind of polymerization in order to control exactly the stoichiometry, which is the only manner to attempt high molar masses.

It is difficult to conclude on the efficiency of Suzuki coupling with these results. A solution to continue is to change the synthesis root to obtain monomers (for example, to prepare a diboro-benzodithiophene) in order to perform a test in Suzuki conditions.

## **V.4. Conclusion**

Different polymers were synthesized and characterized *via* Stille coupling. Catalytic system Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub> in presence of tri(*o*-tolyl)phosphine) was used. Playing on stoichiometry to have a control on degree of polymerization, 10 polymers with benzodithiophene as donating unit (five benzofurazane, five with benzothiadiazole) were obtained with different molecular weights. Unfortunately, these molecular weights are not superior than 3000 g/mol.

To increase molar masses, three others strategies were investigated. Firstly, polymerizations were tried with a second catalytic system Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> with different solvents (toluene, DMF or a mixture toluene:DMF) between distannyl-benzodithiophene and dibromo-benzofurazane. Highest molecular weight obtained is 1600 g/mol, inferior to the first series.

Secondly, others distannyl-benzodithiophene were prepared with 9-heptadecane-*p*-toluenesulfonate and iodoctadecane. The first monomer was not totally pure after stannylation. The second one is not soluble for the first step, the alkylation of the benzodithiophene-dione.

Lastly, another coupling was tried, Suzuki coupling. This reaction is performed between a dibromo-compound and a diboro-compound. Two monomers were targeted: dibromo-benzofurazane and diboro-benzofurazane. Purification of these compounds was not efficient, giving not totally pure compounds.

In Stille or Suzuki coupling, and, more generally, in polymerization, purity of monomers is fundamental to attempt high molecular weights. In present case, low molecular weights obtained in first part are not due to problems of purity, but probably due to a low solubility of final polymer in toluene at 115°C. A solution to increase this solubility is to add alkyl-thiophene between benzodithiophene and withdrawing unit, as proved by Ni et al. which gave poly(benzodithiophene-thiophene-benzothiadiazole-thiophene) with 13000 g/mol ( $\bar{M}_n=1.24$ ) in same conditions used in first part<sup>9</sup>.

Nevertheless, this work indicates different perspectives for the future. First, it is possible to increase solubility of final polymers by using others side-chains (linear, ramified, alkyl-thiophene...). Secondly, it is possible to use others catalytic systems by playing with ligands of palladium core inducing steric hindrance to favor the reductive elimination, for example. Thirdly, Stille and Suzuki coupling has been investigated but it exists others coupling, like using organolithium<sup>10</sup> compound in association with bromo-derivative... Finally, to go further with these materials, it could be possible to realize different devices in association with P3HT, for example, to analyze effects on photo-current generation.

## **Bibliography**

- (1) Cabanetos, C.; El Labban, A.; Bartelt, J. A.; Douglas, J. D.; Mateker, W. R.; Fréchet, J. M. J.; McGehee, M. D.; Beaujuge, P. M. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*, 4656.
- (2) Allcock, H. R.; Lampe, F. W.; Mark, J. E. *Contemporary Polymer Chemistry (3rd Edition)*; Prentice Hall, 2003.
- (3) Magurudeniya, H. D.; Kularatne, R. S.; Rainbolt, E. A.; Bhatt, M. P.; Murphy, J. W.; Sheina, E. E.; Gnade, B. E.; Biewer, M. C.; Stefan, M. C. *Journal of Materials Chemistry A* **2014**, *2*, 8773.
- (4) Hai, J.; Yu, W.; Zhu, E.; Bian, L.; Zhang, J.; Tang, W. *Thin Solid Films* **2014**, *562*, 75.
- (5) Ye, L.; Zhang, S.; Huo, L.; Zhang, M.; Hou, J. *Accounts of Chemical Research* **2014**, *47*, 1595.
- (6) Blouin, N.; Michaud, A.; Leclerc, M. *Advanced Materials* **2007**, *19*, 2295.
- (7) Ma, Y.; Leng, T.; Lai, G.; Li, Z.; Xu, X.; Zou, J.; Shen, Y.; Wang, C. *Tetrahedron* **2016**, *72*, 2219.
- (8) Horie, M.; Majewski, L. A.; Fearn, M. J.; Yu, C.-Y.; Luo, Y.; Song, A.; Saunders, B. R.; Turner, M. L. *Journal of Materials Chemistry* **2010**, *20*, 4347.
- (9) Ni, N.; Qu, B.; Tian, D.; Cong, Z.; Wang, W.; Gao, C.; Xiao, L.; Chen, Z.; Gong, Q.; Wei, W. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2013**, *214*, 985.
- (10) Giannerini, M.; Fañanás-Mastral, M.; Feringa, B. L. *Nat Chem* **2013**, *5*, 667.

## Experimental Details

### Materials and characterization techniques

All materials and characterization techniques used are described in Section Experimental details, in Chapter 3.

### General Experimental protocols

General experimental protocols for synthesis of monomers and polymers are summarized in figure 13.

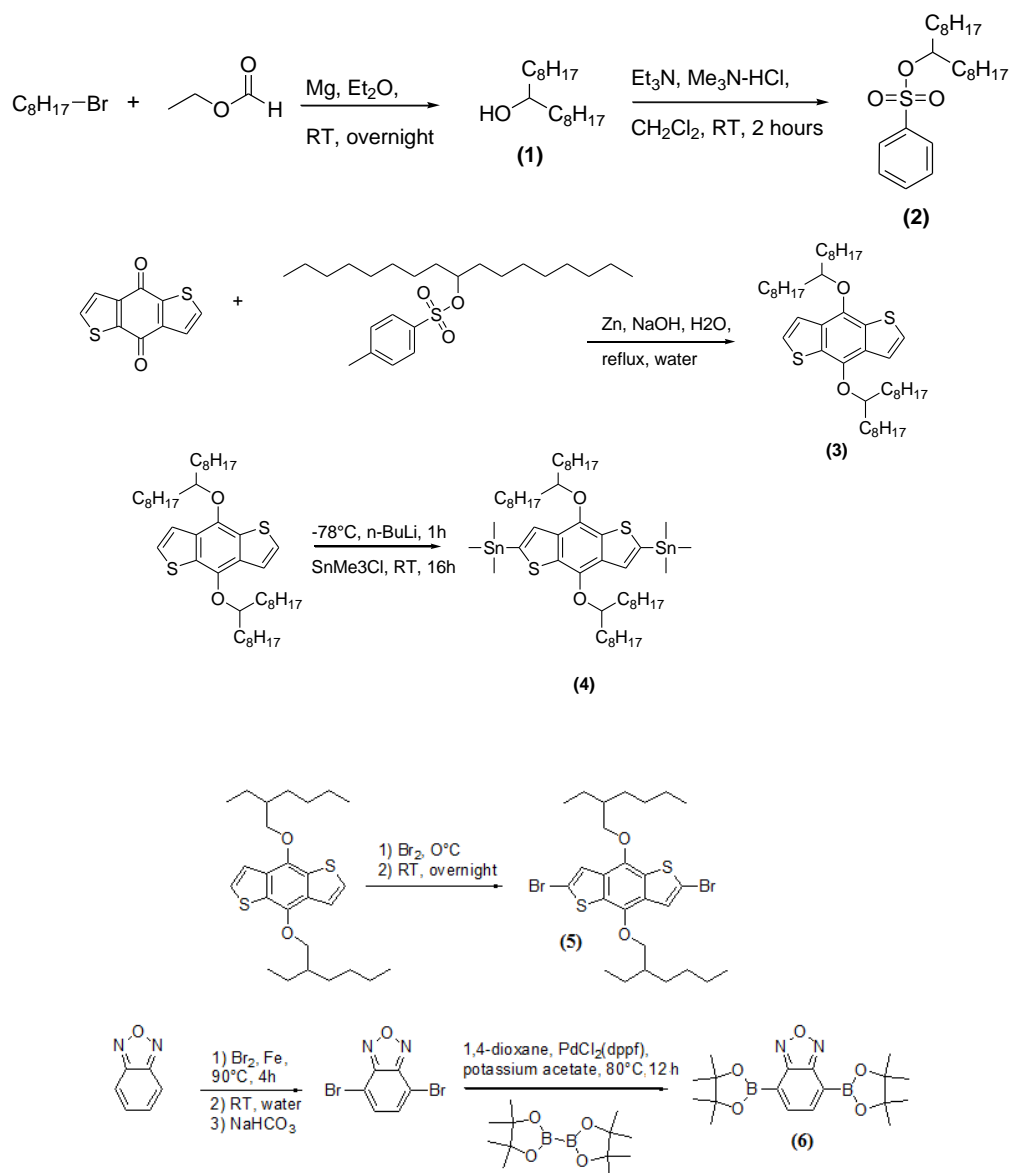


Figure 13: Synthetic root to obtain different monomers

## **Experimental procedures for monomer synthesis**

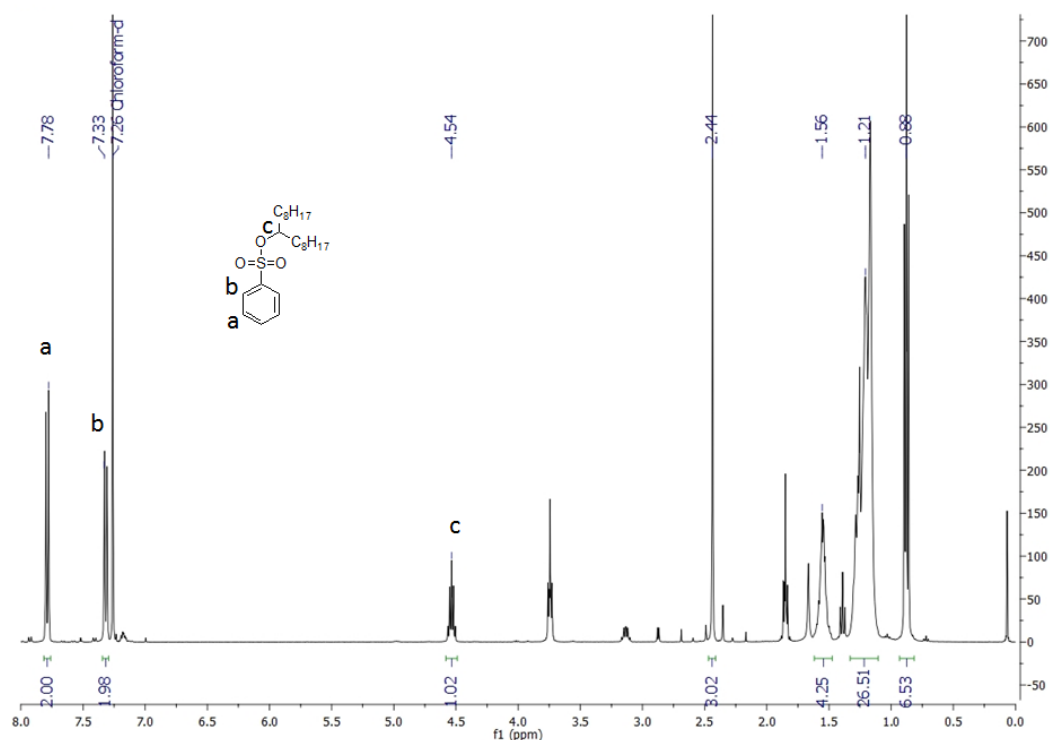
### **Heptadecan-9-ol (1):**

In a 250 mL three neck flame-dried, magnesium turnings (2.21 g, 91 mmol) was put into dry diethylether (60 mL). After 30 min a solution of bromooctane (15 mL, 87 mmol) in diethylether (45 mL) was then added dropwise and the reaction mixture was allowed to stir for 1 more hour. Finally, a solution of ethyl formate (3 mL, 37.1 mmol) was added dropwise and stirred at room temperature overnight. The reaction was poured in water (300 mL) and extracted 3 times with 150 mL of ethyl acetate, dried over magnesium sulfate and the solvent was removed under vacuum to give a white solid which is used for the next step without further purification.

### **9-Heptadecane-*p*-Toluenesulfonate (2):**

*p*-toluenesulfonyl chloride (14.7 g, 77 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (60 mL) was added dropwise to a solution of heptadecan-9-ol (2) (18.00 g, 70 mmol) and trimethylamine (Et<sub>3</sub>N) (24.4 mL, 181 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (90 mL) in a dry 250 mL flask. The mixture was stirred for 2 hours, 250 mL of water was added, and the mixture was extracted three times with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3x150 mL). The organic phase was washed with water, dried (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), and concentrated under reduced pressure. The crude product was purified by silica-gel flash chromatography (cyclohexane-ethyl acetate, 95-5 as eluent) to give 22.5 g of colorless oil, which crystallized overtime as the title product (yield: 78 %).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 7.78 (d, J = 8.3 Hz, 2H), 7.31 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 4.54 (p, J = 6.0 Hz, 1H), 2.43 (s, 3H), 1.55 (m, 4H), 1.21 (m, 26H), 0.88 (t, 6H).

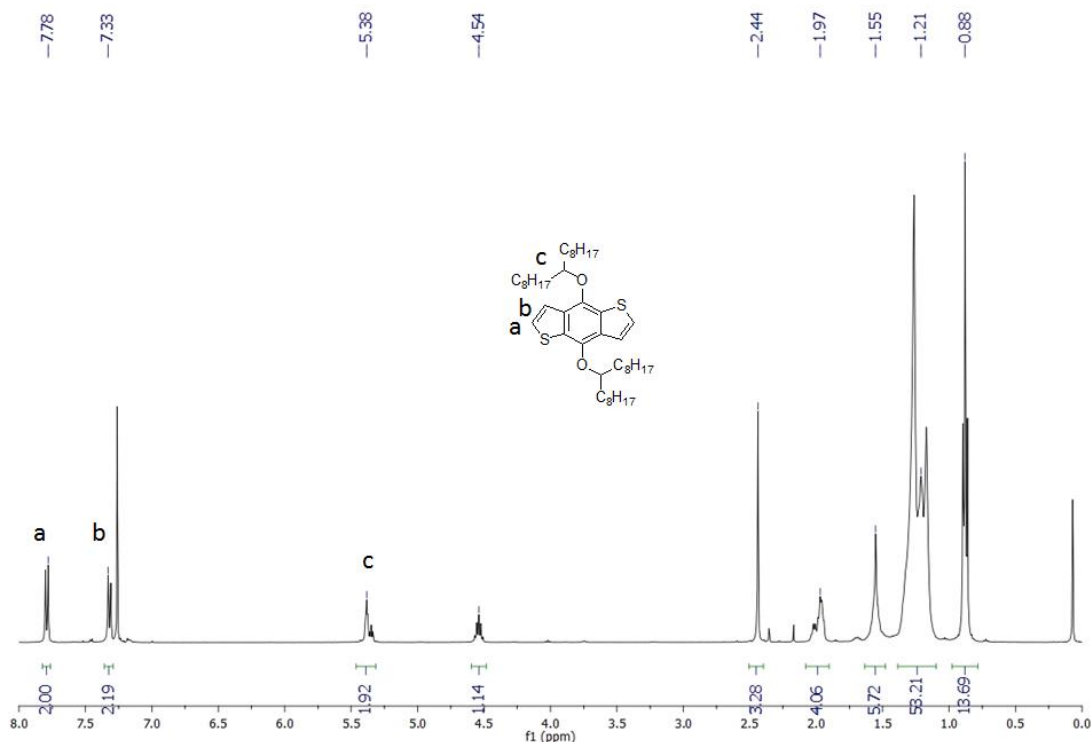


**Figure 14:  $^1\text{H}$  NMR of 9-heptadecane-*p*-toluenesulfonate in  $\text{CDCl}_3$**

#### **4,8-bis((9'-heptadecanyl)oxy)benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophene (3):**

Benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophene-4,8-dione (1 g, 4.54 mmol) was mixed into 15 mL of water with zinc powder (742 mg, 11.35 mmol, 2.5 eq.) on a 50 mL two-neck round-bottom flask equipped with a condenser. The solution is vigorously stirred before the addition of NaOH (2.724 g, 68.1 mmol, 15 eq.), then the temperature was raised from room temperature to reflux and the color changes from yellow to orange. After 1 hour, 9-heptadecane-*p*-toluenesulfonate (5.593 g, 13.62 mmol, 3 eq.) and a catalytic amount of tetrabutylammonium bromide were added. The reaction is let a reflux 2 hours. An excess of zinc powder (297 mg, 4.54 mmol, 1 eq.) is then added. After an additional 2 hours at reflux, the solution was poured into water and extracted with chloroform four times. The organic layers were dried over  $\text{MgSO}_4$  and concentrated under *vacuum*. The crude product was finally purified by column chromatography (cyclohexane/chloroform: 9/1 then chloroform) to obtain 2.8 g (4 mmol, 88% of yield) of desired compound.

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 7.79 (d,  $J = 8.3$  Hz, 2H), 7.32 (d,  $J = 8.0$  Hz, 2H), 5.46 – 5.32 (m, 2H), 4.60 – 4.48 (m, 1H), 2.44 (s, 3H), 2.08 – 1.90 (m, 4H), 1.55 (s, 4H), 1.41 – 1.08 (m, 24H), 0.88 (t, 6H).



**Figure 15:** <sup>1</sup>H NMR of 4,8-bis((9'-heptadecanyl)oxy)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene in CDCl<sub>3</sub>

**(4,8-bis((9'-heptadecanyl)oxy)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl)bis(trimethylstannane) (4):**

4,8-bis((9'-heptadecanyl)oxy)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene (2.8 g, 4 mmol) was solubilized in 75 mL of distilled THF under inert atmosphere on a 250 mL two-neck round-bottom flask and cooled down to -78°C with an ice-ethanol bath under stirring. 5.5 mL (8.8 mmol, 2.2 eq.) of *n*-butyllithium (1.6 mol/L in hexane) was added dropwise. After 1 hour at -78°C, the solution is slowly warmed up to room temperature and let it at this temperature, under stirring, during 30 minutes before to cool down again at -78°C for the addition of a solution of trimethyltin chloride (1.99 g, 10 mmol, 2.5 eq.) dissolved into 8.5 mL of distilled THF. Then, the solution is let under stirring at room temperature overnight. The reaction is poured into 100 mL of water and extracted with diethyl ether four times. The organic layers were dried over MgSO<sub>4</sub> and concentrated under *vacuum*. The crude product was finally purified by recrystallization in ethanol.

**2,6-Dibromo-4,8-bis(2-ethylhexyl)oxybenzo[1,2-b:3,4-b]dithiophene (5):**

4,8-bis(2-ethylhexyl)oxybenzo[1,2-b:3,4-b]dithiophene (500 mg, 1.12 mmol) was dissolved into 17 mL of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Bromine (0.115 mL, 2.24 mmol, 2 eq.) was dissolved into 3.4



mL of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, slowly dropped into the reactant at 0 C, and then the reactant was stirred overnight at room temperature. After the reaction was over, the solvent was removed under vacuum. The residue was purified by silica column (eluent petroleum ether: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>=10:1).

**2,1,3-benzoxadiazole-4,7-bis(boronic acid pinacol ester) (6):**

A solution of 4,7-dibromo-2,1,3-benzoxadiazole (500 mg, 1.7 mmol), bis(pinacolato)diboron (914 mg, 3.6 mmol, 2.1 eq), PdCl<sub>2</sub>(dppf) (100 mg, 0.137 mmol, 0.08 eq.), and potassium acetate (0.883 mg, 9.31 mmol, 5.5 eq.) in degassed 1,4-dioxane (4.6 mL) was stirred at 80°C for 12 hours. The reaction was quenched by adding water, and the resulting mixture was washed with ethyl acetate. The organic layer was dried over MgSO<sub>4</sub> and concentrated *in vacuo* to yield a brown solid. The solid was purified by flash chromatography on silica gel using ethyl acetate: hexane (1:1) as eluant.

**Experimental procedure for the polymerization via Stille coupling:**

Typically, 0.13 mmol of dibromo-compound, a varying quantity of (4,8-bis(alkyloxy)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl)bis(trimethylstannane) between 0.13 mmol (1 eq) and 0.078 mmol (0.6 eq), tris(dibenzylideneacetone)dipalladium (5 mg, 5 μmol) and tri(*o*-tolyl)phosphine (5 mg, 16 μmol) were combined in a 10 mL μ-waves reactor on inert atmosphere. 5 mL of distilled and freshly degassed toluene were added to the reaction mixture. Polymerization was performed under μ-waves, at 115°C, during 4 hours, with vigorous stirring. Then, 13.6 μL of bromobenzene (0.13 mmol, 1 eq.) is added to the reaction before an additional hour under μ-waves, at 115°C, during 4 hours, with vigorous stirring. At the end of polymerization, crude product is precipitated into methanol and filtrated twice. Two additional precipitations and filtrations were done into acetone to obtain desired compound. Figures 16 to 30 present chromatograms (in chloroform with TCB as flow marker using PS standards as calibration) obtained for chloroform fractions and Figures 31 to 40 are chromatograms (in TCB at 140°C using PS standards as calibration) gave for TCB fractions.

**Size-exclusion chromatography performed in chloroform**

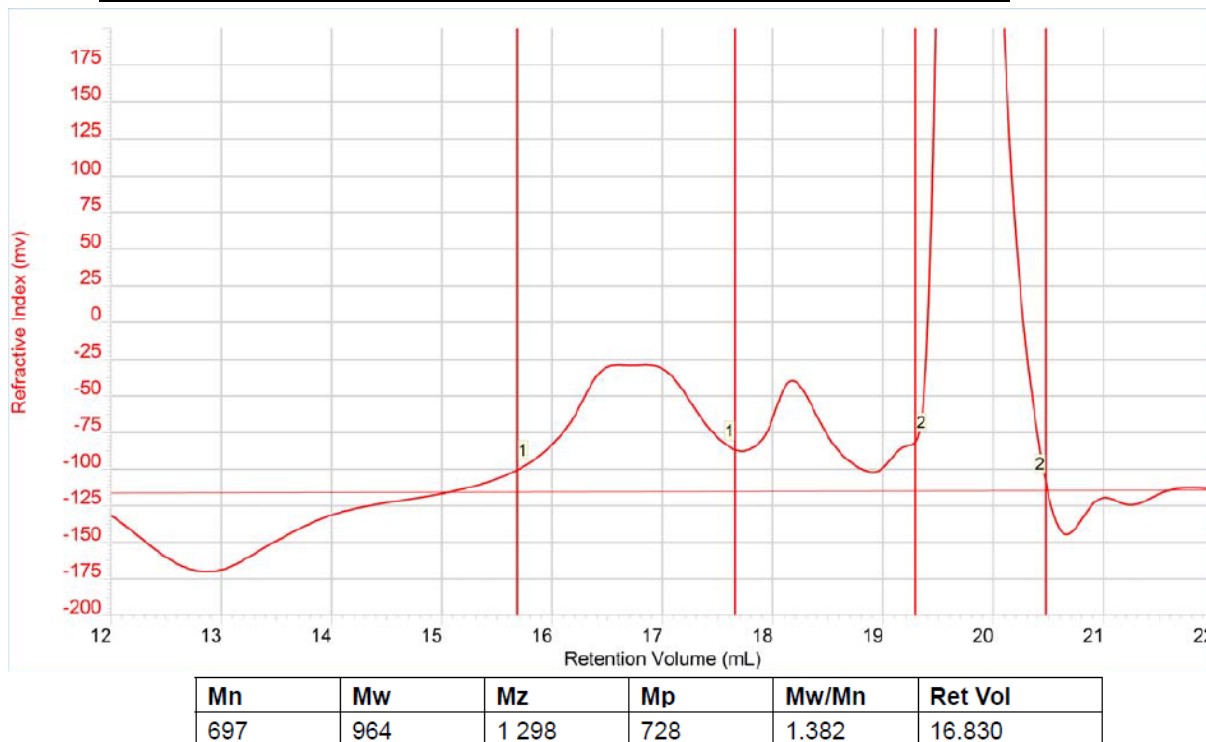


Figure 16: SEC trace of O2 in chloroform, with TCB as flow marker

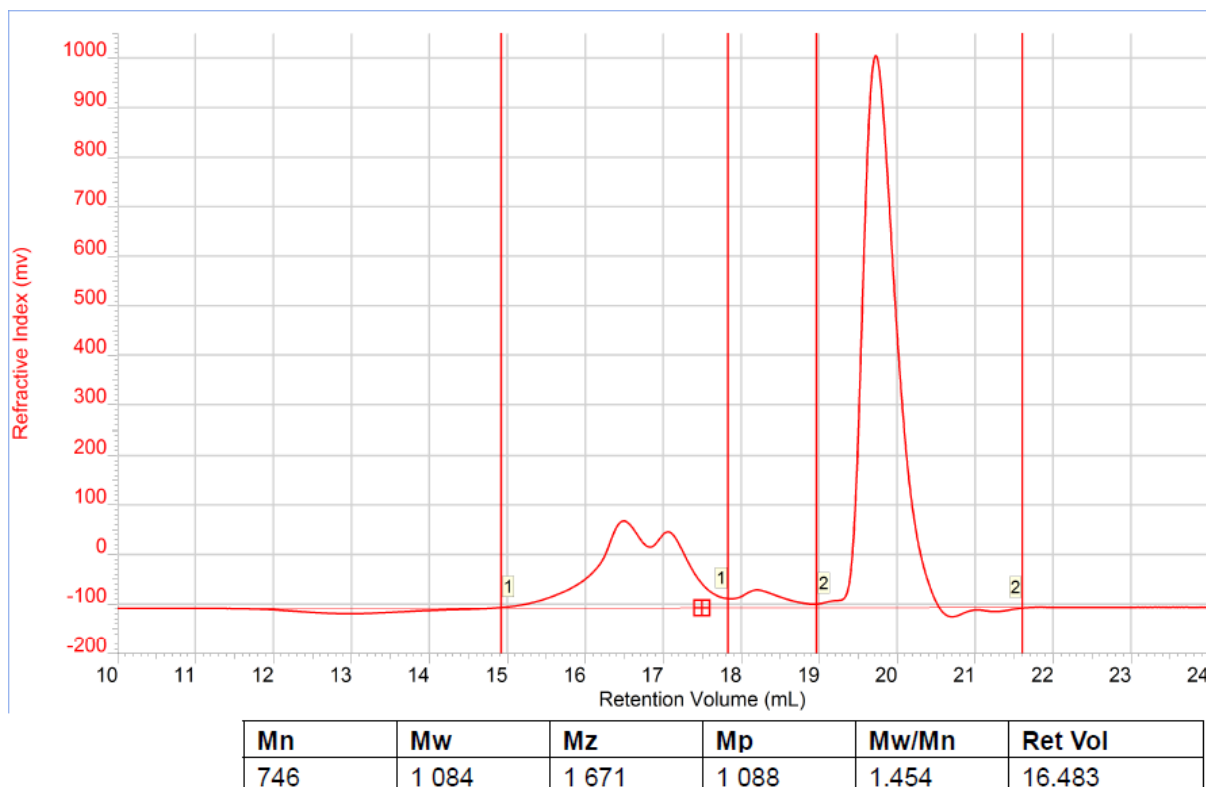


Figure 17: SEC trace of O3 in chloroform, with TCB as flow marker

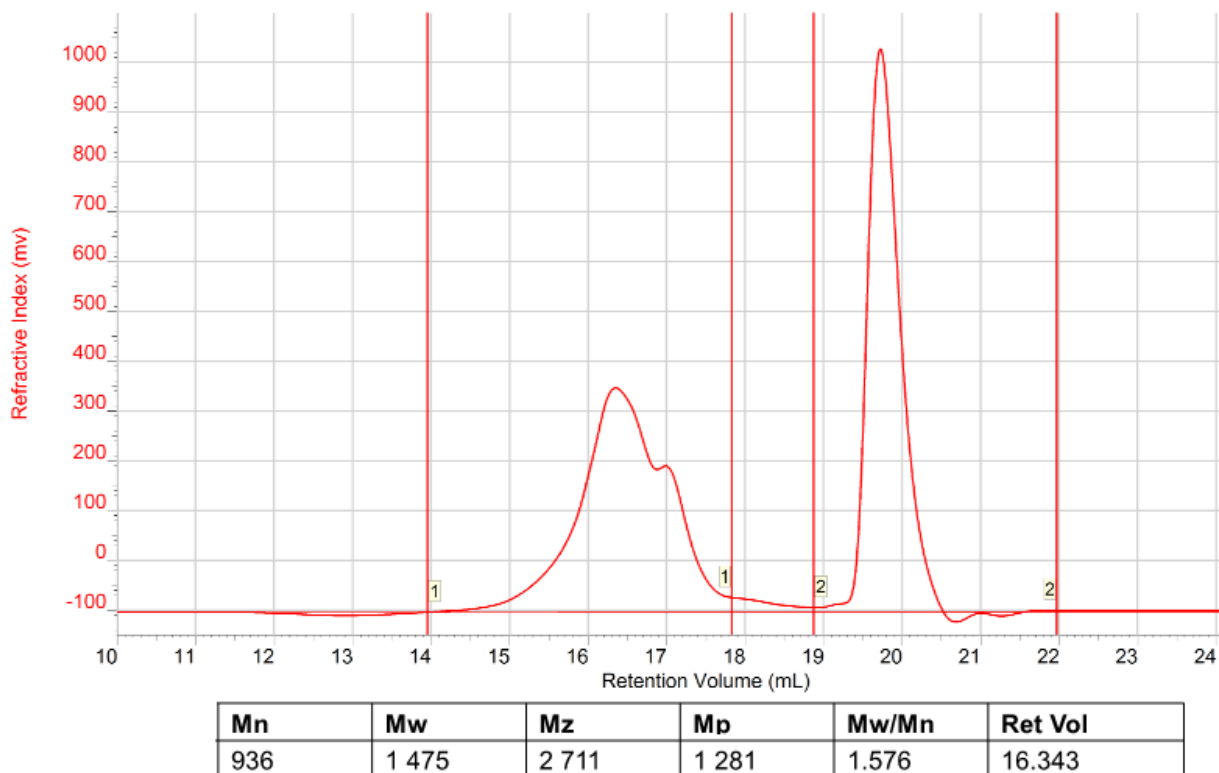


Figure 18: SEC trace of O4 in chloroform, with TCB as flow marker

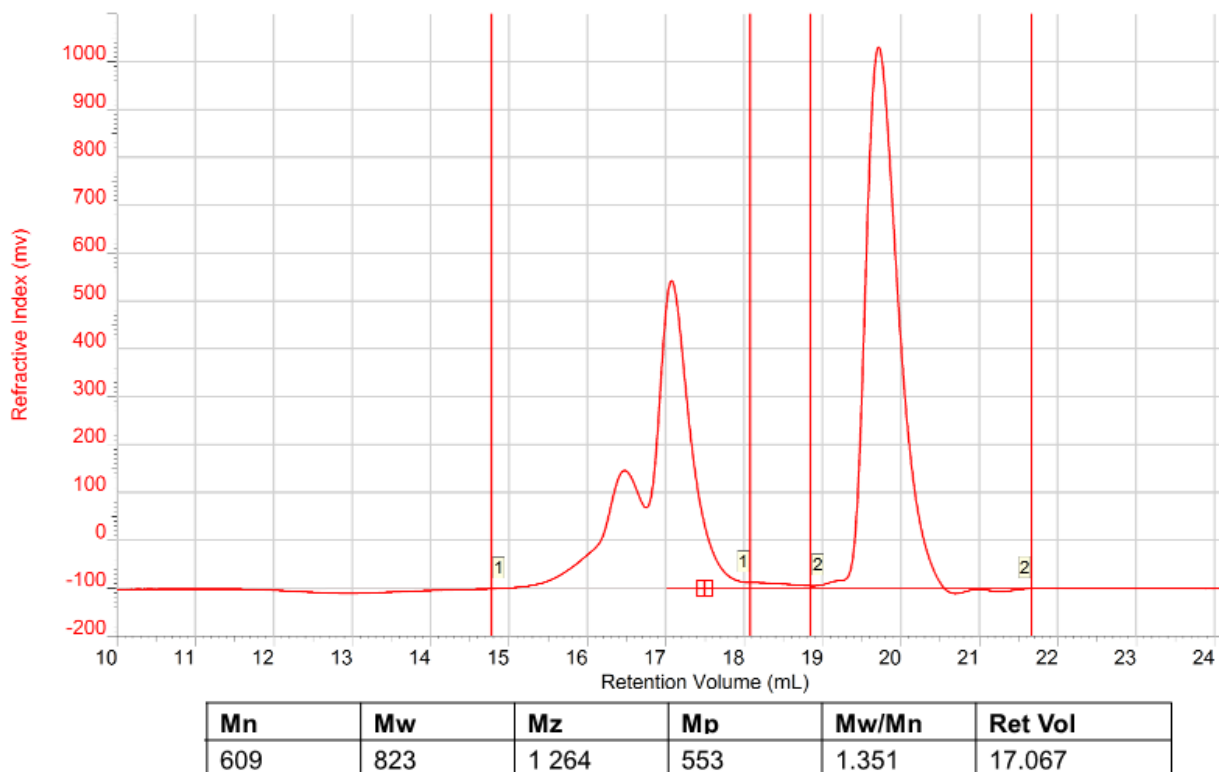


Figure 19: SEC trace of O5 in chloroform, with TCB as flow marker

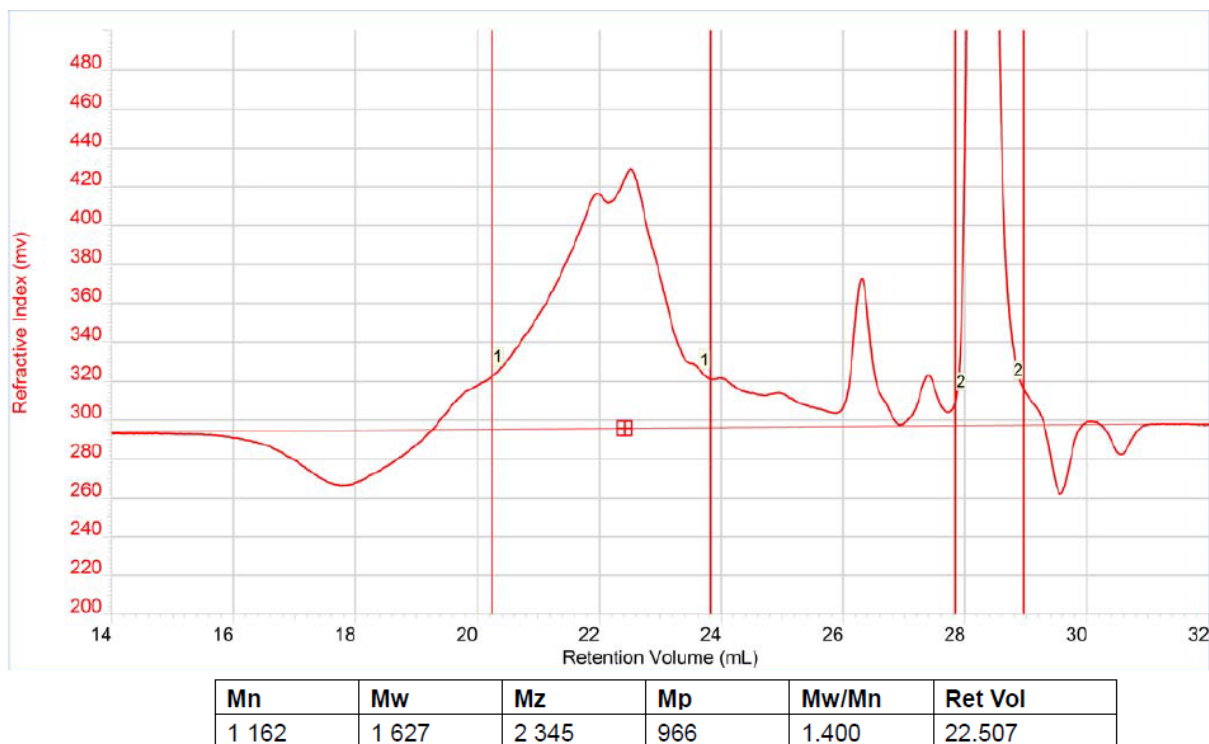


Figure 20: SEC trace of S1 in chloroform, with TCB as flow marker

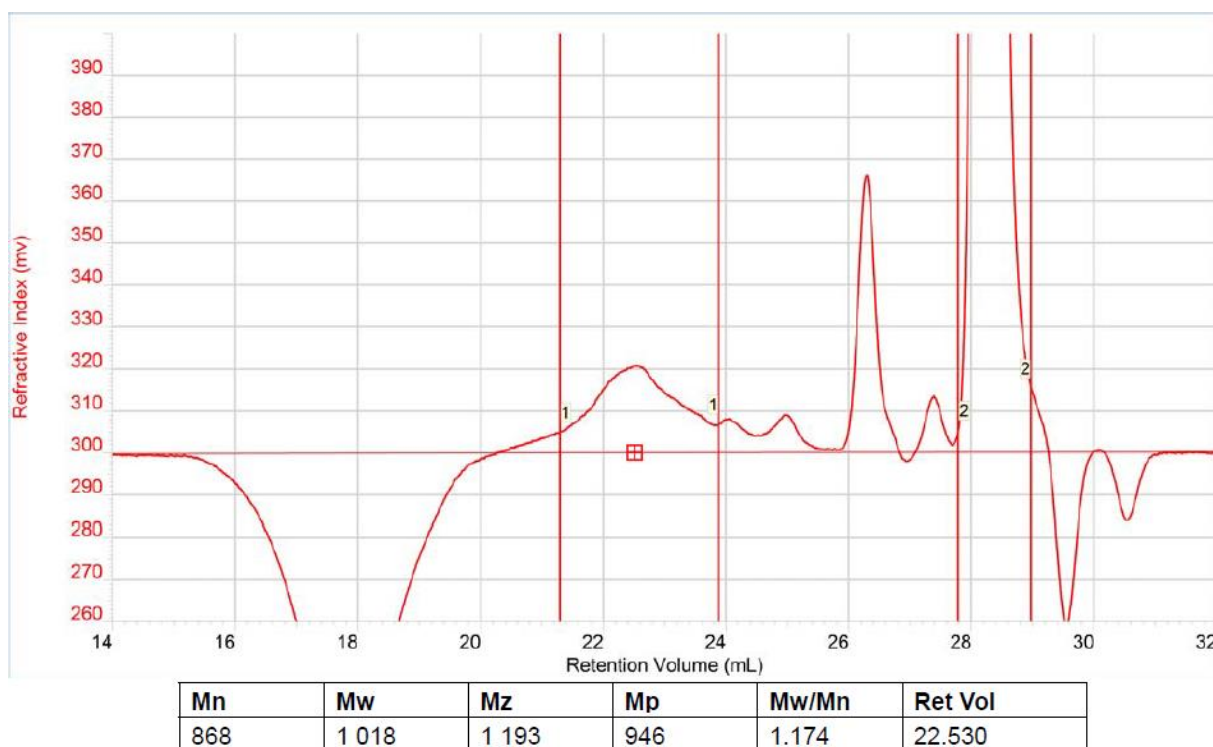
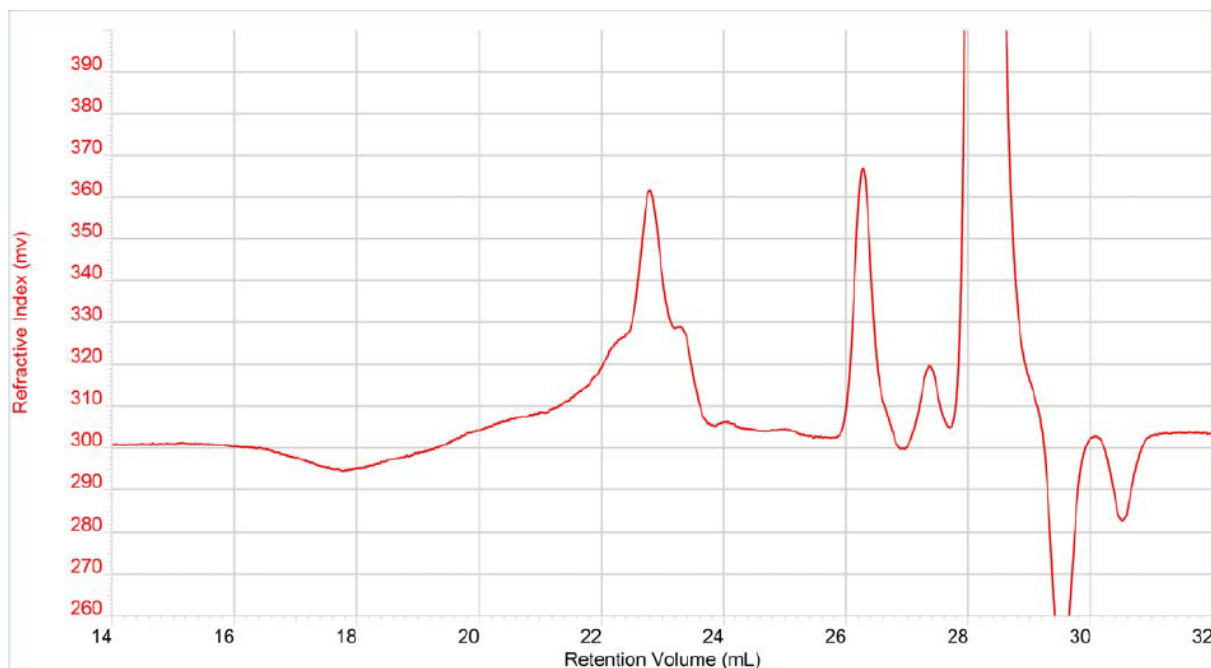
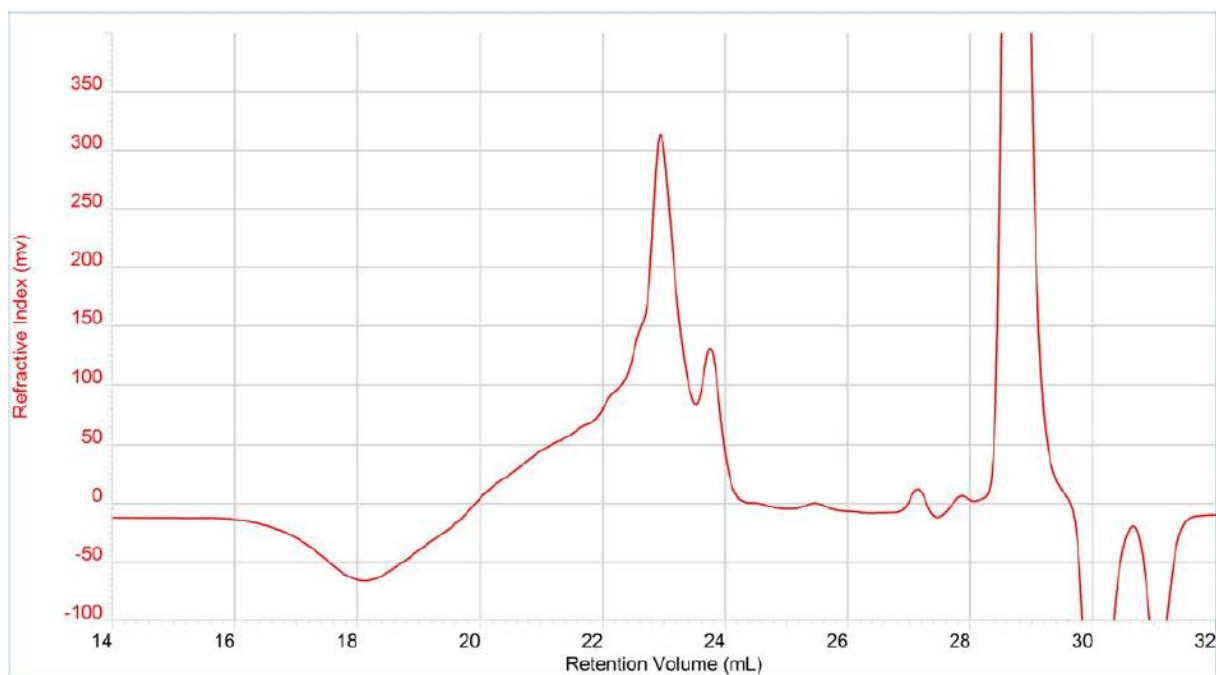


Figure 21: SEC trace of S2 in chloroform, with TCB as flow marker



Mn	Mw	Mz	Mp	Mw/Mn	Ret Vol
855	1000	1 216	798	1.169	22.783

Figure 22: SEC trace of S3 in chloroform, with TCB as flow marker



Mn	Mw	Mz	Mp	Mw/Mn	Ret Vol
866	970	1 085	931	1.120	22.940

Figure 23: SEC trace of S4 in chloroform, with TCB as flow marker

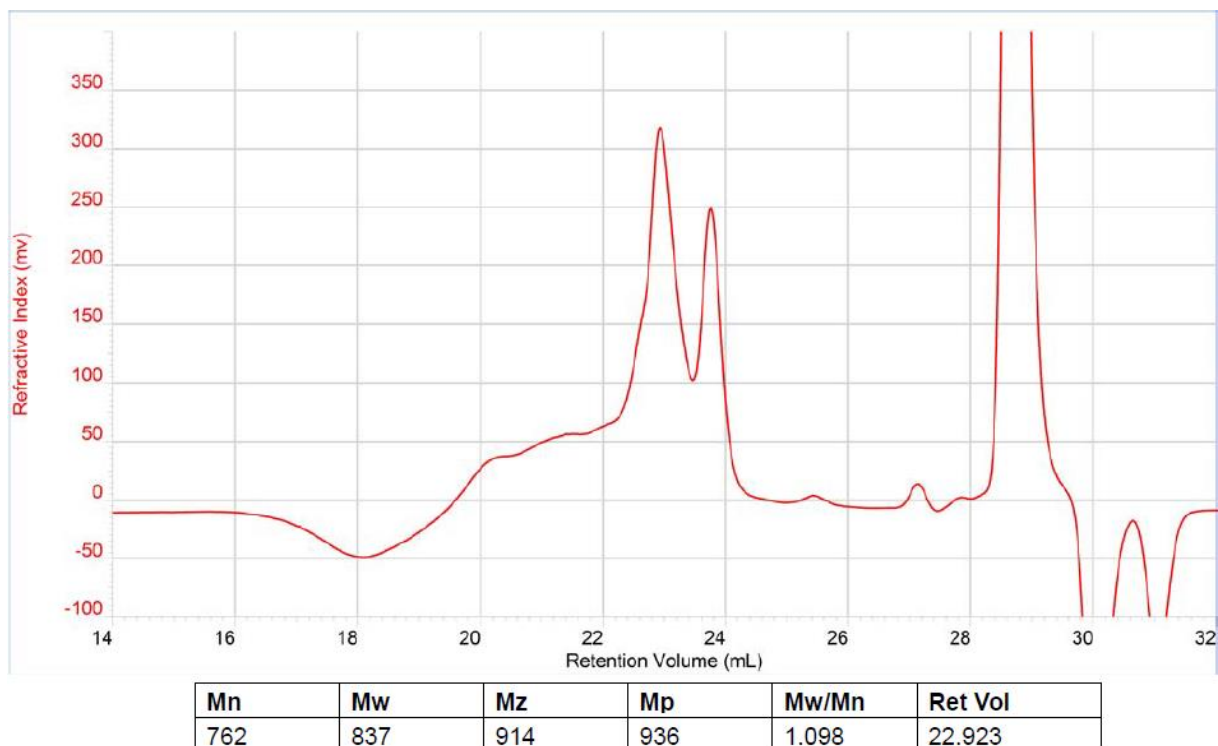


Figure 24: SEC trace of S5 in chloroform, with TCB as flow marker

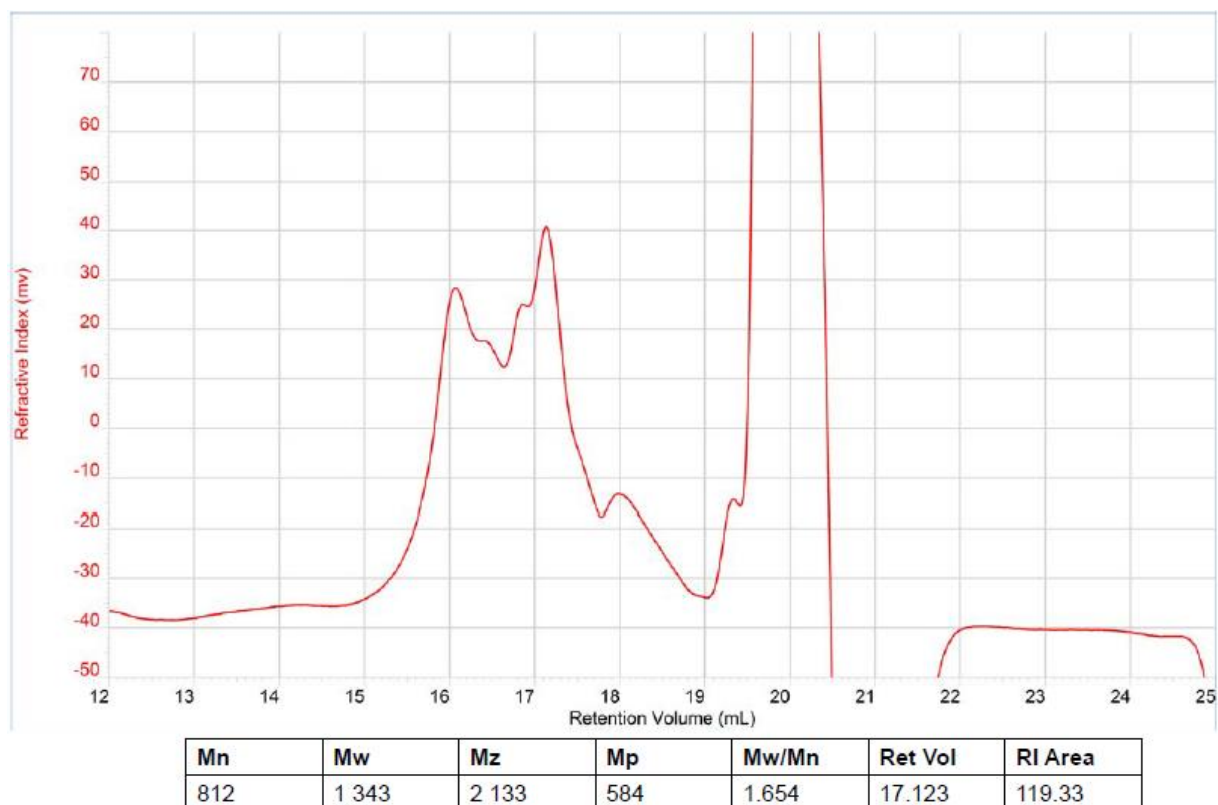


Figure 25: SEC trace of O6 in chloroform, with TCB as flow marker

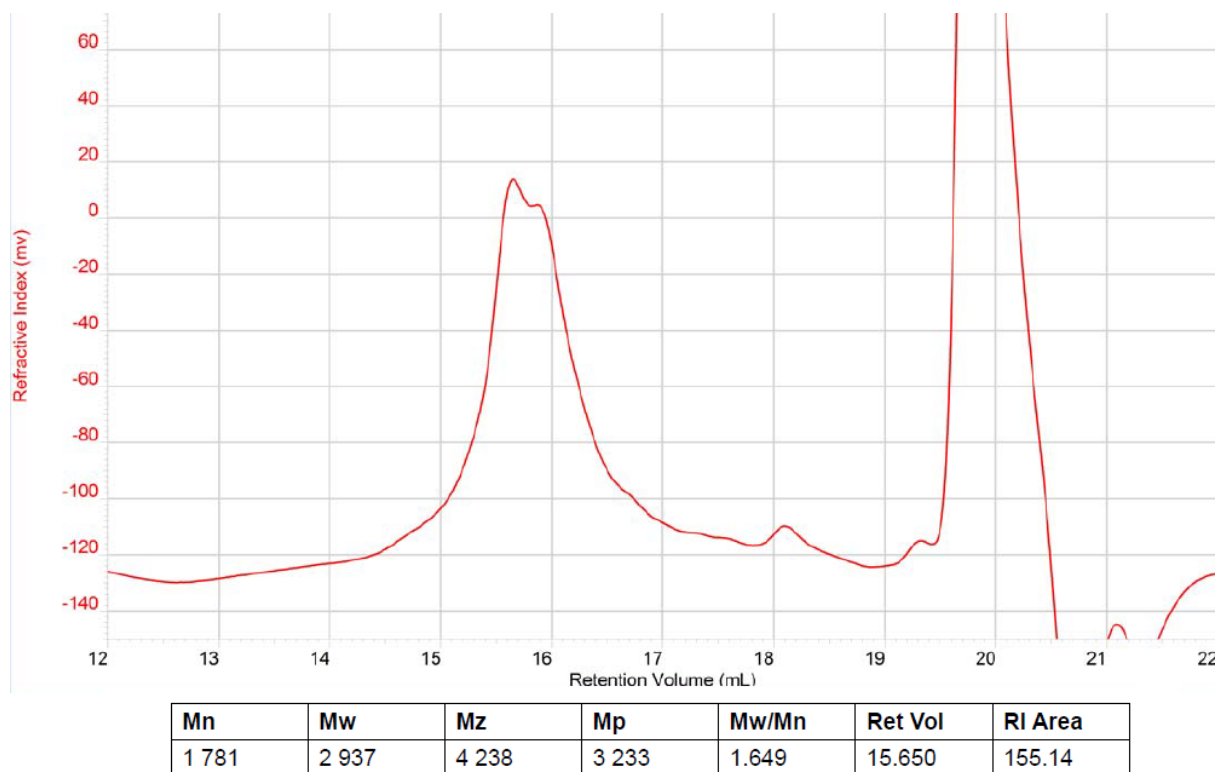


Figure 26: SEC trace of O7 in chloroform, with TCB as flow marker

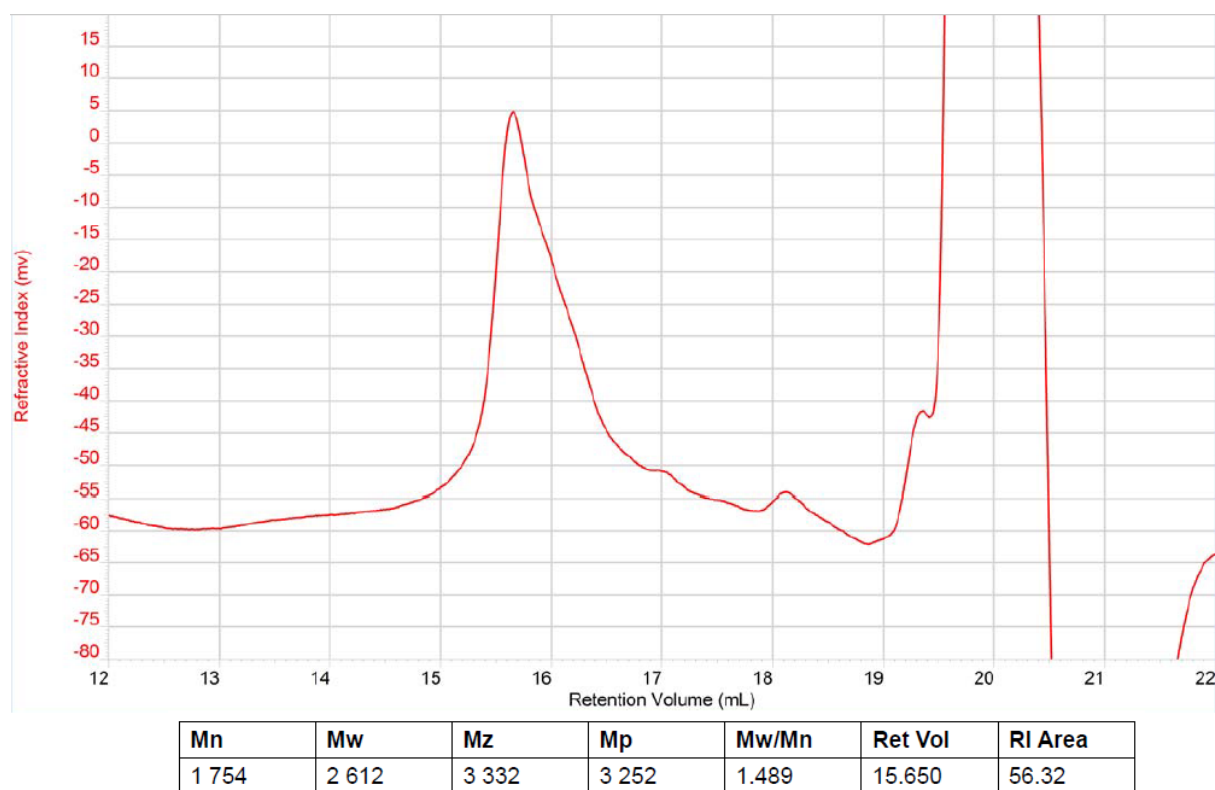


Figure 27: SEC trace of O8 in chloroform, with TCB as flow marker

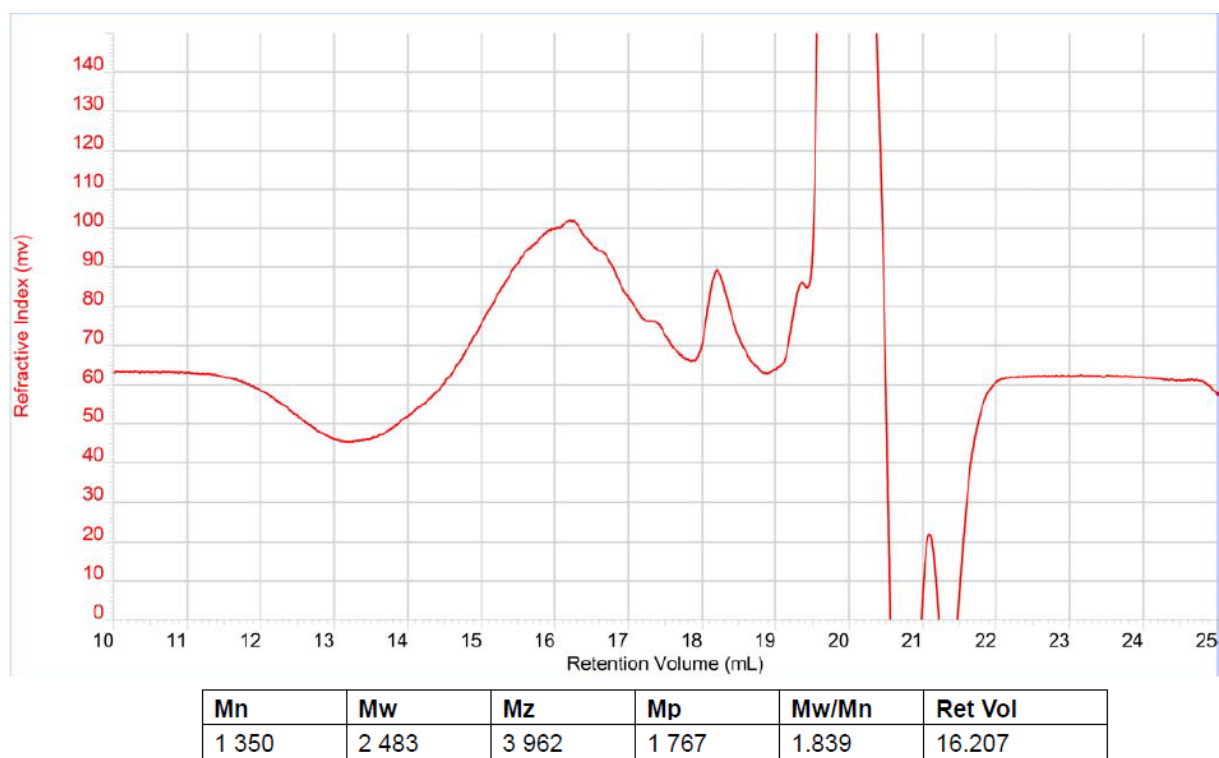


Figure 28: SEC trace of O9 in chloroform, with TCB as flow marker

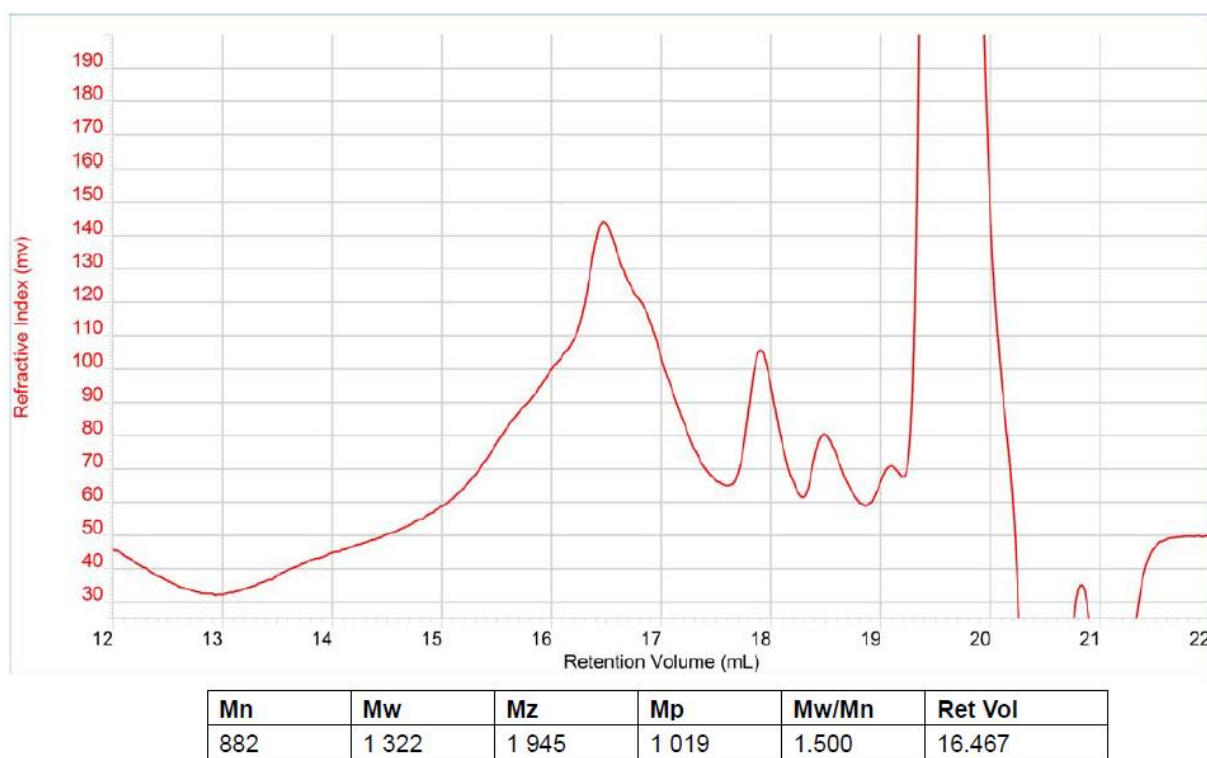
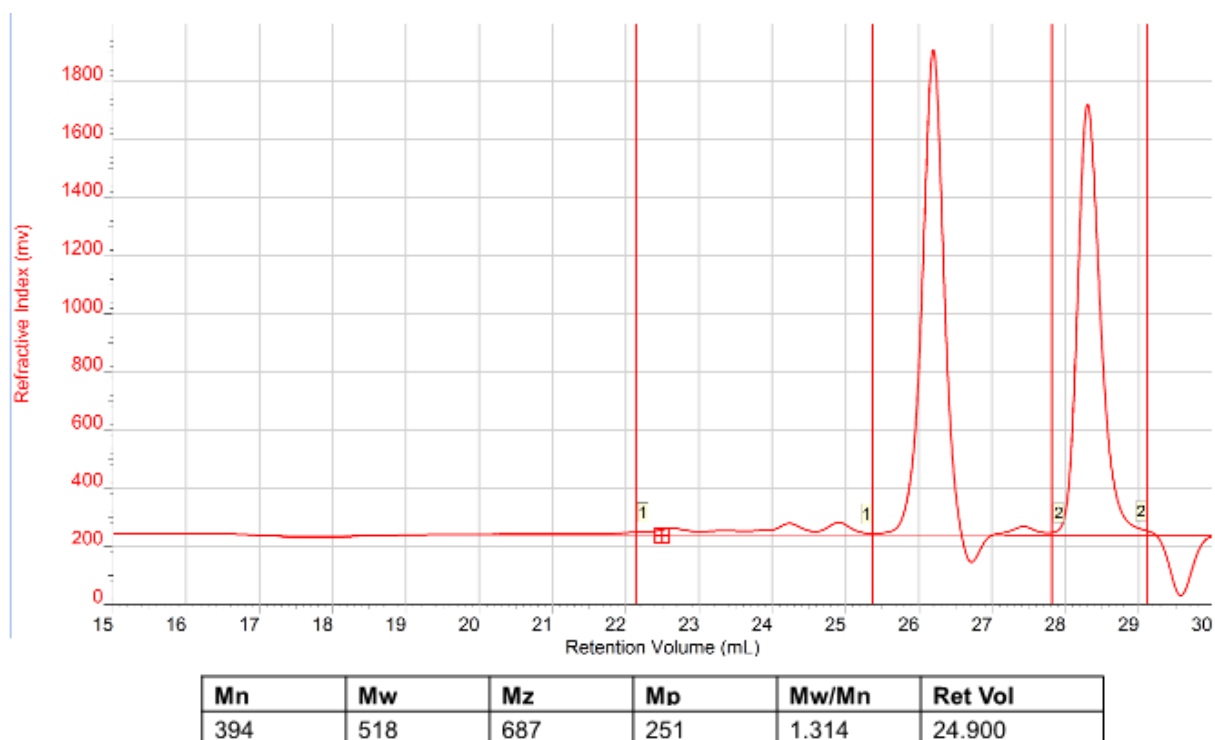


Figure 29: SEC trace of O10 in chloroform, with TCB as flow marker





**Figure 30: SEC trace of S6 in chloroform and 1% of triethylamine, with TCB as flow marker**

**Size-exclusion chromatography performed in trichlorobenzene at 140°C**

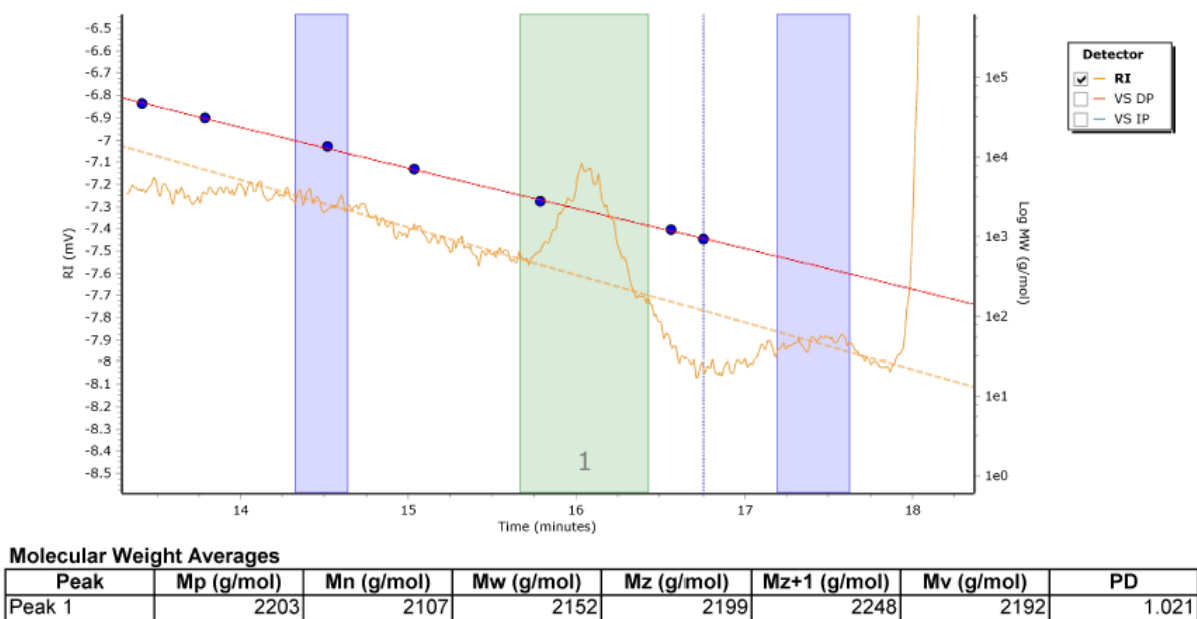


Figure 31: SEC trace of O1 in TCB at 140°C

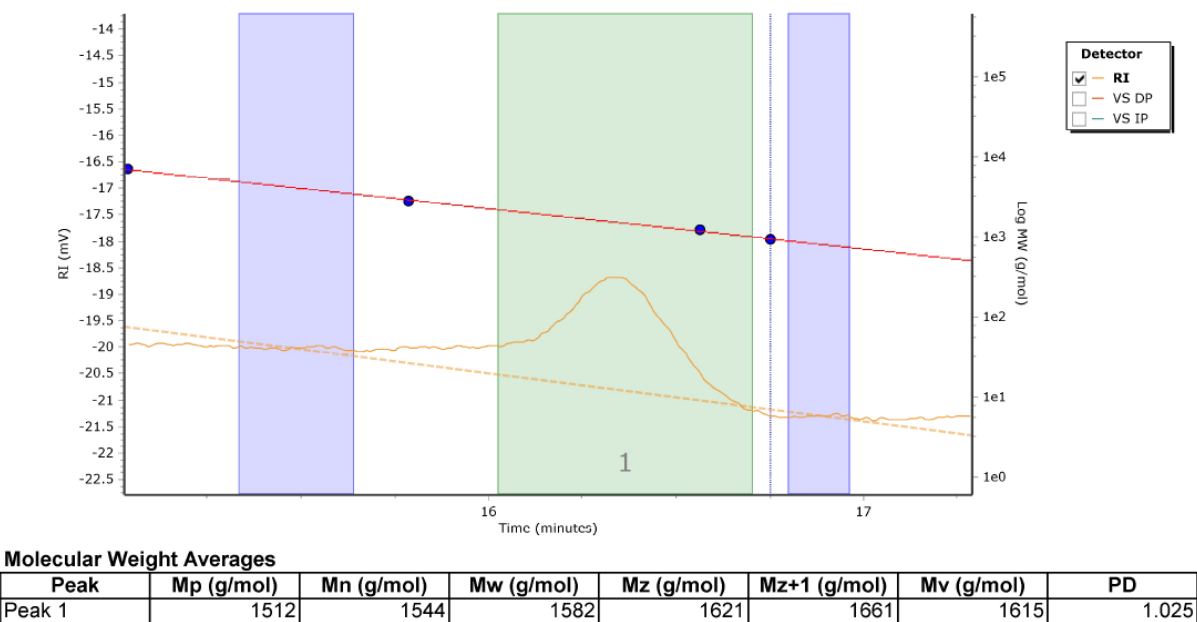


Figure 32: SEC trace of O2 in TCB at 140°C

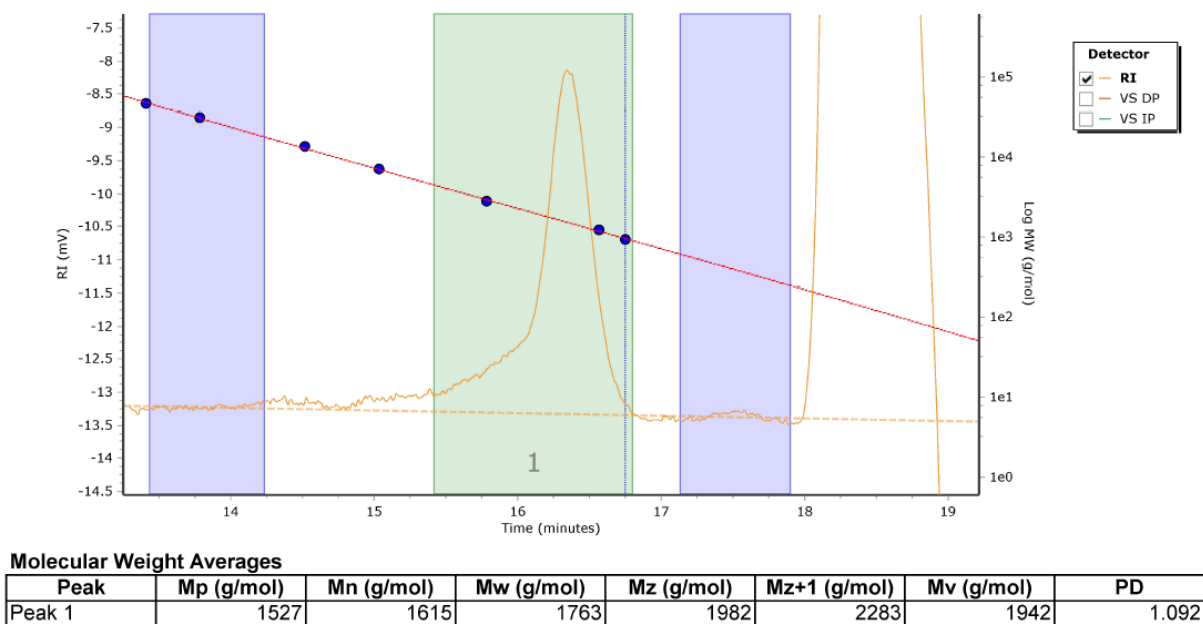


Figure 33: SEC trace of O3 in TCB at 140°C

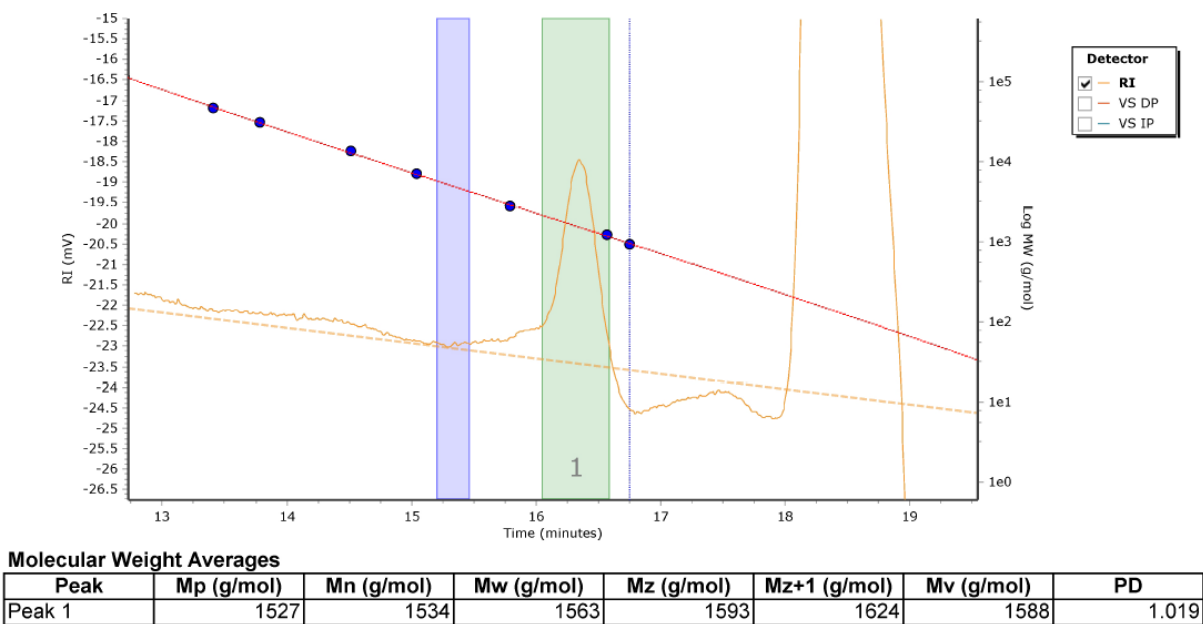


Figure 34: SEC trace of O4 in TCB at 140°C

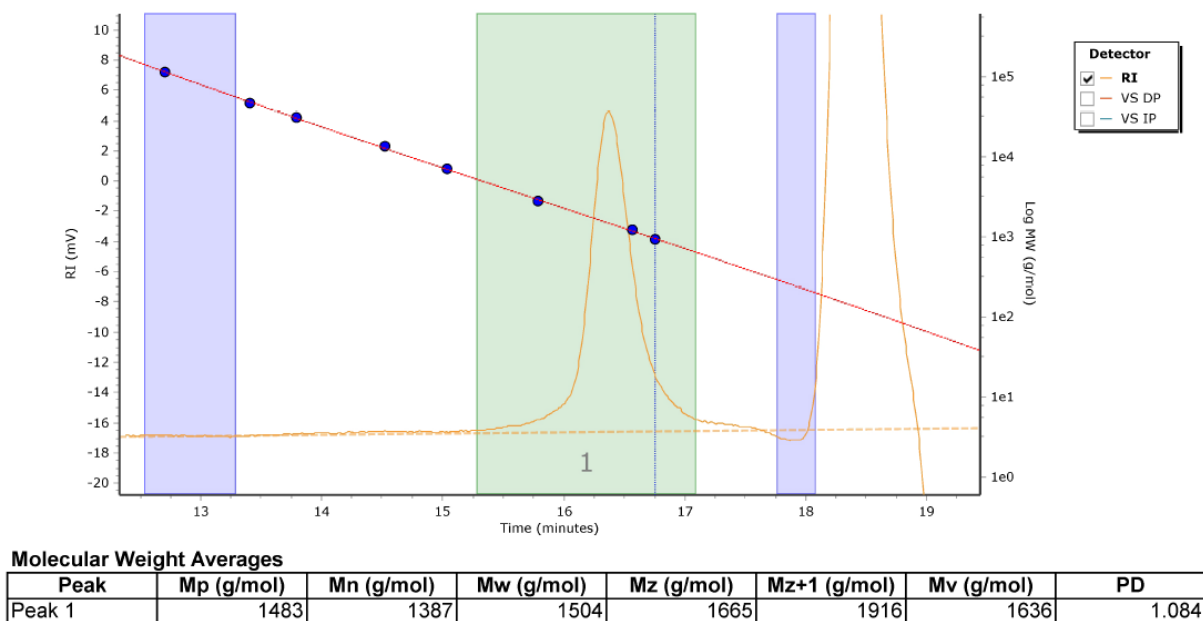


Figure 35: SEC trace of O5 in TCB at 140°C

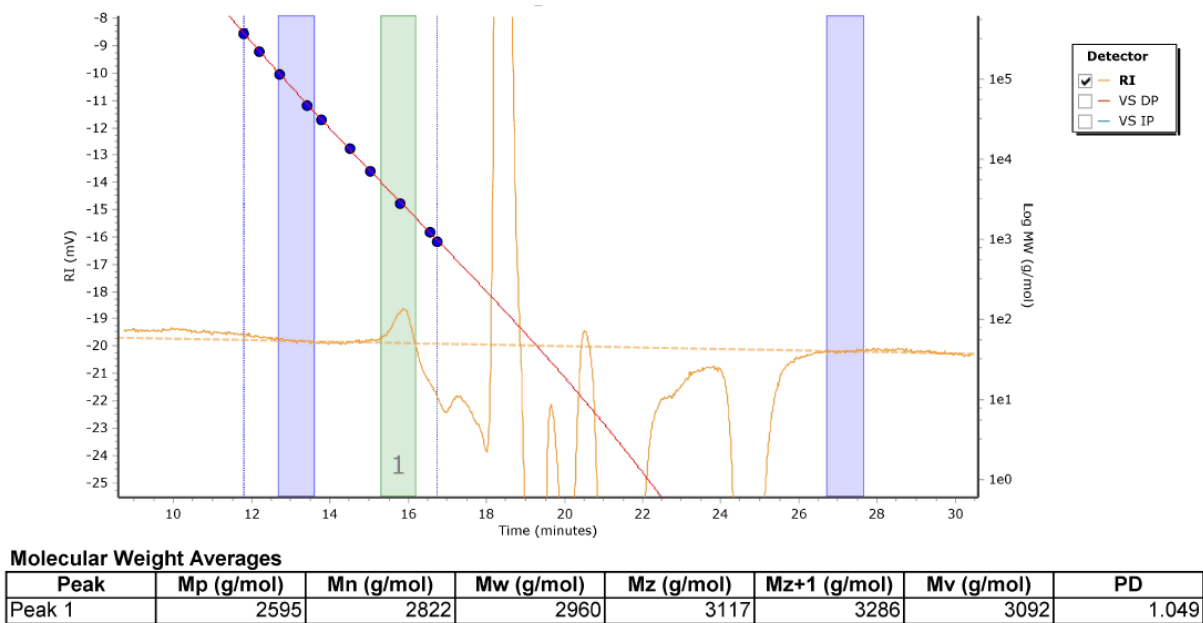


Figure 36: SEC trace of S1 in TCB at 140°C

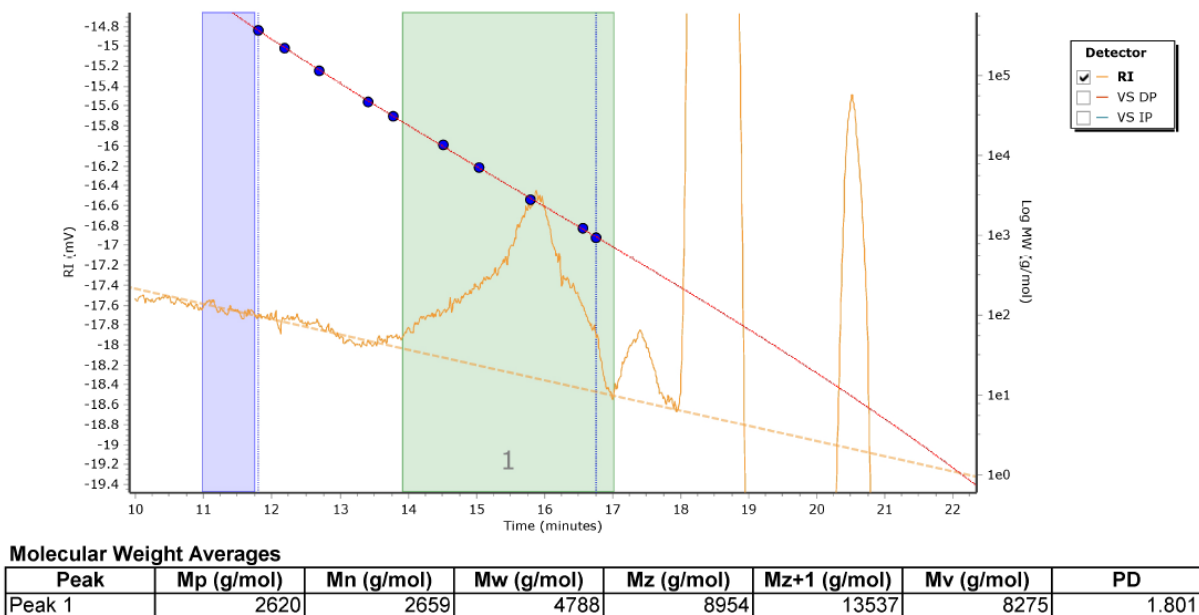


Figure 37: SEC trace of S2 in TCB at 140°C

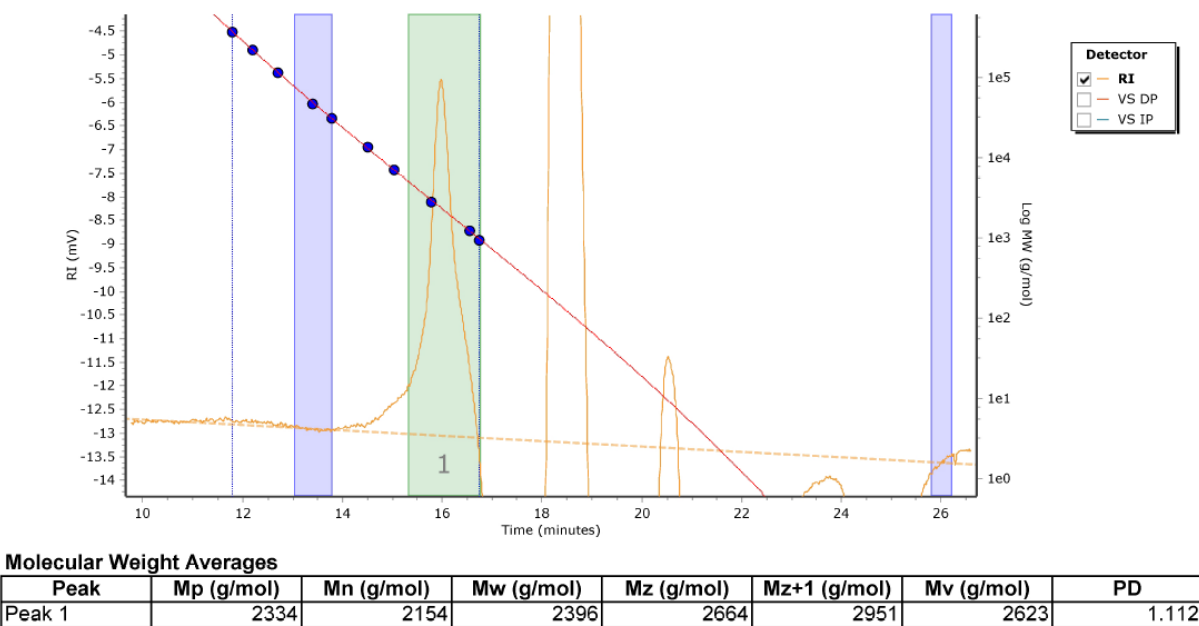


Figure 38: SEC trace of S3 in TCB at 140°C

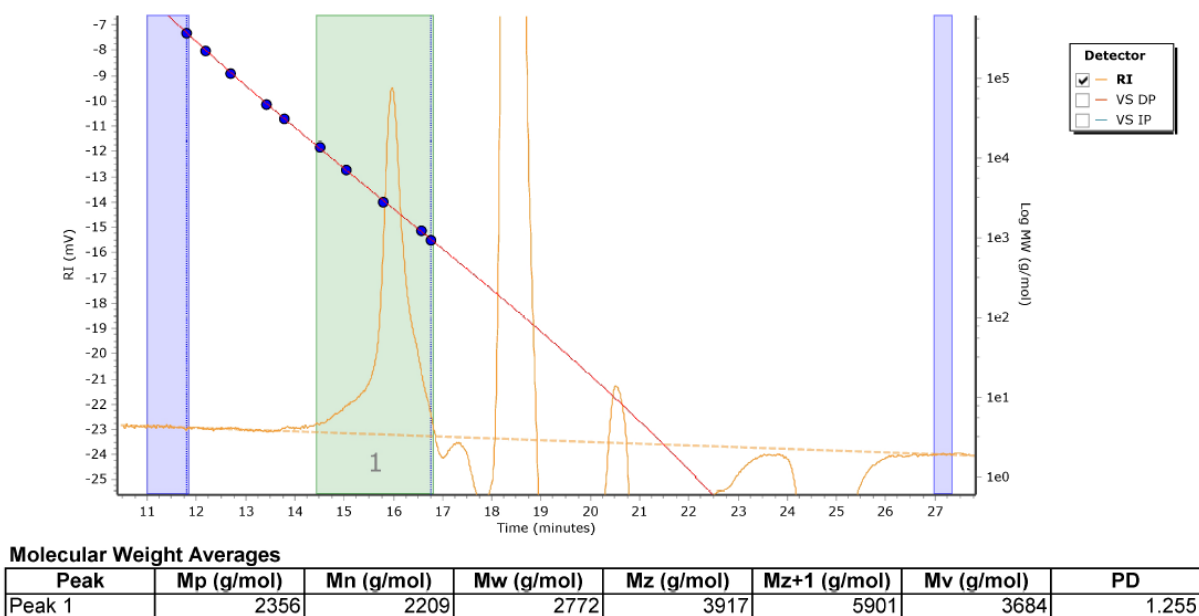


Figure 39: SEC trace of S4 in TCB at 140°C

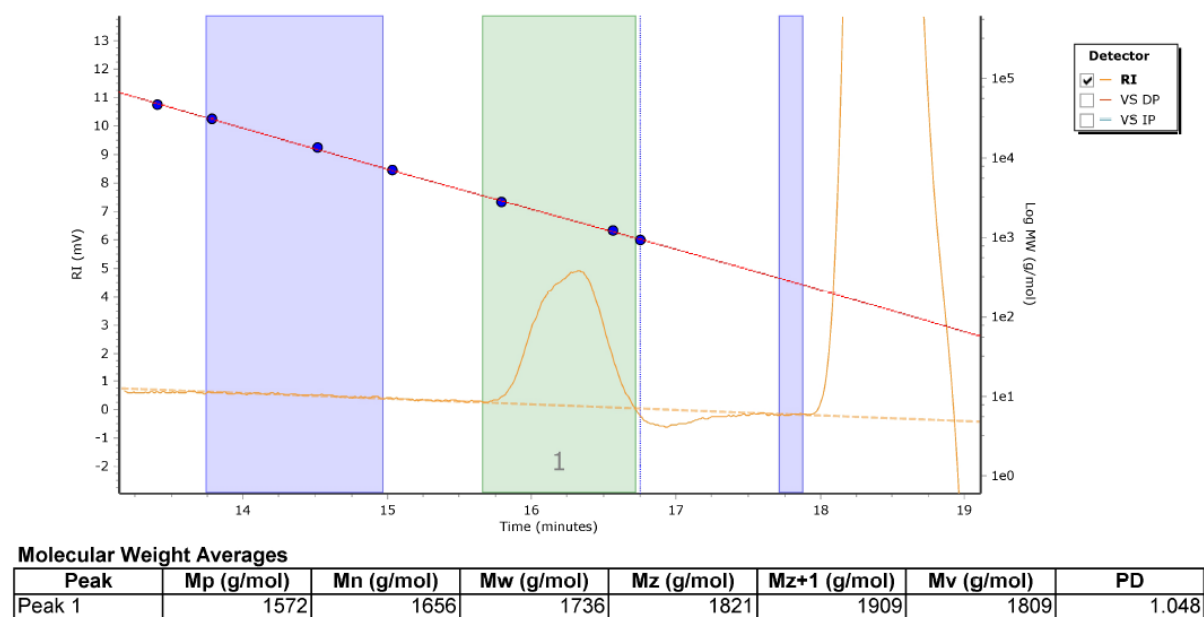


Figure 40: SEC trace of O10 in TCB at 140°C



---

**Chapter 6: Synthesis and characterization of phosphole-based low band-gap polymers**

---





## **Résumé**

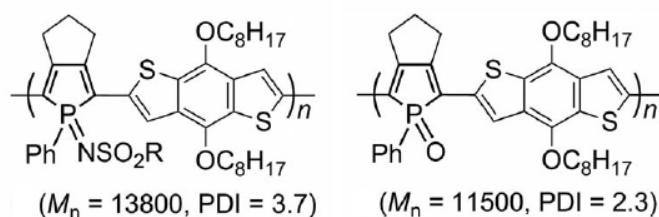
Ce chapitre se porte sur l'incorporation de l'unité phosphole au sein de copolymère à faible bande interdite en association avec différents groupements riches ou pauvres : benzodithiophène, thiophène, benzofurazane. Une polycondensation sans catalyseur métallique est aussi étudiée en associant un dérivé du phosphole avec le benzobisthiazole. Enfin, l'impact d'atomes de fluor au sein de l'unité phosphole est analysé. Les résultats expérimentaux sont comparés avec des résultats de calculs DFT et TD DFT.

## VI.1. Introduction

Low-bandgap copolymers are generally thiophene derivatives with different substituents designed to tune energetic levels<sup>1</sup> in order to adapt the thiophene moiety as donating (benzodithiophene, cyclopentadithiophene<sup>2-3</sup>...) or as withdrawing (benzothiadiazole, thienopyrazine<sup>4</sup>...) group. Moreover, by playing with side-chains<sup>5</sup> and/or with the conjugation pathway between the thiophene derivatives (*e.g.* thiazolo-thiazole versus benzobisthiazole<sup>6-7</sup>), the optoelectronic properties can be adjusted.

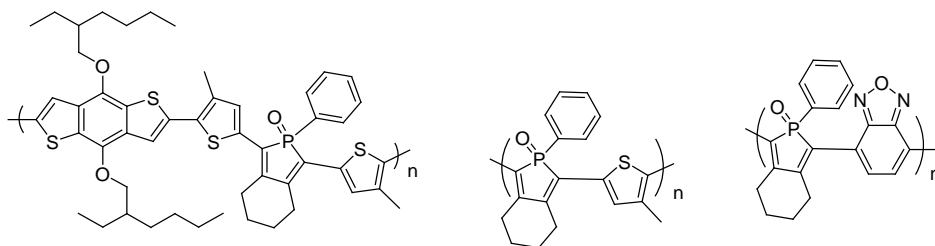
Another method to custom these properties of low-bandgap copolymers is to substitute the sulfur atom in the thiophene unit by other heteroatoms like oxygen<sup>8</sup>, selenium<sup>9</sup>, nitrogen<sup>10</sup>, silicon or phosphore<sup>11</sup>, the latter case giving rise to the so-called phosphole unit. Previous progresses performed by Réau and Hissler in 2001 with copolymers incorporating phosphole units show the impact of different substituents on the optical and electronic properties (typically, HOMO/LUMO levels<sup>12</sup>).

Different examples of thiophene-phosphole derivatives designed for use in OPV have been reported the literature. Recently, Matano and coll. developed D-A alternated copolymers<sup>13</sup> using a phosphole unit as withdrawing group coupled with benzodithiophene with two different ligands on the phosphorus atom (one with oxide, one with imide, see Figure 1). They obtained these copolymers *via* Stille coupling and compared the optical properties before preparing bulk heterojunction devices, with device structure of indium tin oxide (ITO)/poly(ethylene dioxythiophene) doped with polystyrene sulfonic acid (PEDOT:PSS). Finally, they obtained power conversion efficiency of 0.65% for the polyphosphole bearing the oxide function and 0.07% for the one with imide.



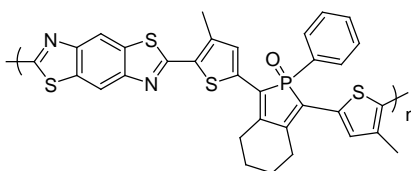
**Figure 1: Polyphospholes studied by Matano and coll.<sup>13</sup>**

In this work, conducted in collaboration with the group of Muriel Hissler (Laboratoire des Sciences Chimiques de Rennes), different alternated copolymers incorporating a phosphole unit were synthesized and characterized using complementary spectroscopy techniques as well as DFT calculations. In a first study, the phosphole moiety was combined with a strong donating unit (benzodithiophene–thiophene), a weak donating unit (thiophene) and a withdrawing unit (benzofurazane) *via* Stille coupling (Figure 2).



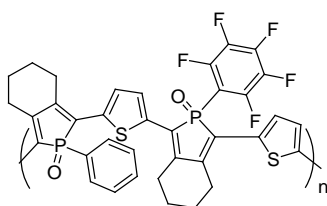
**Figure 2: Chemical structures of targeted poly(benzodithiophene-thiophene-phosphole-thiophene), P(PhTBDT), poly(thiophene-phosphole), P(PhT) and poly(phosphole-benzofurazane), P(PhBF).**

Then, another original low-bandgap polyphosphole was designed in association with a benzobisthiazole unit using a metal-free polycondensation (Figure 3).



**Figure 3: Chemical structure of poly(benzobisthiazole-thiophene-phosphole-thiophene), P(PhBBT).**

Finally, the influence of adding fluorine atoms to the phosphole unit was investigated by the synthesis and the characterization of the polymer reported Figure 4, comparable with P(PhT).

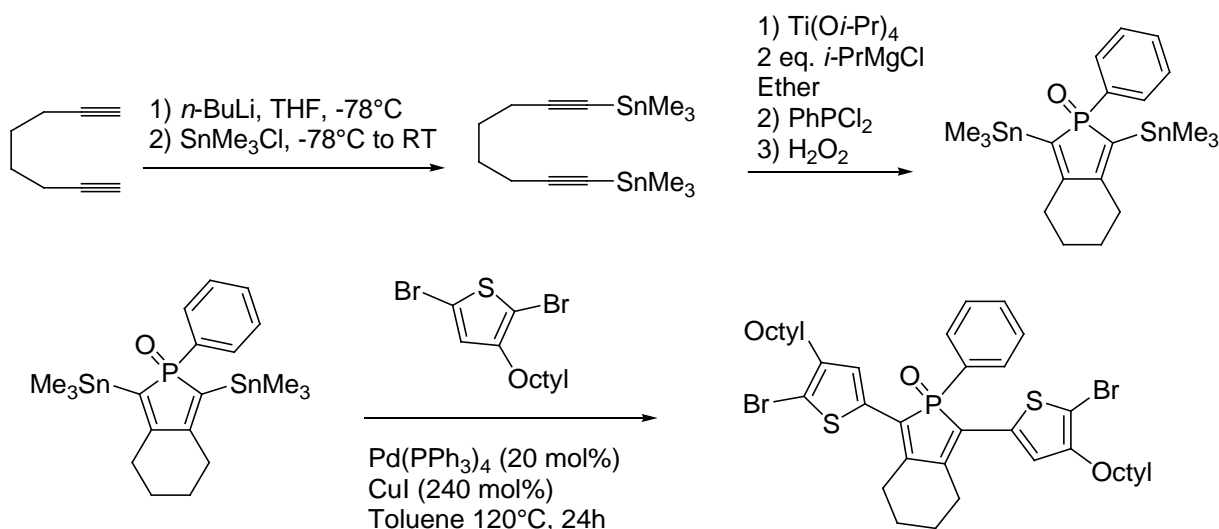


**Figure 4: Chemical structure of poly(phosphole-thiophene-fluorinated phosphole-thiophene), P(PhTF5).**

## VI.2. Monomer syntheses and polymerizations

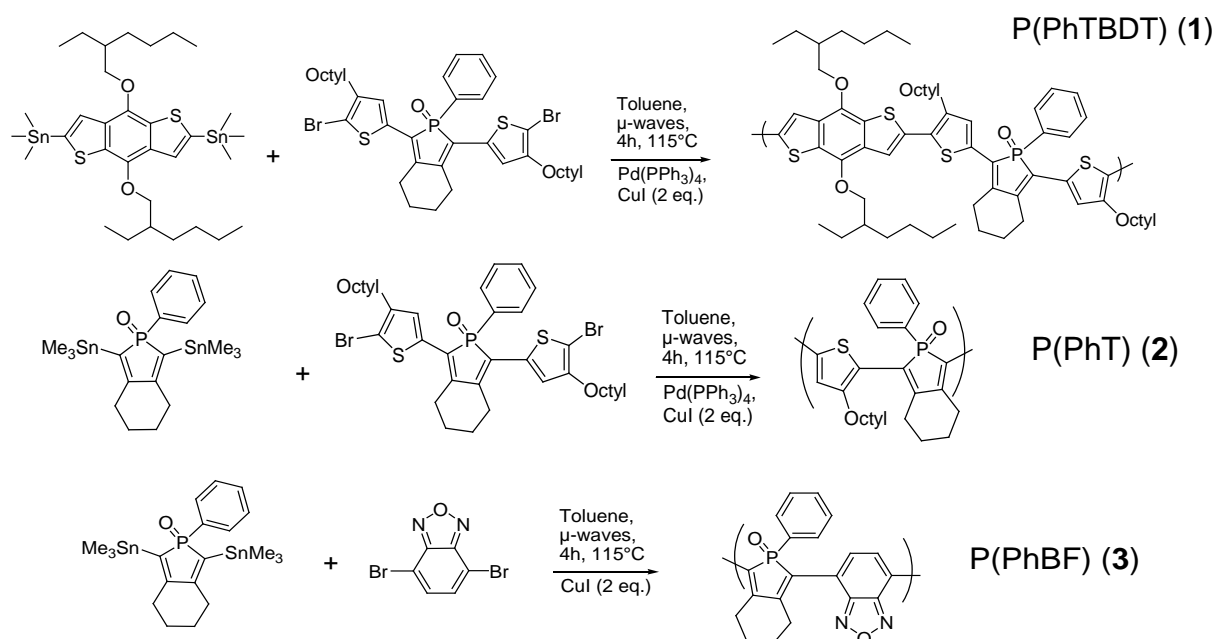
The phosphole monomers were synthesized by Dr Matthew Duffy (Laboratory Sciences Chimiques de Rennes) following the reaction pathway shown in the Figure 5. Typically, to obtain the distannyl-phosphole monomer, the first step is a stannylation of the commercial 1,7-octadiyne into THF with *n*-BuLi at  $-78^{\circ}\text{C}$ . The distannyl compound has been solubilized in diethyl ether in presence of  $\text{Ti}(\text{O}i\text{-Pr})_4$  and 2 equivalents of *i*-PrMgCl. Then, dichlorophenylphosphine has been added. Finally,  $\text{H}_2\text{O}_2$  is added the media to transform the phosphole into the corresponding oxidized form.

To get the second monomer, Stille coupling is performed between distannyl-phosphole and dibromooctylthiophene in presence of tetrakis(triphenylphosphine)palladium and 2.2 equivalents of copper iodide into toluene, at  $120^{\circ}\text{C}$ , during 24 hours.



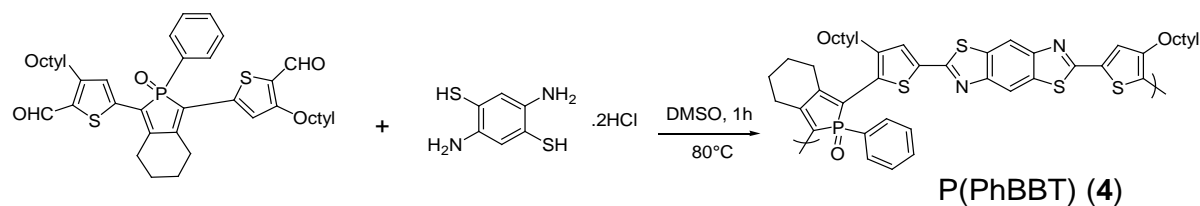
**Figure 5: Synthesis pathway of the phosphole monomers.**

As already mentioned, the phosphole moiety was further associated with a strong donating group (benzodithiophene), a weak donating group (thiophene) and a withdrawing group (benzoforazane) to form the corresponding polymers P(PhTBT), (1), P(PhT), (2) and P(PhBF), (3), as shown Figure 6. To do this, the two first monomers are associated with 4-((2-ethylhexyl)oxy)-8-((3-ethylhexyl)oxy)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6diyl)-bis(trimethylstannane) and 4,7-dibromo-2,1,3-benzoxadiazole synthesized in Section III.2.



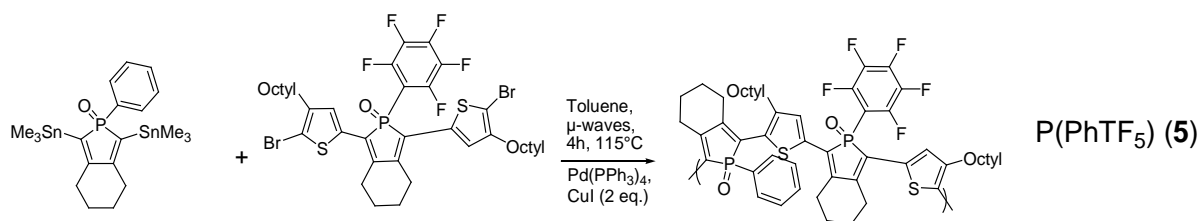
**Figure 6: Synthetic routes towards the 3 targeted polyphospholes – P(PhTBDT), 1; P(PhT), 2; P(PhBF), 3.**

Polymers (1), (2) and (3) are obtained by Stille coupling under microwaves irradiation at  $115^\circ\text{C}$  into toluene during 4 hours, with  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  as catalyst<sup>14</sup> and 2 equivalents of  $\text{CuI}$ . After that, all polymers are precipitated into methanol twice. The final products are soluble in chloroform. To verify the reproducibility, all synthesis are performed twice in the same conditions (to get **1a**, **1b**, **2a** and **2b**) except in the case of P(PhBF): the second synthesis (**3b**) has been done with  $\text{Pd}_2\text{dba}_3$ /tri-(*o*-tolyl)phosphine as catalyst<sup>15</sup>.



**Figure 7: Synthetic route used to obtain P(PhBBT) by a metal-free polycondensation.**

The synthesis of the P(PhBBT) polymer, (4), in which the phosphole moiety is combined to the benzobisthiazole<sup>16</sup> core, was performed by means of a metal-free polycondensation carried out on a dialdehyde phosphole monomer with 2,5-diamino-1,4-benzenedithiol dihydrochloride (Figure 7). To do this, the monomers were put in dimethyl sulfoxide (DMSO)<sup>17</sup> alone for **4a** and in a (1:1) DMSO:toluene mixture<sup>18</sup> for **4b**, during 1h at  $80^\circ\text{C}$ . The crude product was precipitated into methanol, filtrated, washed with methanol and with chloroform. The final product is soluble in trichlorobenzene (TCB).



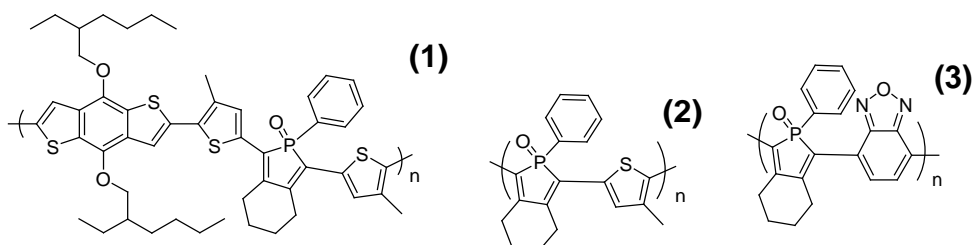
**Figure 8:** Synthetic route used to obtain P(PhTF<sub>5</sub>).

Finally, the impact of incorporation of fluorine atoms to the phosphole unit was investigated by designing an original polymer, P(PhTF<sub>5</sub>), (**5**) (Figure 8). To synthesize (**5**), the same method for (**2**) was used: a Stille coupling under microwaves irradiation at 115°C into toluene during 4 hours, with Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> as catalyst and 2 equivalents of CuI. After synthesis, the crude product was precipitated into methanol and filtrated twice. The final product is totally soluble in chloroform.

All experimental procedures are detailed in Experimental and theoretical details at the end of this chapter.

## VI.3. Characterizations and theoretical modeling of polymers 1-5

### VI.3.1. P(PhTBDT), P(PhT) and P(PhBF)



**Figure 9: Chemical structures of P(PhTBDT) (1), P(PhT) (2) and P(PhBF) (3).**

Polymers (1), (2) and (3) were characterized by size-exclusion chromatography (SEC) in chloroform with TCB as flow marker (Figure 10). For polymers 1 and 2, cyclic voltammetry was also performed on films deposited on ITO substrates, in acetonitrile containing 0.1 M tetrabutylammonium hexafluorophosphate (TBAPF<sub>6</sub>), with platinum working electrode and counter electrode of silver (Figure 11). UV-visible and emission analyses were performed in chloroform solutions, as well as on thin films deposited on quartz substrates (Figures 14 and 15). The emission spectra shown on Figure 14 and 15 correspond to the maximum of absorbance. Experimental absorption properties were further rationalized by means of TD DFT calculations. All potentials are referred to ferrocene/ferrocenium. All experimental results are summarized on Table 1.

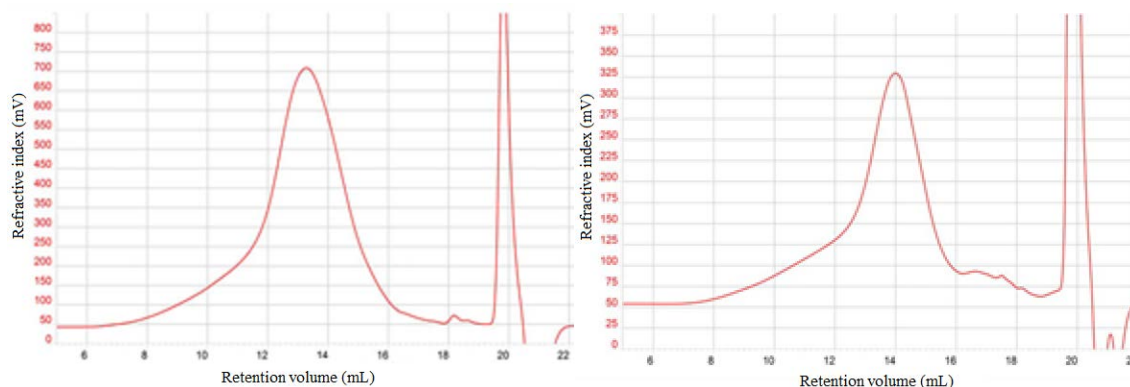
**Table 1: SEC, UV-visible and emission results performed in chloroform for 7 different polyphospholes. The SEC results are in PS calibration (a) and in universal calibration (b). E<sub>HOMO</sub> were determined by cyclic voltammetry in film on ITO in acetonitrile.**

	Molar ratio of Br compound Vs Sn compound (eq)	$\overline{Mn}$ (g/mol) <sup>a</sup>	$\overline{Mn}$ (g/mol) <sup>b</sup>	$\mathcal{D}$	E <sub>HOMO</sub> (eV)	$\lambda_{max}$ (nm)	$\lambda_{em}$ (nm)	Optical gap (eV)
<b>1a</b>	1.004	21000	10700	3.7	-5.33	558	648	2.01
<b>1b</b>	1.009	17800	16800	4.8	-5.41	556	652	2.00
<b>2a</b>	0.994	15000	14800	3.5	-5.32	526	600	2.15
<b>2b</b>	0.994	14700	26000	2.0	-5.24	528	612	2.12
<b>3a</b>	1.005	400	ND	1.2	ND	395	528	2.54
<b>3b</b>	0.995	500	ND	1.1	ND	400	532	2.52



**1a** and **1b** (as well as **2a** and **2b**) are performed on the same synthetic conditions and there is a small variation of the quantity of dibromo compounds (no variation for **2a** and **2b**). For **1a** and **1b**, SEC results with PS calibration are similar (21000 g/mol ( $\bar{M}_n = 3.7$ ) for **1a** and 17800 g/mol ( $\bar{M}_n = 4.8$ ) for **1b**), but this is not the case with the universal calibration (10700 g/mol for **1a** and 16800 g/mol for **1b**). Contrary to the PS calibration, the universal calibration must be performed with a controlled concentration and a small variation can induce an important deviation in the results. The same observation can be done for **2a** and **2b** (15000 g/mol ( $\bar{M}_n = 3.5$ ) for **2a** and 14700 g/mol ( $\bar{M}_n = 2.0$ ) for **2b** with PS calibration; 14800 g/mol for **2a** and 26000 g/mol for **2b** with universal calibration) (Figure 10).

As can be seen in Figure 10, SEC traces show a tail in high molecular weight region for polymers (**1**) and (**2**), causing an important dispersity for all samples. It could be attributed to an aggregation phenomenon on the column chromatography. However, this tail is still observed with a concentration of 1 mg/mL to perform SEC analysis, which suggest instead a specific interaction with the column.

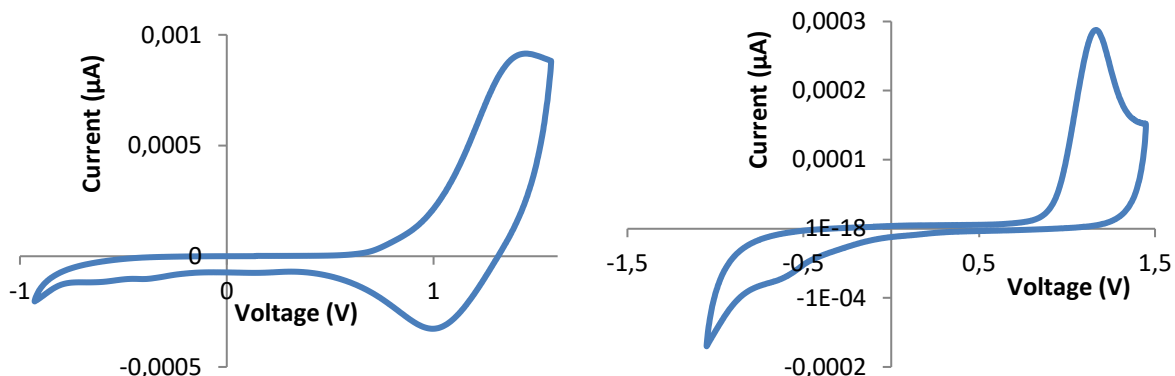


**Figure 10: SEC traces of 1a (on the left) and of 2a (on the right) in  $\text{CHCl}_3$  with TCB as flow marker**

For (**3**), the SEC results with PS calibration provide molecular weights of 400 and 500 g/mol (with  $\bar{M}_n$  really close to 1), respectively for **3a** and **3b** (Figure 30 in Annexes), while no signal was observed using the universal calibration. These values correspond to the monomers, which indicates that the Stille coupling was not efficient between the di-stannyl phosphole derivative and the dibromo-benzofurazane, independently on the catalysis system used. This is probably due to the electron-poor character of the two units.

On SEC traces of **3a**, there are two different peaks at retention volumes of 17.4 and 18.5 mL, corresponding to molar masses respectively of 400 and 80  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . For **3b**, three peaks are visible at retention volumes of 16.8, at 17.6 and 18.3 mL. Corresponding molar masses are 500  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  and 160  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . The last peak is not on the calibration curve. All these values are too low for polymeric structures and correspond to the monomers.

Cyclic voltammetry curves obtained on ITO substrates in acetonitrile (Figure 11) for **1** and **2** permit to observe an oxidation, and allow to determine the HOMO levels ( $E_{\text{HOMO}} = -(E_{\text{ox}} + 4.4^{19})$ ) of these compounds. However, no reduction was visible, except for the ITO. The measured HOMO are -5.33 eV for **1a**, -5.41 eV for **1b**, -5.32 eV for **2a** and -5.24 eV for **2b**.



**Figure 11:** Cyclic voltammograms of **1a** (on the left) and of **2a** (on the right) performed on ITO substrates, in acetonitrile

By comparison between **1a** and **1b**, **1a** presents higher HOMO level which is in agreement with molecular weights obtain with PS calibration ( $M_{1a} > M_{1b}$ ). The same observation can be done between **2a** and **2b** with a higher HOMO level for **2b**. However, with PS calibration, **2a** and **2b** have similar molecular weights with a lower polydispersity for **2b**. But, with universal calibration, **2b** shows a really higher molecular weight than **2a** (with a lower polydispersity in the same time) which can explain the difference obtained in cyclic voltammetry.

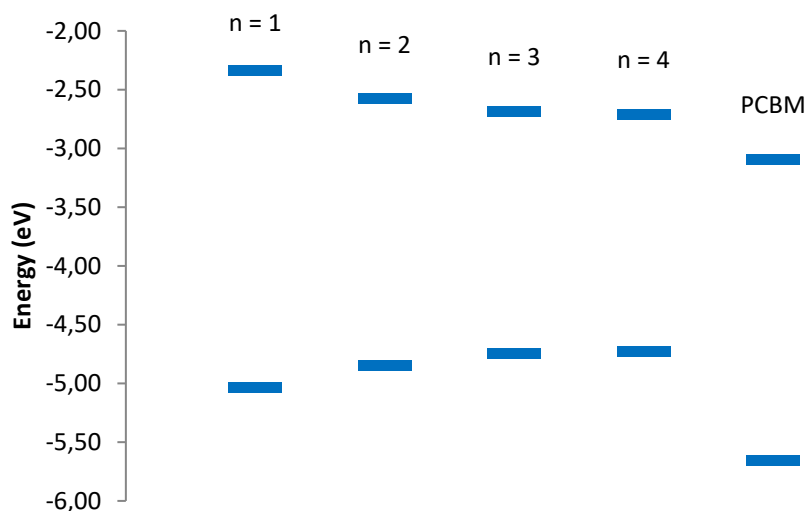
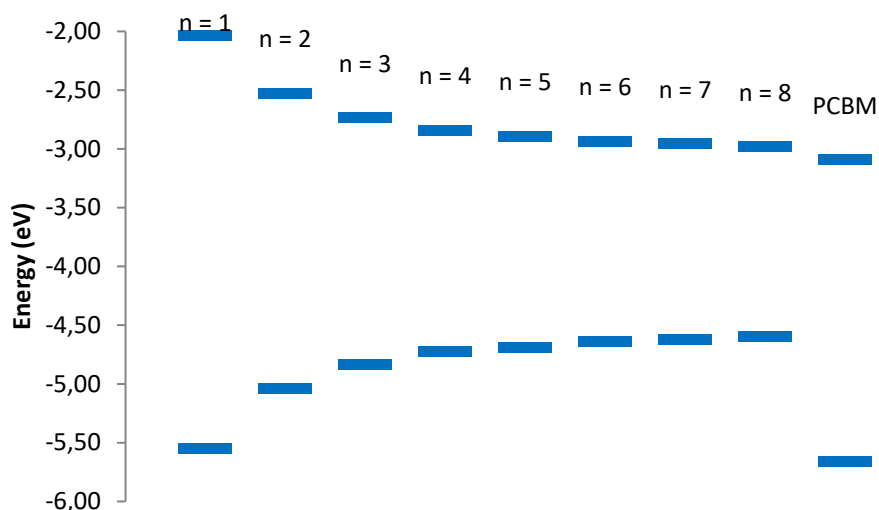
A trend can be observed between **1a** and **1b** in one hand and **2a** and **2b** in another hand: (**2**) has a higher HOMO level than (**1**). To have a better understanding of this phenomenon, MO energies were calculated at the B3LYP/6-31g(d) level for oligomers of increasing size (Tables 2 and 3, and Figures 12 and 13). The shapes of the frontier molecular orbitals are displayed in the Experimental and theoretical details at the end of this chapter.

**Table 2:** Electronic properties of increasingly large oligomers of P(PhTBDT), determined by at the B3LYP/6-31g(d) level of calculation, in chloroform

	<b>n = 1</b>	<b>n = 2</b>	<b>n = 3</b>	<b>n = 4</b>
<b>HOMO (eV)</b>	-5.03	-4.84	-4.74	-4.72
<b>LUMO (eV)</b>	-2.34	-2.58	-2.68	-2.71
<b>Gap (eV)</b>	2.69	2.27	2.06	2.02
$\Delta_{\text{PCBM}}$ (eV)	1.94	1.75	1.65	1.63

**Table 3: Electronic properties of increasingly large oligomers of P(PhT), determined by at the B3LYP/6-31g(d) level of calculation, in chloroform**

	n = 1	n = 2	n = 3	n = 4	n = 5	n = 6	n = 7	n = 8
<b>HOMO (eV)</b>	-5.55	-5.04	-4.83	-4.72	-4.69	-4.64	-4.62	-4.59
<b>LUMO (eV)</b>	-2.04	-2.53	-2.73	-2.84	-2.89	-2.93	-2.95	-2.98
<b>Gap (eV)</b>	3.51	2.52	2.10	1.88	1.80	1.70	1.66	1.61
$\Delta_{\text{PCBM}}$ (eV)	2.46	1.95	1.74	1.63	1.60	1.55	1.53	1.50

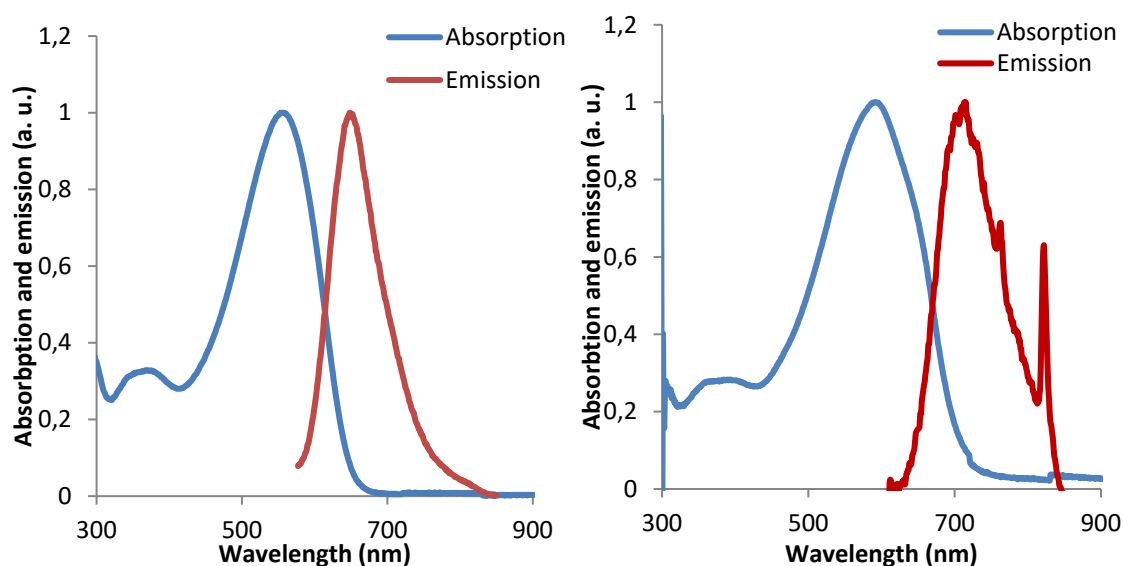
**Figure 12: One-electron energy diagram of P(PhTBDT), calculated at the B3LYP/6-31g(d) level, as a function of the chain length, in chloroform.****Figure 13: One-electron energy diagram of P(PhT), calculated at the B3LYP/6-31g(d) level, as a function of the chain length, in chloroform.**

As already discussed in the previous chapters, increasing the molecular size destabilizes the HOMO and stabilizes of the LUMO, inducing a decrease of the electronic gap up to a saturation regime. Taking the HOMO values calculated for the largest oligomers ( $n = 4$  for **1** and  $n = 8$  for **2**), one obtains  $-4.72$  eV for (**1**) and  $-4.59$  eV for (**2**). Thus, the HOMO of (**1**) is about  $0.1$  eV higher than that of (**2**), which is consistent with the experimental trend.

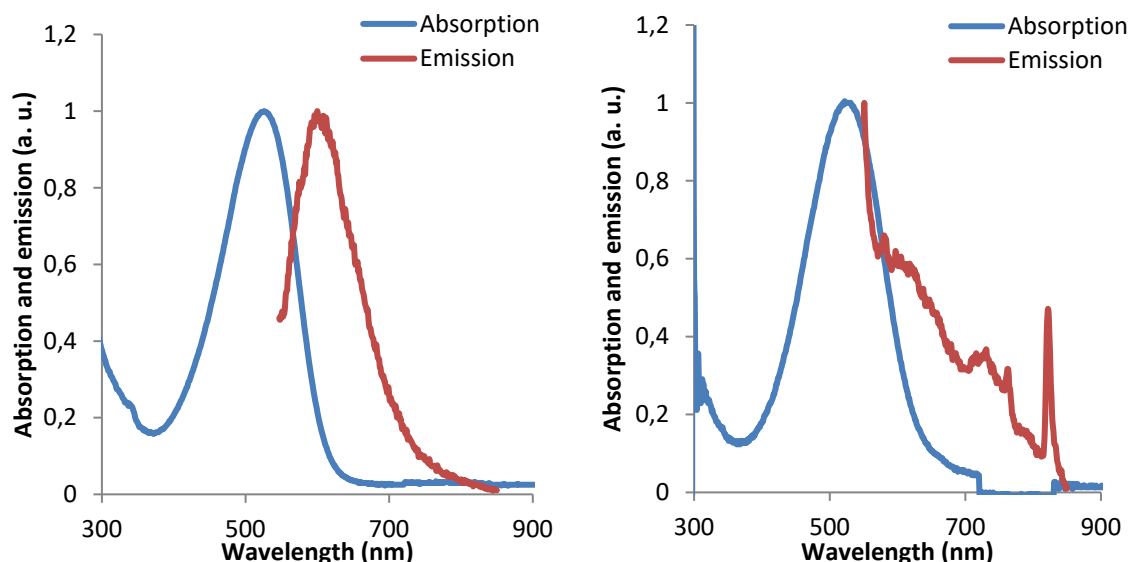
The absorption and emission spectra of polyphospholes (**1**) and (**2**) recorded in  $\text{CHCl}_3$  solutions and in films are reported Figures 14 and 15, while the numerical values are gathered in Table 4.

**Table 4: UV-visible and emission results of polyphospholes in  $\text{CHCl}_3$  and in film**

	In solution ( $\text{CHCl}_3$ )			In film (on quartz substrate)		
	$\lambda_{\text{max}}$ (nm)	$\lambda_{\text{em}}$ (nm)	Optical gap (eV)	$\lambda_{\text{max}}$ (nm)	$\lambda_{\text{em}}$ (nm)	Optical gap (eV)
<b>1a</b>	558	648	2.01	593	715	1.83
<b>1b</b>	556	652	2.00	594	699	1.81
<b>2a</b>	526	600	2.15	531	ND	2.11
<b>2b</b>	528	612	2.12	532	ND	2.10



**Figure 14: Absorption (blue curves) and emission (red curves) normalized spectra of **1a** in solution (on the left) and in film (on the right)**



**Figure 15: Absorption (blue curves) and emission (red curves) normalized spectra of **2a** in solution (on the left) and in film (on the right)**

Polymers **1a** and **1b** display similar optical properties in solution, with respective maximum absorption wavelengths at 558 and 556 nm, and maximum emission wavelengths at 648 and 652 nm. Stoke shifts amount to  $2489\text{ cm}^{-1}$  for **1a** and  $2648\text{ cm}^{-1}$  for **1b**, and optical gaps to 2.01 eV and 2.00 eV, as determined by an average of the values obtained by two different methods: the Tauc plot method<sup>20</sup> and the cross section of normalized UV-visible and emission spectra<sup>21</sup>. In films, the maximum absorption wavelengths are red-shifted to 593 and 594 nm respectively, and the maximum emission wavelengths to 715 and 699 nm, giving rise to larger Stoke shifts of  $2878\text{ cm}^{-1}$  for **1a** and  $2529\text{ cm}^{-1}$  for **1b**. Similarly, **2a** and **2b** exhibit the same optical properties in chloroform solutions, with absorption maxima at 526 and 528 nm, and emission maxima at 600 and 612 nm. Stoke shifts of  $2345\text{ cm}^{-1}$  and  $2600\text{ cm}^{-1}$ , and optical gaps of 2.15 eV and 2.12 eV, are obtained for **2a** and for **2b**, respectively. Contrary to what observed for polymer (**1**), the absorption spectra of **2a** and **2b** are only slightly red-shifted when going from solutions to thin films.

The absorption and emission spectra of the polymer containing a benzodithiophene-thiophene unit (**1**) are redshifted compared to the ones involving a more simple thiophene unit (**2**). They also display smaller optical gaps and larger Stoke shifts. Moreover, contrary to thiophene-based polymers, benzodithiophene-based polymers display an important decrease of the optical gap from dilute solution to thin film, due to larger  $\pi$ - $\pi$  stacking interactions<sup>22</sup> arising from the extension of the surface spanned by the fused carbon rings.

In Table 5 and 6 are gathered the vertical transition energies and oscillator strengths of increasingly large oligomers of (**1**) and (**2**), obtained from TD DFT calculations carried out at the CAM-B3LYP/6-311g(d) level. The charge transfer distances  $d^{CT}$ , the amount of charge transfer  $q^{CT}$ , as well as the dipole moment variation upon the  $S_0 \rightarrow S_1$  transition are also reported.

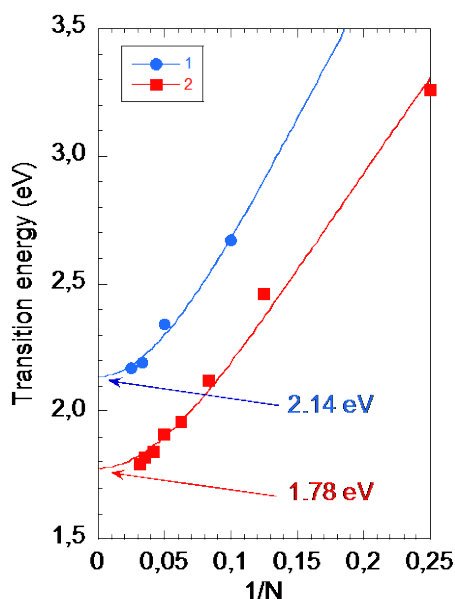
The corresponding difference density maps and UV-visible spectra are reported in the Annexes. The evolution of the vertical transition energies  $\Delta E_{ge}$  as a function of  $1/N$ , with  $N$  the number of double bonds along the full conjugated pathway, is displayed Figure 16. The vertical transition energies at the polymer limit ( $n \rightarrow \infty$ ) were evaluated using the Khun fit procedure<sup>23</sup> described in Section IV.2.

**Table 5: Optical properties of increasingly large oligomers of P(PhTBDTT), (1), calculated at the TDDFT/CAM-B3LYP/6-311g(d) level in chloroform.**

	<b>n = 1</b>	<b>n = 2</b>	<b>n = 3</b>	<b>n = 4</b>
<b>Transition energy (eV)</b>	2.67	2.34	2.19	2.17
<b>Wavelength (nm)</b>	464	529	566	571
<b>Oscillator strength</b>	0.981	2.500	4.904	6.581
<b><math>q^{CT}</math> ( e )</b>	0.496	0.507	0.508	0.515
<b><math>d^{CT}</math> (Å)</b>	1.122	0.499	0.03	0.029
<b><math>\Delta\mu</math> (Debye)</b>	2.674	1.213	0.072	0.072

**Table 6: Optical properties of increasingly large oligomers of P(PhT), (2), calculated at the TDDFT/CAM-B3LYP/6-311g(d) level in chloroform**

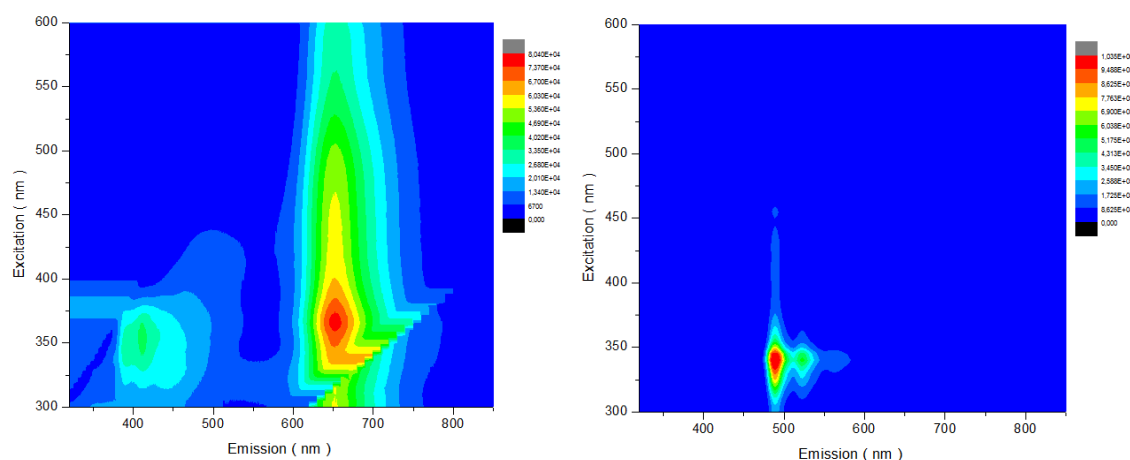
	<b>n = 1</b>	<b>n = 2</b>	<b>n = 3</b>	<b>n = 4</b>	<b>n = 5</b>	<b>n = 6</b>	<b>n = 7</b>	<b>n = 8</b>
<b>Transition energy (eV)</b>	3.26	2.46	2.12	1.96	1.91	1.84	1.82	1.79
<b>Wavelength (nm)</b>	380	505	584	634	650	673	680	692
<b>Oscillator strength</b>	0.3256	1.1146	1.874	2.599	3.263	3.874	4.502	5.066
<b><math>q^{CT}</math> ( e )</b>	0.442	0.435	0.461	0.483	0.498	0.507	0.514	0.519
<b><math>d^{CT}</math> (Å)</b>	1.261	0.363	0.413	0.382	0.335	0.35	0.305	0.306
<b><math>\Delta\mu</math> (Debye)</b>	2.675	0.759	0.915	0.885	0.803	0.854	0.752	0.763



**Figure 16:** Evolution with the number of conjugated double bonds ( $N$ ) of the vertical transition energies of oligomers of (1) and (2), calculated at the CAM-B3LYP/6-311G(d) level. Solid lines are Kuhn fits.

The theoretical transition energies extrapolated using the Kuhn fitting procedure are 2.14 eV ( $\lambda_{\text{max}}=579$  nm) for (1) and 1.78 eV ( $\lambda_{\text{max}}=697$  nm) for (2). These values are consistent with the lower HOMO-LUMO gaps calculated for oligomers of (2), but contradict the experimental findings. This result is surprising because, experimentally, benzodithiophene is described as a better donating unit than thiophene<sup>24</sup>. A further analysis of the geometrical structures reveals that (1) is more planar than (2), which excludes geometrical distortions as the origin of this discrepancy.

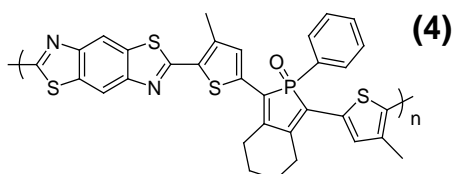
Finally, Figure 17 illustrates the emission properties of (1) and (2) for excitation wavelengths varying between 300 nm and 600 nm.



**Figure 17:** Emission of 1a (on the left) and of 2a (on the right) in  $\text{CHCl}_3$  depending of excitation wavelength.

For **1a**, two different emission regions are observed. The first is between 325 and 375 nm in excitation and between 375 and 450 nm in emission. The second is between 300 and 600 nm in excitation and between 600 and 725 nm in emission. For **2a**, there is only one emission, which is between 300 and 375 nm in excitation and between 475 and 540 nm in emission. The addition of a strong donating unit in the polymer structure including phosphole unit permits to increase significantly the emission.

### VI.3.2. P(PhBBT)



**Figure 18: P(PhBBT).**

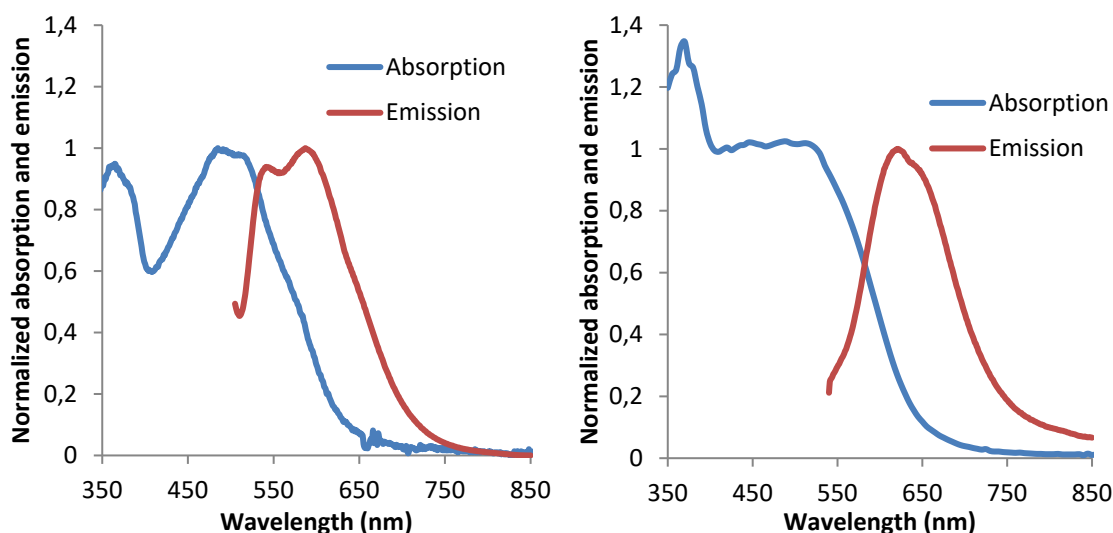
The synthesis of the P(PhBBT) polymer, (**4**), was performed by means of a metal-free polycondensation carried out in DMSO alone for **4a** and in a (1:1) DMSO:toluene mixture for **4b**. P(PFBBT) (**4**) is soluble in trichlorobenzene (TCB) and was characterized by SEC in TCB at 140 °C (Figure 35 in Annexes). UV-visible and emission analysis were performed in TCB (Figure 19). The emission spectra shown on Figure 19 correspond to the maximum of absorbance. The results are gathered in Table 7.

**Table 7: UV-visible and emission and SEC (with PS calibration) results of polyphospholes in TCB**

	$\overline{Mn}$ (g/mol)	$\mathcal{D}$	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\lambda_{\text{em}}$ (nm)	Optical gap (eV)
<b>4a</b>	ND	ND	485	587	2.33
<b>4b</b>	1400	1.1	525	621	2.10

No signal was observed for **4a** by SEC in TCB at 140°C, certainly due to the too low molecular weight of the sample, contrary to **4b**. For this sample, a molecular weight of 1400 g/mol with a polydispersity at 1.1 can be calculated which is corresponding to oligomer species. The main hypothesis to explain these low molecular weights is a low solubility of the polymer formed during synthesis in these conditions.





**Figure 19:** Absorption (blue curve) and emission (red curve) normalized spectra of **4a** (on the left) and **4b** (on the right) in TCB

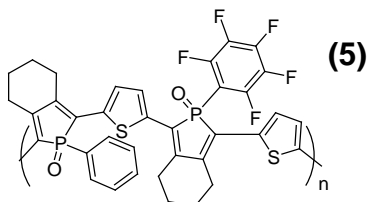
In trichlorobenzene, a maximum of absorption at 485 and 525 nm and a maximum of emission at 587 nm and at 621 nm are observed respectively for **4a** and **4b**. So, for **4a**, the Stoke shift amounts to  $3583\text{ cm}^{-1}$  and the optical gap to 2.33 eV. For **4b**, the Stoke shift is of  $2945\text{ cm}^{-1}$ , the optical gap equal to 2.10 eV.

The optical properties of increasingly large oligomers of (**4**) obtained from TDDFT calculations carried out at the CAM-B3LYP/6-311g(d) level in chloroform are gathered in Table 8. Additional results (electronic properties, HOMO and LUMO shapes and energy diagram, optical properties, maps of delocalization) are collected in Annexes.

**Table 8:** Optical properties of increasingly large oligomers of (**4**), calculated at the TDDFT/CAM-B3LYP/6-311g(d) level in chloroform

	<b>n = 1</b>	<b>n = 2</b>	<b>n = 3</b>	<b>n = 4</b>
<b>Transition energy (eV)</b>	2.72	2.41	2.30	2.31
<b>Wavelength (nm)</b>	455	515	538	537
<b>Oscillator strength</b>	0.9687	2.3753	3.305	3.598
<b><math>q^{\text{CT}}</math> ( e )</b>	0.467	0.48	0.475	0.476
<b><math>d^{\text{CT}}</math> (Å)</b>	0.491	0.488	0.356	0.336
<b><math>\Delta\mu</math> (Debye)</b>	1.102	1.125	0.812	0.767

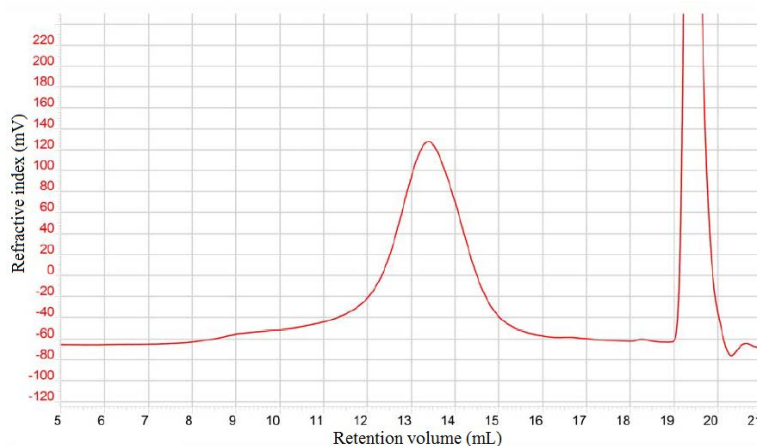
The Kuhn's fitting procedure based on these results gives a vertical transition energy at the polymer limit of 2.26 eV ( $\lambda_{\text{max}}=549\text{ nm}$ ), which is a slightly underestimated compared to experiment.

**VI.3.3 P(PhTF<sub>5</sub>)****Figure 20: P(PhTF<sub>5</sub>).**

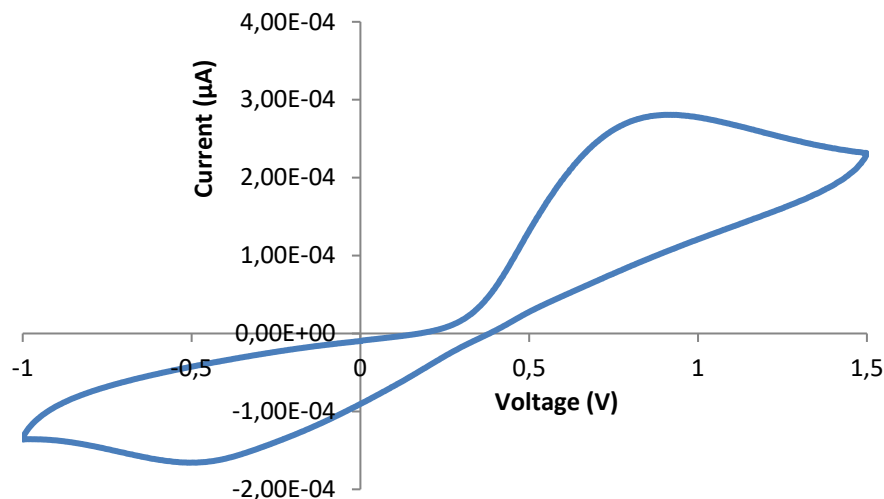
P(PhTF<sub>5</sub>) (**5**) is soluble in chloroform and was isolated by using SEC in chloroform with TCB as flow marker (Figure 21). Cyclic voltammetry was performed on film deposited on ITO substrate, in acetonitrile containing 0.1 M tetrabutylammonium hexafluorophosphate (TBAPF<sub>6</sub>), with platinum working electrode and counter electrode of silver (Figure 22). UV-visible and emission analysis were performed in chloroform (Figure 23). The emission spectrum shown in Figure 23 corresponds to the maximum of absorbance. All potentials are referred to ferrocene/ferrocenium. The results are gathered in Table 9.

**Table 9: SEC, UV-visible and emission results performed in chloroform for (5). The SEC results are in PS calibration (1) and in universal calibration (2). Cyclic voltammetry was performed in film on ITO substrate, in acetonitrile.**

	Br compound (eq)	$\overline{Mn}$ (g/mol) <sup>1</sup>	$\overline{D}^1$	$\overline{Mn}$ (g/mol) <sup>2</sup>	$\overline{D}^2$	$E_{HOMO}$ (eV)	$\lambda_{max}$ (nm)	$\lambda_{em}$ (nm)	Optical gap (eV)
<b>5</b>	1.017	19000	2.9	19400	3.8	-5.3	535	627	2.09

**Figure 21: SEC of 5 in chloroform with TCB as flow marker**

As observed on polymers (1) and (2), a tail is visible on high molecular weight region on SEC trace, independently on the concentration of the sample. But the peak is better defined than (1) and (2). Molar mass of (5) is equal to 19000 g.mol<sup>-1</sup> with dispersity close to 3.

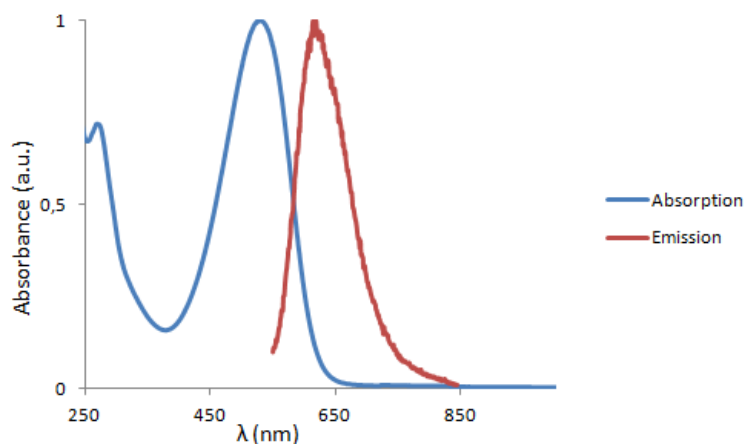


**Figure 22:** Cyclic voltammograms of (5) performed on ITO substrates, in acetonitrile

Cyclic voltammetry on ITO substrates, in acetonitrile, of (5) permits to observe an oxidation, allowing to determine HOMO levels ( $E_{\text{HOMO}} = -(E_{\text{ox}} + 4.4^{19})$ ) of this compound. But, no reduction was visible, except for the ITO. The measured HOMO is -5.3 eV, close to the value measured for **2a** (-5.32 eV) and **2b** (-5.26 eV). To get a better understanding of these results, DFT calculations at B3LYP/6-31g(d) level, including solvent effect, were performed on increasingly large oligomers. Results are summarized on Table 10 (representation of frontiers molecular orbitals and their energy diagram are shown in Annexes). They show that the value of the HOMO energy saturates around -4.69 eV, similar to, though slightly higher than that found for **2**.

**Table 10:** Electronic properties of increasingly large oligomers of 5, determined by at the B3LYP/6-31g(d) level of calculation, in chloroform

	<b>n = 1</b>	<b>n = 2</b>	<b>n = 3</b>	<b>n = 4</b>
<b>HOMO (eV)</b>	-5.13	-4.83	-4.73	-4.69
<b>LUMO (eV)</b>	-2.65	-2.95	-3.05	-3.09
<b>Gap (eV)</b>	2.48	1.88	1.68	1.60
<b><math>\Delta_{\text{PCBM}}</math> (eV)</b>	1.74	1.44	1.34	1.30



**Figure 23: Absorption (blue curves) and emission (red curves) normalized spectra of (5) in chloroform**

This polymer presents in chloroform a maximum of absorbance at 535 nm and a maximum of emission at 627 nm. So, there is a Stoke shift of  $2743\text{ cm}^{-1}$ . The optical gap is 2.09 eV in chloroform solution.

Comparing **2a** and **2b** with **5**, a little redshift can be observed by the addition of fluorine atoms on the phosphole unit. For **2a** and **2b**, the absorption is at 526 and 528 nm respectively. For **5**, the addition of fluorine atoms shifts the absorbance to 535 nm. There is no further modification of the shape of the absorption spectrum, the second peak of **5** is similar to **2a** and **2b** both in position and intensity. The same observation is possible for the emission spectra with a maximum at 600 and 612 nm for **2a** and **2b** and at 627 nm for **5**. Concerning optical gaps, fluorine atoms induce a little decrease (2.09 eV for **5**, 2.15 and 2.12 for **2a** and **2b**).

As above, the vertical transition energy of the infinite polymer was evaluated using the Kuhn model extrapolation procedure using transition energies of increasingly large oligomers calculated at the TDDFT/CAM-B3LYP/6-311g(d) level in chloroform. The fit provides a transition energy of 1.72 eV ( $\lambda_{\text{max}}=721\text{ nm}$ ), slightly lower to that obtained for (**2**) (1.77 eV,  $\lambda_{\text{max}}=701\text{ nm}$ ) using the same procedure, in agreement with the experimental redshift observed experimentally.

## **VI.4. Conclusions**

To summarize, the impact of using a phosphole subunit into alternated donor-acceptor copolymers was investigated both theoretically and experimentally. This subunit was successfully polymerized *via* Stille coupling to form two different polymers with consequent molecular weights. Nevertheless, it was impossible to obtain an alternated copolymer associated to the benzofurazane subunit. The properties of poly(thiophene-phosphole) were compared with a fluorinated derivative achieved with the same synthetic route, with high molar masses. Finally an original oligomer was obtained *via* metal-free polymerization by associating the phosphole subunit to a benzobisthiazole moiety. Unfortunately, the molar masses are still low, probably due to a low conversion of the condensation reaction.,

In principle, the phosphole unit can potentially act as a withdrawing or donating unit in low-bandgap applications. However, experimentally, the phosphole unit is a more interesting withdrawing unit. Associated with a strong donating unit like benzodithiophene, good optoelectronic properties were observed in high molecular weight polymers, with optical gap of 1.81 eV. But the most interesting point about the different polymers synthesized is their solubility in chloroform, even for high molecular weight, and their high film forming properties.

Concerning the metal-free polymerization, the original polymer, with benzobisthiazole, presents interesting optical properties according to the calculations but, unfortunately, the solubility of the final compound is very low during the synthesis in DMSO or in mixture of DMSO/toluene. The polymer was characterized in TCB, at high temperature, but presents a low molecular weight compared to the polymers obtained using Stille coupling.

Finally, the addition of fluorine atoms onto the phosphole unit has no significant effect on the molar mass after 4h under microwaves, but induces a slight redshift of absorption and emission spectra, associated to a small decrease of optical gap.

## **Bibliography**

- (1) Hai, J.; Yu, W.; Zhu, E.; Bian, L.; Zhang, J.; Tang, W. *Thin Solid Films* **2014**, *562*, 75.
- (2) Soci, C.; Hwang, I. W.; Moses, D.; Zhu, Z.; Waller, D.; Gaudiana, R.; Brabec, C. J.; Heeger, A. J. *Advanced Functional Materials* **2007**, *17*, 632.
- (3) Coppo, P.; Cupertino, D. C.; Yeates, S. G.; Turner, M. L. *Macromolecules* **2003**, *36*, 2705.
- (4) Blouin, N.; Michaud, A.; Gendron, D.; Wakim, S.; Blair, E.; Neagu-Plesu, R.; Belletête, M.; Durocher, G.; Tao, Y.; Leclerc, M. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 732.
- (5) Huang, H.; Zhou, N.; Ortiz, R. P.; Chen, Z.; Loser, S.; Zhang, S.; Guo, X.; Casado, J.; López Navarrete, J. T.; Yu, X.; Facchetti, A.; Marks, T. J. *Advanced Functional Materials* **2014**, *24*, 2782.
- (6) Subramaniyan, S.; Kim, F. S.; Ren, G.; Li, H.; Jenekhe, S. A. *Macromolecules* **2012**, *45*, 9029.
- (7) Dessì, A.; Barozzino Consiglio, G.; Calamante, M.; Reginato, G.; Mordini, A.; Peruzzini, M.; Taddei, M.; Sinicropi, A.; Parisi, M. L.; Fabrizi de Biani, F.; Basosi, R.; Mori, R.; Spatola, M.; Bruzzi, M.; Zani, L. *European Journal of Organic Chemistry* **2013**, *2013*, 1916.
- (8) Woo, C. H.; Beaujuge, P. M.; Holcombe, T. W.; Lee, O. P.; Fréchet, J. M. J. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 15547.
- (9) Coombs, B. A.; Lindner, B. D.; Edkins, R. M.; Rominger, F.; Beeby, A.; Bunz, U. H. F. *New Journal of Chemistry* **2012**, *36*, 550.
- (10) Wienk, M. M.; Turbiez, M.; Gilot, J.; Janssen, R. A. J. *Advanced Materials* **2008**, *20*, 2556.
- (11) Hissler, M.; Dyer, P. W.; Réau, R. *Coordination Chemistry Reviews* **2003**, *244*, 1.
- (12) Hay, C.; Hissler, M.; Fischmeister, C.; Rault-Berthelot, J.; Toupet, L.; Nyulászi, L.; Réau, R. *Chemistry – A European Journal* **2001**, *7*, 4222.
- (13) Matano, Y.; Ohkubo, H.; Miyata, T.; Watanabe, Y.; Hayashi, Y.; Umeyama, T.; Imahori, H. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2014**, *2014*, 1620.
- (14) Kira, A.; Shibano, Y.; Kang, S.; Hayashi, H.; Umeyama, T.; Matano, Y.; Imahori, H. *Chemistry Letters* **2010**, *39*, 448.
- (15) Park, K. H.; Kim, Y. J.; Lee, G. B.; An, T. K.; Park, C. E.; Kwon, S.-K.; Kim, Y.-H. *Advanced Functional Materials* **2015**, *25*, 3991.
- (16) Imai, Y.; Taoka, I.; Uno, K.; Iwakura, Y. *Die Makromolekulare Chemie* **1965**, *83*, 167.
- (17) Belfield, K. D.; Yao, S.; Morales, A. R.; Hales, J. M.; Hagan, D. J.; Van Stryland, E. W.; Chapela, V. M.; Percino, J. *Polymers for Advanced Technologies* **2005**, *16*, 150.
- (18) Ahmed, E.; Subramaniyan, S.; Kim, F. S.; Xin, H.; Jenekhe, S. A. *Macromolecules* **2011**, *44*, 7207.
- (19) Tsierkezos, N. G. *Journal of Solution Chemistry* **2007**, *36*, 289.
- (20) Tauc, J. *Materials Research Bulletin* **1968**, *3*, 37.
- (21) Wilson, J. N.; Windscheif, P. M.; Evans, U.; Myrick, M. L.; Bunz, U. H. F. *Macromolecules* **2002**, *35*, 8681.
- (22) Pan, H.; Li, Y.; Wu, Y.; Liu, P.; Ong, B. S.; Zhu, S.; Xu, G. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 4112.
- (23) Wykes, M.; Milián-Medina, B.; Gierschner, J. *Frontiers in Chemistry* **2013**, *1*, 35.
- (24) Liang, Y.; Xu, Z.; Xia, J.; Tsai, S.-T.; Wu, Y.; Li, G.; Ray, C.; Yu, L. *Advanced Materials* **2010**, *22*, E135.

## **Experimental and Theoretical details**

### **Computational methods**

Computational methods are described in Section IV.2.

### **Material and characterization techniques**

Materials and characterization techniques are described in Section Experimental details at the end of Chapter 3.

### **Monomers synthesis**

Experimental protocols to obtain (4-((2-ethylhexyl)oxy)-8-((3-ethylhexyl)oxy)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6diyl)bis(trimethylstannane) and 4,7-dibromo-2,1,3-benzoxadiazole are described in Section Experiment details at the end of Chapter 3. 2,5-diamino-1,4-benzenedithiol dihydrochloride is commercial and was used without further purification. 2*H*-isophosphindole,4,5,6,7-tetrahydro-2-phenyl-1,3-di-2-bromo-3-octylthiophene, 2*H*-isophosphindole,4,5,6,7-tetrahydro-2-phenyl-1,3-di-2-bromo-3-octylthiophene, 2*H*-isophosphindole,4,5,6,7-tetrahydro-2-pentafluorophenyl-1,3-di-2-carboxaldehyde-3-octylthiophene and 2*H*-isophosphindole,4,5,6,7-tetrahydro-2-pentafluorophenyl-1,3-di-2-bromo-3-octylthiophene were synthesized on Hissler's group by Dr Matthew Duffy and were used without further purification.

### **Synthesis and Theoretical modeling of P(PhTBDT) (1)**

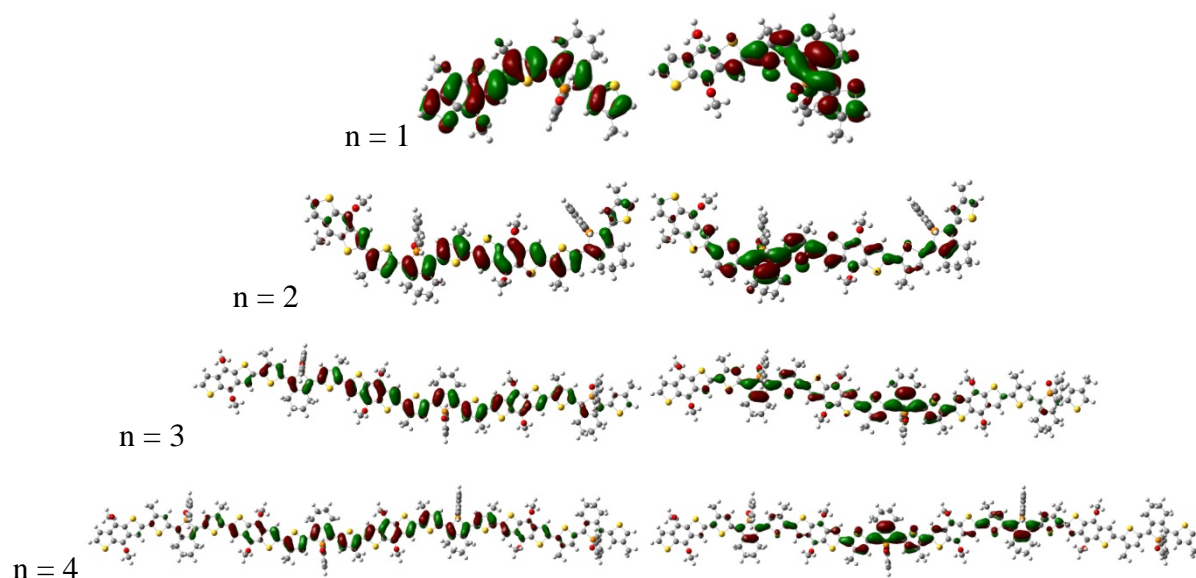
#### **General procedure of polymerization**

0.182 mmol of 2*H*-isophosphindole,4,5,6,7-tetrahydro-2-phenyl-1,3-di-2-bromo-3-octylthiophene (139.6 mg) and of (4,8-bis((2-ethylhexyl)oxy)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6diyl)bis(trimethylstannane) (138.9 mg) were mixed together in a 10 mL  $\mu$ -waves reactor under inert atmosphere with 2 equivalent of CuI (68.5 mg, 0.364 mmol), 10 mg of tetrakis(triphenylphosphine) and 5 mL of toluene. The solution is heated at 120°C during 4

hours under  $\mu$ -waves. Then, the crude product is precipitated into methanol and filtrated twice to give the final product, soluble in chloroform.

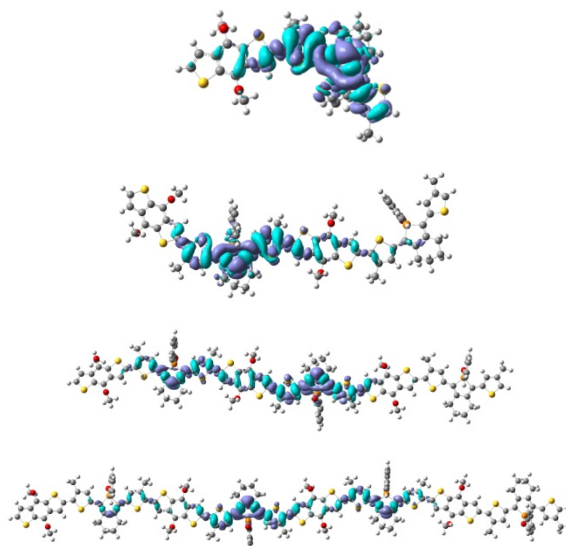
### Theoretical modeling

Figure 24 presents HOMO and LUMO from monomer to tetramer of P(PhBDT) determined using DFT calculations at the B3LYP/6/31g(d) level. Figure 25 is showing electron density difference the lowest-energy excited state and the ground state from monomer to tetramer for P(PhBDT). Figure 26 is UV-visible spectra simulated from monomer to tetramer for P(PhBDT) determined using TD DFT calculations at the CAM-B3LYP/6/311g(d) level.

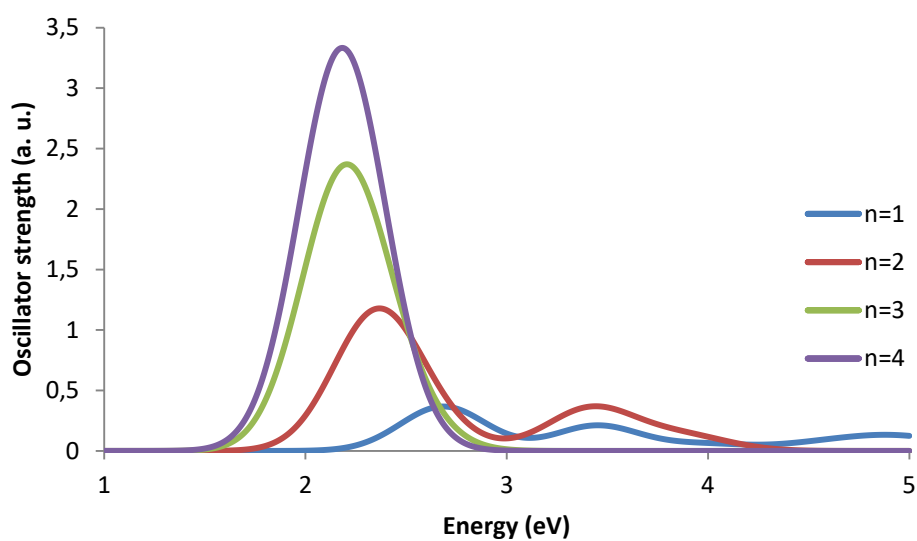


**Figure 24: HOMOs (left) and LUMOs (right) levels of P(PhTBDT) as a function of the chain length in chloroform**





**Figure 25:** Electron density difference between the lowest-energy excited state and the ground state for P(PhTBDT), calculated at the TDDFT/CAM-B3LYP/6-311G(d) level. Dark (light) blue lobes are associated with positive (negative) values.



**Figure 26:** UV-visible spectra calculated for poly P(PhTBDT) at the TDDFT/CAM-B3LYP/6-311g(d) level in chloroform depending of the chain length.

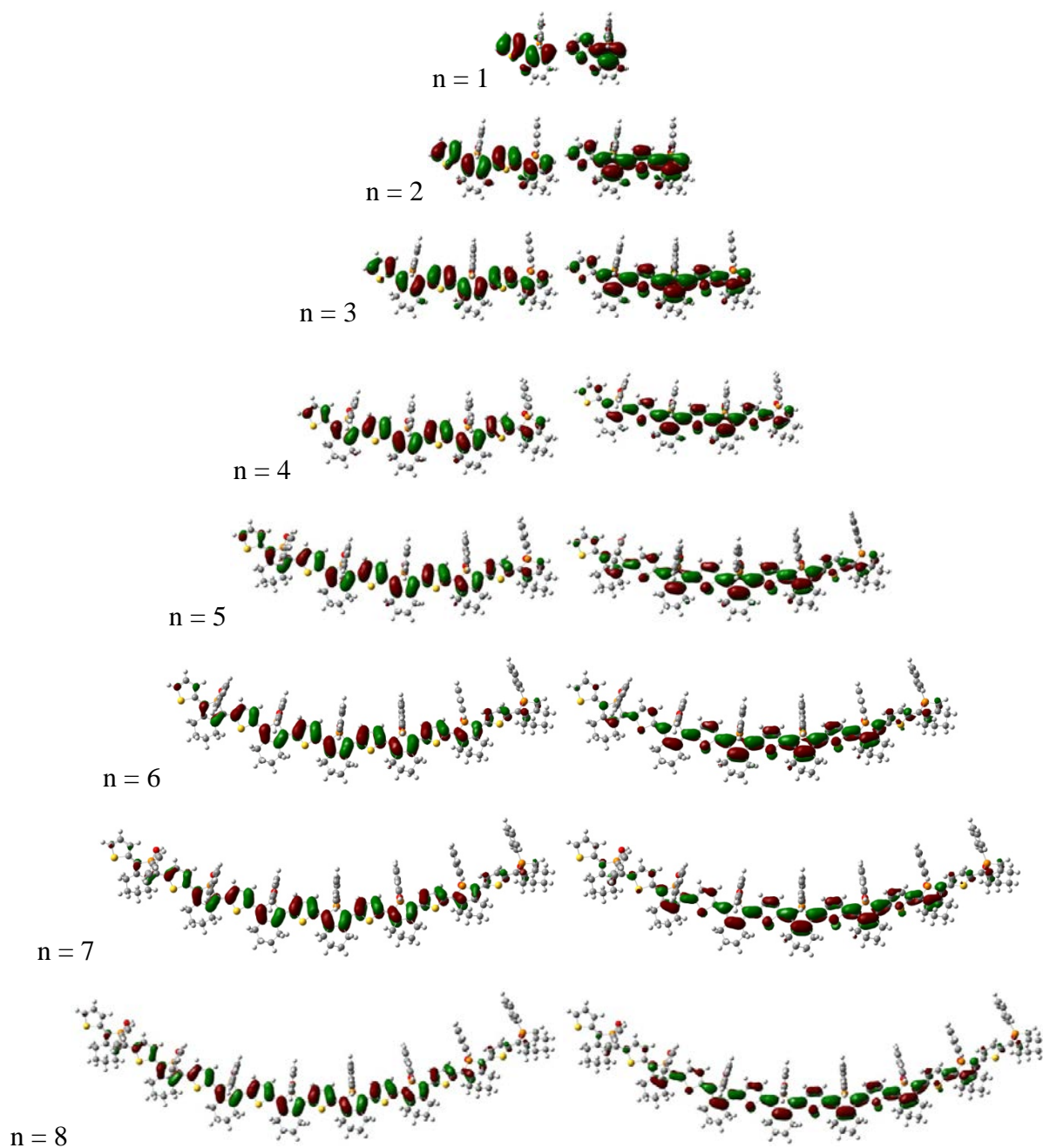
## **Synthesis and Theoretical modeling of P(PhT) (2)**

### **General procedure of polymerization**

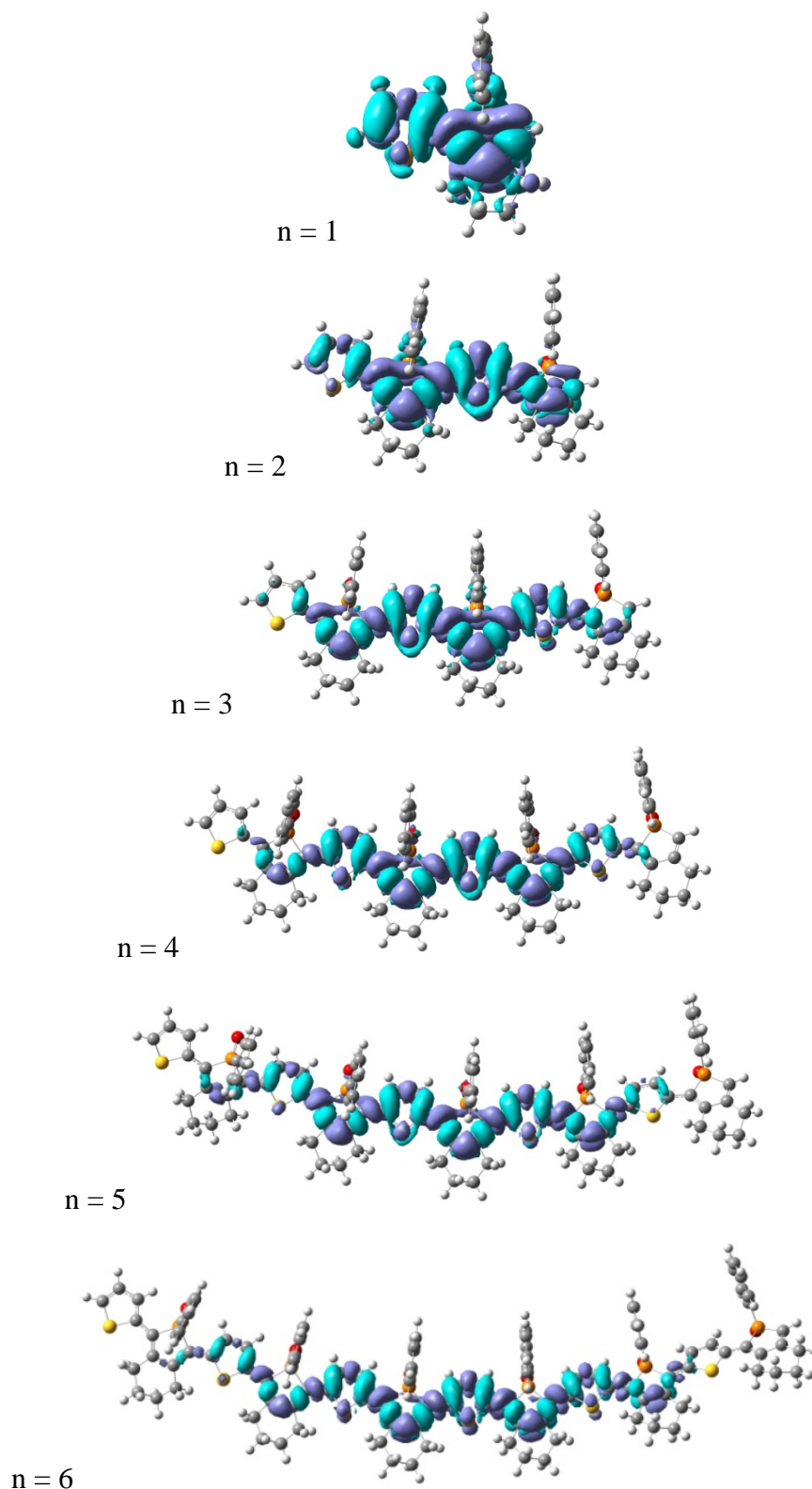
0.182 mmol of 2*H*-isophosphindole,4,5,6,7-tetrahydro-2-phenyl-1,3-di-2-bromo-3-octylthiophene (139.6 mg) and of 2*H*-isophosphindole,4,5,6,7-tetrahydro-2-phenyl-1,3-di-trimethylstannane (100 mg) were mixed together in a 10 mL  $\mu$ -waves reactor under inert atmosphere with 2 equivalent of CuI (68.5 mg, 0.364 mmol), 10 mg of tetrakis(triphenylphosphine) and 5 mL of toluene. The solution is heated at 120°C during 4 hours under  $\mu$ -waves. Then, the crude product is precipitated into methanol and filtrated twice to give the final product, soluble in chloroform.

### **Theoretical modelling**

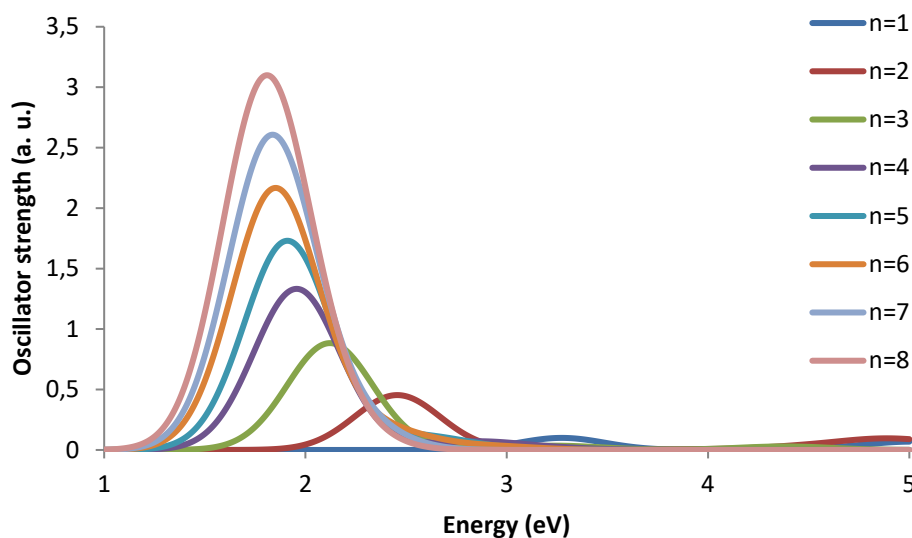
Figure 27 presents HOMO and LUMO from monomer to octamer of P(PhT) determined using DFT calculation at the B3LYP-631g(d) level. Figure 28 is showing electron density difference the lowest-energy excited state and the ground state from monomer to hexamer for P(PhT). Figure 29 is UV-visible spectra simulated from monomer to octamer for P(PhT) determined using TD DFT calculation at the CAM-B3LYP/6-311g(d) level.



**Figure 27: HOMOs (left) and LUMOs (right) levels of P(PhT) as a function of the chain length in chloroform**



**Figure 28: Electron density difference between the lowest-energy excited state and the ground state for P(PhT), calculated at the TDDFT/CAM-B3LYP/6-311G(d) level. Dark (light) blue lobes are associated with positive (negative) values.**

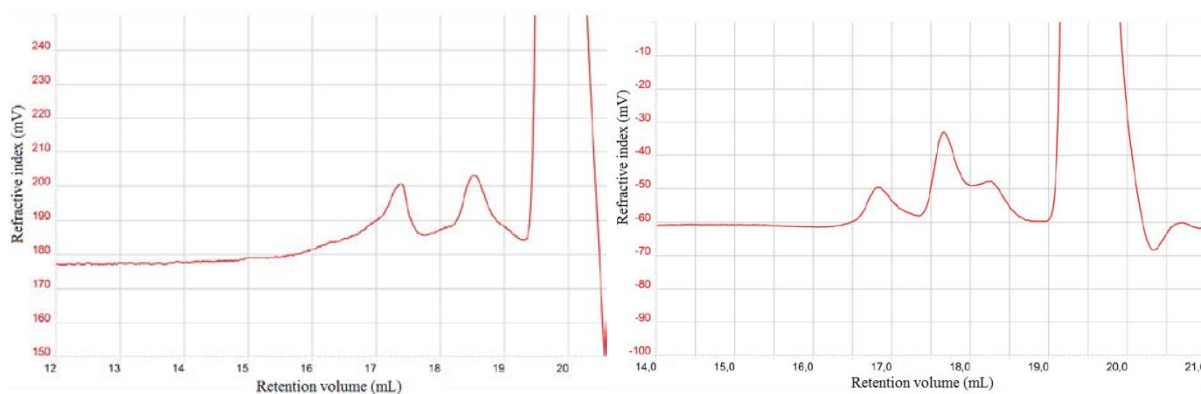


**Figure 29:** UV-visible spectra calculated for P(PhT) at the TDDFT/CAM-B3LYP/6-311g(d) level in chloroform depending of the chain length

### **Synthesis and Theoretical modeling of P(PhBF) (3)**

#### **General procedure of polymerization**

0.182 mmol of 4,7-dibromo-2,1,3-benzoxadiazole (50 mg) and of 2*H*-isophosphindole,4,5,6,7-tetrahydro-2-phenyl-1,3-di-trimethylstannane (100 mg) were mixed together in a 10 mL  $\mu$ -waves reactor under inert atmosphere with 2 equivalent of CuI (68.5 mg, 0.364 mmol) and 5 mL of toluene. The catalytic system is 10 mg of tetrakis(triphenylphosphine) in the case of **3a** or a catalytic amount of tris(dibenzylideneacetone)dipalladium(0) and tri(*o*-tolylphosphine) in the case of **3b**. The solution is heated at 120°C during 4 hours under  $\mu$ -waves. Then, the crude product is precipitated into methanol and filtrated twice to give the final product, soluble in chloroform. Figure 30 is chromatograms obtained for 4a and 4b in chloroform with TCB as flow marker.



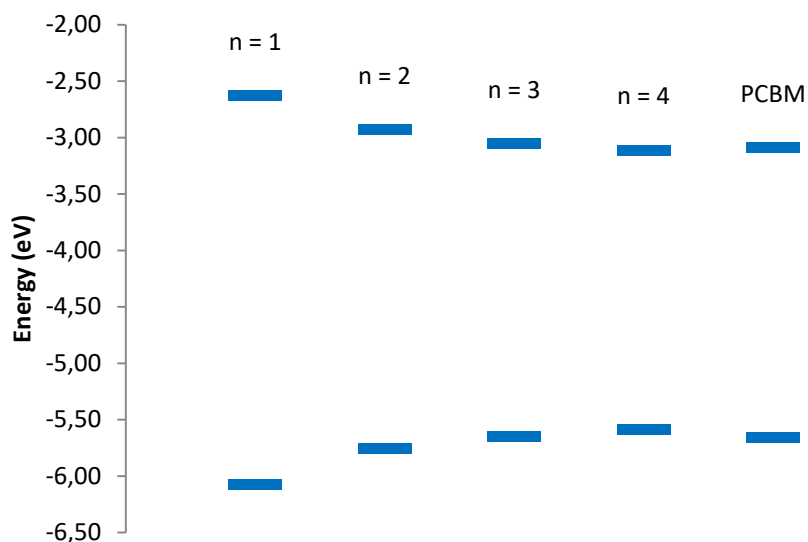
**Figure 30:** SEC traces of 3a (on the left) and of 3b (on the right) on  $\text{CHCl}_3$  with TCB as flow marker

### Theoretical modelling

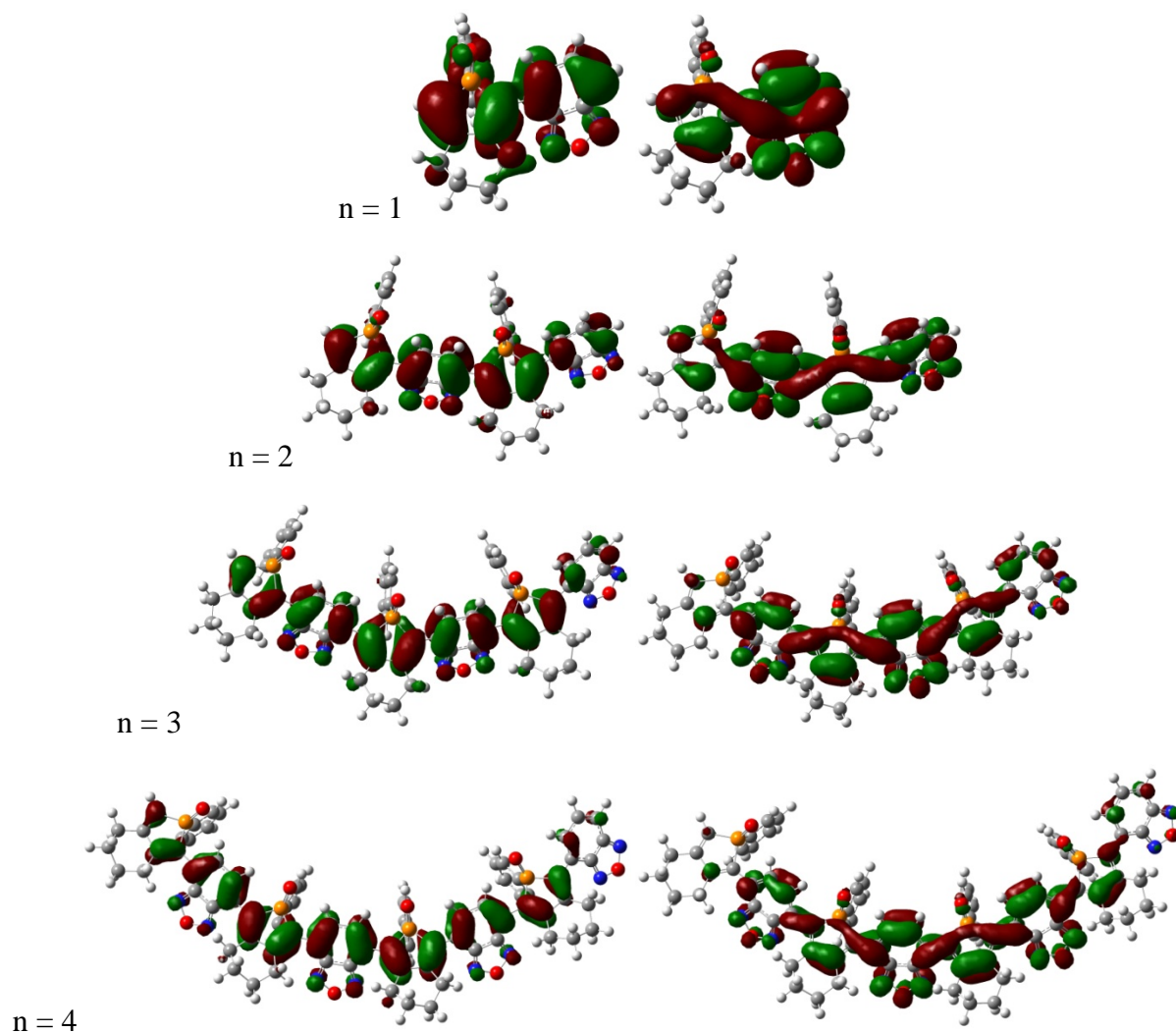
In table 11 are gathered results of DFT calculation using B3LYP/6-31g(d) level of calculation from monomer to tetramer for P(PhBF). Figure 31 is one-electron energy diagram from monomer to tetramer for P(PhBF). Figure 32 presents HOMO and LUMO from monomer to tetramer of P(PhBF). In table 12 are gathered results of TD DFT calculation using CAM-B3LYP/6-311g(d) level of calculation from monomer to tetramer for P(PhBF). Figure 33 is showing electron density difference the lowest-energy excited state and the ground state of monomer and dimer for P(PhBF). Figure 34 is UV-visible spectra simulated from monomer to tetramer for P(PhBF).

**Table 11:** Electronic properties of P(PhBF) depending of the size, determined by DFT calculations using B3LYP/6-31g(d) level of calculation, in chloroform

	<b>n = 1</b>	<b>n = 2</b>	<b>n = 3</b>	<b>n = 4</b>
<b>HOMO (eV)</b>	-6.08	-5.76	-5.65	-5.59
<b>LUMO (eV)</b>	-2.63	-2.93	-3.05	-3.11
<b>Gap (eV)</b>	3.45	2.82	2.59	2.47
<b><math>\Delta_{\text{PCBM}}</math> (eV)</b>	2.99	2.67	2.56	2.50



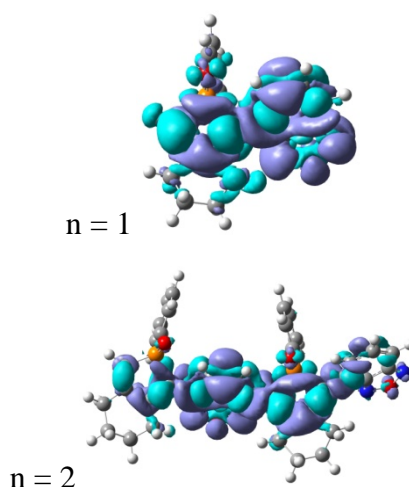
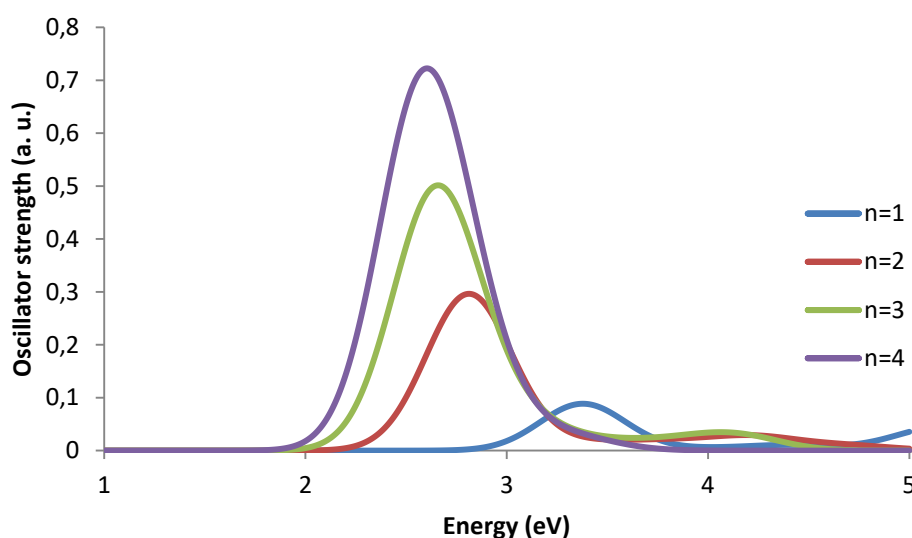
**Figure 31: One-electron energy diagram of P(PhBF), calculated at the B3LYP/6-31g(d) level, as a function of the chain length, in chloroform**



**Figure 32: HOMOs (left) and LUMOs (right) levels of P(PhBF) as a function of the chain length in chloroform**

**Table 12: Optical properties of P(PhBF) depending of the size, determined by TDDFT/CAM-B3LYP/6-311g(d) level in chloroform**

	<b>n = 1</b>	<b>n = 2</b>	<b>n = 3</b>	<b>n = 4</b>
<b>Transition energy (eV)</b>	3.37	2.81	2.65	2.56
<b>Wavelength (nm)</b>	368	441	469	483
<b>Oscillator strength</b>	0.298	0.8313	1.276	1.577
<b><math>q^{CT}</math> ( e )</b>	0.468	0.455	0.459	0.465
<b><math>d^{CT}</math> (Å)</b>	1.466	0.324	0.332	0.332
<b><math>\Delta\mu</math> (Debye)</b>	3.298	0.707	0.733	0.74

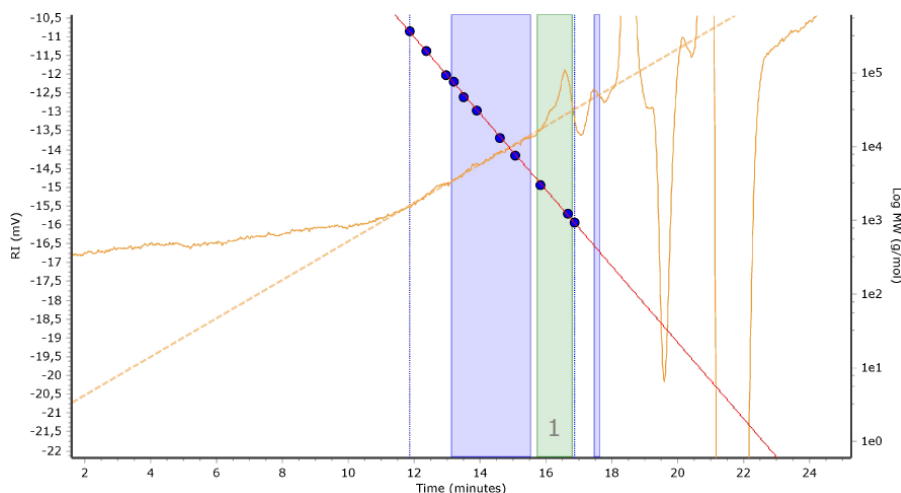
**Figure 33: Electron density difference between the lowest-energy excited state and the ground state for P(PhBF), calculated at the TDDFT/CAM-B3LYP/6-311G(d) level. Dark (light) blue lobes are associated with positive (negative) values.****Figure 34: UV-visible spectra calculated for P(PhBF) at the TDDFT/CAM-B3LYP/6-311g(d) level in chloroform depending of the chain length**



## Synthesis and Theoretical modeling of P(PhBBT) (4)

### General procedure of polymerization

0.075 mmol of 2,5-diamino-1,4-benzenedithiol dihydrochloride (18.2 mg) and of 2*H*-isophosphindole,4,5,6,7-tetrahydro-2-pentafluorophenyl-1,3-di-2-carboxaldehyde-3-octylthiophene (50 mg) were mixed together in a 25 mL two-necked balloon under inert atmosphere with and 2.5 mL of DMSO (**4a**) or 2.5 mL of DMSO:toluene 1:1 (**4b**). The solution is heated at 80°C during 1 hour. Then, the crude product is precipitated into methanol and filtrated twice to give the final product, soluble in trichlorobenzene.



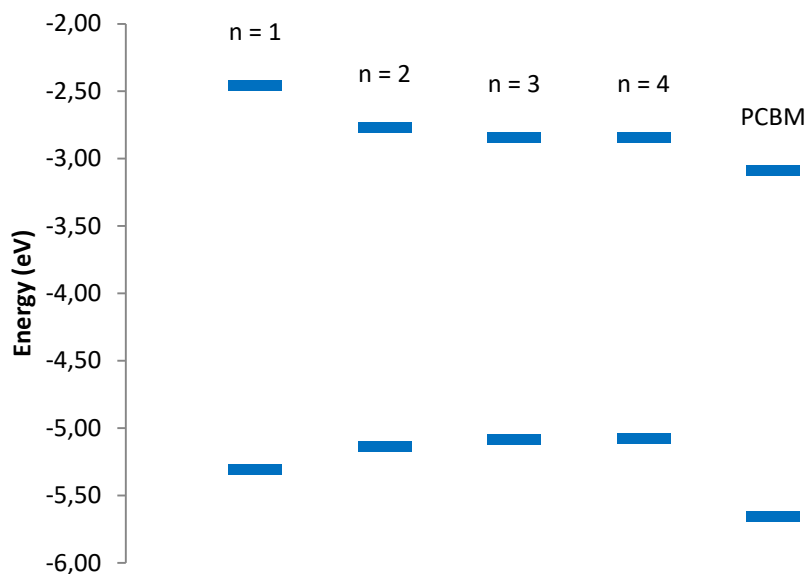
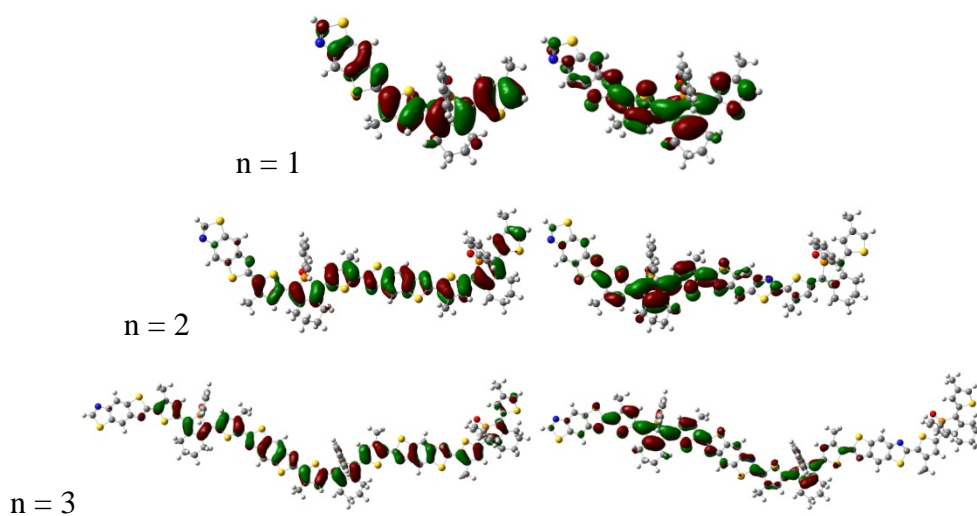
**Figure 35: SEC trace of 4b in TCB, at 140°C**

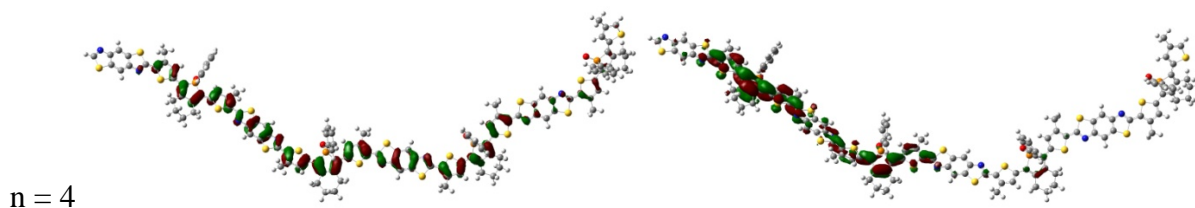
### Theoretical modelling

In table 13 are gathered results of DFT calculation using B3LYP/6-31g(d) level of calculation from monomer to tetramer for P(PhBBT). Figure 36 is one-electron energy diagram from monomer to tetramer for P(PhBBT). Figure 37 presents HOMO and LUMO from monomer to tetramer of P(PhBBT). Figure 38 is showing electron density difference the lowest-energy excited state and the ground state from monomer to trimer for P(PhBBT) determined using TD DFT calculation at the CAM-B3LYP/6-311g(d) level. Figure 39 is UV-visible spectra simulated from monomer to tetramer for P(PhBBT).

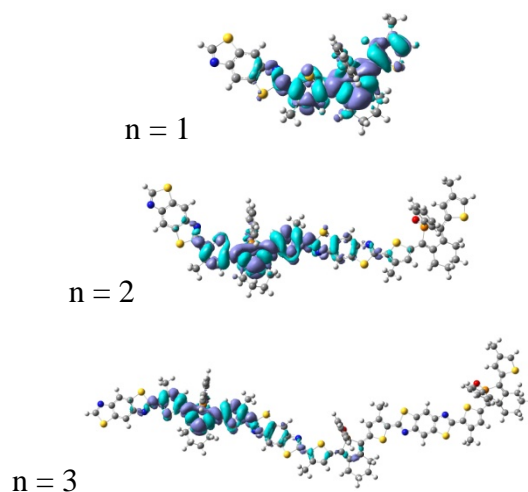
**Table 13: Electronic properties of P(PhBBT) depending of the size, determined by DFT calculations using B3LYP/6-31g(d) level of calculation, in chloroform**

	<b>n = 1</b>	<b>n = 2</b>	<b>n = 3</b>	<b>n = 4</b>
<b>HOMO (eV)</b>	-5.30	-5.13	-5.08	-5.08
<b>LUMO (eV)</b>	-2.46	-2.77	-2.84	-2.85
<b>Gap (eV)</b>	2.84	2.36	2.24	2.23
$\Delta_{\text{PCBM}}$ (eV)	2.21	2.04	1.99	1.99

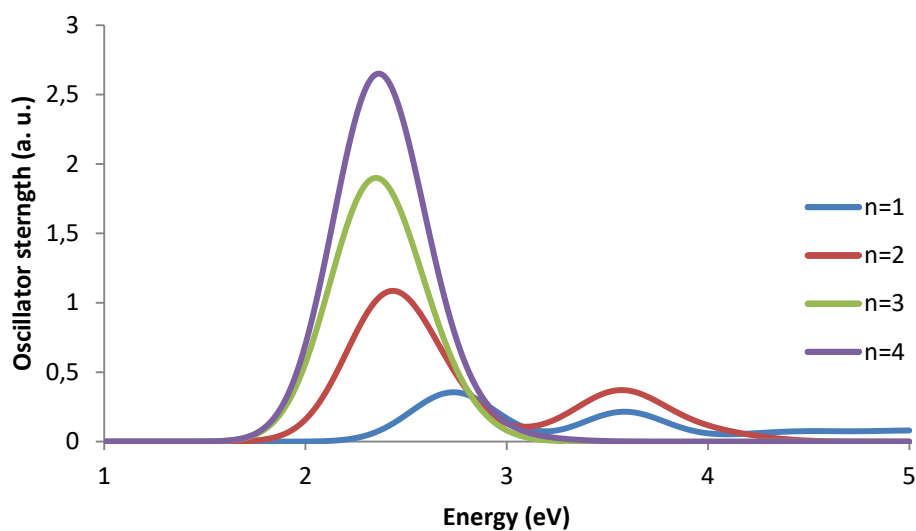
**Figure 36: One-electron energy diagram of P(PhBBT), calculated at the B3LYP/6-31g(d) level, as a function of the chain length, in chloroform**



**Figure 37: HOMOs (left) and LUMOs (right) levels of P(PhBBT) as a function of the chain length in chloroform**



**Figure 38: Electron density difference between the lowest-energy excited state and the ground state for P(PhBBT), calculated at the TDDFT/CAM-B3LYP/6-311G(d) level. Dark (light) blue lobes are associated with positive (negative) values.**



**Figure 39: UV-visible spectra calculated for P(PhBBT) at the TDDFT/CAM-B3LYP/6-311g(d) level in chloroform depending of the chain length.**

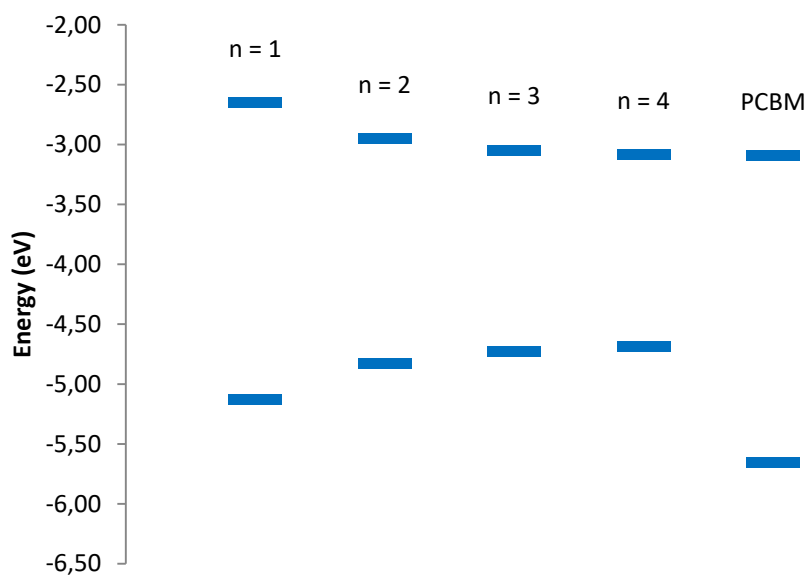
## **Synthesis and Theoretical modeling of P(PhTF<sub>5</sub>) (5)**

### **General procedure of polymerization**

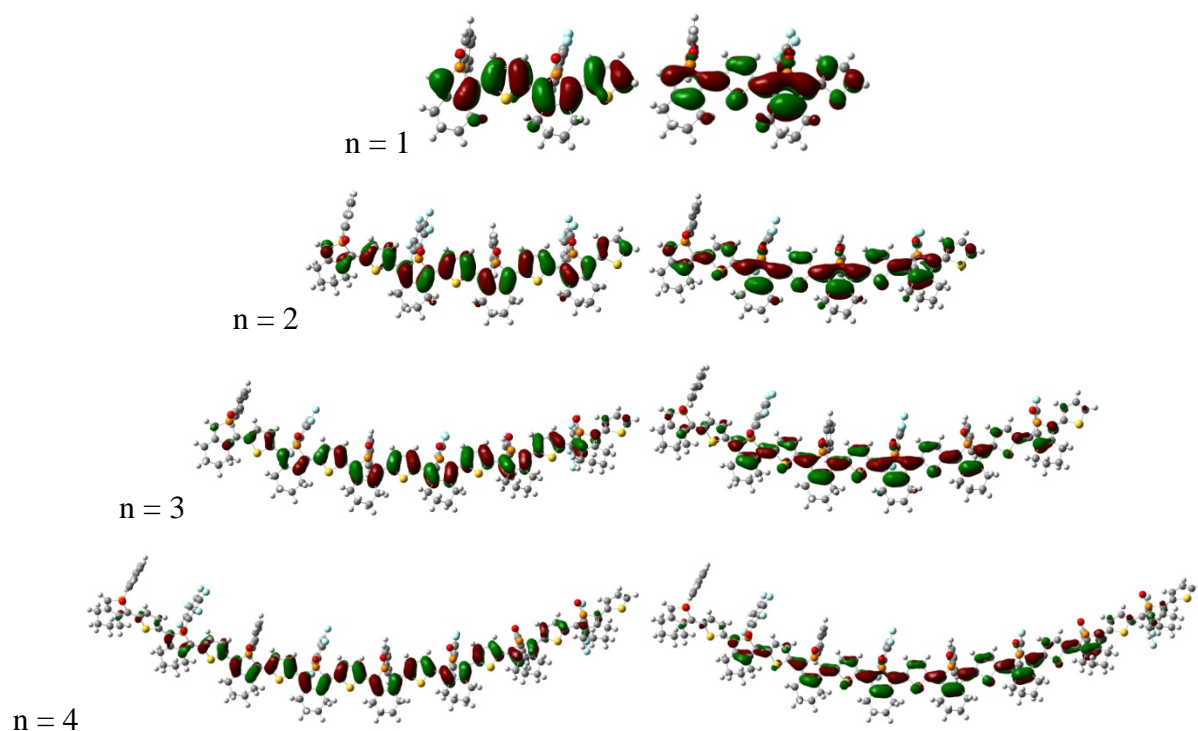
0.182 mmol of *2H*-isophosphindole,4,5,6,7-tetrahydro-2-pentafluorophenyl-1,3-di-2-bromo-3-octylthiophene (139.6 mg) and of *2H*-isophosphindole,4,5,6,7-tetrahydro-2-phenyl-1,3-di-trimethylstannane (100 mg) were mixed together in a 10 mL  $\mu$ -waves reactor under inert atmosphere with 2 equivalent of CuI (68.5 mg, 0.364 mmol), 10 mg of tetrakis(triphenylphosphine) and 5 mL of toluene. The solution is heated at 120°C during 4 hours under  $\mu$ -waves. Then, the crude product is precipitated into methanol and filtrated twice to give the final product, soluble in chloroform.

### **Theoretical modelling**

Figure 40 is one-electron energy diagram from monomer to tetramer for P(PhTF<sub>5</sub>) determined by DFT calculation at the B3LYP/6-31g(d) level. Figure 41 presents HOMO and LUMO from monomer to tetramer of P(PhTF<sub>5</sub>). In table 14 are gathered results of TD DFT calculation using CAM-B3LYP/6-311g(d) level of calculation from monomer to tetramer for P(PhTF<sub>5</sub>). Figure 42 is showing electron density difference the lowest-energy excited state and the ground state from monomer to trimer for P(PhTF<sub>5</sub>). Figure 43 is UV-visible spectra simulated from monomer to tetramer for P(PhTF<sub>5</sub>).



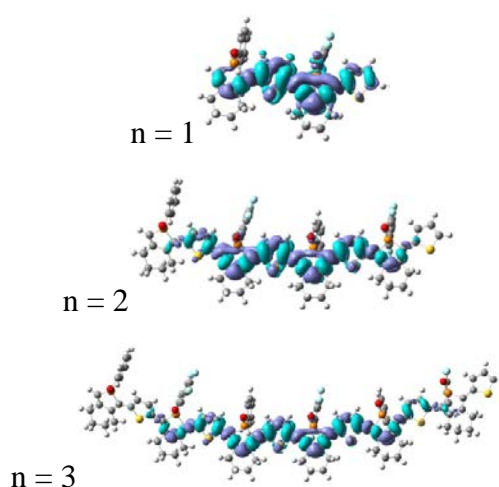
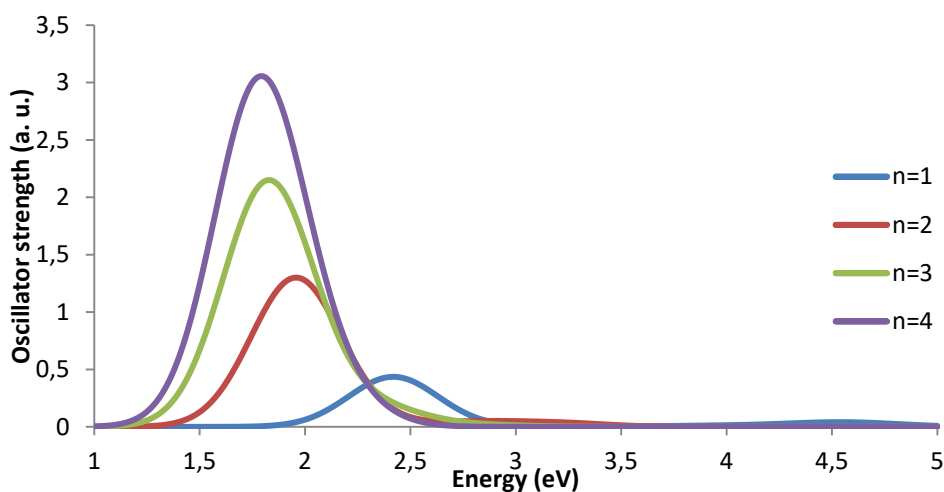
**Figure 40: One-electron energy diagram of P(PhTF<sub>5</sub>), calculated at the B3LYP/6-31g(d) level, as a function of the chain length, in chloroform**



**Figure 41: HOMOs (left) and LUMOs (right) levels of P(PhTF<sub>5</sub>) as a function of the chain length in chloroform**

**Table 14: Optical properties of P(PhTF<sub>5</sub>) depending of the size, determined by TDDFT/CAM-B3LYP/6-311g(d) level in chloroform**

	<b>n = 1</b>	<b>n = 2</b>	<b>n = 3</b>	<b>n = 4</b>
<b>Transition energy (eV)</b>	2.41	1.96	1.82	1.78
<b>Wavelength (nm)</b>	515	634	681	698
<b>Oscillator strength</b>	1.049	2.536	3.801	5.012
<b>q<sup>CT</sup> ( e )</b>	0.451	0.489	0.513	0.522
<b>d<sup>CT</sup> (Å)</b>	0.333	0.32	0.312	0.299
<b>Δμ (Debye)</b>	0.721	0.752	0.767	0.75

**Figure 42: Electron density difference between the lowest-energy excited state and the ground state for P(PhTF<sub>5</sub>), calculated at the TDDFT/CAM-B3LYP/6-311G(d) level. Dark (light) blue lobes are associated with positive (negative) values.****Figure 43: UV-visible spectra calculated for P(PhTF<sub>5</sub>) at the TDDFT/CAM-B3LYP/6-311g(d) level in chloroform depending of the chain length**



---

## **CONCLUSION GENERALE**

---



## Conclusion générale

Les copolymères à faible bande interdite sont des matériaux polymères aux caractéristiques uniques et contrôlables. Les étudier à la fois expérimentalement et par modélisation moléculaire apporte un regard différent sur leurs propriétés optoélectroniques singulières et sur les différents phénomènes intervenant lors de la conversion de la lumière en courant électrique. Dans ce travail de thèse, l'objectif était d'utiliser des outils de la chimie quantique, la DFT et la TD DFT, à des fins prédictives pour applications photovoltaïques.

Dans un premier temps, une étude approfondie de la littérature scientifique sur le plan expérimental a été faite afin d'appréhender les différentes architectures de copolymères à faible bande interdite, les groupements riches et pauvres couramment utilisés, l'impact d'hétéroatomes dans les propriétés finales des composés et des cellules, des groupements latéraux... Cette étude sur l'état de l'art expérimental a été suivie d'une seconde étude sur les outils théoriques que sont la DFT et la TD DFT, les différentes fonctionnelles usuelles, les bases d'orbitales ainsi que leur impact sur les résultats obtenus à l'issue de calculs quantiques ou bien les modèles de solvation.

Quatre molécules de type DAD et ADA (avec D, le benzodithiophène et A, le benzothiadiazole ou le benzofurazane) ont alors été synthétisées par couplage de Stille, purifiées et caractérisées par RMN ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  et HSQC) et spectroscopie de masse pour définir leur pureté puis par spectroscopie UV-visible (pour mesurer leur coefficient d'extinction molaire) et de fluorescence. Ces quatre molécules ont servi de modèle pour sélectionner le niveau de calcul reproduisant au mieux les résultats expérimentaux en effectuant différents calculs de DFT et de TD DFT (en phase gaz ou en utilisant un modèle de solvation ; en faisant varier les fonctionnelles...).

Ces méthodes de calculs optimales ont ensuite été utilisées pour faire un criblage sur des oligomères DA de taille croissante (du monomère au pentamère) avec quatre groupements riches en électrons (le carbazole en position 2,7 et en position 3,6 ; la benzodithiophène ; le cyclopentadithiophène) et trois groupements pauvres en électrons (le benzofurazane ; le benzothiadiazole ; le diketopyrrolopyrrole). Diverses propriétés structurales (angles dièdres entre cycles aromatiques ; alternance de longueur de liaison) et optoélectroniques (niveaux énergétiques des orbitales frontières ; énergies de transition ; paramètres de transfert de charge) ont pu être observées. A partir des énergies de transition de ces systèmes, une extrapolation a pu être effectuée à l'aide de la méthode de Kuhn pour simuler les propriétés optiques des polymères correspondant.

De ce criblage, deux polymères ont été sélectionnés pour être synthétisés, le PBDTBF et le PBDTBT, et ainsi corroborer les modèles théoriques choisis. Un couplage de Stille a été tenté entre un dérivé stannylé du benzodithiophène et des dérivés bromés du benzofurazane et du benzothiadiazole mais les polymères obtenus, solubles principalement dans le trichlorobenzène, présentent des masses molaires inférieures à 3000 g/mol. Plusieurs stratégies ont été envisagées pour pallier ce problème : utilisation d'un catalyseur différent ; utilisation d'un autre solvant de synthèse ; utilisation de chaînes latérales plus longues ; changement de couplage. Aucune de ces stratégies n'a donné satisfaction. Les polymères obtenus présentent toutefois des propriétés optiques intéressantes dans le trichlorobenzène avec des absorptions maximales pouvant atteindre 670 nm et des gaps optiques jusqu'à 1.70 eV.

## Conclusion générale

Pour finir, le phosphole, une unité originale, a été incorporé avec succès dans des copolymères à faible bande interdite, P(PhT) et P(PhBDT) en utilisant un couplage de Stille, donnant des polymères de masses atteignant 21000 g/mol tout étant totalement soluble dans du chloroforme. Leurs propriétés mesurées par voltampérométrie cyclique et UV-visible ont été confrontés à des résultats de calculs de DFT et de TD DFT. Un couplage de Stille a aussi été tenté entre un dérivé du phosphole associé à du benzofurazane, sans succès. Une polycondensation sans catalyseur métallique a été menée entre un dérivé possédant deux fonctions aldéhydes du phosphole et le 2,5-diamino-1,4-benzènedithiol dichlorhydrate amenant à un polymère de masse molaire d'environ 1500 g/mol, soluble dans du trichlorobenzène. Enfin, le P(PhTF<sub>5</sub>), obtenu par couplage de Stille, un dérivé du phosphole fluoré, a été comparé à son analogue non fluoré, P(PhT), à la fois expérimentalement et par calculs de DFT et de TD DFT.

De manière plus générale, l'utilisation de la chimie quantique et plus particulièrement de la DFT et de la TD DFT à des fins prédictives est possible. Dans le cas présent, des polymères originaux et potentiellement intéressants pour des applications photovoltaïques ont été sélectionnés à l'issue d'un criblage théorique puis synthétisés et caractérisés, le P(BDTBT) et le P(BDTBF). Même si ces polymères présentent des masses molaires inférieures à 3000 g/mol, leurs propriétés optiques sont intéressantes avec des gaps optiques de l'ordre de 1,75 eV. Les calculs de DFT et de TD DFT ont donc permis de mieux comprendre les relations structure-propriétés de ces systèmes.

Plusieurs perspectives peuvent être envisagées suite à ce travail de thèse. Tout d'abord, la méthode de criblage utilisée peut être élargie à d'autres structures, qu'elles soient dérivées de celles étudiées (comme le fluorène ou le benzobisthiazole) ou différentes (comme la quinoxaline). De cette manière, il est possible d'avoir un aperçu de leurs propriétés optoélectroniques en regard de celles déjà modélisées.

La synthèse des PBDTBF et PBDTBT peut être optimisée par l'exploration d'autres voies de synthèse. Les couplages de Stille et Suzuki ont été tentés, mais un couplage faisant intervenir un organolithien, par exemple, peut être essayé. Pour améliorer la solubilité des polymères dans le toluène à 115°C, d'autres groupements latéraux peuvent être utilisés (linéaires ou ramifiés). Des ligands du palladium autres que la tri(*o*-tolyl)phosphine peuvent aussi être testés afin d'accroître l'encombrement stérique du cœur de palladium et mieux favoriser l'étape d'élimination réductrice.

Toutefois, même si les masses molaires obtenues ne sont pas très élevées, il est possible de réaliser des dispositifs en associant les matériaux synthétisés et caractérisés avec du P3HT ou du PTB7 à hauteur de quelques pourcents. En comparant de tels dispositifs avec des dispositifs 100% P3HT (ou PTB7), les différences observées peuvent être imputées à la présence du matériau supplémentaire.

De plus, il est aussi envisageable de synthétiser et caractériser d'autres copolymères modélisés pour avoir plus d'éléments de comparaison expérimentaux avec les résultats théoriques. Par exemple, le CPDTPPP apparaît dans le criblage comme étant à la fois l'association avec la largeur de bande interdite la plus faible et la HOMO la plus haute. Synthétiser et caractériser ce copolymère permettrait de vérifier si cette tendance se retrouve aussi expérimentalement.



## **Titre : Design de polymères conjugués pour des applications dans le photovoltaïque assisté par modélisation moléculaire**

**Résumé :** Ces dernières années, un nouveau type de polymère donneur d'électron pour des applications photovoltaïques a été étudié de manière intensive, les copolymères à faible bande interdite. Ils sont constitués d'un groupement riche en électron (ER) et d'un groupement pauvre (EP) permettant de contrôler les orbitales frontières et d'induire une délocalisation de l'exciton généré lors du processus de photo-excitation. Une large variété de dispositifs est basée sur ces copolymères avec des rendements d'environ 10% et, pour accroître leur efficacité, il est nécessaire d'avoir une meilleure compréhension de ces polymères pendant le phénomène de photo-absorption. La chimie théorique apparaît comme un outil permettant de prédire différentes propriétés optoélectroniques. Au cours de ce travail, nous avons utilisé la théorie de la fonctionnelle de la densité indépendante (DFT) et dépendante du temps (TD DFT) pour simuler les propriétés optiques d'oligomères de taille croissante avec différents groupements ER et EP. Les propriétés optiques des polymères correspondant ont été extrapolées à l'aide du modèle de Kuhn. Ce criblage théorique nous a permis de sélectionner des systèmes prometteurs à base de benzodithiophène, de benzothiadiazole et de benzofurazane qui ont ensuite été synthétisés par couplage de Stille. Les polymères et oligomères obtenus ont été caractérisés par spectroscopie UV-visible et de fluorescence, chromatographie d'exclusion stérique et par RMN dans le but d'observer des relations structure-propriétés et de faire des corrélations entre résultats expérimentaux et théoriques.

**Mots clés :** Copolymères à faible bande interdite ; Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT et TD DFT) ; Benzodithiophène ; Benzothiadiazole ; Benzofurazane ; Couplage de Stille

---

## **Title : Design of $\pi$ -conjugated polymers for photovoltaic applications assisted by theoretical modelling**

**Abstract :** During the last decade, a new kind of donor polymers for photovoltaic application have been intensively studied, the low band-gap polymers. They are based on repeating units associating two different moieties, one electron-rich (ER) and one electron-poor (EP), which allow to finely tune the molecular orbitals and to induce a delocalization of the exciton generated upon the photo-excitation process. A large variety of devices are based on such low band-gap polymers, with a power conversion efficiency record around 10%, and, to increase the efficiency, it is necessary to have a better understanding of these polymers during the photo-absorption phenomenon. Computational chemistry is a powerful tool that permits to predict different opto-electronic properties. For this work, we used Density Functional Theory and Time-Dependent Density Functional Theory to compute the optical properties of increasingly large oligomers involving various ER and EP subunits. The optical properties in the polymer limit were then estimated for the different systems by using an extrapolation scheme based on the Kuhn equation. This theoretical screening allowed us to select promising candidates based on benzodithiophene, benzothiadiazole and benzofurazan for syntheses, which were performed by a Stille coupling. The obtained polymers and size-controlled oligomers were further characterized by UV-visible spectroscopy, fluorescence, size exclusion chromatography and NMR, in order to extract structure-properties relationships and correlate experimental results to theoretical data.

**Keywords :** Low band-gap polymers; Density functional theory; Time-dependent density functional theory; Benzodithiophene; Benzofurazane; Benzothiadiazole; Stille coupling

---

**Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques, UMR 5629, 16 Avenue Pey-Berland, 33607, PESSAC CEDEX**

**Institut des Sciences Moléculaires, UMR 5255, Bâtiment A12, 351 Cours de la Libération, 33405, TALENCE CEDEX**