

UNIVERSITÉ DE NANTES
FACULTÉ DES SCIENCES ET DES TECHNIQUES

ÉCOLE DOCTORALE 3MPL
MATIÈRE, MOLÉCULE, MATÉRIAUX EN PAYS DE LA LOIRE

Année 2014

Modélisation de cellules photovoltaïques à colorants

THÈSE DE DOCTORAT

Discipline : Chimie
Spécialité : Chimie théorique

*Présentée
et soutenue publiquement par*

Frédéric ANNE

Le 29 septembre 2014, devant le jury ci-dessous

Président	Fabienne ALARY, Professeur, Université Paul Sabatier
Rapporteurs	Boris LE GUENNIC, Chargé de Recherche CNRS, Université de Rennes 1 Fabienne ALARY, Professeur, Université Paul Sabatier
Examineurs	Thomas CAUCHY, Maître de Conférences, Université d'Angers Denis JACQUEMIN, Professeur, Université de Nantes

Directeur de thèse : Denis JACQUEMIN

1	Introduction	9
2	Les cellules photovoltaïques à colorants	15
2.1	Synthèse et applications	15
2.2	Les phénomènes fondamentaux des DSSC	18
2.2.1	Cycle photovoltaïque	18
2.3	Caractéristiques techniques des DSSC de type <i>p</i>	21
2.4	Spécificité des colorants des DSSC de type <i>p</i>	23
2.4.1	Amélioration du photovoltage	24
2.4.2	Groupes d'ancrage spécifique	26
2.4.3	Recombinaison de charge colorant - semiconducteur	27
2.4.4	Recombinaison de charge semiconducteur - électrolyte	28
2.5	Conclusion	28
3	Les colorants pour les DSSC de type <i>p</i>	31
3.1	Porphyries et érythrosines	32
3.2	Dérivés pérylène-imide	33
3.3	Cyanines	37
3.4	Coumarines	39
3.5	Triphénylamines <i>push-pull</i>	40
3.6	Squaraines	47
3.7	Complexes de ruthénium	48
3.8	Dyades	52
3.9	Colorants polyoxométalates	56

3.10	Polymères	56
3.11	Nanocristaux semiconducteurs	59
3.12	Conclusion	59
4	Méthodes d'évaluation du transfert de charge	61
4.1	Différents types d'excitation	61
4.2	Évaluation du transfert de charge	62
4.3	Outils de diagnostic et choix de la fonctionnelle	65
4.4	Conclusion	70
5	Transfert de charge dans les polyènes <i>push-pull</i>	73
5.1	Méthode utilisée	74
5.2	Banc d'essai de fonctionnelles	75
5.3	Effet de la longueur de chaîne	77
5.4	Influence des groupements terminaux	81
5.5	Conclusions	84
6	Apport de la chimie théorique aux études expérimentales	85
6.1	Complexes de ruthénium	86
6.1.1	Intérêt du ZnO et du groupe d'ancrage acétylacétone	86
6.1.2	Résultats expérimentaux	88
	A) Spectre UV-Visible des colorants	88
	B) Potentiels redox	90
	C) Performances photovoltaïques	91
6.1.3	Outils théoriques utilisés	93
6.1.4	Résultats des calculs de DFT/TD-DFT	94
6.1.5	Conclusions	96
6.2	Étude de colorants de type ZnP-DPP	96
6.2.1	Importance de l'approche bichromatique	96
6.2.2	Résultats expérimentaux	98
	A) Spectres d'absorption électronique	99
	B) Potentiels électrochimiques	100
	C) Énergies libres interfaciales	101
	D) Performances photovoltaïques	101
	E) Conclusions expérimentales	104
6.2.3	Étude théorique	104

A) Méthodologie de calcul	104
B) Résultats théoriques	105
6.2.4 Conclusions	108
6.3 Conclusions du chapitre	109
7 Etude de colorants de type <i>push-pull</i>	111
7.1 Introduction	111
7.2 Méthode de calcul	114
7.3 Corrélations générales	115
7.4 Corrélations entre les propriétés des colorants et la nature des groupes chimiques	121
7.4.1 Corrélations pour les groupes d'ancrage	121
7.4.2 Corrélations entre les propriétés spectroscopiques et de l'état fon- damental	122
7.4.3 Corrélations entre les propriétés de transfert de charge	130
7.4.4 Corrélations entre les propriétés de l'état fondamental, spectroscopiques et de transfert de charge	132
7.5 Sélection des colorants optimaux	139
7.6 Conclusions	142
8 Conclusions générales et perspectives	145
A Script générant la statistique des propriétés de transfert de charge des colorants	159

REMERCIEMENTS

J'aimerais remercier tout particulièrement l'ensemble des personnes qui m'ont soutenues tout au long de ma thèse, et surtout mes amis et amies, mes proches ! Je les connais bien, la liste serait trop longue ici (si, si...); et ils se reconnaîtront, je n'en doute pas ! Sans vous, rien n'aurait été possible ! Merci bien à vous !

Je remercie également l'ensemble du personnel du CEISAM et de l'équipe MODES pour l'aide qu'ils m'ont apportée, aussi bien scientifique qu'administrative et pour les bons moments que nous avons passés ensemble durant ces trois ans. Je remercie particulièrement Denis JACQUEMIN pour sa grande patience et Adèle LAURENT pour le temps qu'elle a pris pour les corrections qu'elle a faites sur ce manuscrit de thèse.

J'aimerais également remercier la Région des Pays de la Loire pour le financement de ma bourse de thèse, ainsi que l'Université de Nantes pour m'avoir accueilli.

Pour ceux qui auront lu ces remerciements, je vous souhaite une bonne lecture de ma thèse !

Depuis plusieurs dizaines d'années, la production d'énergie est devenue un des enjeux cruciaux de notre société. Le 19^e siècle a vu l'apparition du réchauffement climatique, généré par la société humaine, qui a rendu nécessaire la recherche et la mise en place de nouvelles sources d'énergies moins polluantes. Les énergies renouvelables ont ainsi pris leur essor et fournissent aujourd'hui un ensemble de solutions intéressantes pour peut-être un jour résoudre le problème épineux des besoins d'énergie sans cesse grandissants. Parmi ces énergies se trouvent les sources d'énergies photovoltaïques qui permettent la transformation de la lumière du soleil en électricité. Dans ce cadre, plusieurs générations de cellules photovoltaïques ont vu le jour.

Dans un premier temps, des cellules à base de silicium ont été développées. Il existe plusieurs types de cellules de première génération, dépendant de la structure du semiconducteur utilisé dans celles-ci, ce qui influence de leurs performances. En effet, le silicium peut être synthétisé sous forme monocristalline, par refroidissement lent (en bleu sur la Figure 1.1). Cette forme lui donne un caractère semiconducteur intrinsèque, c'est-à-dire que sa structure lui apporte des propriétés semiconductrices. Néanmoins, la circulation d'un courant électrique dans ce type de composé reste difficile sans dopage. C'est pourquoi dans les cellules photovoltaïques de première génération, nous parlerons de jonction $p-n$: du silicium dopé de manière positive (p) est joint à du silicium dopé de façon négative (n), permettant la séparation des charges et leur collecte dans le circuit électrique. Ce type de cellules offre en général de très bon rendements, de l'ordre de 25%, et malgré un coût de production très élevé, domine encore aujourd'hui le marché des cellules photovoltaïques. Il est également possible de réaliser des cellules à partir de silicium polycristallin. Le refroidissement est plus lent et le rendement est généralement plus réduit (20 %) à cause de

l'hétérogénéité de la cellule. Des cellules photovoltaïques multijonctions ont également été développées (en violet sur la Figure 1.1), permettant de très grands rendements, dépassant de nos jours les 40 % avec un record mondial de 44,7 % obtenu début 2014 [1].

Les coûts élevés de production ont par la suite pu être réduit par le développement d'une deuxième génération de cellules (en vert sur la Figure 1.1), basées cette fois-ci sur des couches minces. Les premières d'entre-elles ont été réalisées avec du silicium amorphe apportant des rendements de l'ordre de 13 %. Par la suite, des films de CdTe ont été synthétisés, offrant des rendements plus élevés (environ 20 %). Des cellules à base de films de Cu-In-Se (CIS) puis de Cu-In-Ga-Se (CIGS) ont ensuite été développées. Dans celles-ci, une couche intrinsèque (i) est insérée entre les couches p et n . Elle favorise la séparation électron-trou et permet l'amélioration des performances de la cellule pour atteindre des rendements légèrement supérieurs à 20 %. D'autres formes structurales du silicium (les nanocristaux ou les microcristaux), intermédiaires entre le silicium amorphe et cristallin, ont ensuite été utilisées dans les cellules photovoltaïques.

Dans ce contexte, une troisième génération de cellules à vu le jour récemment (en orange sur la Figure 1.1), visant essentiellement à construire des cellules plus adaptées au rayonnement solaire incident. Même si ces cellules sont encore à un stade de développement, il en existe plusieurs types, contenant différents composés comme des polymères, des nanocristaux ou encore des colorants, mais les rendements restent encore faibles et ont dépassé seulement il y a une dizaine d'années la barre des 10 %. Notons néanmoins l'existence des cellules à base de perovskite, qui atteignent déjà au maximum 16,2 % [2].

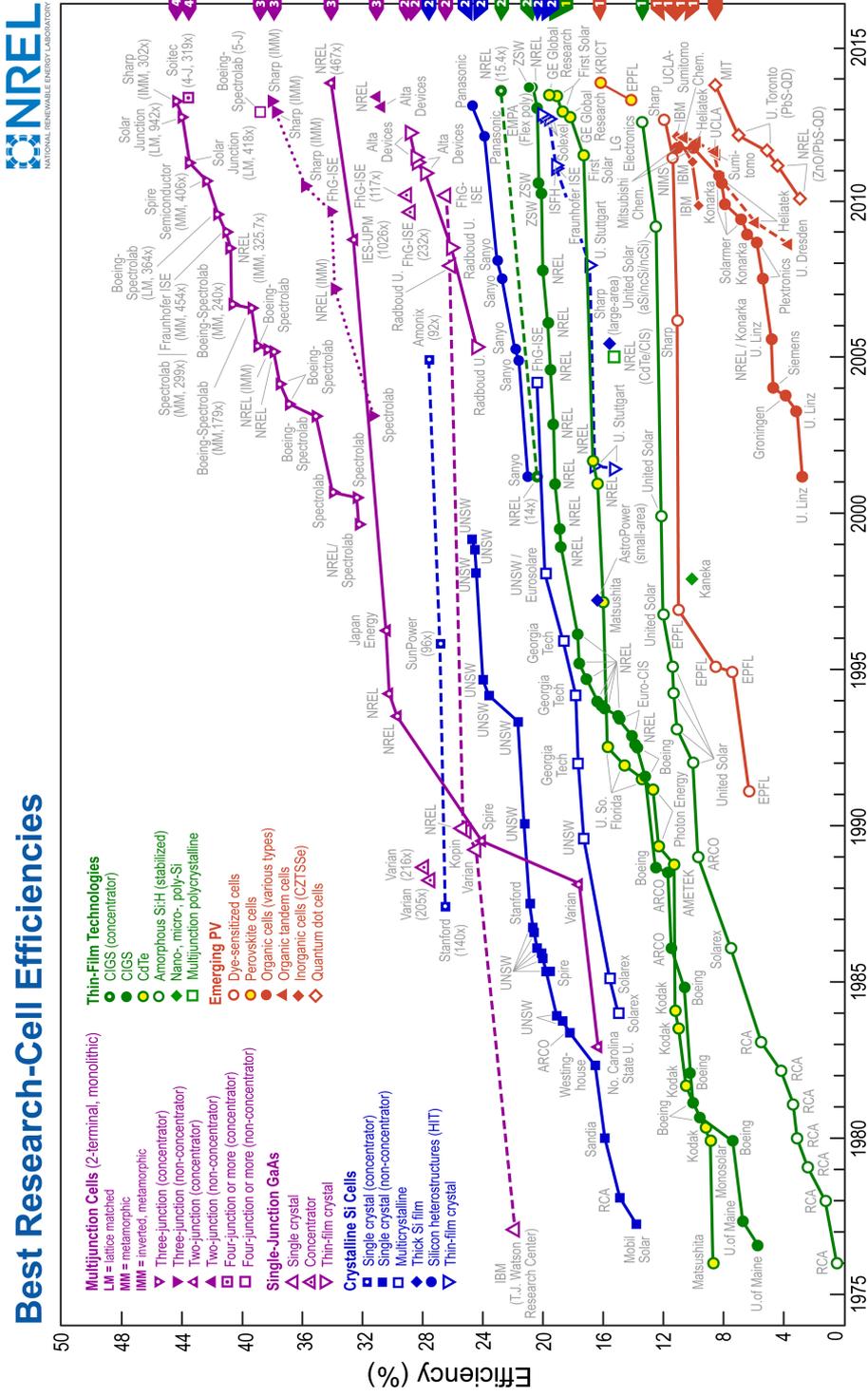


FIGURE 1.1 – Diagramme présentant l'historique du développement des trois grandes générations de cellules photovoltaïques.

C'est dans cette troisième génération de cellules que se situent les cellules photovoltaïques à colorants (*Dye-Sensitized Solar Cells*, DSSC) proposées par Grätzel et O'Regan en 1991 [3]. Ces cellules sont compétitives dans le champ des nouveaux systèmes photovoltaïques, car elles sont bon marché et peuvent produire des rendements de photoconversion dépassant 13 % [3–5]. Ces cellules sont constituées d'un semiconducteur sur lequel est greffé un colorant, plongés dans une solution électrolytique. Le colorant joue un rôle fondamental et central dans les différents phénomènes qui ont lieu dans ces cellules. Il est donc crucial d'améliorer les propriétés de ces molécules afin d'améliorer les performances de ces cellules. Alors que les cellules de Grätzel, basées sur la sensibilisation de semiconducteurs de type n [3, 6], comme le TiO_2 et le ZnO , ont longtemps dominé le monde des DSSC, une attention considérable est maintenant donnée aux systèmes complémentaires basés sur la sensibilisation de semiconducteurs de type p [7, 8]. Du fait d'un développement plus récent et à cause de problèmes spécifiques, les DSSC de type p ont encore des rendements de photoconversion plutôt faibles en comparaison de leurs homologues de type n . Mais les recherches effectuées ces quinze dernières années ont montré que nous pouvons nous attendre à des améliorations non négligeables de ces rendements dans l'avenir. Cette thèse vise à rationaliser une partie des propriétés de ces cellules, en utilisant une approche théorique dans laquelle nous nous sommes principalement orientés vers l'étude de colorants utilisés dans les DSSC de type p .

En effet, nous avons utilisé la théorie de la fonctionnelle de la densité (*Density Functional Theory*, DFT) pour décrire les propriétés de l'état fondamental et la version dépendante du temps (*Time-Dependent Density Functional Theory*, TD-DFT) afin d'étudier les propriétés des états électroniques excités de ces colorants. Nous avons choisi de ne pas nous étendre dans la description complète de ces théories dans la suite de l'exposé puisque de nombreux auteurs l'ont déjà fait avant nous [9, 10]. L'intérêt de cette démarche théorique réside dans la capacité de la DFT à traiter efficacement de gros systèmes (possédant plusieurs dizaines d'atomes) avec un temps de calcul raisonnable. Cette approche nous a d'ailleurs permis d'analyser un ensemble plutôt large de colorants dans un temps relativement court, en comparaison du temps nécessaire à la synthèse expérimentale de chacun de ces colorants. La rationalisation expérimentale de plusieurs centaines de colorants porterait en effet sur plusieurs dizaines d'années : ce qui n'est pas envisageable ! Les outils de la théorie quantique et l'automatisation permise par l'informatique ont donc été des éléments essentiels pour mener à bien ce projet de thèse, comme nous le verrons dans la suite.

Nous commençons par exposer, dans le chapitre 2, le fonctionnement des DSSC, en

précisant particulièrement les spécificités des DSSC de type p . Le Chapitre 3 présente l'ensemble des colorants utilisés dans les DSSC de type p et qui ont déjà synthétisés et caractérisés au cours des quinze dernières années [11]. Ceci nous amènera à étudier dans le chapitre 4 les différentes approches proposées pour le calcul du mécanisme de transfert de charge qui est un des phénomènes essentiels du fonctionnement de ces cellules avant de présenter, dans le chapitre 5, nos premiers calculs du transfert de charge dans des composés de type polyènes. Le chapitre 6 donne une mise en application de ces calculs pour la rationalisation des propriétés de nouveaux colorants, utilisés cette fois dans des DSSC de type n , synthétisées au sein du laboratoire Chimie Et Interdisciplinarité : Synthèse, Analyse, Modélisation (CEISAM). Ce chapitre nous permet de montrer en particulier en quoi la chimie théorique est importante pour aider à la caractérisation complète de ces molécules. Puis, dans le chapitre 7, nous présentons des calculs du transfert de charge, portant cette fois-ci sur une nouvelle série de colorants organiques, avant de conclure.

Liste des publications associées à cette thèse :

1. F. B. Anne, N. Galland et D. Jacquemin, « Computing Redox Potentials for Dyes Used in p-Type Dye-Sensitized Solar Cells », *Int. J. Quantum Chem.*, **2012**, 112, 3763–3768.
2. J. Warnan, V.-M. Guerin, F. B. Anne, Y. Pellegrin, E. Blart, D. Jacquemin, T. Pauporté et F. Odobel, « Ruthenium Sensitizer Functionalized by Acetylacetone Anchoring Groups for Dye-Sensitized Solar Cells », *J. Phys. Chem. C*, **2013**, 117, 8652–8660.
3. L. Favereau, J. Warnan, F. B. Anne, Y. Pellegrin, E. Blart, D. Jacquemin et F. Odobel, « Diketopyrrolopyrrole-zinc porphyrin, a tuned panchromatic association for dye-sensitized solar cells », *J. Mater. Chem. A*, **2013**, 1, 7572–7575.
4. Contribution à un ouvrage collectif sur les DSSC : F. Odobel, Y. Pellegrin, F. B. Anne et D. Jacquemin, « Molecular engineering of efficient dyes for p-type semiconductorsensitization », dans « High-Efficiency Solar Cells : Physics », *Materials and Devices*, Wang and Wangs Eds, *Material Science Series*, **2014**, 190, 8, 215–246.
5. F. B. Anne, F. D. Purpan et D. Jacquemin, « Charge-transfer in quasilinear push–pull polyene chains », *Chem. Phys. Lett.*, **2013**, 581, 52–56.
6. A. Maufroy, L. Favereau, F. B. Anne, Y. Pellegrin, E. Blart, M. Hissler, D. Jacquemin et F. Odobel, « Synthesis and properties of push–pull porphyrins as sensitizers for NiO based dye–sensitized solar cells », *Dyes Pigm.*, **2014** (en préparation).

CHAPITRE 2

LES CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES À COLORANTS

Ce chapitre explique les principes de fonctionnement des cellules photovoltaïques à colorants de type p . Nous expliquons dans un premier temps comment leur synthèse est réalisée. Puis, nous décrivons les phénomènes fondamentaux se déroulant dans ces cellules. Nous explicitons ensuite les différentes caractéristiques déterminant leurs performances. Enfin, nous présentons les stratégies envisagées pour augmenter ces performances en améliorant les propriétés des colorants utilisés dans les DSSC de type p .

2.1 Synthèse et applications

Une cellule photovoltaïque à colorants (DSSC, *Dye-Sensitized Solar Cell*) est constituée de trois éléments principaux : un semiconducteur, un colorant et un couple redox électrolytique (voir Figure 2.1). Lors de la synthèse d'une DSSC, le semiconducteur est déposé en poudre nanodivisée sur une plaque de verre recouverte d'une électrode (généralement à base d'indium), toutes deux transparentes dans le visible, puis fritté afin de former un mésoporeux par interpénétration partielle des grains. Cet assemblage est ensuite plongé dans une solution contenant le colorant dilué. Celui-ci contient un groupe d'ancrage qui va lui permettre de se chimisorber sur la surface du semiconducteur. Cette technique permet de conserver un semiconducteur transparent tout en tirant parti de la grande surface de contact disponible entre le semiconducteur et le colorant, permise par le mésoporeux. Le dispositif est ensuite recouvert d'une deuxième plaque de verre, possédant un petit orifice et couverte d'une deuxième électrode : un film de platine. L'orifice permet d'injecter un solvant, contenant le couple électrolytique. La cellule est ensuite scellée et les électrodes sont reliées au circuit externe, permettant de produire un courant électrique.

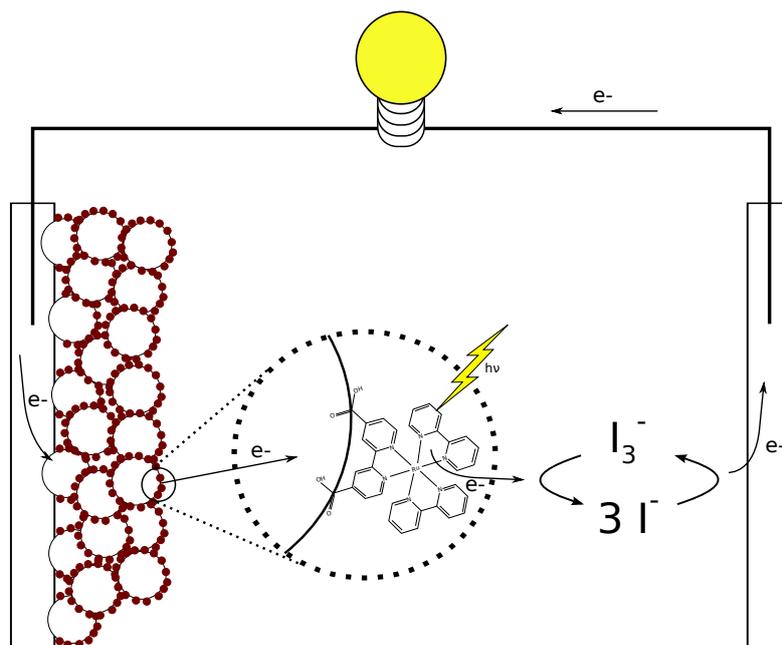


FIGURE 2.1 – Schéma du fonctionnement d’une cellule photovoltaïque à colorant de type p .

Comme évoqué dans l’introduction, il existe deux principaux types de DSSC se distinguant par la nature du semiconducteur utilisé (voir Figure 2.2). Les DSSC de type n , proposées par Grätzel et O’Regan dès 1991 [3], ont été les plus étudiées. Elles impliquent l’injection d’électrons du colorant greffé vers la bande de conduction (BC) du semiconducteur (généralement TiO_2 ou ZnO) lors de l’absorption d’un photon. Dans les DSSC de type p , qui sont au centre de nos recherches, c’est le mécanisme opératoire inverse qui se produit. Comme nous le verrons dans la suite, les électrons sont cette fois-ci arrachés par le colorant à la bande de valence (BV) du semiconducteur (NiO). Dans ces dernières, nous parlons généralement d’injection de trous dans la bande de valence et nous suivons cette terminologie même si physiquement, ce sont évidemment les électrons qui portent la charge. Dans la littérature, les semiconducteurs de type n sont généralement définis comme étant des photoanodes, tandis que ceux de type p correspondent à des photocathodes, comme le montre la Figure 2.2. D’autre part, le colorant est considéré comme un sensibilisateur (S) du semiconducteur (SC), et le couple redox est généralement appelé médiateur ou navette redox.

Ces deux types de cellules ont permis de développer plusieurs applications intéressantes. En effet, en associant une photocathode de NiO à une photoanode de TiO_2 , il est possible de former une DSSC de type *tandem* (voir Figure 2.2). Ce troisième type de cellule constitue probablement la meilleure opportunité pour faire des DSSC une technologie

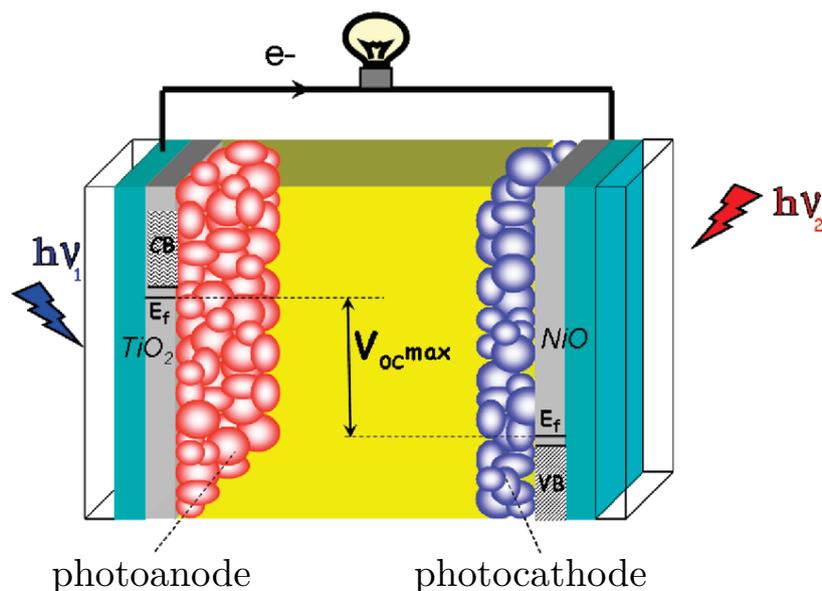


FIGURE 2.2 – Schémas des DSSC de type n (à gauche) et p (à droite), réunies dans une cellule *tandem*. Adapted with permission from F. Odobel, L. Le Pleux, Y. Pellegrin, E. Blart., *New Photovoltaic Devices Based on the Sensitization of p -type Semiconductors : Challenges and Opportunities*, *Acc. Chem. Res.*, 2010, 43, 8, 1063–1071. Copyright (2010) American Chemical Society.

des plus attrayantes car, tout en restant bon marché, elles peuvent être fabriquées avec la même technologie de production, en continu (*roll-to-roll*). Les cellules *tandem* permettent d’offrir de grands rendements de photoconversion (PCE, voir ci-dessous) pouvant aller théoriquement jusqu’à 43 % contre uniquement 30 % pour les cellules utilisant une seule photoélectrode (DSSC de type n) [12–15].

Bien qu’elle ne soit pas au centre de nos recherches, il est important de noter qu’une autre utilisation possible des semiconducteurs de type p sensibilisés touche le champ de la photosynthèse artificielle. La photocathode est, en effet, une source d’équivalents réducteurs qui peuvent être utilisés pour transformer de petites molécules, comme l’eau ou le dioxyde de carbone, en des substances riches en énergie comme l’hydrogène. Plusieurs applications majeures de ces photocathodes ont ainsi été proposées récemment pour la scission de l’eau en hydrogène et oxygène (*water splitting*) [16, 17]. Bien que leurs performances restent faibles à ce jour, elles donnent une preuve de concept réelle de la faisabilité de cette approche et donc de l’intérêt de développer des photocathodes efficaces.

2.2 Les phénomènes fondamentaux des DSSC

2.2.1 Cycle photovoltaïque

Il existe différentes manières d’aborder le fonctionnement de ces cellules DSSC. Nous présentons ici plusieurs approches qui donnent des informations complémentaires. En effet, lors du fonctionnement des DSSC de type p , plusieurs phénomènes entrent en jeu. Dans un premier temps, le colorant absorbe une partie du rayonnement électromagnétique incident, il est donc crucial de connaître la nature de ce rayonnement pour optimiser les cellules. Avant d’arriver sur la cellule, le rayonnement solaire subit de fortes absorptions lors de sa traversée de l’atmosphère. La lumière touchant la surface terrestre est ainsi particulièrement intense dans le visible, essentiellement autour de 550 nm.

Les colorants sont donc synthétisés de telle sorte qu’ils « récoltent » majoritairement les photons du visible. Ces colorants, élaborés pour les DSSC, sont également conçus afin de permettre un mécanisme de transfert de charge (*charge transfer*, CT). Lors de celui-ci, une partie de la densité électronique de la molécule est perturbée par l’absorption du photon et se réorganise. En d’autres termes, la molécule passe de son état fondamental (EF) à un de ses états excités (EE) en générant une réorganisation électronique significative. Typiquement, la densité électronique se déplace du ou des groupes fonctionnels dits donneurs (D) vers le ou les groupes fonctionnels dits accepteurs (A). Dans les DSSC de type p , le colorant est greffé sur le semiconducteur de telle sorte que le donneur électronique du colorant soit proche de la surface (du groupe d’ancrage) et que le groupe accepteur en soit le plus loin possible, et donc, à proximité du couple électrolytique. La Figure 2.3 en donne une description qualitative. L’état excité correspondant est souvent dénommé état à charges séparées.



FIGURE 2.3 – Représentation formelle du transfert de charge (en rouge sur le dessin) dans les DSSC de type p ; SC : semiconducteur, D : donneur, π : groupe π -conjugué, A : accepteur.

Une autre façon d’appréhender le phénomène de transfert de charge est l’utilisation du formalisme des orbitales moléculaires : l’orbitale moléculaire la plus haute occupée du colorant (*highest occupied molecular orbital*, HOMO) et la plus basse vacante (*lowest unoccupied molecular orbital*, LUMO) étant centrées sur le donneur et l’accepteur, respectivement. Cependant, même si ces orbitales frontières sont très souvent impliquées dans le

processus d'excitation électronique, cela n'est pas systématiquement le cas. Très souvent, l'excitation d'une molécule fait intervenir aussi bien les HOMO et LUMO que d'autres orbitales moléculaires comme celles qui sont juste en dessous de la HOMO (HOMO-1 ou HOMO-2), ou juste au-dessus de la LUMO (LUMO+1 ou LUMO+2), dans des rapports variables. Si nous utilisons parfois l'approximation HOMO-LUMO dans la suite de notre exposé, ce choix vise essentiellement à suivre le formalisme utilisé par les équipes d'expérimentateurs dans le domaine, qui sont habitués à l'utilisation de l'approximation orbitalaire en considérant, par abus de langage, que l'énergie de la LUMO du colorant est égale à l'énergie de son état excité. Gardons néanmoins à l'esprit que cette approximation n'est pas toujours satisfaisante pour comprendre toute la complexité du phénomène excitatoire.

Le transfert de charge est donc l'un des mécanismes fondamentaux du fonctionnement de ces cellules (étape 1 sur la Figure 2.4) et de la génération de la force motrice qui va permettre la circulation des électrons dans le dispositif. La diminution de la densité électronique qu'il induit à proximité du semiconducteur permet d'arracher un électron de la surface, autrement dit d'injecter un trou (étape 2 sur la Figure 2.4). Ce trou photogénéré diffuse alors dans le semiconducteur (étape 3 sur la Figure 2.4). Dans le même temps, le colorant réduit est régénéré par le couple électrolytique en solution (étape 3 sur la Figure 2.4). Le colorant retourne ainsi à son état initial en se faisant oxyder par l'électrolyte. L'électron généré par le système est ensuite transporté, par diffusion dans le diffusion, *via* la navette redox jusqu'à l'électrode de platine qui va le capter par des réactions d'oxydoréduction, et le transmettre au circuit électrique externe. Il va enfin participer au courant électrique formé par la cellule avant de se recombinaison avec le trou qui avait été créé lors de l'étape d'injection. Le cycle est ainsi terminé et le système se retrouve à l'état initial, ce qui permet de démarrer d'autres cycles photovoltaïques.

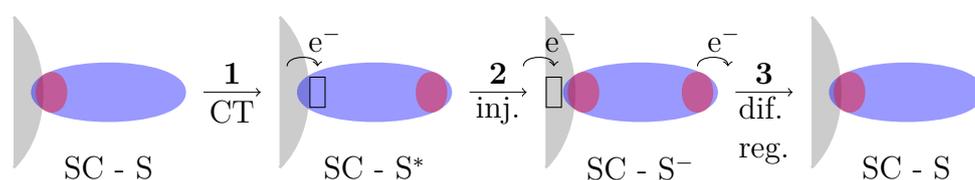


FIGURE 2.4 – Processus interfaciaux entre le semiconducteur (SC, en gris) et le sensibilisateur (S, en bleu) lors des processus de transfert de charge (CT), d'injection (inj.), de diffusion (dif.) et de régénération par l'électrolyte (reg.) lors d'un cycle photovoltaïque complet. L'ellipse rouge indique un électron ; le rectangle noir indique un trou.

Une autre manière d'aborder le fonctionnement de ces cellules est d'utiliser les potentiels redox relatifs des constituants de la cellule, comme le montre la Figure 2.5. Le

mécanisme aujourd'hui bien accepté pour la photogénération de transporteurs de charges positives dans les DSSC de type p est le suivant : pendant la photoexcitation du sensibilisateur, son état électronique excité injecte un trou dans la BV du semiconducteur de type p , ce qui conduit à la réduction du sensibilisateur (réaction 1 sur la Figure 2.5) [8]. Le trou diffuse dans le réseau de nanoparticules frittées jusqu'à atteindre l'électrode transparente où il est récupéré dans le circuit électrique externe. Pendant ce temps, le sensibilisateur est régénéré dans son état fondamental par réduction du médiateur redox, qui est, dans la plupart des cas, le couple triiodure/iodure (réaction 2 sur la Figure 2.5). Le triiodure est réduit en iodure radical anion ($e^- + I_3^- \rightarrow I_2^{\bullet-} + I^-$) et se dismute en iodure ($I_2^{\bullet-} + e^- \rightarrow 2I^-$) avant de transporter les charges vers la contre-électrode où il est réoxydé en triiodure, complétant donc le circuit [18–21]. Lors du fonctionnement de ce cycle photovoltaïque, différents phénomènes « parasites » peuvent également entrer en jeu. Tant que l'électron et le trou n'ont pas été suffisamment séparés, un phénomène de recombinaison peut avoir lieu, entraînant la fin prématurée du processus et un retour au système initial sans génération de courant électrique. Différentes réactions de recombinaison peuvent intervenir, en particulier entre le semiconducteur et le colorant (recombinaison de charge géminée, réaction 5 sur la Figure 2.5) mais aussi entre le semiconducteur et le couple électrolytique (courant noir, réaction 6 sur la Figure 2.5) [7].

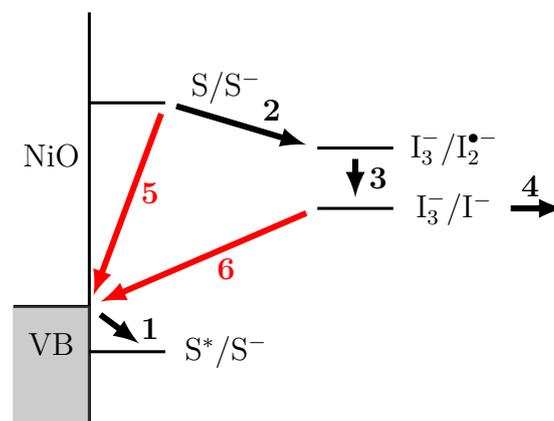


FIGURE 2.5 – Schéma des potentiels redox intervenant dans une DSSC de type p . Les flèches noires représentent les réactions de photogénération du courant, les flèches rouges indiquent les réactions de recombinaison.

Une des clefs du fonctionnement des cellules de type p est également la cinétique des processus interfaciaux, qui a été étudiée grâce à la spectroscopie d'absorption transitoire. Deux conclusions essentielles ont été obtenues : d'une part, les réactions d'oxydo-réduction étant très rapides, elles sont prioritaires sur les autres mécanismes de désexcitation comme la fluorescence [22] ; d'autre part, lors de la photoexcitation du colorant, son état excité

injecte un trou dans la bande de valence du semiconducteur de type p , ce qui conduit à la réduction du sensibilisateur [8]. Ces deux conclusions confirment le mode opératoire expliqué ci-dessus et schématisé par les Figures 2.4 et 2.5 : après excitation du colorant, celui-ci ne retourne donc pas directement à son état fondamental. Le transfert de charge qui se produit en son sein génère bel et bien l'arrachage d'un électron du semiconducteur par le phénomène d'injection de trou.

La thermodynamique de ces processus est également primordiale. L'amplitude des différences d'énergies libres d'injection (ΔG_{inj}) et de régénération (ΔG_{reg}) sont donc deux paramètres essentiels au bon fonctionnement d'une DSSC. En connaissant le potentiel de réduction du sensibilisateur, $E_{\text{Red}}(S/S^-)$, l'énergie adiabatique de son état excité, $E_{0-0}(S^*)$, la position du bord de la bande de valence du semiconducteur de type p , $E_{\text{VB}}(p\text{-}SC)$, et le potentiel redox du médiateur $E(M/M^-)$, il est simple de déterminer la faisabilité thermodynamique de ces deux réactions. En effet, ces énergies libres de Gibbs de l'injection de trou (ΔG_{inj}) et de la régénération du colorant (ΔG_{reg}) peuvent être estimées à partir des équations suivantes :

$$\Delta G_{\text{inj}} = \frac{e[E_{\text{VB}}(p\text{-}SC) - (E_{0-0}(S^*) + E(S/S^-))]}{nF} \quad (2.1)$$

$$\Delta G_{\text{reg}} = \frac{e[E(M/M^-) - E(S/S^-)]}{nF} \quad (2.2)$$

où e est la charge élémentaire. Notons cependant que ces équations sont seulement des approximations car les interactions coulombiennes entre les charges sont négligées. Ce terme électrostatique dépend de la distance entre les charges en interaction et de la constante diélectrique du milieu. Précisons ici que les potentiels redox sont en général mesurés expérimentalement par rapport à une électrode de référence comme l'électrode au calomel saturé (*Standard Calomel Electrode*, SCE) ou, plus rarement, l'électrode normale à hydrogène (*Normal Hydrogen Electrode*, NHE).

2.3 Caractéristiques techniques des DSSC de type p

La rationalisation des propriétés des DSSC passe par la définition de caractéristiques obtenues expérimentalement, dont nous donnons dans ce paragraphe les définitions et équations principales. Elles ont été développées pour l'étude de l'ensemble des cellules photovoltaïques. Le calcul des rendements de conversion photovoltaïque demande en effet la mesure au préalable de plusieurs propriétés.

Comme dans tout système électrique, il est possible de mesurer une tension et une intensité aux bornes de la cellule. Deux caractéristiques limites sont ainsi définies : 1) la tension de circuit ouvert (*open-circuit voltage*, V_{OC}) correspond à la tension mesurée lorsque la cellule est illuminée à courant nul, et est exprimée communément en mV ; 2) la densité de courant de court-circuit (*short circuit current density*, J_{SC}) qui est la densité de courant (une intensité par rapport à une surface) obtenue sous illumination à tension nulle et est exprimée en général en mA/cm². D'un point de vue thermodynamique, la tension de circuit ouvert maximale (V_{OC}) délivrée par la cellule DSSC de type *p* est obtenue à partir du potentiel du médiateur redox (M dans l'équation suivante) et de l'énergie du haut de la bande de valence du semiconducteur :

$$V_{OC} = E(M/M^-) - E_{VB}(p - SC) \quad (2.3)$$

Le tracé des courbes de densité de courant par rapport à la tension (courbes J-V, Figure 2.6) permet d'obtenir la puissance maximale de la cellule, P_m , par combinaison des deux caractéristiques précédentes.

Ces courbes montrent une forme particulière qui est précisée par un facteur de forme (*fill factor*, ff), exprimé en pourcent et définit par l'équation :

$$ff = \frac{P_m}{V_{OC} \cdot J_{SC}} \quad (2.4)$$

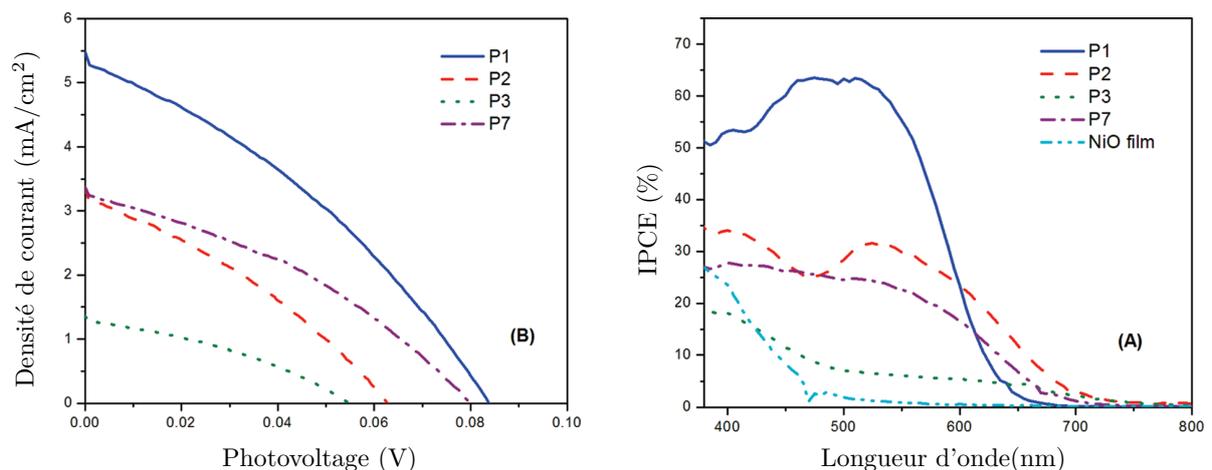


FIGURE 2.6 – Courbes J-V (à gauche) et d'IPCE (à droite) pour quatre colorants [23]. Reprinted with permission from P. Qin, J. Wiberg, E. A. Gibson, M. Linder, L. Li, T. Brinck, A. Hagfeldt, B. Albinsson, and L. Sun, *Synthesis and Mechanistic Studies of Organic Chromophores with Different Energy Levels for p-Type Dye-Sensitized Solar Cells*, J. Phys. Chem. C, 2010, 114, 4738–4748. Copyright (2010) American Chemical Society.

À partir de ces propriétés, plusieurs types de rendements sont calculables, tous exprimés en pourcent. Le rendement de photoconversion global (*photoconversion efficiency*, PCE), η , est calculé à partir de l'équation :

$$\eta = \frac{P_m}{P_{in}} = \frac{J_{SC} \cdot V_{OC} \cdot ff}{P_{in}} \quad (2.5)$$

où P_{in} est la puissance du rayonnement incident. Le rendement de photoconversion dépendant du rayonnement incident (*incident photoconversion efficiency*, IPCE) est un autre type de rendement qui correspond à la PCE mesurée pour chaque longueur d'onde du rayonnement incident, en condition de court-circuit [24] (voir Figure 2.6). Le rendement de récolte de la lumière (*light harvesting efficiency*, LHE) est également parfois mesuré. Il est défini à partir de l'absorbance de la cellule en fonction de la longueur d'onde, d'après l'équation suivante :

$$LHE = 1 - 10^{-Abs} \quad (2.6)$$

où Abs est l'absorbance de la loi de Beer-Lambert ce qui fait dépendre également la LHE de la longueur d'onde.

Ces différents rendements varient également en fonction de l'ensoleillement de la cellule photovoltaïque. Ce dernier dépend de la masse d'air (*Air Mass*, AM) traversée par le rayonnement, avant d'atteindre la cellule. La masse d'air est une quantité sans dimension. Elle est définie comme le rapport entre la longueur du chemin suivi réellement par le rayonnement solaire à travers l'atmosphère, et la longueur du chemin vertical traversant l'atmosphère au niveau de la mer. Lors des tests de performances des cellules photovoltaïques, la masse d'air est généralement choisie à 1,5 AM.

2.4 Spécificité des colorants des DSSC de type p

Il y a donc des similarités évidentes entre les DSSC de type n et p , mais il y a aussi des différences fondamentales qui rendent nécessaire le développement de colorants spécifiques aux type p . Parmi ces similarités, le colorant doit montrer le plus large recouvrement spectral possible avec le spectre solaire dans le but de récolter le maximum de l'énergie solaire incidente. En d'autres termes, un bon sensibilisateur doit être panchromatique. Alors que les caractéristiques du colorant oxydé sont essentielles pour garantir une longévité importante des DSSC de type n , la stabilité chimique du colorant réduit ainsi que

sa photostabilité sont, dans les cellules de type p , des critères importants pour garantir le vieillissement lent de la cellule, car le colorant devra subir des milliards de cycles $S + h\nu \rightarrow S^* \rightarrow S^- \rightarrow S$ sans dégradation (voir Figure 2.4), pendant une durée d'utilisation de 10 à 25 ans. Éviter l'aggrégation du colorant et, par conséquent, la désexcitation du colorant est aussi essentiel pour limiter les pertes d'énergies.

Chaque aspect particulier des DSSC de type p affecte la conception du colorant. Les caractéristiques spécifiques des sensibilisateurs des DSSC de type p sont : 1) l'état excité du colorant doit montrer un pouvoir oxydant le plus important possible pour injecter efficacement un trou dans la bande de valence du semiconducteur de type p . Mais il doit également permettre la régénération du colorant par l'électrolyte, ceci afin d'améliorer le photovoltage ; 2) le colorant doit être fonctionnalisé par des groupes d'ancrage spécifiques, optimisés pour établir un lien fort et un large couplage électronique avec le semiconducteur de type p [25] ; 3) dans le cas des cellules à base de NiO, le colorant doit permettre de diminuer l'anormalement rapide recombinaison de charge geminée entre le colorant réduit et le trou injecté dans ce semiconducteur [20, 23, 26–28] ; 4) la molécule doit pouvoir empêcher les grandes pertes interfaciales de courant par recombinaison de la forme réduite de l'électrolyte avec les trous formés dans les nanoparticules du semiconducteur de type p [29]. Ces différents aspects sont explicités ci-dessous.

2.4.1 Amélioration du photovoltage

Une différence importante entre les cellules de Grätzel conventionnelles et les DSSC de type p est la beaucoup plus faible V_{OC} obtenue en général avec ces dernières [7, 8]. En utilisant le NiO comme semiconducteur de type p et le couple redox triiodure/iodure, la V_{OC} maximum réalisable est d'environ 150 mV. Il existe néanmoins plusieurs stratégies pour améliorer cette caractéristique : augmenter le potentiel redox du couple électrolytique et/ou abaisser le niveau de la bande de valence du semiconducteur.

Il existe en effet plusieurs couples électrolytiques, comme nous le verrons ci-dessous, parmi lesquels le couple I_3^-/I^- est, de loin, le plus utilisé à l'heure actuelle. Il a permis d'obtenir de très bons rendements de régénération dans les cellules de type n grâce à la grande mobilité ionique de l'iodure (I^-). Pour autant, il s'avère que ce couple électrolytique n'est pas particulièrement optimisé pour les DSSC de type p parce que le triiodure (I_3^-) a une vitesse de diffusion dans les solvants organiques sensiblement plus faible que l'iodure [30, 31]. Comme exposé ci-dessus, la réduction du triiodure en iodure suit de plus un mécanisme complexe, en deux temps, impliquant une chute significative de la V_{OC} par

rapport aux DSSC de type n , puisque le potentiel redox de $I_3^-/I_2^{\bullet-}$ est environ 360 mV plus négatif que celui de I_3^-/I^- . Lors de l'analyse des propriétés de la cellule, le rendement de régénération est ainsi calculé en fonction du couple $I_3^-/I_2^{\bullet-}$, dont la réaction redox est cinétiquement déterminante; tandis que la V_{OC} est calculée en fonction du couple I_3^-/I^- . Le potentiel du couple I_3^-/I^- étant relativement faible en énergie (0,354 V par rapport à NHE), son association avec des cellules basées sur NiO engendre donc des V_{OC} plutôt faibles, ne pouvant dépasser 186 mV. Toutefois, ce couple redox a un important avantage : il a été suggéré que la pré-association avec le colorant chimisorbé donne lieu à une cinétique de régénération compétitive, plus efficace que la recombinaison de charges géminées. Plusieurs études récentes ont montré qu'il est possible d'atteindre des V_{OC} nettement plus importantes en utilisant d'autres électrolytes, en particulier avec les complexes au cobalt proposés en Figure 2.7 [16, 32, 33]. Les complexes de Co^{III} -polypyridine sont des accepteurs d'électrons plus lents en raison de la grande énergie de réorganisation qui accompagne le changement de spin lié à la réduction en Co^{II} [14, 32, 33]. Ils nécessitent donc des colorants ayant des états à charge séparée de plus longue durée, allant jusqu'à l'échelle de la μs . Dans ce cas, ils permettent d'augmenter significativement la V_{OC} en diminuant fortement les recombinaisons interfaciales entre le complexe de cobalt et le trou injecté, en comparaison de I_3^- .

En ce qui concerne le choix du semiconducteur, le NiO est aujourd'hui le plus utilisé dans les DSSC de type p . Le niveau de sa bande de valence est à 0,54 V par rapport à NHE [34], ce qui signifie que ce composé est potentiellement un bon donneur d'électrons pour de nombreux colorants mais qu'il limite la V_{OC} réalisable avec les DSSC de type p (voir Figure 2.5). Selon Bach *et coll.*, l'amélioration des propriétés physiques de NiO pourrait dans un premier temps permettre d'augmenter significativement la V_{OC} de la cellule tout en conservant l'électrolyte iodé habituel [35]. Depuis quelques années, d'autres semiconducteurs tels que les delafossite ABO_2 ($A=Cu$; $B=Ga, Cr, Al$), CuO , ou le composite NiO/graphène ont de plus été proposés afin d'augmenter la V_{OC} en baissant la hauteur de la bande de valence [36–40]. Comme nous le verrons plus en détail dans le prochain chapitre, certains de ces semiconducteurs ont d'ailleurs permis d'atteindre des performances photovoltaïques proches de celles obtenues avec le NiO [39]. Mais ceci pose néanmoins un problème essentiel : le besoin de développer des colorants compatibles.

Pour cela, les sensibilisateurs doivent disposer d'un état excité possédant un caractère oxydant d'autant plus fort que la BV du semiconducteur est basse en énergie. Il est également possible d'abaisser l'énergie de la BV lorsque le moment dipolaire du colorant est orienté dans la direction opposée à la surface. Ces caractéristiques sont donc à prendre

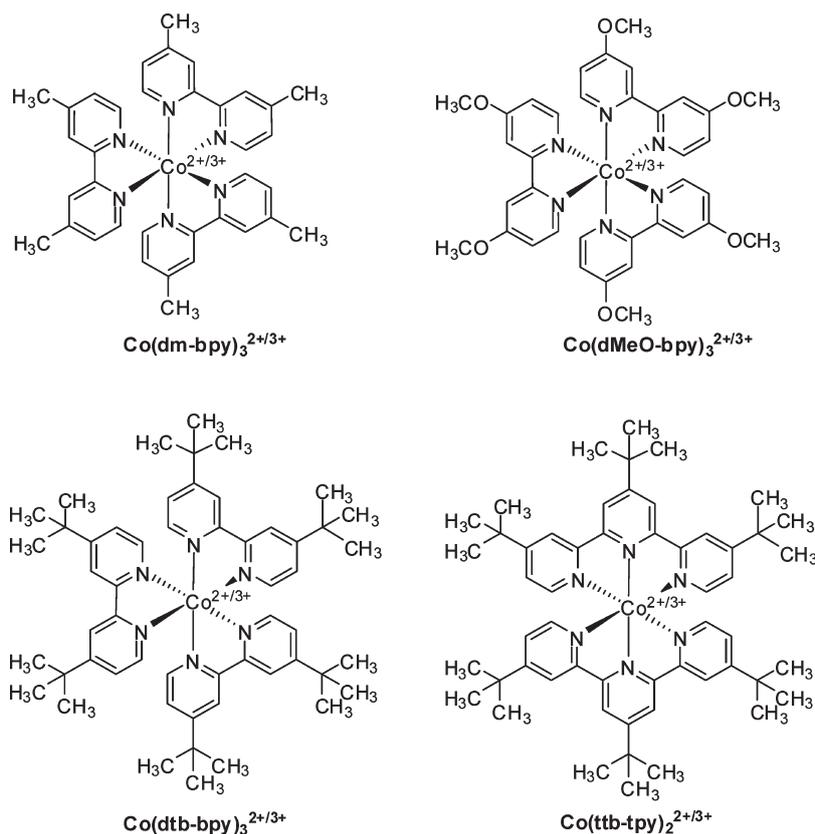


FIGURE 2.7 – Complexes de cobalt utilisé comme couple redox dans les réactions de régénération des DSSC de type p .

en compte lors de la synthèse des colorants. Le problème principal réside ainsi dans la conception de nouveaux colorants aptes à injecter des trous dans une bande de valence plus basse en énergie, tout en possédant un état excité oxydable par le couple redox, sans toutefois absorber à des longueurs d'onde hors du domaine visible.

2.4.2 Groupes d'ancrage spécifique

La plupart des études sur les transferts interfaciaux d'électrons dans les cellules de type n avec TiO_2 ont montré que l'injection d'électrons se déroule directement *via* le groupe d'ancrage [6]. Par conséquent, la présence d'un groupe d'ancrage sur le sensibilisateur est obligatoire. Par exemple, l'acide carboxylique, qui est un groupe attracteur d'électrons, favorise l'injection d'électrons dans le TiO_2 car, en considérant l'approximation orbitale, il aide à ce que la LUMO du colorant soit partiellement localisée sur l'unité proche de la surface de l'oxyde métallique, ce qui favorise ainsi les interactions électroniques avec la BC du semiconducteur de type n . Toutefois, le groupe d'ancrage optimal pour les DSSC de type p pourrait ne pas être le même que celui utilisé pour les DSSC de type n et d'autres groupes d'ancrage moins attracteurs ont donc été proposés comme $-\text{CS}_2\text{H}$,

-PO₃H₂, le catéchol ou l'acétylacétone [25, 41]. Pour injecter efficacement des charges dans le semiconducteur, le colorant doit être fermement lié à sa surface. Il doit donc posséder une forte affinité avec le semiconducteur sans toutefois empêcher le processus de CT. Dans ces cellules, le rapide taux d'injection des trous dans le semiconducteur dépend du couplage électronique entre la HOMO du colorant et les états de la BV de l'oxyde métallique, *via* le groupe d'ancrage. Avec un semiconducteur de type *p*, un plus grand couplage électronique est donc obtenu avec un groupe d'ancrage riche, en électron sur lequel est principalement localisée la HOMO du colorant, et non la LUMO comme dans les DSSC de type *n*. Le caractère donneur de ce groupe d'ancrage lui confère la possibilité de donner des électrons à la partie acceptrice du colorant lors de l'absorption du photon et du phénomène de transfert de charge. Dans le cas des colorants *push-pull*, qui représentent une classe particulièrement efficace de sensibilisateurs [42], le transfert de charge doit ainsi être vectorisé dans la bonne direction, c'est-à-dire que la densité électronique doit se déplacer du groupe d'ancrage vers l'autre côté de la molécule lors de l'absorption du photon (Figure 2.3). C'est exactement la conception moléculaire inverse de celle recherchée pour les sensibilisateurs pour TiO₂.

2.4.3 Recombinaison de charge colorant - semiconducteur

Une différence saisissante entre le NiO sensibilisé, et ses homologues de type *n* (TiO₂ ou ZnO) est l'extraordinaire rapidité de la recombinaison de charge entre le trou injecté dans le semiconducteur et l'électron dans le colorant réduit. Il existe plusieurs démonstrations de ce comportement avec différentes classes de sensibilisateurs sur les photocathodes à base de NiO [20, 23, 26–28]. Dans les DSSC de type *p*, les colorants qui entraînent une faible recombinaison de charge geminée sont donc plutôt des exceptions que des généralités. La raison est que ce comportement particulier n'est pas encore totalement compris, mais quelques explications ont été mises en avant. Ainsi, une des raisons permettant d'expliquer ce phénomène est la faible permittivité du NiO ($\epsilon_r=9.7$) [29]. Celle-ci joue, en effet, un rôle important car elle contrôle le degré d'interaction électrostatique entre le trou et l'électron du sensibilisateur. Ceci engendre donc de fortes interactions entre les paires d'ions, limitant leur dissociation et diminuant la collecte des charges dans le circuit électrique externe. Une stratégie efficace pour freiner la recombinaison geminée est ainsi d'augmenter la distance de séparation entre l'électron (sur le sensibilisateur) et le trou (sur NiO). En effet, le taux de recombinaison de charge diminue de façon exponentielle avec la distance [43, 44]. Par conséquent, en plaçant un groupe attracteur d'électrons ou un second accepteur

électronique à l'extrémité du colorant (c'est le cas par exemple avec les dyades que nous verrons au chapitre suivant), la densité électronique peut être déplacée loin de la surface de NiO lors du transfert de charge, réduisant ainsi le taux de recombinaison [28]. Cette rapide recombinaison geminée représente donc une importante spécificité des DSSC de type *p*, et demande donc une ingénierie moléculaire appropriée pour développer des colorants efficaces qui sont souvent plus complexes que pour les types *n*.

2.4.4 Recombinaison de charge semiconducteur - électrolyte

L'importante recombinaison interfaciale de charge entre les trous photoinduits dans le NiO et le couple redox dans l'électrolyte est également un des principaux obstacles qui nécessitent d'être pris en compte lors de la conception de nouveaux colorants pour les DSSC de type *p*. Ces réactions de recombinaisons peuvent par exemple être diminuées par l'ajout d'une couche intermédiaire d'Al₂O₃ sur la surface du semiconducteur, la rendant passive [45, 46]. Une autre stratégie est d'introduire de longues chaînes alkyles sur le sensibilisateur, qui vont s'étaler sur la surface du semiconducteur et créer une barrière empêchant l'arrivée du couple redox à proximité de la surface du semiconducteur de type *p* [15].

2.5 Conclusion

En expliquant le fonctionnement des DSSC ainsi que les fondements des phénomènes interfaciaux se produisant dans ces cellules, ce chapitre nous a permis de comprendre le caractère central du colorant dans ces cellules et de dégager des axes de recherches intéressants quant à la conception de nouveaux sensibilisateurs. Pour être efficace dans les DSSC de type *p*, un colorant doit en effet disposer de plusieurs caractéristiques essentielles. Il doit posséder un groupe d'ancrage le liant fortement à la surface semiconductrice tout en permettant que son moment dipolaire soit opposé à la surface. Il doit disposer de longues chaînes alkyles s'étalant sur la surface afin de réduire le taux de recombinaison entre l'électrolyte et le trou photogénéré dans le semiconducteur. Les propriétés de son état fondamental et de ses états excités doivent également posséder des propriétés thermodynamiques adéquates afin de rendre possible l'utilisation de semiconducteur ayant une BV plus basse en énergie, tout en utilisant des couples redox ayant des potentiels plus hauts en énergie. Il doit enfin promouvoir un CT correctement vectorisé et suffisamment important pour réduire la recombinaison de charges geminées entre le semiconducteur et

le colorant, en éloignant le plus possible l'électron et le trou générés. Ces propriétés ont été prises en compte au fur et à mesure du développement de nouveaux colorants dans les DSSC de type p , comme nous allons le voir dans le chapitre suivant.

CHAPITRE 3

LES COLORANTS POUR LES DSSC DE TYPE *P*

Dans le chapitre précédent, nous avons présenté ce qui distingue les DSSC de type *p* de leurs homologues de type *n*. Nous avons entre autres montré que le choix des colorants utilisés dans ces cellules influence fortement leurs performances photovoltaïques. Comme cette thématique n'a été explorée que par quelques équipes à ce jour, seules quelques séries de sensibilisateurs ont été synthétisées pour les DSSC à base de NiO, ce qui indique qu'il y a une place pour de nouvelles découvertes. Dans ce chapitre, nous passons donc en revue tous les progrès réalisés pour le développement des colorants de type *p* et nous discutons des stratégies qui ont été envisagées pour l'amélioration des performances des DSSC de type *p*. Ce chapitre présente ainsi plusieurs séries de colorants, classés par familles : les systèmes π -conjugués étendus (porphyrines, erythrosines, pérylène imide, cyanines), les colorants organiques donneur-accepteur dits *push-pull*, présentant des bandes de transfert de charge (coumarines, triphénylamine, squaraines), les célèbres complexes polypyridine à base de ruthénium, les dyades, constituées d'un premier colorant lié à un accepteur électronique secondaire, les polyoxométalates, les polymères, et enfin les nanocristaux semiconducteurs (*quantum dots*), ces derniers formant une catégorie à part. Les performances photovoltaïques de tous ces colorants sont résumées dans la Table 3.1, disponible en page 57. Ce travail bibliographique a ainsi donné lieu à l'écriture d'une contribution au livre *High-Efficiency Solar Cells*, publié en 2014 avec F. Odobel, Y. Pellegrin et D. Jacquemin [11], travail dont nous tirons l'essentiel de ce chapitre.

3.1 Porphyrines et érythrosines

Le tout premier exemple de cellules photovoltaïques à colorant avec une électrode nanocristalline de NiO date de 1999, et a été proposé par Lindquist *et coll.* [34]. Dans cet article fondateur, les auteurs ont recouvert l'électrode de NiO avec l'**Érythrosine** ou la tetrakis(4-carboxylphényl)porphyrine (**TPPC**, voir Figure 3.1). Avec l'**Érythrosine** (le **TPPC**), ils ont mesuré une V_{OC} de 98,5 (82,7) mV et une J_{SC} de 0,079 (0,232) mA/cm². Ces valeurs correspondent à un très faible rendement de photo-conversion ($\eta < 0.01$ %, voir Table 3.1), mais ce travail a été une première preuve du principe de fonctionnement des DSSC de type *p*. Déjà dans cet article initial, les auteurs pointaient la nécessité d'optimiser le couple redox pour améliorer les performances de leurs cellules. La photocathode avec l'**Érythrosine** leur a d'ailleurs permis de fabriquer l'année suivante une cellule *tandem* [12] en la combinant avec une photoanode de TiO₂.

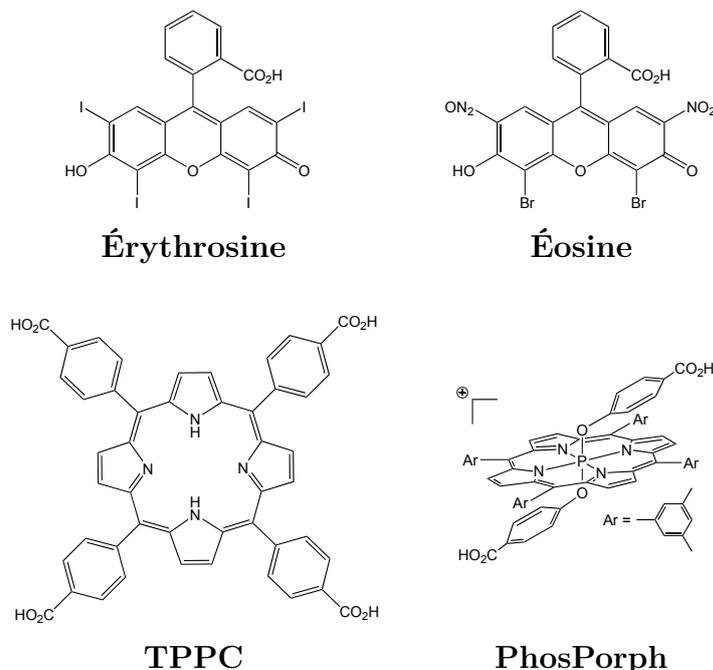


FIGURE 3.1 – Représentation des premiers (historiques) sensibilisateurs utilisés dans les semiconducteur de type *p* [12, 26, 34, 47].

En 2005, deux groupes ont redynamisé l'intérêt porté aux DSSC de type *p* à base de NiO : d'une part, Hammarström, Odobel *et coll.* ont évalué les performances de porphyrines phosphorées, **PoshPorph** [26], et, d'autre part, le groupe de Dalchiele a comparé les performances de l'**Éosine** et de l'**Érythrosine** [47] (voir Figure 3.1). Dans le premier travail, une V_{OC} inférieure à 100 mV a été mesurée, et une IPCE maximale de 2,5 % a été obtenue à 446 nm, ce qui correspond à la position de l'intense bande d'absorption « Soret » des porphyrines [48]. Les performances limitées, en dehors de cette région, ont

été rationalisées par la rapide recombinaison entre l'électron localisé sur le colorant réduit et le trou formé à la surface. En effet, dans la Réf. 26, les auteurs rapportent que, bien que l'injection du trou soit extrêmement rapide (2-20 ps), 80 % des colorants sont régénérés par recombinaison après 1 ns, ce qui limite fortement l'efficacité de la cellule. Cette spécificité des DSSC de type *p* (par rapport aux DSSC de type *n*) a donc été démontrée relativement rapidement. La seconde étude s'est principalement orientée sur les caractérisations morphologiques et optiques des photocathodes [47]. De plus, les auteurs ont montré que les sensibilisations avec l'**Éosine** et l'**Érythrosine** ont respectivement augmentés le photocourant de 60 % et de 200 % par rapport à l'électrode de NiO nue. Ces deux colorants ont été, par la suite, testés par Bach *et coll.* en 2008, qui ont obtenu des J_{SC} nettement plus importantes (0,14 mA/cm² pour l'Éosine et 0,36 mA/cm² pour l'Érythrosine, les rendements restant néanmoins toujours très faibles (voir Table 3.1). Ils ont également étudié deux rhodamines [49] (Figure 3.2). Les performances des **Rhodamine-101** et **Rhodamine-110** sont relativement identiques (V_{OC} de 69 et 80 mV et J_{SC} de 0.12 et 0.15 mA/cm², respectivement, les rendements totaux ne dépassant pas celui obtenu avec l'**Éosine**). Remarquons que les bandes d'absorption de tous ces colorants correspondent à des transitions électroniques de valence, d'intensités modérées, et n'impliquant aucun transfert de charge significatif, ni de variation importante du moment dipolaire. Par conséquent, sans compter les limitations typiques des DSSC de type *p*, discutées au chapitre précédent, les performances de ces sensibilisateurs s'avèrent relativement faibles.

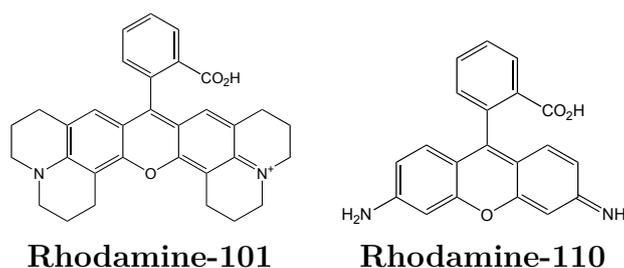


FIGURE 3.2 – Représentation des colorants rhodamine [49].

3.2 Dérivés pérylène-imide

Les dérivés de la famille pérylène-imide (PI) (Figures 3.3 et 3.4) sont des colorants célèbres pour leur forte absorptivité et leur extraordinairement grande photostabilité. De plus, l'unité acceptrice électronique bisimide fournit à cette classe de colorant un fort

caractère accepteur et, par conséquent, un fort pouvoir oxydant dans l'état excité. Ces propriétés font qu'ils sont particulièrement adaptés pour l'utilisation dans les DSSC de type *p*, en particulier pour promouvoir une injection efficace des trous dans le semiconducteur. Un autre avantage des colorants de cette classe est la signature spectroscopique caractéristique de leur forme réduite, qui ne peut être confondue avec l'état excité singulet ou triplet. Ceci facilite le travail d'analyse expérimental [50]. Cette dernière caractéristique a permis au groupe de Hammaström de prouver sans ambiguïté que la formation ultra-rapide du PI réduit **PI19**⁻ (Figure 3.3), accompagné de la photoinjection du trou, constitue la principale voie pour la production d'électricité dans les DSSC de type *p* [28]. Odobel et Hammaström ont ainsi synthétisé une série de six PI substitués (Figure 3.3), qui diffèrent par leurs potentiels de réduction ainsi que par la position de leur bande principale d'absorption [51, 52].

Dans la série de colorants **PI3-PI19** [52], la spectroscopie d'absorption transitoire a montré, d'une part, de grands taux d'injection de trous (constante de temps inférieure à 5 ps) et, d'autre part, une recombinaison de charge encore plus rapide (inférieure à 1 ns). Toutefois, les performances photovoltaïques diffèrent significativement d'un colorant à l'autre et elles sont fortement corrélées avec le potentiel de réduction de ces colorants : plus les potentiels de réduction sont négatifs, plus la PCE et l'IPCE sont grandes. Il a donc été déduit que la PCE est contrôlée par l'enthalpie libre de la réaction de régénération (ΔG_{reg}). Avec les composés perylène imide **PI6** et **PI7**, ΔG_{reg} est cependant insuffisante pour entraîner un grand taux de régénération du colorant. Cela est d'autant plus dommageable que la réaction de recombinaison est un processus très rapide qui surpasse, en termes d'efficacité, la réaction de régénération. Avec cette série de colorant, les performances photovoltaïques maximales sont mesurées avec **PI12** et **PI17-PI18**, qui donnent des PCE autour de 0,03-0,04 % (Table 3.1). Une conclusion clé de cette étude est que, quand l'électrolyte iodure/triiodure est utilisé, il est essentiel que le potentiel de réduction du colorant soit significativement négatif ($E_{\text{Red}}(S/S^-) < -1$ V par rapport à SCE) pour autoriser une régénération suffisamment efficace. Néanmoins, ce problème peut être partiellement contourné grâce à d'autres électrolytes présentant des vitesses d'oxydation et de réduction très différentes. Une autre découverte importante de cette étude est que l'anion triiodure participe activement à la production de photo-courant dans la région 380-400 nm en raison de sa photo-décomposition en $I_2^{\bullet-}$, qui est un fort oxydant, capable d'arracher un électron de la bande de valence du NiO pour former I^- . L'efficacité de cette réaction « parasite » est cependant dépendante du solvant car le potentiel du couple $I_2^{\bullet-}/I^-$ diminue avec la polarité du solvant. Par exemple, bien que la photoactivité

de $I_2^{\bullet-}$ est significative pour la production de courant électrique dans l'acétonitrile (IPCE maximum autour de 25 %), elle diminue dans le carbonate de propylène (IPCE maximum autour de 10 %).

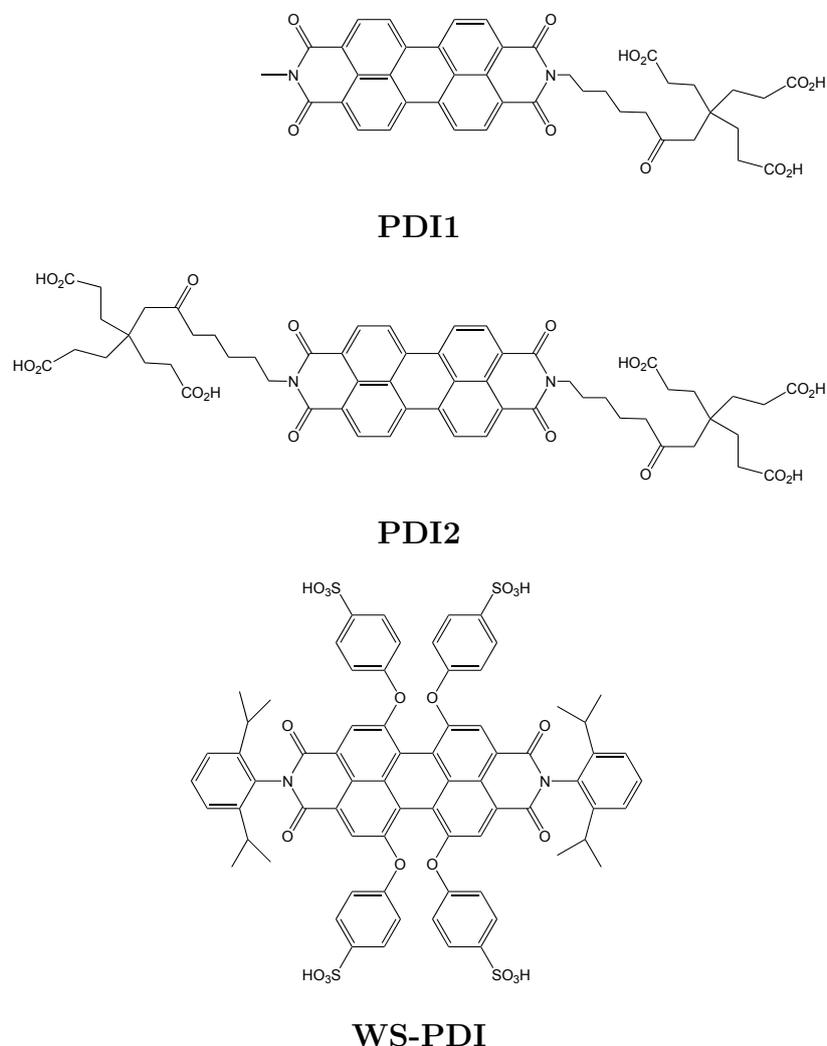


FIGURE 3.4 – Sensibilisateurs à base de pérylène imide et colorants liés (suite).

Plus récemment, Guldi *et coll.* [53] ont étudié les pérylène diimide dendronisés (**PDI1** et **PDI2** de la Figure 3.4). Ces deux colorants sont ancrés sur le NiO *via* des bras portant plusieurs groupements acide carboxylique, découplés électroniquement du colorant, ce qui implique un couplage électronique faible avec le semiconducteur. Les auteurs ont, en effet, détecté la formation d'agrégats en solution et à la surface de NiO, due aux interactions π - π typiques des systèmes aromatiques plans. Les performances photovoltaïques de ces deux colorants sont relativement modestes avec des PCE autour de 0,015 %. L'agrégation induit, en effet, un chemin supplémentaire de désexcitation du colorant et limite donc l'injection des trous. Majima *et coll.* [54] ont, de plus, étudié la dynamique interfaciale

de transfert de charge d'un colorant perylène diimide hydrosoluble (**WS-PDI** sur la Figure 3.4), portant quatre groupements sulfonique, en utilisant des surfaces de NiO ainsi que des surfaces de NiO enrobées d'une couche d' Al_2O_3 de quelques Angströms. Ils ont observé que le revêtement d' Al_2O_3 augmente les V_{OC} et J_{SC} car il diminue l'efficacité des réactions de recombinaison de charge. Cependant, si la couche d' Al_2O_3 est trop épaisse, l'injection de trou devient lente et les performances photovoltaïques diminuent. Les propriétés photovoltaïques de **WS-PDI**, qui n'étaient pas le principal objectif de cette étude, ont néanmoins été mesurées et se sont montrées vraiment décevantes.

Dans l'ensemble, ces études ont montré que les colorants PI sont des sensibilisateurs intéressants pour les semiconducteurs de type p car ils conduisent à des performances plus intéressantes que les colorants précédents, même si ces molécules sont loin d'être optimales pour la sensibilisation du NiO.

3.3 Cyanines

Les cyanines sont une des plus importantes familles de colorants organiques, car elles ont des structures organiques stables présentant une absorption extrêmement intense dont l'énergie est principalement contrôlée par la longueur du pont conjugué séparant les deux groupes terminaux chargés [55]. Les HOMO et LUMO des cyanines sont complètement délocalisées sur le chemin conjugué, et les cyanines ne constituent donc pas des systèmes à transfert de charge. Comme le montre la Figure 3.5, plusieurs dérivés des cyanines ont été testés avec les DSSC de type p principalement par le groupe de Suzuki [13, 36, 56].

Ainsi, en 2005, ce groupe rapporte la préparation d'une cellule *tandem* avec une grande tension de circuit ouvert ($V_{\text{OC}} = 918$ mV) [13]. Dans ce dispositif, **NK-2684** (Figure 3.5) était utilisé pour couvrir la photocathode. Pour la photocathode seule (c'est-à-dire sans la partie DSSC de type n), ils ont mesuré une tension de circuit ouvert de 93 mV et un courant de court-circuit de $1,00$ mA/cm², le plus grand jamais obtenu à l'époque. Dans la cellule *tandem*, fabriquée avec cette photocathode, ils ont donc été capable d'augmenter la V_{OC} par rapport à la cellule de type n isolée, mais ce succès s'est fait au prix d'un faible photo-courant. En 2008, le même groupe a synthétisé une DSSC de type p recouverte d'un polymère et possédant le même colorant **NK-2684** [36] (voir Table 3.1). Ils ont ainsi utilisé cette cyanine comme une référence, pour examiner les propriétés de cellules construites avec des concentrations variables d'un co-polymère tribloc (PEO-PPO-PEO)¹. Ils ont mesuré une IPCE de l'ordre de 25-50 %, assez dépendante de la macromolécule considérée :

1. PEO : oxyde de polyéthylène; PPO : oxyde de polypropylène.

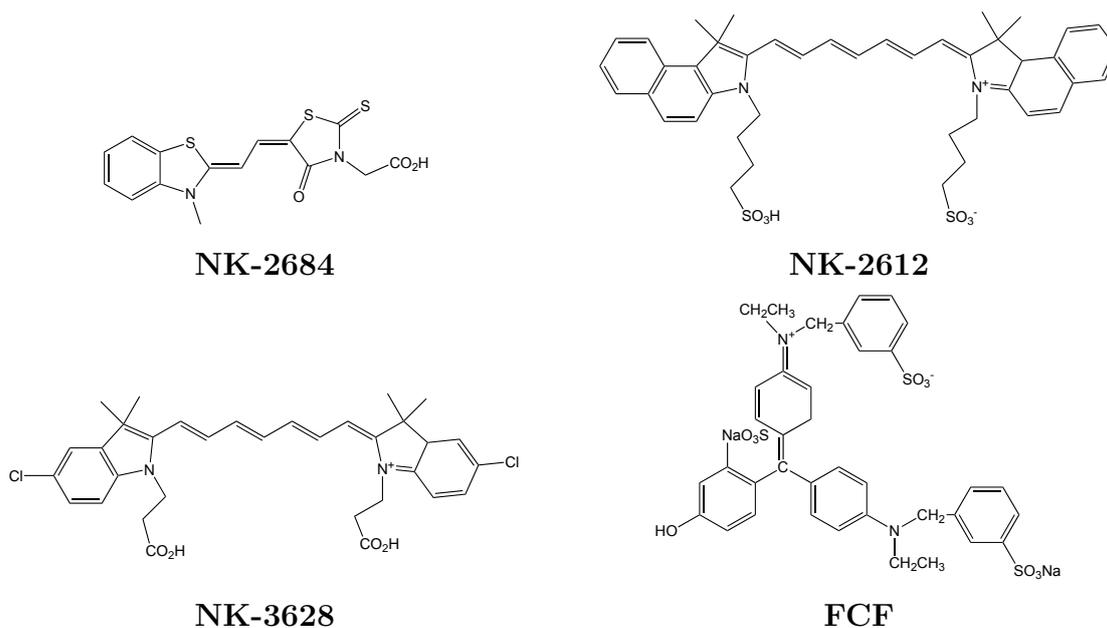


FIGURE 3.5 – Sensibilisateurs de type cyanine [13, 36, 56].

les meilleures caractéristiques étaient obtenues pour de grands rapports PEO/PPO [36]. Quelques mois plus tard, le même groupe a réalisé une étude complémentaire où trois cyanines et un colorant triphénylcationique ont été sélectionnés pour fabriquer des DSSC de type p : [56] **NK-2684**, **NK-3628**, **NK-2612** et **FCF** (voir la Figure 3.5). Ils ont respectivement obtenu des V_{OC} de 123, 77, 73 et 93 mV et des J_{SC} de 1,30, 0,43, 0,45 et 1,44 mA/cm², correspondant à des rendements de photoconversion de 0,055, 0,011, 0,013 et 0,043 % (Table 3.1). Les deux cyanines avec les plus faibles efficacités, **NK-3628** et **NK-2612**, présentent des segments π -conjugués très étendus et absorbent la lumière à des longueurs d'onde très importantes (752 et 786 nm, respectivement), ce qui implique de relativement hautes (basses) HOMO (LUMO). Par conséquent, la force motrice générée par ces deux composés est probablement trop petite pour permettre une injection efficace de trous. Comme I^- peut agir en tant qu'accepteur pour les trous injectés et ainsi réduire la J_{SC} observée, les performances des DSSC de type p , basées sur **FCF**, ont été examinées par Suzuki *et coll.* en utilisant une large gamme de concentrations d' I_2 et d' I^- [56], un point également discuté dans le prochain paragraphe. En augmentant la quantité d' I_3^- dans la composition de l'électrolyte, des améliorations notables de l'IPCE ont pu être détectées dans la région d'absorption de l'iode (350-450 nm) ; tandis que de petites variations ont été trouvées dans la région du colorant (à environ 600 nm) [56].

3.4 Coumarines

Les premiers colorants *push-pull* utilisés dans les DSSC de type *p* ont été les coumarines avec les études de Bach *et coll.* en 2008 sur **C343** [49] et de Suzuki *et coll.* pour **C343** et **NKX-2311** (Figure 3.6) [56]. Le colorant **C343** constitue un des colorants de référence pour les cellules de Grätzel car il implique un transfert de charge intramoléculaire significatif. Toutefois, **C343** n'est pas optimisé pour les DSSC de type *p* puisque des calculs théoriques ont montré que le transfert de charge se produit entre le groupe carboxylique proche de la surface et le reste du squelette moléculaire [56], favorisant ainsi l'injection d'électron dans le semiconducteur et non l'injection de trou, spécifique à ces cellules. Malgré cela, les deux groupes de chercheurs ont mesuré une tension de circuit ouvert non négligeable (environ 100 mV) et un courant faible, mais non nul (0,86 mA/cm² [56]), conduisant à des efficacités de conversion relativement importantes pour des cellules contenant ce colorant, au delà de 0,031 % (voir Table 3.1). Un résultat qui sera encore amélioré par la suite puisque Sun *et coll.* vont montrer qu'il est possible d'augmenter encore les performances photovoltaïques des cellules à base de **C343** en améliorant le processus de synthèse de ces cellules de type *p* (voir ci-dessous) [57]. Ce succès inattendu a néanmoins été interprété comme provenant de la grande force motrice d'oxydation généré par le **C343** (sa HOMO étant, d'un point de vue énergétique, très au dessus de la bande de valence du NiO). D'autre part, comme sa HOMO est complètement délocalisée sur le colorant, un mélange partiel avec les bandes de la surface a lieu malgré la direction inadéquate du CT.

Pour **C343**, une étude de l'impact de la composition de l'électrolyte a également été réalisée. Gardant constante la concentration de I⁻ (0,5 M dans la forme LiI), trois concentrations de I₂ ont été utilisées : 0,05, 0,5 et 2 M [49]. Ceci a fortement influencé les caractéristiques photovoltaïques : la V_{OC} décroît sans interruption avec l'augmentation de la concentration d'I₂ (98, 65 et 37 mV, respectivement), tandis que la J_{SC} augmente fortement (0,55, 1,11 et 2,13 mA/cm², respectivement) [49]. Dans l'ensemble, ces deux variations se compensent presque l'une l'autre et l'efficacité de conversion photo-électrique reste quasiment constante, avec un maximum pour une concentration de 0,5 M de I₂. En ce qui concerne **NKX-2311**, il présente un très fort état à transfert de charge (cependant mal orienté), et donne des performances plus faibles ($\eta = 0,022$ %) que **C343** [56], ce qui peut partiellement s'expliquer par une force motrice plus petite que pour **C343**. Ces deux colorants ne sont donc pas réellement appropriés à une utilisation dans les DSSC de type *p*, mais ont toutefois permis de montrer que l'utilisation de certains colorants

optimisés pour les cellules de type *n* pouvaient donner des résultats intéressants dans les cellules de type *p*. Signalons d'ailleurs qu'en 2012, Xiong *et coll.* ont rapporté l'utilisation du semiconducteur CuCrO_2 , pour remplacer le NiO , en association avec le colorant **C343** et ont obtenu des performances proches de celles mesurées avec NiO : $V_{\text{OC}} = 102 \text{ mV}$; $J_{\text{SC}} = 0,491 \text{ mA/cm}^2$; $ff = 0,398 \%$ et $\eta = 0,0194 \%$ [39].

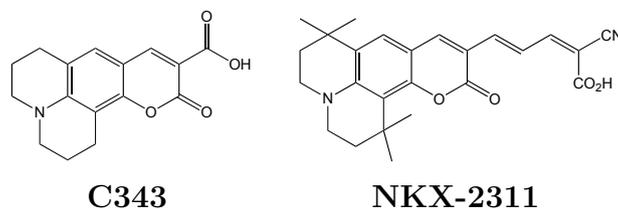


FIGURE 3.6 – Coumarines utilisées dans les DSSC de type *p* [27, 49, 56].

3.5 Triphénylaminés *push-pull*

En 2008, Sun, *et coll.* ont proposé le premier colorant organique *push-pull* avec une direction de transfert de charge spécialement conçue pour maximiser les performances photovoltaïques des DSSC de type *p* (**P1** sur la Figure 3.7) [30]. Dans ce composé, le groupe donneur, un groupement triphénylamine, porte un groupe d'ancrage acide carboxylique sur un bras, et est donc placé proche de la surface, tandis que les quatre groupes cyano, fortement accepteurs, sont situés du côté opposé, permettant aux électrons « capturés » d'être maintenus loin du NiO . Le caractère satisfaisant de cette conception moléculaire a été confirmé par des calculs de TD-DFT [30]. Ces derniers indiquent en effet que l'absorption visible intense (à 468 nm) implique une promotion électronique de la HOMO, délocalisée sur toute la molécule (incluant le groupe d'ancrage), vers la LUMO, principalement centrée sur les accepteurs électroniques et sur les cycles conjugués voisins. De plus, les mesures ont permis de confirmer que la HOMO se situe significativement en dessous (environ 0,8 eV) du haut de la bande de valence de NiO , tandis que la LUMO se trouve largement au dessus (environ 1,2 eV) du potentiel du couple redox de l'iode, ce qui permet de maintenir une force motrice importante pour tous les processus clés de la photo-génération du courant. Les premières IPCE mesurées pour **P1** étaient de 18 %, [30] parmi les meilleures à cette époque (en 2008). **P1** donne lieu à une grande V_{OC} (110 mV), équivalente à celles obtenues avec les colorants *push-pull* traditionnels comme **C343** (voir ci-dessus) mais fournit également une plus grande J_{SC} que les premières cellules utilisant cette coumarine. Le résultat final est un rendement global de 0.05 %.

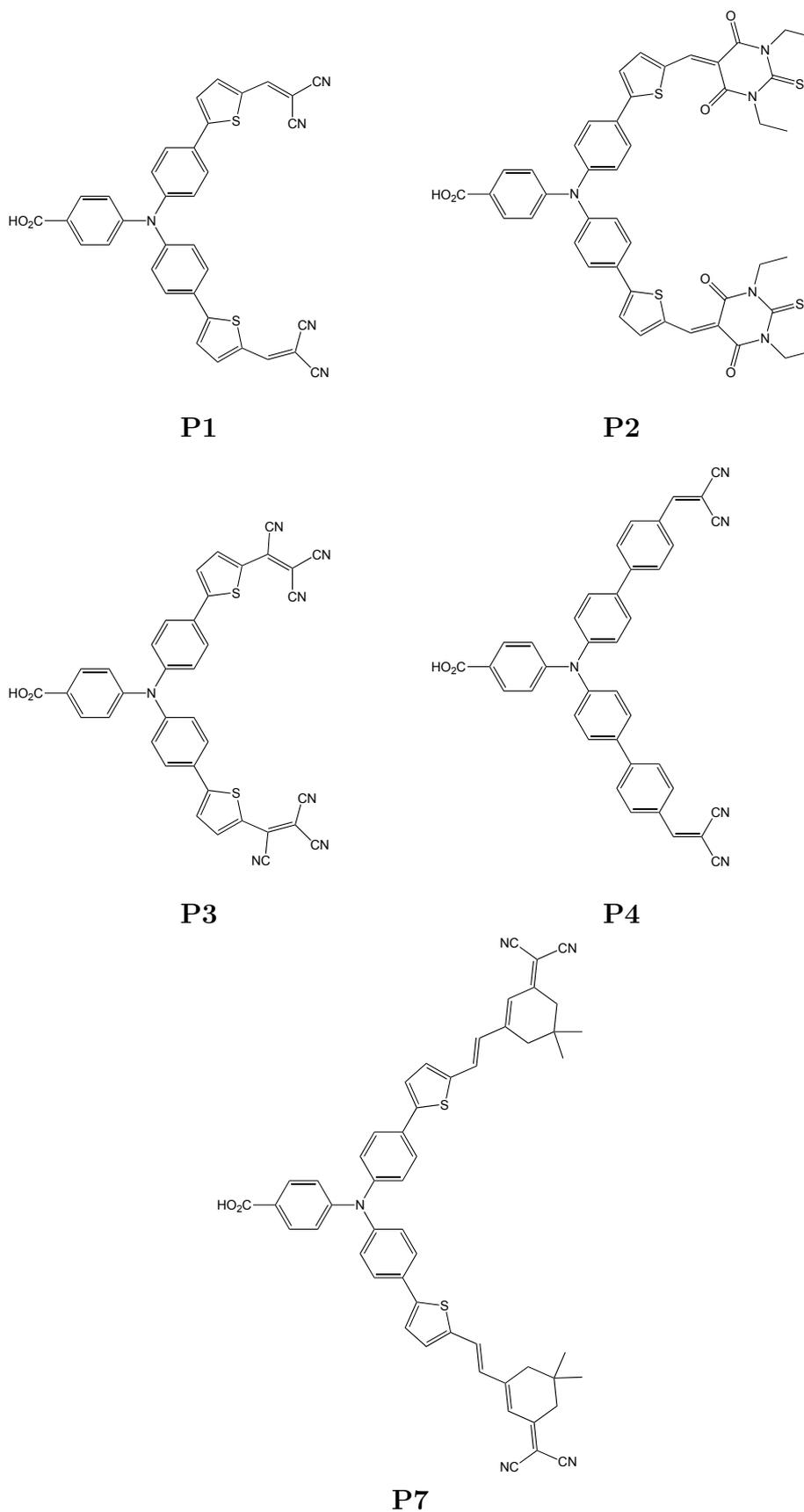


FIGURE 3.7 – Triphénylamine à deux bras accepteurs [23, 30, 57, 58].

Lorsque la qualité du film NiO mésoporeux a été améliorée, les performances ont augmenté, en 2009 [58], puis en 2010 [23, 57]. En effet, dans leurs premiers travaux, Sun *et coll.* ont utilisé des épaisseurs de la couche de NiO de $0,6 \mu\text{m}$ mais ils s'attendaient à ce qu'une plus grande épaisseur du film améliore l'efficacité de la cellule [30]. En 2009, ils ont doublé l'épaisseur du film et ont optimisé la composition de l'électrolyte. Pour ce faire, ils ont augmenté la concentration de I^- de $0,5 \text{ M}$ à $0,1 \text{ M}$ (mélange $1 \text{ M LiI}/0,1 \text{ M I}_2$) et remplacé le carbonate de propylène par l'acétonitrile, permettant de tirer avantage du plus grand coefficient de diffusion de l'iode dans ce dernier solvant et donc d'une meilleure régénération du colorant. L'IPCE de **P1** a ainsi été doublée jusqu'à 35% [58], la V_{OC} restant constante (110 mV) mais le photocourant étant quasiment double, pour atteindre une $J_{\text{SC}} = 2,51 \text{ mA/cm}^2$, conduisant à une PCE de $0,08 \%$. Dans la même étude [58], les auteurs ont également synthétisé et caractérisé un nouveau colorant : **P4**. Dans ce composé *push-pull*, les deux cycles thiophène de **P1** ont été remplacés par des groupes phényle. Sans surprise, les calculs de TD-DFT ont montré que **P4** subit également une transition de CT intramoléculaire lors de l'absorption d'un photon. Cette absorption a une longueur d'onde relativement similaire à celle de **P1**. Pour **P4**, Sun *et coll.* ont toutefois obtenu une IPCE de 44% , dépassant celle de **P1**. Deux hypothèses ont été proposées pour expliquer ce résultat : une torsion inter-cycle plus grande entre les cycles phényle ou une plus grande pré-association avec l'iode qui mènerait à une plus faible recombinaison avec les trous injectés dans le semiconducteur. Les performances de **P4** ont, par conséquent, légèrement dépassé celles de **P1** grâce à un ff de 36% au lieu de 29% , et des V_{OC} (100 mV) et J_{SC} ($2,48 \text{ mA/cm}^2$) comparables à celles de **P1**.

Les performances des cellules à base de **P1** ont de nouveau été améliorées en 2010, en concevant une photocathode assemblée en deux étapes [23, 57]. Ceci a conduit à une IPCE de 64% et à un courant de court-circuit de $5,48 \text{ mA/cm}^2$ [23, 57], qui reste encore à l'heure actuelle parmi les plus grands photo-courant obtenus avec des DSSC de type *p*. Cette amélioration, d'un facteur trois par rapport à l'étude initiale du même groupe, met en lumière que de grands rendements de conversion ne sont pas seulement dépendants du colorant mais aussi fortement reliés aux processus de fabrication des cellules solaires. Cette conclusion est confirmée par la conversion de $0,05 \%$ obtenue par ces mêmes auteurs avec **C343** [57], une valeur sensiblement plus importantes que celles rapportées auparavant [49, 56] (voir page 39). Dans leur étude [23], Sun *et coll.* ont également comparé les performances de quatre colorants, différenciés par leur accepteur (**P1**, **P2**, **P3** et **P7**, sur la Figure 3.7). Les V_{OC} qu'ils ont mesurées sont classées : $\text{P1} > \text{P7} > \text{P2} > \text{P3}$ ($84 > 80 > 63 > 55 \text{ mV}$), tandis que les J_{SC} sont ordonnées : $\text{P1} > \text{P7} = \text{P2} > \text{P3}$ ($5,48 > 3,37 = 3,37$

$> 1,36 \text{ mA/cm}^2$). Le meilleur rendement est donc atteint par **P1** (0,15 %) tandis que le plus faible est donné par **P3** (0,03 %, voir Table 3.1). La spectroscopie femtoseconde par absorption transitoire révèle, de plus, une injection de trou extrêmement efficace dans le NiO pour **P1** et **P3**. En effet, alors que l'état excité de ces colorants possède une durée de vie plutôt faible (environ 30 ps), l'injection s'avère encore plus rapide. Les auteurs ont ainsi corrélé les faibles performances des cellules basées sur **P3** avec l'agrégation de ce colorant sur le film de NiO [23]. Ils ont également montré que la LUMO de **P3** étant très stabilisée (-0,46 V par rapport à NHE comparé à -0,93 V pour **P1**), elle est donc plus proche du potentiel du couple redox $\text{I}_3^-/\text{I}_2^{\bullet-}$, ce qui diminue les forces motrices de la réaction de régénération et donc les performances des cellules avec **P3**. Notons d'ailleurs qu'en sachant que **P4** a montré de légèrement meilleures performances que **P1** dans leur première étude [58], la synthèse d'une cellule DSSC dans des conditions similaires à celles utilisées dans leur deuxième étude [23] aurait sans doute permis à Sun *et coll.* d'obtenir de meilleurs résultats que ceux, déjà importants, obtenus avec **P1**.

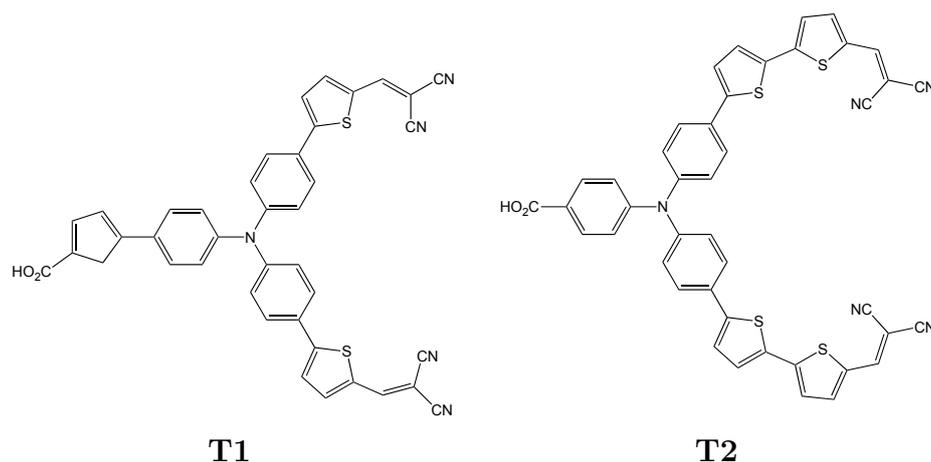


FIGURE 3.8 – Colorants triphénylamine à deux bras accepteurs (suite).

En 2012, Zhu *et coll.* ont proposé des modifications supplémentaires des colorants de Sun, notamment : 1) l'introduction d'un groupe thiénylène additionnel proche du groupe d'ancrage afin de former le colorant **T1**; 2) le remplacement du thiophène portant les groupes dicyanovinyle par le bithiophène pour former **T2** (voir une représentation de ces deux colorants en Figure 3.8) [59]. Les absorptions électroniques maximales de **T1** (488 nm) et de **T2** (485 nm) présentent un faible déplacement bathochrome par rapport à celle de **P1** (464 nm) mais elles sont significativement plus intenses. Les niveaux du premier état excité de **T1** et **T2** sont donc légèrement stabilisés par rapport à **P1**, mais cet effet est plus faible qu'avec **P3** (l'énergie de la LUMO est ici considérée comme l'énergie du premier état excité du colorant), et il n'empêche donc pas une régénération efficace. Pour **T1**, une IPCE

de 32 % (à 480 nm) a été rapportée, dépassant les valeurs correspondantes pour **T2** (21 %) et **P1** (29 %). Notons que **T1** permet d’atteindre de grandes V_{OC} (122 mV) et J_{SC} (3,27 mA/cm²). En conséquence, **T1** produit les meilleurs rendements de conversion (0,113 %), améliorant les résultats de **P1** d’environ 50 %, dans le cadre du protocole expérimental utilisé dans la Réf. 59. En utilisant des mesures d’impédances, Zhu *et coll.* ont démontré que ces performances peuvent être partiellement reliées, non seulement à la longue durée de vie de l’état excité (3,17, 2,91 et 2,66 ns pour **T1**, **T2** et **P1**, respectivement), mais aussi à la plus grande barrière énergétique de la recombinaison (entre les trous dans la bande de valence et les électrons de I⁻) dans **T1** par rapport aux autres colorants. Les auteurs ont ainsi conclu que l’augmentation de la longueur du segment conjugué entre le groupe d’ancrage et le donneur est bénéfique pour les performances de la cellule. En résumé, ces études des séries **Px** et **Tx** ont démontré que la conception de colorant *push-pull* spécifiques pour les DSSC de type *p* a fourni de bien meilleures performances que celles atteintes avec des colorants « ordinaires ». Cependant, un équilibre subtil entre les intensités des bandes de CT et les forces motrices de régénération doit être maintenu [23].

Un complément évident des « double-accepteurs » discutés ci-dessus, sont les colorants triphénylamine où un seul des deux « bras » de la molécule porte un groupe attracteur d’électrons. Ces structures, proposées par Lin *et coll.* [60, 61] ainsi que Wu *et coll.* [62] sont présentées en Figure 3.9 et peuvent porter un ou deux groupes d’ancrage. La plus importante découverte de ces études est probablement que les performances sont significativement améliorées pour les colorants présentant deux groupes d’ancrage. En effet **S4-S6** dépassent **S1-S3** en terme de performances photovoltaïques (voir Table 3.1). Cet effet provient de la passivation plus efficace de la surface lorsque plusieurs groupes d’ancrage sont présents. Cette passivation améliore la durée de vie du trou dans le semiconducteur en gênant les recombinaisons possibles avec l’électron de l’électrolyte. En effet, le classement des V_{OC} et J_{SC} de ces six colorants ne peut être compris à partir ni des propriétés spectrales (presque indépendantes de la présence d’un ou de deux groupes carboxyliques), ni des potentiels d’oxydation mesurés (**S4** a le plus grand et **S6** le plus faible), ni de la densité de colorant sur la surface. Dans leurs travaux de 2012, ces mêmes auteurs ont étudié les colorants **S5** et **S6** [61], en quantifiant l’impact des conditions préparatoires et de la taille des particules du précurseur de NiO. En utilisant de petites particules, ils ont pu obtenir un film plus compact, et donc une amélioration de la mobilité des trous grâce à de meilleures connexions entre les particules. Ceci a permis d’augmenter la J_{SC} à environ 2 mA/cm², soulignant de nouveau que la préparation de la photocathode est une étape cruciale pour obtenir des DSSC de type *p* efficaces [61]. Dans une dernière étude,

Wu *et coll.* ont comparé **S4** à deux nouveaux colorants (**O6** et **O7** sur la Figure 3.9) [62]. Il s'avère que le composé présentant un pont EDOT², **O7**, a été le plus efficace (voir Table 3.1), même si les LHE de **O7** et **S4** (la molécule la plus proche de **O7**) sont très similaires et si les durées de vie des états excités sont plus faibles pour **O7**. La couverture de la surface est d'ailleurs plus importante pour **S4**. Ces performances inattendues de **O7** peuvent donc être en partie attribuées à sa plus grande force motrice de régénération et à une IPCE significativement plus importante.

En 2014, le colorant **S4** a de nouveau été utilisé par Ahmed *et coll.* [63] dans une cellule à base de CuAlO₂ comme semiconducteur de type *p*. Une V_{OC} de 103 mV a ainsi été obtenu à l'aide de ce semiconducteur, légèrement plus importante que celles obtenus avec NiO pour **O6** et **O7**, mais qui est contre-balançée par une J_{SC} plus faible, de 0,954 mA/cm² - qui est néanmoins importante en comparaison des J_{SC} obtenue avec d'autres semiconducteur de type delafossite [40,64–66] - résultant en un rendement final de 0,037 %, égal à celui obtenu avec **O6** [62].

2. EDOT : 3,4-éthylènedioxythiophène

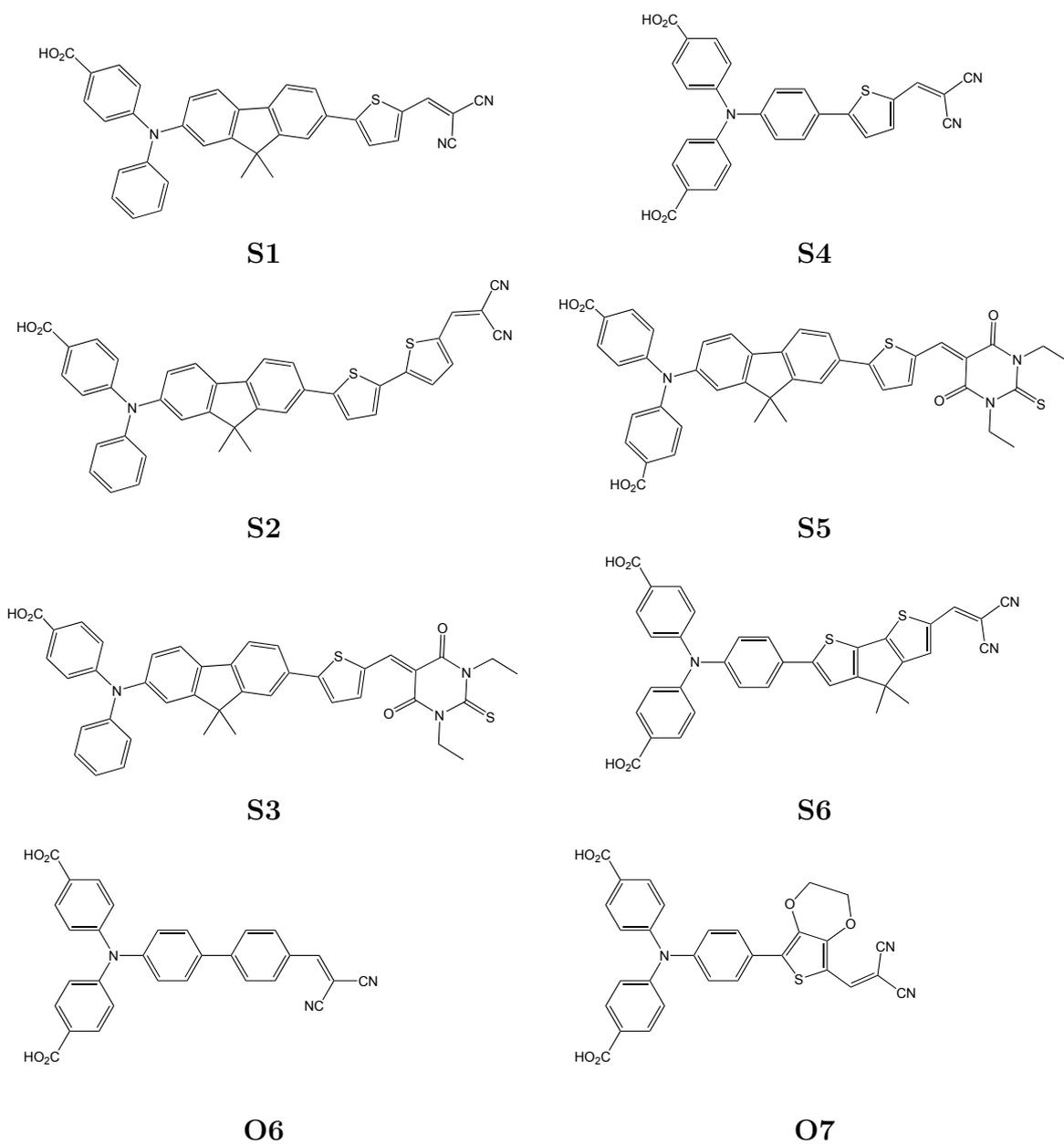


FIGURE 3.9 – Colorants triphénylamine avec un bras accepteur électronique [60–62].

3.6 Squaraines

En 2012, Lin *et coll.* ont synthétisé deux autres chromophores présentant un donneur triphénylamine portant un ou deux groupes d'ancrage, mais où l'accepteur cyano traditionnel a été remplacé par une squaraine : **p-SQ1** et **p-SQ2** (Figure 3.10) [67]. Les squaraines sont en général des colorants très photostables dont les états excités présentent des propriétés similaires à ceux des cyanines : une bande d'absorption très intense et fine dans le proche IR, accompagnée d'une LUMO très stabilisée. Néanmoins, les premiers états excités de **p-SQ1** et de **p-SQ2** restent significativement au-dessus du potentiel du couple redox de l'iode, et ces colorants ne pâtissent donc pas d'un manque de force motrice pour la réaction de régénération, comme dans le cas de **P3** (voir ci-dessus). Avec **p-SQ1** et **p-SQ2**, Lin *et coll.* ont ainsi obtenu une V_{OC} similaire à la référence **P1**, mais une J_{SC} plus petite, conduisant à une efficacité de 0,053 % et 0,113 % pour **p-SQ1** et **p-SQ2**, respectivement, contre 0,15 % au maximum pour **P1** (Table 3.1). Les plus grandes performances des structures présentant deux groupes d'ancrage ont été expliquées, d'une part, par la plus grande densité de colorant sur la surface (presque deux fois plus pour le deuxième colorant), et, d'autre part, par la suppression concomitante de la recombinaison de charges entre l'électrolyte et le semiconducteur. Comme **p-SQ2** et **P1** ont des bandes d'absorption complémentaires, Lin *et coll.* ont co-sensibilisé des photocathodes avec un mélange de ces deux colorants dans différentes proportions. Cette stratégie n'a cependant pas mené à une amélioration significative des rendements, malgré les améliorations attendues de l'IPCE. Le ratio le plus efficace semble être 4/6 pour **P1/p-SQ2**, mais ce mélange reste moins performant que **P1**.

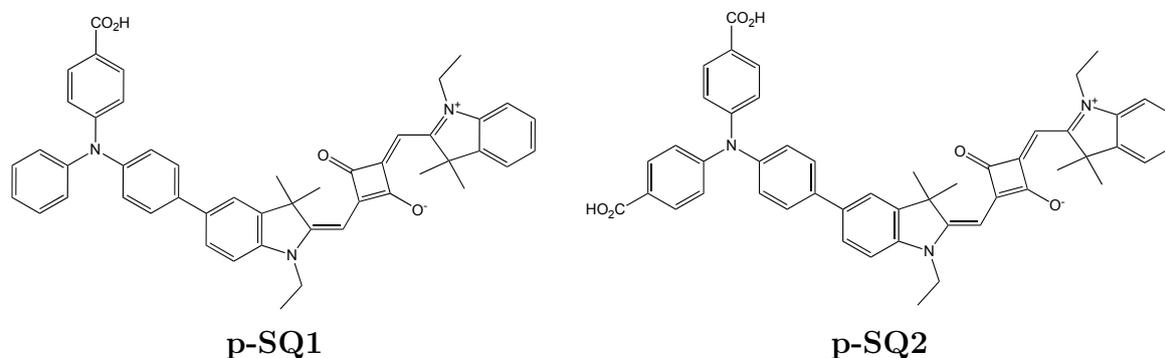


FIGURE 3.10 – Colorants squaraine-arylamines de Lin *et coll.* [67].

3.7 Complexes de ruthénium

Les complexes de ruthénium sont particulièrement bien adaptés pour presque tous les dispositifs basés sur le transfert d'électrons photoinduits [68, 69]. Ceci est lié à plusieurs caractéristiques spécifiques : 1) ces composés présentent une absorption large et intense dans la partie visible du spectre solaire ; 2) la transition électronique correspondante est un transfert de charge du métal vers le ligand (*Metal to Ligand Charge Transfer*, MLCT), c'est-à-dire qu'un électron est formellement transféré des orbitales d du centre ruthénium vers les orbitales vacantes π^* du ligand ; 3) l'état excité relaxé correspond à un triplet, doté d'une longue durée de vie (de l'ordre de la microseconde) ; 4) ces complexes sont polyvalents : une palette impressionnante de complexes de ruthénium-polypyridine peut être trouvée dans la littérature, et ils donnent lieu à une large gamme de propriétés physiques et chimiques modifiables à l'aide d'une conception rationnelle ; 5) les complexes de ruthénium présentent la capacité rare de se comporter à la fois comme de bons photo-réducteurs et de bons photo-oxydants. Pour toutes ces raisons, ce n'est pas une surprise si ces colorants sont étroitement associés à la naissance de grands rendements dans les cellules photovoltaïques à colorants de Grätzel dans les années 90 [3]. Historiquement, le tout premier complexe de ruthénium à avoir été testé dans les DSSC de type p est le célèbre colorant **N719** [49] (Figure 3.11). Des photocathodes de NiO intensément colorées ont été obtenues avec ce chromophore mais d'extrêmement faibles performances ont été mesurées. À vrai dire, un effet bloquant a été décelé, c'est-à-dire que ces DSSC de type p sont plus performantes quand le semiconducteur de type p est nu que quand il est teint avec **N719**. Le dispositif photovoltaïque fonctionne donc alors par excitation directe de la bande interdite plutôt que *via* le sensibilisateur **N719** [49]. Ce dernier a d'ailleurs été spécialement conçu pour les DSSC de type n et favorise l'injection d'électron dans la bande de conduction d'un semiconducteur de ce type. En d'autres termes, **N719** n'est pas adapté pour l'injection de trou (voir Table 3.1) et, dans le but de concevoir des sensibilisateurs à base de ruthénium efficaces pour les DSSC de type p , il est indispensable d'accorder une attention particulière à la vectorisation et à l'injection du trou dans la bande de valence du semiconducteur de type p . Cette question a été traitée de deux façons complémentaires pour les complexes de ruthénium : 1) en analysant la nature du groupe d'ancrage qui permet la chimisorption du colorant sur le semiconducteur ; 2) en ajustant les niveaux d'énergies des ligands d'ancrage. En premier lieu, une série de complexes de ruthénium **Ru1**, **Ru2**, **Ru3** et **Ru4**, portant des groupes d'ancrage variables a donc été synthétisée par Odobel *et coll.* (Figure 3.11) [25]. Le but était de détermi-

ner quelles sont les fonctions d’ancrage adéquates pour permettre un transfert d’électron photo-induit du semiconducteur vers le colorant. Chaque groupe fonctionnel a été choisi en visant : 1) l’enrichissement de la densité électronique à proximité de l’ancre, grâce à la délocalisation envisagée de la HOMO du colorant sur l’ancre pour favoriser l’injection de trou ; 2) la délocalisation de la LUMO sur les ligands auxiliaires, loin de la surface du semiconducteur de type *p*. Trois principaux groupes d’ancrage ont été ciblés, à savoir l’acide thiocarboxylique (**Ru1**), l’acide méthylène phosphonique (**Ru2**), le cathécol-styryl (**Ru3**), l’acide dicarboxylique servant de référence (**Ru4**). De plutôt faibles performances ont été obtenues avec les photocathodes correspondantes, principalement à cause d’une pauvre efficacité d’absorption des photons. Néanmoins, une tendance intéressante a été mise en lumière, grâce à la combinaison d’analyses de la couverture de la surface et de calculs de TD-DFT [25]. Ces derniers révèlent que la HOMO est essentiellement centrée sur le métal pour tous les complexes sauf pour **Ru3** (voir Figure 3.12). Combinée à une grande constante d’association avec le semiconducteur ($4,9 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}$), la fonction catéchol apparaît donc comme prometteuse. Toutefois, la LUMO se situe sur le ligand bipyridine (bpy) portant le cathécol, ce qui favorise la recombinaison de charge et conduit à de faibles rendements de photo-conversion. Un scénario similaire est observé pour **Ru1** et **Ru4**, à cause de la forte nature π -acceptrice des groupements CO_2H et CS_2H . **Ru1** dispose également d’une faible affinité avec la surface de NiO ce qui implique de faibles PCE. De plus, **Ru2** et **Ru4** possèdent de très grandes constantes d’association avec NiO ($1,7 \cdot 10^4$ et $1,8 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}$, respectivement), et donc couvrent fortement la surface. C’est probablement la raison pour laquelle **Ru4**, malgré un schéma d’orbitales frontières non optimal (voir Figure 3.12), donne de meilleurs résultats que **Ru3** (Table 3.1). Notons que dans **Ru2**, les liens phosphonates sont plus connus pour fournir un ancrage très stable à la surface des oxydes, tandis que l’espaceur méthylène casse la communication électronique entre le groupe acide phosphonique et le ligand bpy, ce qui limite la recombinaison de charge, et augmentent ainsi le photocourant. **Ru2** s’avère donc être le meilleur des colorants parmi cette série, grâce à une plus grande J_{SC} .

D’autres travaux, visant à forcer la présence de la HOMO sur le ligand portant les groupes d’ancrage du complexe de ruthénium, ont fait usage de complexes carbometallés ayant des ligands phénylpyridine (**O8**, **O11** et **O12** dans la Figure 3.11) [31]. En effet, les HOMO de ces entités organométalliques sont principalement délocalisées sur le centre métallique avec une grande contribution du ligand phénylpyridine carboxylate. **O8**, **O11** et **O12** portent une charge +1, alors que tous les autres complexes de ruthénium sont des dications ; une plus faible répulsion coulombienne inter-colorant est donc attendue

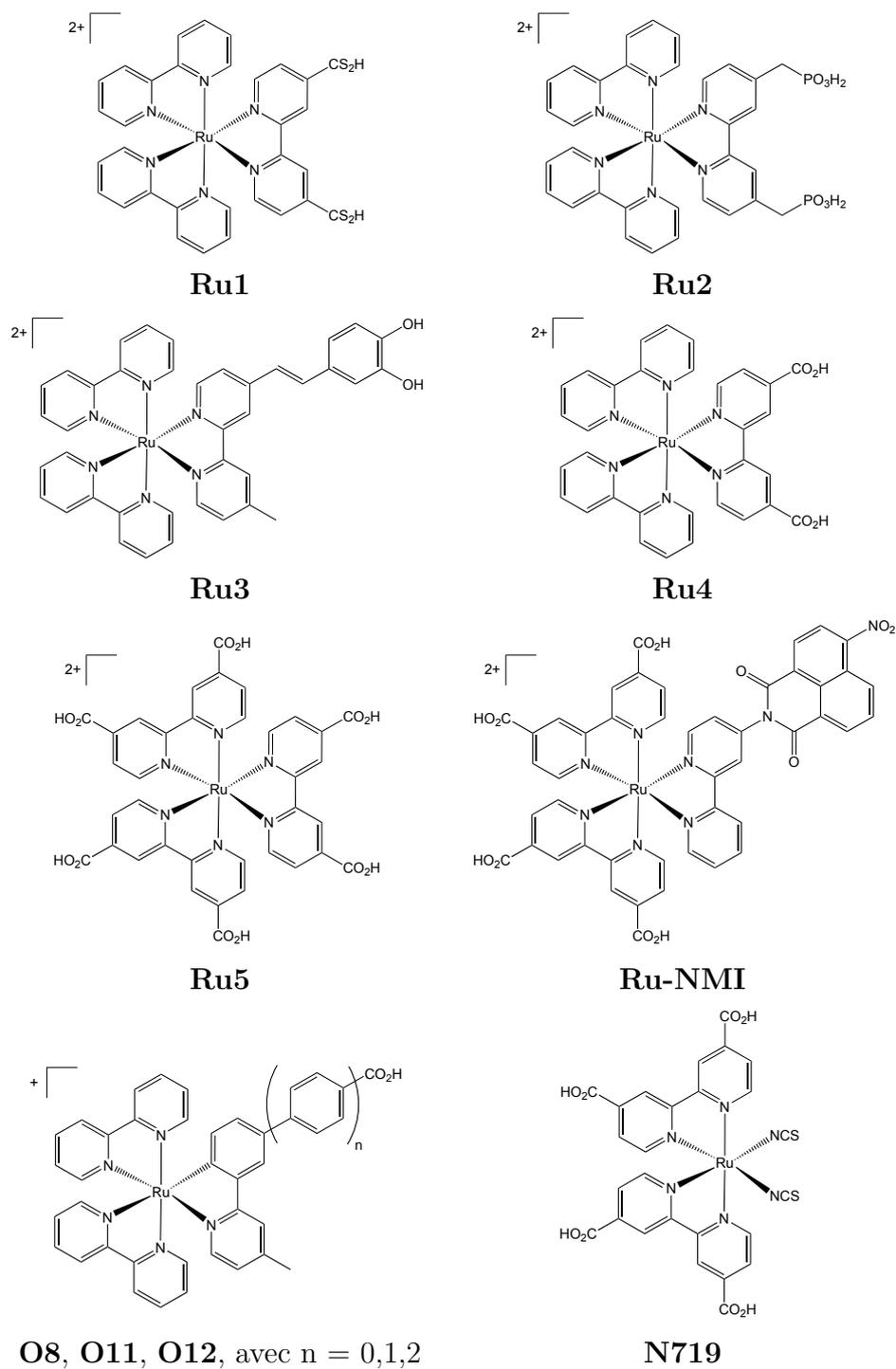


FIGURE 3.11 – Complexes de ruthénium étudiés dans les DSSC de type *p* [25, 31, 70].

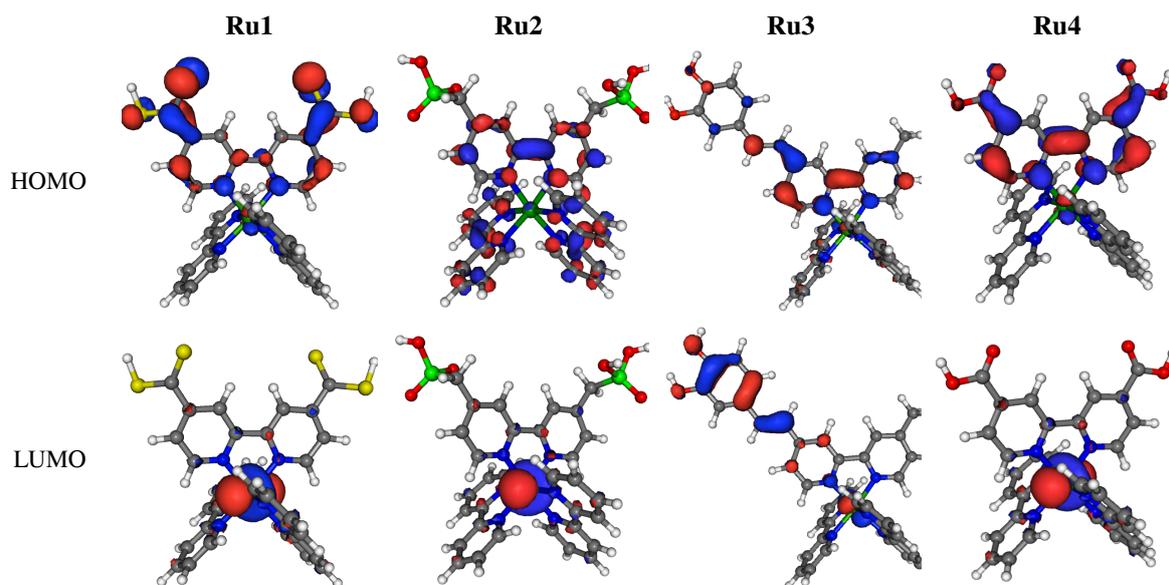


FIGURE 3.12 – Représentations des orbitales frontières pour les colorants **Ru1**, **Ru2**, **Ru3** et **Ru4**.

pour ces systèmes, ce qui conduit à une couverture de la surface potentiellement plus grande. Pour **O8**, **O11** et **O12**, la spectroscopie par absorption transitoire a révélé l'injection ultrarapide de trous dans la bande de valence du NiO, à partir du chromophore photo-excité, malgré l'augmentation de la distance entre le coeur Ru-bpy et la surface du semiconducteur [31]. Toutefois, la recombinaison de charge entre le colorant et la surface se déroule sur une brève échelle de temps, inférieure à la constante de temps de la diffusion pour les médiateurs redox solubilisés dans l'électrolyte, ce qui menace l'efficacité de la régénération du colorant. Lorsque la taille de l'espaceur oligophénylène augmente de zéro à deux groupes phényle, la durée de vie du couple électron-trou passe à des échelles d'une picoseconde à une nanoseconde car la distance entre les charges photogénérées s'accroît. Par conséquent, la J_{SC} augmente régulièrement de **O8** à **O12**, atteignant environ $1,8 \text{ mA/cm}^2$ avec **O12**, avec une augmentation concomitante de la V_{OC} . La valeur de cette dernière reste cependant faible à cause de l'inadaptation de l'électrolyte I_3^-/I^- [31]. Toutefois, ce couple redox a un important avantage : il a été suggéré que la pré-association avec le colorant chimisorbé donne lieu à une cinétique de régénération plus efficace que la recombinaison de charges géminées. Notons que les complexes de ruthénium se comportent différemment sur NiO et sur TiO_2 : bien que leur état excité soit un état à charges séparées, la paire électron-trou a une durée de vie anormalement courte dans les DSSC de type *p*, même lorsque le transfert de trou est correctement vectorisé.

Une troisième approche a donc été envisagée pour améliorer la durée de vie de l'état

interfacial à charges séparées, avec le complexe de ruthénium **Ru-NMI** (Figure 3.11). Dans celui-ci, un coeur $\text{Ru}(\text{dcpbyH}_2)_2$ est lié de façon covalente à un groupement phén--nitronaphtalènemonoimide (phen-nitroNMI) [70]. Avec ce composé, un transfert ultrarapide de trou du chromophore Ru-bpy vers la bande de valence du NiO est observé [70], suivi d'un second déplacement électronique du coeur Ru-bpy photo-réduit vers le groupement nitroNMI. De cette manière, l'état à charge séparée final est caractérisé par une grande durée de vie de plus de 10 μs , ce qui est plus d'un million de fois plus long que n'importe lequel des autres états excités qui ont été mesurés pour des sensibilisateurs de la famille des complexes de ruthénium, ainsi que pour la plupart des colorants organiques étudiés jusqu'à présent. Comme l'électron photo-généré est entraîné plus loin de la surface de NiO, la recombinaison de charges géminées est efficacement diminuée. Ceci implique une meilleure PCE pour **Ru-NMI**, comparé à la référence **Ru5**, en particulier si le médiateur redox $\text{Co}^{III}/\text{Co}^{II}$ est utilisé à la place de I_3^-/I^- [70]. Dans ce premier cas, la pré-association du complexe cobalt avec les colorants ancrés est impossible à cause de l'encombrement stérique. La réaction de régénération est, par conséquent, exclusivement limitée par diffusion, et les cinétiques de recombinaison de charges doivent être au moins comparables au coefficient de diffusion. Cette condition est accomplie pour **Ru-NMI**, ce qui conduit à des rendements de photoconversion satisfaisants (Table 3.1, page 57). Les raisons de cette amélioration sont basées sur la suppression efficace du courant noir comme le souligne la Section suivante. Les performances de **Ru5** restent cependant une énigme, puisque son état interfacial à charge séparée dispose d'une très longue durée de vie, mais **Ru5** ne fonctionne pas avec l'électrolyte à base de cobalt.

3.8 Dyades

Comme explicité dans le chapitre précédent, la recombinaison de charges géminées est un des principaux processus délétères limitant les J_{SC} et V_{OC} de nombreuses DSSC de type *p*. Pour contourner cette réaction rapide, le groupe de Odobel a proposé la conception de dyades composées d'un sensibilisateur efficace mais connecté à un second accepteur électronique, permettant d'éloigner l'électron de la surface du semiconducteur. Ce concept a été testé avec les dyades de type pérylène monoimide (PMI) - naphtalène diimide (NDI) suivantes : **PMI-NDI**, **PMI-PhNDI** et **PMI-PhC₆₀** (Figure 3.13) constituées à partir des colorants PI18 et PI19 (voir Figure 3.3 page 35). Ces dyades se révèlent particulièrement efficaces car la durée de vie de la séparation de charge a augmenté d'un facteur 105 par rapport aux sensibilisateurs simples PMI **PI18** et **PI19** [14, 28, 33]. Par conséquent,

malgré une durée de vie très longue du sensibilisateur réduit. Néanmoins, comme expliqué dans le chapitre précédent, les états à charges séparées de longue durée sont particulièrement adaptés à l'électrolyte au cobalt également utilisé dans cette étude, ce qui a permis d'augmenter fortement les V_{OC} (voir Table 3.1).

Depuis 2010, Bach, Bäuerle *et coll.* ont également développé une série de dyades présentant un donneur triphénylamine possédant deux groupes d'ancrage, un segment π -conjugué oligothiophène et un accepteur électronique PMI [15, 71]. Comme le montre la Figure 3.14, ces auteurs ont proposé différentes modifications du lien entre l'accepteur et le donneur, tandis qu'ils ont gardé constante la nature des deux extrémités. Dans leur première étude [15], les composés **Thioph2-PMI**, **Thioph4-PMI** et **Thioph6-PMI** ont été considérés et des calculs semi-empiriques ont démontré que la LUMO est systématiquement centrée sur le PMI tandis que la HOMO est localisée sur le donneur ou sur le pont, pour les plus petits systèmes, et sur la partie hexathiophène, pour les composés les plus étendus.

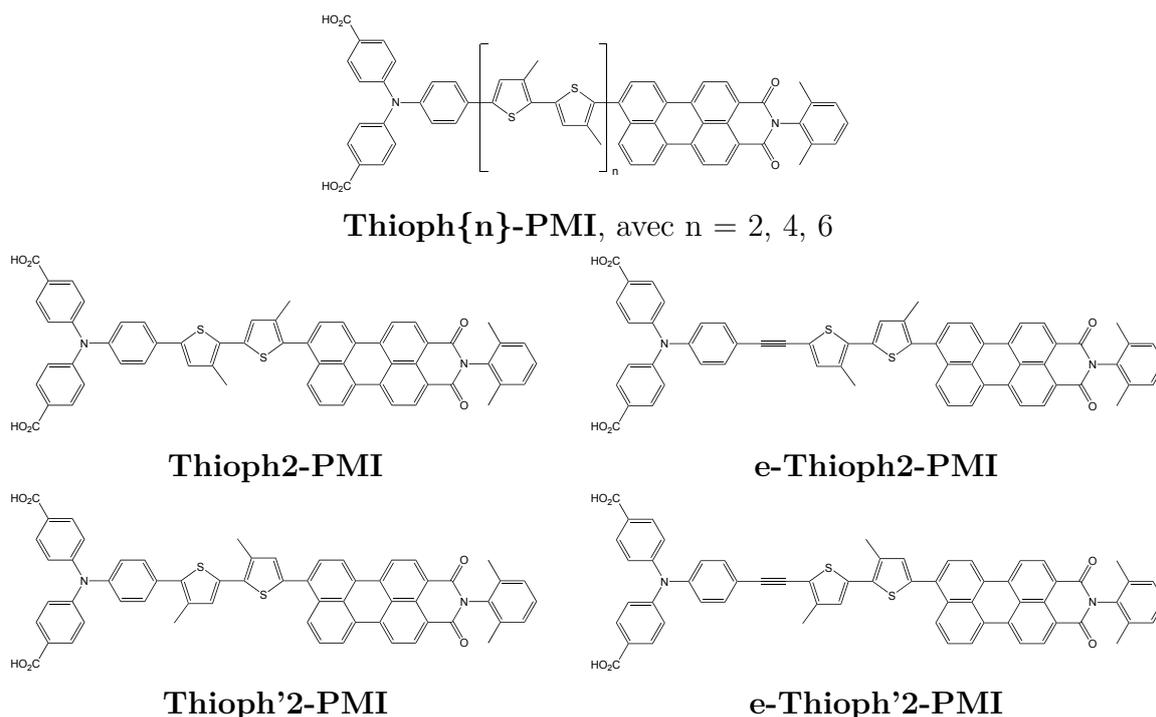


FIGURE 3.14 – Dyades oligothiophène-PMI de Bach [15, 35, 71–74].

Par conséquent, le potentiel de réduction, qualitativement lié à l'énergie de la LUMO, n'est presque pas affecté par la taille du segment conjugué et la force motrice de régénération reste constante, et assez grande, pour toutes les dyades, tandis que la séparation électron-trou augmente avec la longueur du lien. Ainsi, tous les paramètres majeurs augmentent régulièrement lors de l'allongement de la taille de l'oligothiophène (voir Table

3.1). Le **Thioph6-PMI** fournit un rendement de conversion de 0,41 %, un des plus grands jamais enregistré pour les DSSC de type *p* [15]. Ce travail important a ainsi démontré que l'injection de trou peut être particulièrement efficace. En utilisant la photoanode sensibilisée par **N719** (Figure 3.11), les auteurs ont été, de plus, capable de fabriquer une cellule *tandem* efficace sans recours à une ingénierie complexe.

Bach *et coll.* ont ensuite étendu leurs travaux dans trois directions : 1) l'optimisation de la fabrication du film de NiO [35, 72, 73] ; 2) le changement du couple redox [74] ; 3) la modification structurale des colorants **Thioph2-PMI**, **Thioph4-PMI** et **Thioph6-PMI** [71]. Premièrement, en 2011, la production de particules stables de NiO octaédral hautement cristallisés et couverte avec le **Thioph6-PMI** leur a permis d'atteindre une V_{OC} de 350 mV, une très grande valeur pour une DSSC de type *p* utilisant l'iode comme électrolyte [35]. Ils ont également synthétisé des nano-baguettes (*nanorod*) de NiO, ce qui a permis d'utiliser des films plus épais (1,7 μm) et, par conséquent, d'augmenter le rendement global grâce à l'augmentation du ff et de la V_{OC} [71]. Quelques mois plus tard, en améliorant encore la cristallinité du semiconducteur, ils ont augmenté la durée de vie du trou et atteint un rendement impressionnant de 0,61 % pour la cellule (Table 3.1) [72]. Deuxièmement, pour le même colorant **Thioph6-PMI**, ils ont utilisé le couple redox $[\text{Co}(\text{en})_3]^{2+}/^{3+}$ (où en = éthylène diamine) en tant qu'électrolyte [74]. Une V_{OC} de 709 mV a été mesurée tout en gardant de grandes J_{SC} , ce qui a donné une PCE de 1,3 %, le record mondial en 2013 pour les DSSC de type *p*. Ces succès sont reliés à la très grande séparation électron-trou, et donc à la très grande durée de vie du trou dans NiO (66 μs), comparable à celle obtenue pour les durées de vie des électrons dans les DSSC de type *n*. De façon surprenante, les auteurs ont noté que la durée de vie des trous est quasiment indépendante de l'électrolyte [74]. Troisièmement, ils ont comparé les performances de **Thioph2-PMI**, **Thioph'2-PMI**, **e-Thioph2-PMI** et **e-Thioph'2-PMI** (Figure 3.14) [71], qui sont des régio-isomères ou diffèrent seulement par l'addition d'un lien éthynyle. Le changement de l'emplacement de la chaîne alkyle (**Thioph'2-PMI** et **e-Thioph'2-PMI**) induit un petit déplacement bathochrome et un élargissement de la bande d'absorption d'énergie la plus basse, provenant d'une petite torsion entre les différents composants du colorant. Toutefois, ceci conduit à la dégradation des performances photovoltaïques : un meilleur couplage entre le donneur et l'accepteur n'est pas systématiquement bénéfique. Au contraire, l'utilisation d'un lien éthynyle permet d'augmenter légèrement la J_{SC} (voir Table 3.1) [71].

3.9 Colorants polyoxométalates

Sans que la synthèse de ces molécules n'ait été réalisée, Wang *et coll.* ont proposé en 2013 une nouvelle série de colorants aptes à promouvoir un CT compatibles avec les DSSC de type *p* [75]. À un cluster polyoxométalates (POM) électro-accepteur sont associés six différents donneurs. Grâce à des calculs de TD-DFT, ils montrent que l'efficacité de séparation des charges dans ces molécules augmente en fonction du classement suivant : **POM2 < POM3,POM5 < POM4,POM6**. Les meilleurs candidats pour une application dans des DSSC de type *p* sont ainsi les colorants **POM4** et **POM6**, grâce à une absorption large et intense dans le visible. La réduction du colorant **POM2**, pour former le colorant **POM2(e)**, permet de plus d'augmenter la LHE, ce qui apporte de meilleures performances aux cellules finales.

3.10 Polymères

En 2010, Chavhan *et coll.* ont rapporté la sensibilisation de photocathodes de NiO par deux polymères conjugués de type *n* : **PF1CVTP** et **PF2CVTP** (voir Figure 3.15) [76]. Les auteurs ont souligné que le NiO doit être préparé en présence d'oxygène pour permettre la formation de cation Ni_3^+ , qui mènent à la création d'états intrabandes utiles au transport des charges. Les mesures réalisés par Chavhan *et coll.* ont confirmé le transfert de trou du polymère vers le NiO [76]. En termes de performances photovoltaïques, les dispositifs de type **PF1CVTP** se révèlent être plus efficaces grâce à leur plus grande V_{OC} (198 mV) alors que leur J_{SC} (0,023 mA/cm²) et leur ff (33 %) ne sont pas exceptionnels. Pour **PF2CVTP**, l'IPCE atteint 1,5 % à 380 nm (absorbance de NiO) mais seulement 0,5 % à 580 nm (absorbance du polymère).

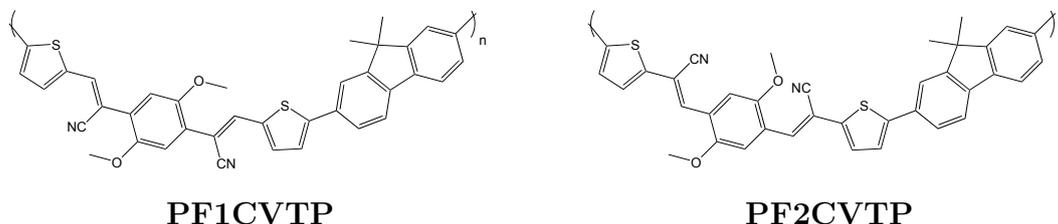


FIGURE 3.15 – Deux copolymères polyfluorène polyphénylène synthétisés par Chavhan *et coll.* [76].

TABLE 3.1: Performances photovoltaïques de tous les sensibilisateurs testés sur des semiconducteurs de type p . Les valeurs de J_{SC} et V_{OC} sont exprimées respectivement en mA/cm^2 et mV , celles de ff , η et IPCE sont en %. ^a Dans CH_3CN . ^b Complexe cobalt-tris(4,4'-di-tert-butyl-2,2'-dipyridyle) dans un rapport $\text{Co}^{III}/\text{Co}^{II} = 0.1 \text{ M}/0.1 \text{ M}$. ^c Complexe cobalt-tris(éthylènediamine) dans un rapport $\text{Co}^{III}/\text{Co}^{II} = 0.07 \text{ M}/0.3 \text{ M}$.

Colorant	Electrolyte	J_{SC}	V_{OC}	ff	η	max. IPCE	Ref
Érythrosin B	I_3^-/I^-	0,23	83	27	0,0076	-	[34]
TPPC	I_3^-/I^- ^a	0,08	99	29	0,0033	-	[34]
PhosPorph	I_3^-/I^-	-	<100	-	-	2,5	[26]
Érythrosin J	I_3^-/I^-	0,0008	-	-	-	-	[47]
Érythrosin J	I_3^-/I^-	0,36	122	26	0,011	-	[49]
Éosin B	I_3^-/I^-	0,0004	-	-	-	-	[47]
Éosin B	I_3^-/I^-	0,14	77	29	0,0032	-	[49]
Rhodamine 101	I_3^-/I^-	0,12	69	21	0,0022	-	[49]
Rhodamine 110	I_3^-/I^-	0,15	80	25	0,0031	-	[49]
PI6	I_3^-/I^- ^a	0,94	70	33	0,02	5	[52]
PI3	I_3^-/I^- ^a	1,07	80	33	0,03	5	[52]
PI12	I_3^-/I^- ^a	1,41	85	30	0,04	14	[52]
PI7	I_3^-/I^- ^a	0,54	75	33	0,01	3	[52]
PI18	I_3^-/I^- ^a	1,41	70	33	0,03	23	[52]
PI19	I_3^-/I^- ^a	1,42	85	34	0,04	22	[52]
PDI1	I_3^-/I^-	0,61	73	34	0,0153	-	[53]
PDI2	I_3^-/I^-	0,59	73	35	0,0147	-	[53]
WS-PDI	I_3^-/I^-	0,03	77	24	0,00047	-	[54]
NK-2684	I_3^-/I^-	1,00	93	30	0,027	-	[13]
NK-2684	I_3^-/I^-	1,30	123	34	0,055	-	[56]
NK-2612	I_3^-/I^-	0,45	73	40	0,013	-	[56]
NK-2612	I_3^-/I^-	0,43	77	34	0,011	-	[56]
FCF	I_3^-/I^-	1,44	93	43	0,043	-	[56]
C343	I_3^-/I^-	0,55	98	29	0,016	-	[49]
C343	I_3^-/I^-	0,86	101	36	0,031	-	[56]
C343	I_3^-/I^-	1,89	71	39	0,05	-	[57]
C343	I_3^-/I^-	0,49	102	40	0,0194	-	[39]
NKX-2311	I_3^-/I^-	0,66	100	34	0,022	-	[56]
P1	I_3^-/I^-	1,52	110	31	0,05	18	[30]
P1	I_3^-/I^-	2,51	110	29	0,08	35	[58]
P1	I_3^-/I^-	5,48	84	34	0,15	64	[57]
P1	I_3^-/I^-	3,01	106	37	0,12	38	[27]
P1	I_3^-/I^-	5,48	84	33	0,15	63	[23]
P1	I_3^-/I^-	2,64	104	27	0,075	29	[59]
P1	I_3^-/I^-	2,31	132	33	0,101	~23	[60]
P1	I_3^-/I^-	2,88	140	33	0,133	~36	[67]
P2	I_3^-/I^-	3,37	63	31	0,07	32	[23]
P3	I_3^-/I^-	1,36	55	34	0,03	6	[23]
P4	I_3^-/I^-	2,48	100	26	0,09	44	[58]
P7	I_3^-/I^-	3,37	80	35	0,09	26	[23]

Colorant	Electrolyte	J_{SC}	V_{OC}	ff	η	max. IPCE	Ref
T1	I_3^-/I^-	3,27	122	28	0,113	32	[59]
T2	I_3^-/I^-	2,53	94	27	0,065	21	[59]
S1	I_3^-/I^-	1,59	105	36	0,060	-	[60]
S2	I_3^-/I^-	1,39	115	36	0,058	-	[60]
S3	I_3^-/I^-	1,38	113	34	0,053	-	[60]
S4	I_3^-/I^-	2,25	125	33	0,093	28	[60]
S4	I_3^-/I^-	1,43	94	37	0,050	12	[77]
S5	I_3^-/I^-	2,18	122	35	0,092	-	[60, 61]
S6	I_3^-/I^-	2,05	131	32	0,087	-	[60, 61]
O6	I_3^-/I^-	1,04	97	37	0,037	14	[77]
O7	I_3^-/I^-	1,74	90	38	0,060	18	[77]
p-SQ1	I_3^-/I^-	1,22	117	37	0,053	~33	[67]
p-SQ2	I_3^-/I^-	1,92	140	42	0,113	~18	[67]
N719	I_3^-/I^-	0,01	4	0,5	~0	-	[49]
Ru1	I_3^-/I^-	0,25	75	34	0,0065	-	[25]
Ru2	I_3^-/I^-	0,78	95	34	0,025	-	[25]
Ru3	I_3^-/I^-	0,65	85	32	0,018	-	[25]
Ru4	I_3^-/I^-	0,63	85	34	0,019	-	[25]
Ru5	I_3^-/I^-	0,09	110	43	0,004	-	[25]
Ru5	$Co^{III}/Co^{II} b$	0,04	15	21	~0	-	[70]
O8	I_3^-/I^-	0,44	63	36	0,009	2,02	[31]
O11	I_3^-/I^-	1,16	79	36	0,033	5,49	[31]
O12	I_3^-/I^-	1,84	82	34	0,051	9,08	[31]
Ru-NMI	I_3^-/I^-	0,16	95	36	0,006	-	[70]
Ru-NMI	$Co^{III}/Co^{II} b$	0,28	195	34	0,020	-	[70]
PMI-NDI	I_3^-/I^-	1,76	120	34.5	0,073	32	[33]
PMI-NDI	$Co^{III}/Co^{II} b$	1,20	285	41	0,141	28	[33]
PMI-PhNDI	I_3^-/I^-	1,64	130	34.6	0,074	31	[33]
PMI-PhNDI	$Co^{III}/Co^{II} b$	0,78	210	29.3	0,048	15	[33]
PMI-PhC60	I_3^-/I^-	1,88	95	32.4	0,058	43	[33]
PMI-PhC60	$Co^{III}/Co^{II} b$	0,58	180	38.8	0,040	23	[33]
PI18	I_3^-/I^-	1,42	100	30.3	0,043	26	[33]
PI19	I_3^-/I^-	1,32	110	31.6	0,046	26	[33]
Thioph2-PMI	I_3^-/I^-	2,06	153	29	0,09	-	[15]
Thioph4-PMI	I_3^-/I^-	3,40	176	32	0,19	-	[15]
Thioph6-PMI	I_3^-/I^-	5,35	218	35	0,41	62	[15]
Thioph2-PMI	I_3^-/I^-	1,77	146	30	0,08	-	[71]
Thioph'2-PMI	I_3^-/I^-	1,06	122	29	0,04	-	[71]
e-Thioph2-PMI	I_3^-/I^-	2,24	147	30	0,10	-	[71]
e-Thioph'2-PMI	I_3^-/I^-	1,23	136	28	0,05	-	[71]
Thioph6-PMI	I_3^-/I^-	1,32	305	34	0,14	12	[35]
Thioph6-PMI	I_3^-/I^-	3,30	292	41	0,40	-	[73]
Thioph6-PMI	I_3^-/I^-	5,11	294	41	0,61	~50	[72]
Thioph6-PMI	$Co^{III}/Co^{II} c$	4,44	709	42	1,30	-	[74]
PF1CVTP	-	0,02	198	33	-	-	[76]
PF2CVTP	-	-	-	-	-	1,5	[76]

3.11 Nanocristaux semiconducteurs

Les nanocristaux semiconducteurs ou *quantum dots* (QD) peuvent aussi être utilisés à la place des colorants moléculaires pour sensibiliser NiO. Les QD ne sont pas à proprement parler des colorants moléculaires et c'est pourquoi ils ne sont pas centraux dans notre thèse. Mais leur importance croissante légitime une brève description. Leurs principaux avantages résident dans 1) leur coefficient d'extinction élevé, qui est une caractéristique particulièrement utile pour contrebalancer l'épaisseur très limitée des films de QD recouvrant le semiconducteur de type *p*; 2) leurs stabilités photo et électrochimique, qui constituent de réels avantages pour garantir la longue durée de vie de ces cellules; 3) la possibilité de générer de multiples paires électron-trou avec chaque photon; 4) le contrôle de la largeur de leur bande interdite, réalisable en modifiant la taille des particules de leurs précurseurs. Il est ainsi possible de préparer des QD donnant une vaste palette de couleur. Les semiconducteurs typiques qui sont utilisés pour la synthèse des QD sont en général des chalcogénures comme CdS ou CdSe et donnent déjà des résultats prometteurs [78–82]. Une étude récente a d'ailleurs permis de montrer que l'insertion d'une couche de CdS entre les films de NiO et de CdSe est cruciale pour limiter les pertes par recombinaison de charge avec l'électrolyte [79]. Aujourd'hui, les performances photovoltaïques les plus importantes de ces cellules solaires sensibilisées par des QD dans des dispositifs à base de NiO ont été obtenues avec un sensibilisateur mélangeant CdS/CdSe. Celui-ci a conduit à une IPCE maximum de 30 % autour de 400 nm, à une $V_{OC} = 86$ mV, une $J_{SC} = 0,87$ mA/cm², un $ff = 32$ %, et à un $\eta = 0,024$ % [79]. Il est à noter que les cellules solaires à base de QD les plus performantes emploient des nanofils de CoO comme semiconducteur de type *p* et le CdS comme sensibilisateur, ce qui mène aux performances suivantes : $V_{OC} = 110$ mV, $J_{SC} = 4,42$ mA/cm², $ff = 22$ % et $\eta = 0,107$ % [80].

3.12 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons pu montrer que l'optimisation des propriétés photovoltaïques des DSSC de type *p* reste un défi important à cause des propriétés spécifiques de ces nouveaux types de cellules solaires. Aujourd'hui, le rendement de conversion photon-électron des photocathodes reste nettement plus faible que celui de leurs homologues photoanodes utilisées dans les DSSC de type *n*. Le sensibilisateur est un composant central de l'efficacité de la cellule, c'est pourquoi il y a beaucoup à attendre du développement de nouveaux colorants. Depuis 2008, grâce à l'amélioration constante des colorants (colorants

à CT intelligemment vectorisé et/ou dyades permettant de réduire les taux de recombinaison), de la surface (NiO mieux préparé permettant une amélioration de la mobilité des trous dans le semiconducteur) et du couple redox (les complexes au cobalt sont plus adaptés aux DSSC de type p que le couple de l'iode), beaucoup de progrès ont été réalisés. Le rendement de photoconversion des DSSC de type p est ainsi passé de moins de 0,1 % à plus de 1 %, malgré le nombre limité d'équipes travaillant dans le domaine. Toutefois, certaines avancées sont encore nécessaires pour amener les PCE au delà de la barre des 5 %. Dans ce but, la conception, la synthèse et la mise en œuvre de nouvelles familles de colorants représente une réelle opportunité pour développer des cellules plus performantes et apporter également une meilleure connaissance des relations structure/rendement.

Les colorants organiques de type *push-pull* sont certainement des candidats prometteurs, car il est possible d'introduire l'accepteur électronique à l'extrémité opposée du groupe d'ancrage, et d'ajuster à la fois les potentiels redox et les bandes d'absorption en modifiant la force des groupes donneurs, accepteurs et la nature et la longueur de l'espaceur π -conjugué. Actuellement, la limitation majeure des DSSC de type p réside dans les grandes réactions de recombinaisons de charge, difficile à contrôler. Le sensibilisateur peut être un composant essentiel pour freiner la rapide recombinaison geminée, en découplant la densité électronique de la surface du semiconducteur concomitamment à l'injection de trou. Une couverture dense du sensibilisateur sur la surface du semiconducteur de type p peut aussi empêcher l'approche du médiateur redox et ainsi bloquer la recombinaison de charge interfaciale par l'électrolyte. Une autre percée importante pourrait concerner la découverte de sensibilisateurs simples mais efficaces qui seraient facilement accessibles à la synthèse. En effet, jusqu'à présent, les sensibilisateurs les plus efficaces sont les systèmes bicomposants qui nécessitent des synthèses multi-étapes longues. Développer des sensibilisateurs étant performants dans les régions de l'infrarouge et du proche infrarouge serait également bienvenu non seulement pour exploiter une plus large part de l'énergie solaire incidente mais aussi pour construire des cellules *tandem* performantes. Nous avons aussi vu que le choix optimal du sensibilisateur est corrélé à la nature de l'électrolyte et du semiconducteur, sachant que le remplacement du NiO par un semiconducteur de type p mieux adapté a initié une importante activité de recherche durant ces trois dernières années [39, 40, 66].

CHAPITRE 4

MÉTHODES D'ÉVALUATION DU TRANSFERT DE CHARGE

Comme expliqué dans le Chapitre 1, le CT photoinduit est un des phénomènes primordiaux dans les DSSC. Son optimisation dans le cas des colorants utilisés pour les DSSC de type *p* est donc essentielle pour obtenir des rendements importants. Le présent chapitre vise à exposer, dans un premier temps, les différentes méthodes théoriques qui ont été développées pour quantifier le CT dans les molécules. Ces méthodes utilisent principalement la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Des outils de diagnostic sont aussi présentés pour faire un choix efficace quant à la méthode de calcul, et plus particulièrement pour sélectionner la fonctionnelle d'échange-corrélation utilisée.

4.1 Différents types d'excitation

Il existe plusieurs types d'excitations électroniques dans les molécules : les excitations de valence, de Rydberg et de transfert de charge. Suite au manque de définition physique univoque de ces excitations, il est parfois difficile de déterminer si une excitation fait partie de l'une ou l'autre de ces catégories [83]. Néanmoins, nous pouvons donner une description qualitative de celles-ci. Les excitations de valence sont caractérisées par un faible déplacement de la densité lors de la transition électronique. Les excitations de Rydberg sont typiques de l'absorption d'un photon de haute énergie promouvant des états excités d'énergie élevée favorisant des interactions anti-liantes. Enfin, les excitations générant un transfert de charge sont en général réparties en deux catégories. Les transitions qui induisent un fort déplacement spatial de la densité électronique lors de l'excitation,

ce qui entraîne un faible recouvrement entre les orbitales occupées et virtuelles qui interviennent dans l'excitation (Figure 4.1, à gauche); et celles qui, sans influencer nettement l'organisation spatiale de la densité, entraînent néanmoins une forte variation du moment dipolaire de la molécule. Le recouvrement orbitalaire est donc en général plus important pour ces dernières (Figure 4.1, à droite).

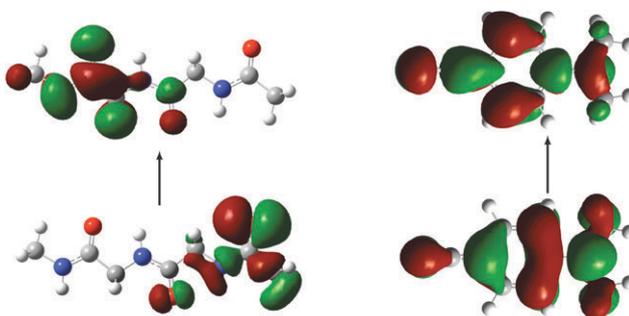


FIGURE 4.1 – Différence des recouvrements lors de deux types de transition de CT entre une orbitale occupée (en bas) et virtuelle (en haut) : pour un recouvrement faible (à gauche) et fort (à droite). Reproduced from Ref. [84] with permission from the PCCP Owner Societies.

Il existe un troisième type de transition de CT : le CT intermoléculaire. Dans ce cas, les orbitales générant l'excitation sont considérées infiniment séparées l'une de l'autre, car elles présentent un recouvrement nul. Ce dernier type de transition électronique a été en particulier traité par Dreuw *et coll.* [85]. Notons qu'il n'y a pas une relation systématique entre l'énergie de transition et les propriétés de CT [86].

4.2 Évaluation du transfert de charge

Il existe plusieurs méthodes de calcul en chimie théorique pour déterminer les propriétés des états excités. La TD-DFT est l'une d'entre elles et permet l'un des meilleurs compromis entre précision et temps de calcul, surtout pour l'analyse des propriétés de systèmes possédant plusieurs dizaines d'atomes. C'est une méthode en principe exacte qui souffre, en pratique, des mêmes limites que la DFT, ajouté à d'autres limitations spécifiques. Les résultats obtenus sont notamment dépendants de la fonctionnelle d'échange-corrélation choisie. Avec la DFT, il est aisé d'obtenir la densité électronique de l'EF d'une molécule. Celles des EE correspondants sont calculables avec la TD-DFT. Après avoir déterminé si une excitation correspond à une transition de CT, il est ainsi possible d'obtenir les paramètres d'une telle transition.

Le Bahers *et coll.* ont proposé une approche [86–88] permettant d'obtenir des données

quantitatives de ce phénomène en modélisant le CT à partir de la différence, $\Delta\rho(r)$, entre les densités totales des EF et EE :

$$\Delta\rho(r) = \rho^{EE}(r) - \rho^{EF}(r) \quad (4.1)$$

En effet, l'absorption du rayonnement électromagnétique induit une transition électronique entraînant l'augmentation de la densité électronique dans certaines zones et sa diminution dans d'autres, que nous pouvons alors définir respectivement par deux différences de densités, $\rho^+(r)$ et $\rho^-(r)$:

$$\rho^+(r) = \begin{cases} \Delta\rho(r) & \text{si } \Delta\rho(r) > 0 \\ 0 & \text{si } \Delta\rho(r) < 0 \end{cases} \quad (4.2)$$

$$\rho^-(r) = \begin{cases} \Delta\rho(r) & \text{si } \Delta\rho(r) < 0 \\ 0 & \text{si } \Delta\rho(r) > 0 \end{cases} \quad (4.3)$$

Ceci amène à déterminer l'amplitude de la charge transférée (q_{CT}) qui correspond à l'intégration dans l'espace d'une de ces deux densités :

$$q_{CT} = \int \rho^+(r)dr \equiv \int \rho^-(r)dr \quad (4.4)$$

Il est aussi possible de définir un barycentre pour chacune de ces différences de densité :

$$R^+ = (x^+, y^+, z^+) = \frac{1}{q_{CT}} \int r \rho^+(r)dr \quad (4.5)$$

$$R^- = (x^-, y^-, z^-) = \frac{1}{q_{CT}} \int r \rho^-(r)dr \quad (4.6)$$

La distance de transfert de charge (d_{CT}) est ensuite définie comme étant la norme du vecteur Cartésien reliant ces deux barycentres :

$$d_{CT} = \sqrt{(x^+ - x^-)^2 + (y^+ - y^-)^2 + (z^+ - z^-)^2} \quad (4.7)$$

La norme de la variation du moment dipolaire est de plus définie comme :

$$\|\mu_{CT}\| = d_{CT} \cdot q_{CT} \quad (4.8)$$

Elle apporte des informations sur l'évolution de la répartition des charges lors de la tran-

sition électronique. Cette norme est d'ailleurs égale à la différence entre les moments dipolaires des états EF et EE. Afin de ne pas alourdir les notations, le terme $||\mu_{CT}||$ sera remplacé dans la suite de notre exposé par μ_{CT} .

Une représentation visuelle, et plutôt intuitive, de la transition de transfert de charge entre l'EF et l'EE peut ensuite être effectuée comme le montre la Figure 4.2, en représentant les zones de déplétion (ρ^- , en bleu) et de gains (ρ^+ , en rouge) de densité électronique pendant l'excitation. Pour cela, nous avons utilisé un programme réalisé en *Fortran* au laboratoire¹ [87, 88], qui utilise des fichiers de densités (*cubes*) obtenus par Gaussian09 pour l'EF et l'EE.

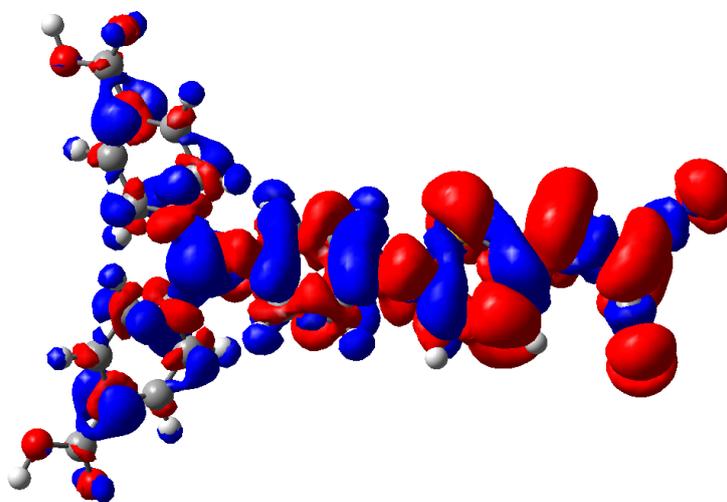


FIGURE 4.2 – Représentation des différences de densité lors de l'absorption d'un photon. Les zones bleues (rouges) correspondent à des régions de diminution (augmentation) de la densité électronique.

Notons que dans de nombreux cas, la symétrie de la molécule peut induire de grandes différences entre la distance de CT déterminée par la méthode proposée par Le Bahers *et coll.* (d_{CT}) et celle qui est attendue en considérant la géométrie de la molécule. C'est le cas dans les colorants triphénylamine, proposés par exemple par Sun *et coll.* [23] (voir la Section 3.5 au Chapitre 3), où l'un des barycentres se retrouve au milieu des deux bras « accepteurs » de la molécule, ce qui réduit significativement la distance de CT dans ce modèle dipolaire par rapport aux déplacements réels de la densité électronique. Comme le montre la droite verte sur la Figure 4.3, le déplacement du barycentre R^+ du vide vers le bras de la molécule entraîne une augmentation de la distance de CT par rapport à celle calculée avec la méthode précédente. Lorsque cela a été nécessaire, nous avons donc choisi cette approche par projection afin d'obtenir une distance de CT plus conforme à la réalité

1. <http://www.sciences.univ-nantes.fr/CEISAM/erc/marches/?p=973>

physique.

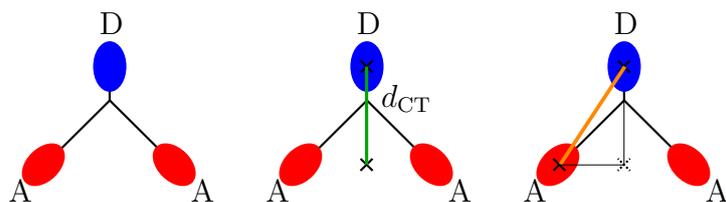


FIGURE 4.3 – Représentation schématique du problème géométrique qui a lieu lors du calcul de d_{CT} lorsque la molécule n’est pas linéaire. Gauche : représentation du transfert de charge dans la molécule ; milieu : position des barycentres dans le processus de calcul ; droite : position des barycentres après projection sur un des bras de la molécule. Les régions rouges (bleus) représentent l’augmentation (la diminution) de la densité lors de l’excitation. Les lignes verte et orange correspondent à la distance de CT selon les deux projections. La ligne orange est donc plus longue que la ligne verte.

D’autre part, il a été montré que cette approche, basée sur la densité, est plus précise que l’approximation plus populaire, basée sur les charges. En effet, Jacquemin *et coll.* ont étudié récemment l’utilisation de différents modèles de charges atomiques partielles, et ont obtenu des résultats moins réalistes qu’avec l’approche en densité [88]. Ils ont analysé l’influence de trois familles de charges atomiques partielles, calculées à partir : d’un partitionnement de la fonction d’onde (Mulliken [89], NPA [90]) ou de la densité (Bader [91, 92], Hirschfeld [93]) ou de potentiels électrostatiques (MK [94], ChelpG [95]). Les résultats les plus raisonnables sont obtenus avec le modèle MK, mais restent toutefois moins significatifs qu’avec l’approche de Le Bahers *et coll.*. Ces modèles de charges atomiques partielles montrent une capacité à reproduire quantitativement des valeurs satisfaisantes de $||\mu_{CT}||$, mais ce résultat est obtenu par compensation des erreurs sur d_{CT} et q_{CT} . Nous n’avons donc pas utilisé les charges partielles dans nos travaux.

4.3 Outils de diagnostic et choix de la fonctionnelle

Comme nous avons pu le constater lors du congrès sur la TD-DFT, organisé par D. Jacquemin et C. Adamo à Nantes en 2013 et auquel nous avons activement participé, le calcul des propriétés de transfert de charge occupe encore une grande place dans les discussions actuelles. Au-delà du modèle précédent, que nous avons favorisé, il convient donc de discuter de la méthode de calcul. La TD-DFT permet d’obtenir les énergies

d'excitations en solutionnant l'équation de Casida [96]

$$\begin{pmatrix} A & B \\ B & A \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X \\ Y \end{pmatrix} = \omega \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X \\ Y \end{pmatrix} \quad (4.9)$$

où ω est le facteur de Lagrange qui contient les énergies d'excitation pour les transitions entre EF et EE. Dans le cas des fonctionnelles hybrides, les éléments de la matrice électronique sont les suivants [83] :

$$\begin{aligned} A &= \delta_{ij}\delta_{ab}\delta_{\sigma\tau}(\epsilon_a - \epsilon_i)^2 + \langle i_{\sigma}j_{\tau}|a_{\sigma}b_{\tau} \rangle - C_{\text{HF}}\delta_{\sigma\tau}\langle i_{\sigma}a_{\sigma}|j_{\tau}b_{\tau} \rangle \\ &+ (1 - C_{\text{HF}})\langle i_{\sigma}j_{\tau}|f_{\text{XC}}|a_{\sigma}b_{\tau} \rangle \end{aligned} \quad (4.10)$$

$$B = \langle i_{\sigma}b_{\tau}|a_{\sigma}j_{\tau} \rangle - C_{\text{HF}}\delta_{\sigma\tau}\langle i_{\sigma}a_{\sigma}|b_{\tau}j_{\tau} \rangle + (1 - C_{\text{HF}})\langle i_{\sigma}b_{\tau}|f_{\text{XC}}|a_{\sigma}j_{\tau} \rangle \quad (4.11)$$

où

$$\langle p_{\sigma}q_{\sigma}|r_{\tau}s_{\tau} \rangle = \iint \frac{\varphi_p^*(r)\varphi_q^*(r')\varphi_q(r)\varphi_s(r')}{|r - r'|} dr dr' \quad (4.12)$$

$$\langle p_{\sigma}q_{\sigma}|f_{\text{XC}}|r_{\tau}s_{\tau} \rangle = \iint \varphi_p^*(r)\varphi_q^*(r')f_{\text{XC}}(r,r')\varphi_q(r)\varphi_s(r') dr dr' \quad (4.13)$$

où δ est le facteur de Kronecker ; les orbitales moléculaires φ suivent la convention suivante : a, b, c, d représentent les orbitales occupées ; i, j, k, l représentent les orbitales innocupées ; p, q, r, s représentent les orbitales génériques ; σ, τ étant les indices de spi ; ϵ sont les énergies de ces orbitales et f_{XC} est le kernel d'échange-corrélation. C_{HF} est la proportion d'échange exact HF dans la formulation de la fonctionnelle hybride. Dans le cas des fonctionnelles ne contenant pas d'échange HF, A et B deviennent simplement :

$$A = \delta_{ij}\delta_{ab}\delta_{\sigma\tau}(\epsilon_a - \epsilon_i)^2 + \langle i_{\sigma}j_{\tau}|a_{\sigma}b_{\tau} \rangle + \langle i_{\sigma}j_{\tau}|f_{\text{XC}}|a_{\sigma}b_{\tau} \rangle \quad (4.14)$$

$$B = \langle i_{\sigma}b_{\tau}|a_{\sigma}j_{\tau} \rangle + \langle i_{\sigma}b_{\tau}|f_{\text{XC}}|a_{\sigma}j_{\tau} \rangle \quad (4.15)$$

Comme mentionné précédemment, un des critères déterminant dans l'utilisation de la DFT, et *a fortiori* de la TD-DFT, est le choix de la fonctionnelle d'échange-corrélation. Des différences significatives d'énergies de transition peuvent en effet apparaître en utilisant telle ou telle fonctionnelle en particulier pour les états à CT. Dans le cas des calculs de CT, plusieurs types de fonctionnelles ont été utilisés et testés. Il s'agit entre autres des fonctionnelles utilisant l'approximation du gradient généralisé (*Generalized Gradient Approximation*, GGA), des fonctionnelles hybrides globales ainsi que des hybrides à longue

portée. Plusieurs outils ont donc été développés pour déterminer l’efficacité de ces fonctionnelles pour l’étude des transitions électroniques.

En 2008, Tozer *et coll.* ont défini le facteur Λ qui permet de déterminer si une transition électronique est correctement décrite par la méthode de calcul utilisée [97]. Ce facteur est calculé à partir des données fournies par la TD-DFT, en utilisant les équations suivantes :

$$\Lambda = \frac{\sum_{i,a} \kappa_{ia}^2 O_{ia}}{\sum_{i,a} \kappa_{ia}^2} \quad (4.16)$$

où

$$\kappa_{ia} = X_{ia} + Y_{ia} \quad (4.17)$$

$$O_{ia} = \langle |\varphi_i| | |\varphi_a| \rangle = \int |\varphi_i(\mathbf{r})| |\varphi_a(\mathbf{r})| d\mathbf{r} \quad (4.18)$$

où X_{ia} et Y_{ia} sont les coefficients d’excitation et de désexcitation de l’équation 4.9 ; O_{ia} est le produit des orbitales de Kohn-Sham non perturbées virtuelle et occupée. Le facteur Λ correspond donc au recouvrement s’opérant entre les orbitales générant l’excitation, de sorte qu’un petit Λ correspond à une transition avec peu de recouvrement entre les orbitales occupées et virtuelles impliquées, tandis qu’un grand Λ est associé à une transition présentant un fort recouvrement orbitalaire. L’analyse du facteur Λ montre l’existence de corrélations entre l’erreur produite sur l’énergie de transition et le recouvrement orbitalaire lors de la transition, comme le montre la Figure 4.4.

Avec la fonctionnelle GGA PBE [98], de grandes erreurs sur l’énergie d’excitation sont associées à de petits Λ tandis que de petites erreurs sont associées à de grands Λ , avec des différences d’autant plus marquées que les transitions sont des transitions de CT. Les tendances sont les mêmes avec la fonctionnelle hybride globale B3LYP [99, 100], bien que les erreurs soient relativement plus faibles pour les petits recouvrements. Pour les fonctionnelles GGA comme PBE, un critère de $\Lambda < 0,4$ indique donc que ce type de fonctionnelle n’est pas adapté pour la description d’une transition calculée, car l’erreur commise sur l’énergie de transition devient inacceptable. Dans le cas des fonctionnelles hybrides globales, le critère est rapporté à $\Lambda < 0,3$ puisque ces fonctionnelles donnent des résultats légèrement meilleurs que les GGA. Il en résulte que l’utilisation des fonctionnelles GGA ou hybrides globales pour étudier le transfert de charge ne peut se faire que dans le cas de Λ grands donc dans des molécules où le transfert de charge n’induit pas une grande variation spatiale de la densité électronique. C’est le développement ré-

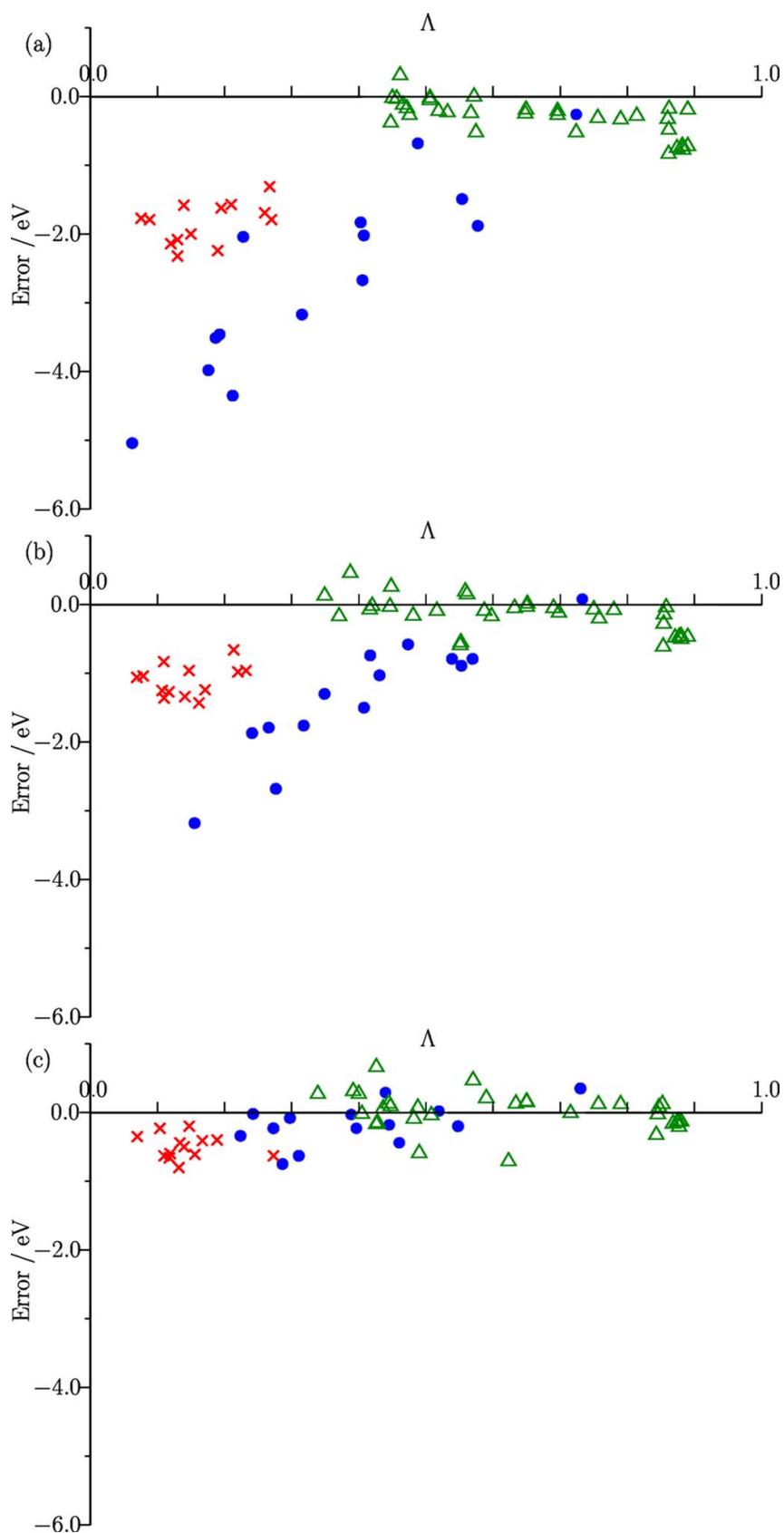


FIGURE 4.4 – Erreurs sur les énergies d’excitation en fonction du facteur Λ en utilisant (a) PBE, (b) B3LYP, et (c) CAM-B3LYP pour les excitations de valence (Δ), de Rydberg (\times) et de transfert de charge (\bullet). Reprinted with permission from M. J. G. Peach, P. Benfield, T. Helgaker, and D. J. Tozer, *J. Chem. Phys.*, 2008, 128, 044118. Copyright 2008, AIP Publishing LLC.

cent des fonctionnelles hybrides à longue portée, comme CAM-B3LYP [101], qui a permis d'obtenir une description correcte du phénomène de transfert de charge pour tous les Λ . Dans ces fonctionnelles, l'échange de type Hartree-Fock (HF) augmente avec la distance entre deux électrons, de sorte que plus d'échange de forme HF est injecté pour de grandes séparation de charges. Puisque cet échange est par définition exact (dans les limites de la base sélectionnée et d'une fonction d'onde à un seul déterminant) et que la corrélation (dynamique) entre deux électrons très éloignés tend vers zéro, les fonctionnelles à longue portée fournissent une description plus cohérente du phénomène de CT [97, 102], même lorsque celui-ci est lié à de faibles recouvrements orbitales. La limite principale du test de Tozer est que le calcul d'un grand Λ n'indique pas systématiquement un calcul précis [84]. Les auteurs expliquent d'ailleurs dans leur article que le facteur Λ ne possède pas une description suffisamment physique pour permettre un diagnostic complet des transitions électroniques et qu'il reste nécessaire de développer de nouveaux indices. Notons de manière amusante que les auteurs finissent par conclure que leur indice Λ est devenu inutile depuis le développement des fonctionnelles hybrides à longue portée, montrant d'ailleurs tout l'intérêt de ces fonctionnelles pour ce type de calcul [84].

Le Bahers *et coll.* ont également proposé en 2011 un facteur (t) permettant le diagnostic des fonctionnelles utilisées dans les calculs de CT [87]. A partir des équations de la Section suivante, un écart-type $\sigma_{a,j}$ est calculé suivant les trois axes x , y et z avec $j = x,y,z$ et $a = +$ ou $-$:

$$\sigma_{a,j} = \sqrt{\frac{\sum_i \rho_a(r_i)(j_i - j_a)^2}{\sum_i \rho_a(r_i)}} \quad (4.19)$$

Celui-ci est utilisé pour définir deux centroïdes (C_+ et C_-) :

$$C_+(r) = A_+ e^{-\left(\frac{(x-x_+)^2}{2\sigma_{+x}^2} - \frac{(y-y_+)^2}{2\sigma_{+y}^2} - \frac{(z-z_+)^2}{2\sigma_{+z}^2}\right)} \quad (4.20)$$

$$C_-(r) = A_- e^{-\left(\frac{(x-x_-)^2}{2\sigma_{-x}^2} - \frac{(y-y_-)^2}{2\sigma_{-y}^2} - \frac{(z-z_-)^2}{2\sigma_{-z}^2}\right)} \quad (4.21)$$

où les facteurs de normalisation A_+ et A_- sont définis par [87] :

$$A_+ = \frac{\int \rho^+(r) dr}{\int e^{-\left(\frac{(x-x_+)^2}{2\sigma_{+x}^2} - \frac{(y-y_+)^2}{2\sigma_{+y}^2} - \frac{(z-z_+)^2}{2\sigma_{+z}^2}\right)}} \quad (4.22)$$

$$A_- = \frac{\int \rho^-(r) dr}{\int e^{-\left(\frac{(x-x_+)^2}{2\sigma_{+x}^2} - \frac{(y-y_+)^2}{2\sigma_{+y}^2} - \frac{(z-z_+)^2}{2\sigma_{+z}^2}\right)}} \quad (4.23)$$

Un indice H est d'abord défini comme étant la moitié de la somme des centroïdes suivant l'axe de la direction de la molécule. Par exemple, suivant l'axe x :

$$H = \frac{\sigma_{+x} + \sigma_{-x}}{2} \quad (4.24)$$

L'indice t , permettant le diagnostic des fonctionnelles est ensuite défini par la différence entre H et la d_{CT} :

$$t = d_{CT} - H \quad (4.25)$$

Selon leur étude [87], un facteur $t < 1,6 \text{ \AA}$ obtenu avec des fonctionnelles GGA et hybrides globales permet de garantir les résultats de ces calculs.

Plus récemment, Guido *et coll.* ont développé un nouvel indice, $\Delta \mathbf{r}$ [83], basé sur un modèle proche de celui du facteur Λ ,

$$\Delta \mathbf{r} = \frac{\sum_{i,a} \kappa_{ia}^2 |\langle \varphi_a | \mathbf{r} | \varphi_a \rangle \langle \varphi_i | \mathbf{r} | \varphi_i \rangle|}{\sum_{i,a} \kappa_{ia}^2} \quad (4.26)$$

où $\Delta \mathbf{r}$ correspond à la distance couverte par l'électron et le trou lors de l'excitation. Il est donc exprimé en \AA [83]. κ_{ia} est défini par l'équation 4.17. Le critère proposé par Guido *et coll.* permet de discriminer les excitations en fonction de leur « portée » : les faibles portées ont un $\Delta \mathbf{r} \leq 1,5 \text{ \AA}$ tandis que les grandes portées possède un $\Delta \mathbf{r} \geq 2,0 \text{ \AA}$. Cet indice permet également de déterminer si une excitation est une transition de valence ou une transition de CT : en combinant leur analyse avec des calculs du facteur de Tozer, ils ont en effet déterminé qu'une excitation électronique est une transition de CT lorsque $\Delta \mathbf{r} \leq 1,5 \text{ \AA}$ et que $0,1 < \Lambda < 0,6$. De plus, lorsque $\Delta \mathbf{r}$ dépasse $2,0 \text{ \AA}$, ils montrent qu'il est nécessaire d'utiliser des fonctionnelles hybrides à longue portée, ou des hybrides globales contenant au minimum 33 % d'échange exact, pour obtenir des résultats satisfaisants.

4.4 Conclusion

Dans ce Chapitre, nous avons présenté plusieurs approches permettant de quantifier le CT par calcul théorique. La présentation des différentes méthodes utilisées pour ce

type de calcul - à partir des différences de densités ou en utilisant les charges partielles atomiques - a montré la plus grande efficacité de la première méthode. Nous avons ensuite présenté plusieurs outils de diagnostic : le facteur de Tozer, Λ , et celui de Guido, $\Delta\mathbf{r}$. Ces indices se révèlent très utiles car ils permettent de déterminer quel type de fonctionnelle est préférable pour le calcul d'une transition électronique et donc *a fortiori* pour le CT. L'utilisation complémentaire de ces deux critères permet également de déterminer une zone de confiance pour les calculs avec les fonctionnelles GGA et hybrides globales. Les travaux sur le CT effectués au cours de la dernière décennie ont ainsi montré que les fonctionnelles d'échange-corrélation pures et les hybrides globales sous-estiment fortement les énergies de transitions [85,97,103]. Lorsque le pourcentage d'échange exact augmente dans les hybrides, la description du CT est généralement améliorée. D'autre part, les fonctionnelles hybrides à longue portée montrent de faibles erreurs sur les énergies d'excitations dans tous les cas de figure (fort et faible recouvrement) et sont donc à prioriser si le système étudié n'est pas bien connu. Dans les chapitres suivants, nous utilisons ainsi l'approche de Le Bahers, basée sur les densités électroniques, pour nos calculs des propriétés de CT des colorants utilisés dans les DSSC, en utilisant de préférence des fonctionnelles d'échange-corrélation hybrides à longue portée, comme CAM-B3LYP.

CHAPITRE 5

TRANSFERT DE CHARGE DANS LES POLYÈNES

PUSH-PULL

Les molécules organiques appartenant à la classe des colorants *push-pull*, c'est-à-dire contenant à la fois un donneur (D) et un accepteur (A) électroniques, séparés par un segment π -conjugué, présentent en général de bonnes propriétés de CT [86, 87]. Comme expliqué au chapitre 2, une description qualitative du phénomène de CT dans ces molécules établit que l'irradiation lumineuse transforme le système depuis son état fondamental, D- π -A, vers un de ses états excités, D⁺- π -A⁻, plus polaire. Cette description du phénomène n'est toutefois pas tout à fait satisfaisante. En effet, la description du CT en utilisant les différences de densités électroniques entre ces deux états (comme décrit dans le chapitre 4) montre dans plusieurs études récentes que ce phénomène est moins radical [86, 87]. En observant les régions qui gagnent/perdent de la densité électronique lors de l'absorption, nous remarquons qu'elles sont souvent fortement délocalisées et ne se limitent pas aux groupes D et A [87, 88]. La distance entre ces deux groupes n'est donc pas un paramètre pertinent pour évaluer l'amplitude du CT. Jusqu'à présent, le modèle présenté au chapitre 4 pour quantifier le CT a surtout été appliqué pour modéliser les propriétés de composés spécifiquement utilisés dans les DSSC [88, 104, 105]. Récemment, des calculs des propriétés de CT ont été par ailleurs entrepris sur les colorants de type bore-dipyrrrométhène (BODIPY) au sein de notre équipe et dans d'autres groupes [106–108] en utilisant ce modèle. Le calcul des facteurs de Tozer *et coll.* (Λ) [97] et de Le Bahers *et coll.* (t) [87] ont en particulier montrés que la fonctionnelle B3LYP ne donnent pas des résultats satisfaisants [108]. Une étude récente [86] a également montré que l'augmentation de la conjugaison π n'entraîne pas nécessairement une augmentation de la séparation électron-

trou. De plus, le donneur n'intervient pas nécessairement dans le CT et donc la force du donneur n'est pas toujours un paramètre essentiel pour augmenter le CT. Il existe ainsi toujours un facteur limitant le CT, malgré l'augmentation de la taille des molécules. Cet article [86] était néanmoins axé sur de longues chaînes aromatiques et n'a pas considéré les systèmes aliphatiques. Le travail que nous décrivons ici vise à combler cette lacune en considérant la série de systèmes représentés en Figure 5.1. Il a été publié en 2013 dans *Chem. Phys. Lett.* [109].

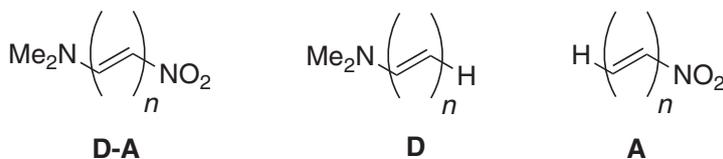


FIGURE 5.1 – Représentation des chaînes aliphatiques étudiées, n , le nombre de mailles, allant de 1 à 20.

5.1 Méthode utilisée

La modélisation des propriétés géométriques de séries d'oligomères conjugués a déjà été étudié à plusieurs reprises, et en particulier l'alternance de longueurs de liaisons (*Bond Length Alternation*, BLA). La BLA est en effet un paramètre géométrique majeur, guidant les propriétés optiques, et relié à la délocalisation électronique des chaînes conjuguées. La fonctionnelle hybride à longue portée CAM-B3LYP a, en particulier, été reconnue pour fournir des BLA satisfaisantes pour les oligomères de polyacétylène et de polyène ainsi que pour des molécules similaires possédant de longues chaînes conjuguées entre D et A [110, 111]. Comme décrit au chapitre précédent, CAM-B3LYP offre de plus des performances raisonnables pour la modélisation des états excités à CT [97]. Cette fonctionnelle d'échange-corrélation semble donc tout à fait apte à donner de bons résultats pour notre étude. Dans un premier temps, nous avons souhaité comparer les propriétés de CT de CAM-B3LYP avec deux autres fonctionnelles : l'hybride globale B3LYP [99], très largement utilisée, et ω B97X-D, une deuxième fonctionnelle hybride à longue portée présentant un comportement asymptotique tendant vers 100 % d'échange exact [112]. Dans un deuxième temps, nous avons utilisé le meilleur protocole provenant de cette étude méthodologique afin d'analyser les propriétés de CT pour plusieurs polyènes conjugués.

Tous les calculs ont été effectués avec le programme Gaussian09 [113]. Les géométries de l'état fondamental ont été entièrement optimisées en utilisant la base atomique 6-

311G(d,p), puis les propriétés optiques et de CT ont été calculées au niveau 6-311++G(d,p), en utilisant le plus souvent la même fonctionnelle lors de ces deux étapes et en employant des seuils de convergence du champ auto-cohérent (*Self Consistent Field*, SCF) de 10^{-9} u.a. et de l’optimisation de géométrie de 10^{-5} u.a. (forces résiduelles). Ces calculs ont été réalisés en phase gazeuse. Pour chaque polyène étudié, la densité électronique des états excités a été calculée avec la TD-DFT. Par conséquent, les longueurs d’onde d’absorption maximales (λ_{\max}) indiquées ci-dessous correspondent à des énergies de transition verticale et ne pourront pas être comparées directement à l’expérience. En effet, il est nécessaire de prendre en compte précisément les effets de solvant et de relaxation vibrationnelle pour obtenir des λ_{\max} comparables à l’expérience [106,107]. Dans nos calculs, nous avons systématiquement considéré le premier état excité car il possède une grande force d’oscillateur ($> 0,1$), sauf mention contraire explicite.

5.2 Banc d’essai de fonctionnelles

Nous avons tout d’abord effectué un banc d’essai combinant les trois fonctionnelles choisies (B3LYP, CAM-B3LYP et ω B97X-D). Les longueurs de transition λ_{\max} calculées, les distances de CT (d_{CT}) et les quantités de charge transférées (q_{CT}) (définies dans le chapitre 4) pour les trois fonctionnelles se trouvent dans la Table 5.1. Dans cette Table, la troisième colonne correspond aux propriétés optiques calculées avec la fonctionnelle ω B97X-D en utilisant les géométries optimisées avec CAM-B3LYP. Les autres colonnes correspondent aux résultats obtenus en appliquant la même fonctionnelle pour les propriétés géométriques et optiques.

Il est bien connu que la fonctionnelle hybride globale B3LYP est très peu satisfaisante pour étudier les propriétés électroniques de systèmes étendus comme l’ont démontré plusieurs études d’optique non linéaire et des propriétés de CT des polyacétylènes et autres molécules conjuguées [85,114,115]. La fonctionnelle B3LYP a, en effet, un comportement à longue distance qui n’est pas adéquat : l’électron et le trou n’interagissent pas correctement quand ils sont séparés par une distance importante. Cela conduit à des énergies de transitions beaucoup trop petites, mais aussi à des d_{CT} et des q_{CT} trop grandes c’est-à-dire environ deux fois plus grandes que celles obtenues avec les hybrides à longue portée pour les grands oligomères, comme le montre la Figure 5.2. Cette Figure montre la d_{CT} en fonction du nombre de maille pour les polyènes **D–A**, avec les trois fonctionnelles choisies. Le comportement linéaire de B3LYP est clairement non physique : pour une chaîne de longueur infinie, la transition électronique doit être de même nature que dans le poly-

n	B3//B3			CAM//CAM			WB//CAM			WB//WB		
	λ_{\max}	d_{CT}	q_{CT}									
1	286	1,19	0,46	270	1,31	0,52	268	1,23	0,52	300	1,26	0,52
2	334	1,80	0,46	309	1,99	0,53	306	2,01	0,52	310	2,01	0,52
3	382	2,23	0,47	345	2,57	0,54	340	2,58	0,53	341	2,59	0,53
4	429	2,68	0,48	378	3,18	0,55	370	3,17	0,53	370	3,17	0,53
5	475	3,15	0,50	405	3,78	0,57	395	3,73	0,54	394	3,74	0,54
6	521	3,60	0,52	429	4,36	0,58	416	4,25	0,54	414	4,27	0,54
7	565	4,11	0,56	447	4,90	0,59	433	4,67	0,54	430	4,68	0,54
8	609	4,64	0,58	464	5,43	0,60	446	5,10	0,64	443	5,04	0,54
9	651	5,20	0,61	477	5,87	0,60	457	5,30	0,54	453	5,27	0,53
10	693	5,77	0,64	487	6,25	0,60	466	5,46	0,53	462	5,43	0,53
11	733	6,38	0,67	496	6,50	0,59	473	5,50	0,52	469	5,47	0,52
12	772	7,01	0,70	503	6,72	0,58	480	5,48	0,51	475	5,43	0,51
13	810	7,67	0,73	509	6,83	0,57	486	5,39	0,51	481	5,32	0,50
14	846	8,34	0,76	514	6,85	0,56	491	5,21	0,50	486	5,16	0,50
15	881	9,02	0,80	518	6,76	0,55	495	4,97	0,49	490	4,88	0,49
16	914	9,72	0,83	522	6,60	0,54	499	4,76	0,49	494	4,70	0,49
17	945	10,44	0,87	526	6,40	0,53	503	4,57	0,49	497	4,47	0,49
18	975	11,19	0,90	529	6,20	0,52	506	4,35	0,49	500	4,16	0,48
19	1004	11,93	0,93	532	5,91	0,52	509	4,11	0,49	503	3,93	0,48
20	1035	12,71	0,97	535	5,62	0,51	512	3,86	0,48	506	3,65	0,48

TABLE 5.1 – Principaux résultats pour les oligomères **D–A**. Les λ_{\max} sont les longueurs de transition calculées (en nm), d_{CT} et q_{CT} sont exprimés en Å et en e , respectivement. B3, CAM et WB signifient respectivement B3LYP, CAM-B3LYP et ω B97X-D.

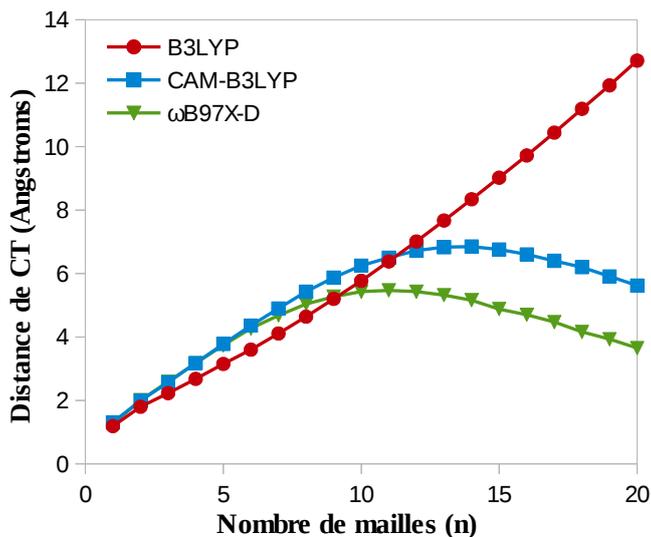


FIGURE 5.2 – Évolution de la d_{CT} avec la longueur de chaîne (n) dans le système **D–A** en fonction de la fonctionnelle d'échange-corrélation utilisée. La même fonctionnelle a été utilisée pour les propriétés des états fondamental et excité.

acétylène, où aucun CT n’a lieu à cause de la symétrie du système. Le parallélisme avec les prédictions erronées de B3LYP pour les propriétés d’optique non linéaire du même système [114] est complètement évident : la première hyperpolarisabilité est également beaucoup trop grande par rapport aux valeurs de référence MP2 et ne saturent pas avant d’atteindre des chaînes extrêmement longues. Pour mémoire, notons que la BLA est également trop petite avec cette hybride globale. La BLA est en effet par exemple de 0,055 Å avec B3LYP et de 0,092 Å avec CAM-B3LYP, au centre de l’icosamère (oligomère à 20 mailles). Cette conclusion reste dans la ligne des travaux antérieurs [110, 111]. Au contraire, CAM-B3LYP et ω B97X-D présentent des comportements qualitativement similaires avec une d_{CT} maximale pour le système **D–A** atteinte respectivement avec $n = 14$ et $n = 11$. De même, ces deux fonctionnelles ont des q_{CT} maximale pour $n = 9$ et $n = 6$. Pour les chaînes les plus longues, les énergies de transition calculées commencent à saturer avec ces deux fonctionnelles. En extrapolant pour des chaînes infiniment étendues, on obtient des longueurs d’ondes limites de l’ordre de 520-560 nm. Comme nous l’observons sur la Figure 5.2, les résultats de CAM-B3LYP et ω B97X-D sont presque identiques jusqu’à $n \sim 8$ puis, pour de plus longues chaînes les écarts deviennent plus grands (environ 2,0 Å sur d_{CT} pour les longs oligomères). Ce résultat peut être relié au comportement asymptotique des deux fonctionnelles : CAM-B3LYP contient 65 % d’échange exact pour les distances interélectroniques infinies, alors que ω B97X-D comprend 100 % d’échange exact dans ce cas limite. La Table 5.1 permet aussi de déduire que la différence entre les réponses de CAM-B3LYP et de ω B97X-D pour de longues chaînes est attribuée aux effets électroniques plutôt qu’aux effets géométriques. Comme le comportement des deux hybrides à longue portée reste qualitativement similaire en comparant les colonnes 2 et 3, nous avons continué à employer dans la suite la fonctionnelle d’échange-corrélation CAM-B3LYP qui décrit bien ces systèmes à longue chaînes conjuguées. Cela permet aussi des comparaisons directes avec d’autres systèmes *push-pull* précédemment traités avec la même approche [86].

5.3 Effet de la longueur de chaîne

Une caractéristique frappante, que l’on peut déduire de la Table 5.1 (colonne CAM //CAM), est la dépendance de λ_{max} , d_{CT} et q_{CT} avec la longueur de la chaîne. La Figure 5.3, à la page 79 en donne une représentation plus facile à observer. λ_{max} augmente rapidement puis commence à saturer à partir de $n = 12$, d_{CT} augmente aussi rapidement pour de courtes chaînes avant d’atteindre un maximum pour $n = 14$, puis décroît, tandis

que q_{CT} présente une tendance également en forme de cloche, mais avec de plus petites variations (environ 20 % pour q_{CT} comparativement à 500 % pour les d_{CT}). En d'autres termes, l'évolution de la signature optique d'un oligomère n'est pas directement corrélée à ses paramètres de CT, même dans une série de composés homologues. Nous soulignons que la comparaison de la d_{CT} avec la taille physique de la chaîne implique que l'oligomère le plus « efficace », le monomère, possède un rapport de 0,36, alors que ce facteur devient de plus en plus petit pour les longues chaînes, par exemple, il est seulement de 0,18 pour $n = 15$. La d_{CT} augmente donc de moins en moins vite avec l'allongement de la chaîne. L'augmentation du nombre de mailles n'a donc pas l'effet intuitif attendu sur l'augmentation de la d_{CT} .

D'autre part, les représentations des différences de densité entre les états fondamental et excité pour quatre chaînes **D–A** (avec $n = 5, 10, 15$ et 20) sont données à la Figure 5.4. Pour le pentamère, nous observons une forte augmentation de la densité électronique (en rouge sur la Figure) sur le groupe nitro, accepteur, et une diminution (en bleu) significative de la densité sur le groupe diméthylamino, donneur. Cependant, de grandes variations se propageant sur toute la chaîne sont également observées. Dans la partie centrale, il existe une alternance de régions de gain/déplétion. Ceci pouvait être attendu car le segment π -conjugué alterne des liaisons doubles/simples : il s'agit d'un renversement de la nature des liaisons lors de l'absorption d'un photon. Lorsque la chaîne s'allonge, ces variations deviennent plus faibles. Par exemple, nous n'observons pas de variation significative de la densité électronique sur les atomes d'hydrogène pour $n = 15$, ce qui contraste avec $n = 5$. Pour la pentadécamère ($n = 15$), qui est proche de la taille optimale pour le CT (avec CAM-B3LYP), les variations de la densité électronique sur les extrémités deviennent plus petites que celles au centre de la chaîne, mais il faut noter que les premières (dernières) mailles subissent principalement une diminution (augmentation) de la densité électronique (voir Figure 5.4). Pour l'icosamère ($n = 20$), les changements sur le groupe NMe₂ deviennent insignifiants : l'impact du segment *push-pull* est donc principalement de promouvoir un renversement du caractère simples/doubles liaisons au centre de la chaîne. Néanmoins, la distance de CT reste plus grande que 5,0 Å, une valeur élevée par rapport à d'autres systèmes *push-pull* utilisant des ponts aromatiques [86]. En effet, pour le α,ω -nitro,diméthylamino-oligothiophène, la distance maximale de CT est d'environ 4,5 Å et est atteinte pour le pentamère (10 doubles liaisons). Pourtant, la d_{CT} est seulement de 3,0 Å pour le décimère (20 doubles liaisons, comparable à l'icosamère ici) [86]. Ceci illustre le fait que les segments éthényle favorisent clairement un CT efficace dans les systèmes *push-pull*.

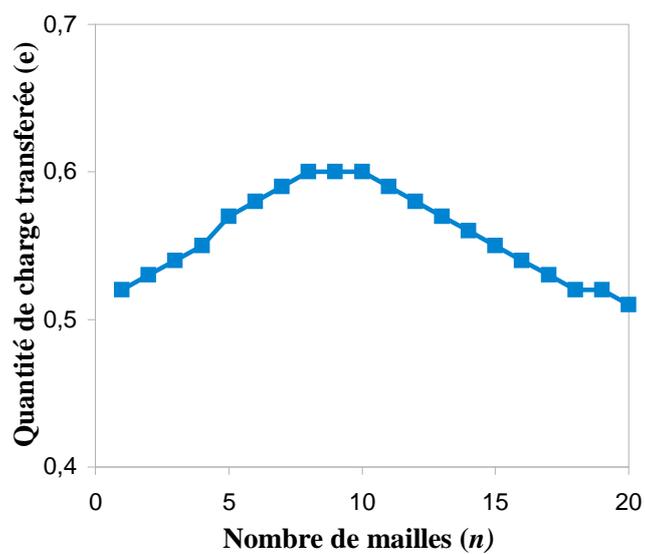
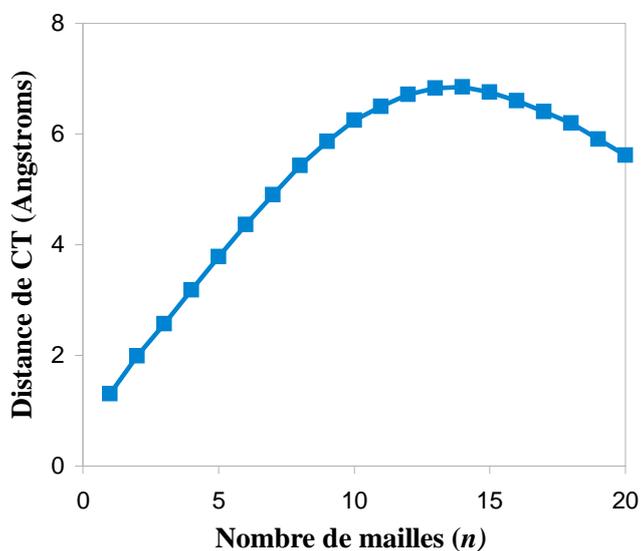
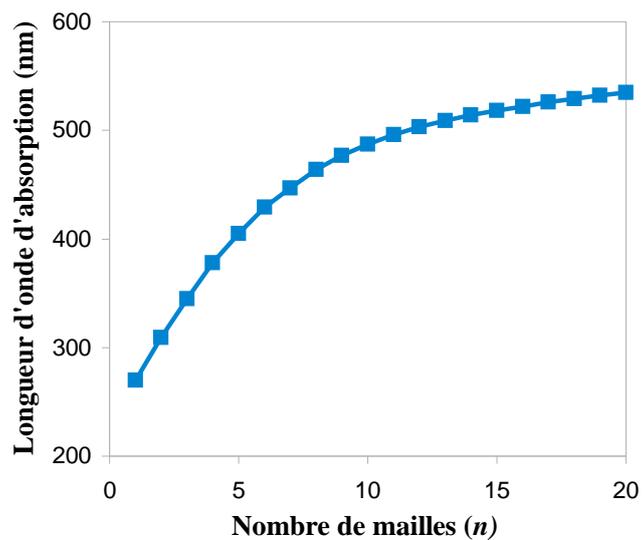


FIGURE 5.3 – Évolutions de la longueur d'onde maximum d'absorption λ_{\max} , de la distance de CT, d_{CT} et de la quantité de charge transférée, q_{CT} , en fonction de la longueur de la chaîne n . Résultats obtenus avec CAM-B3LYP.

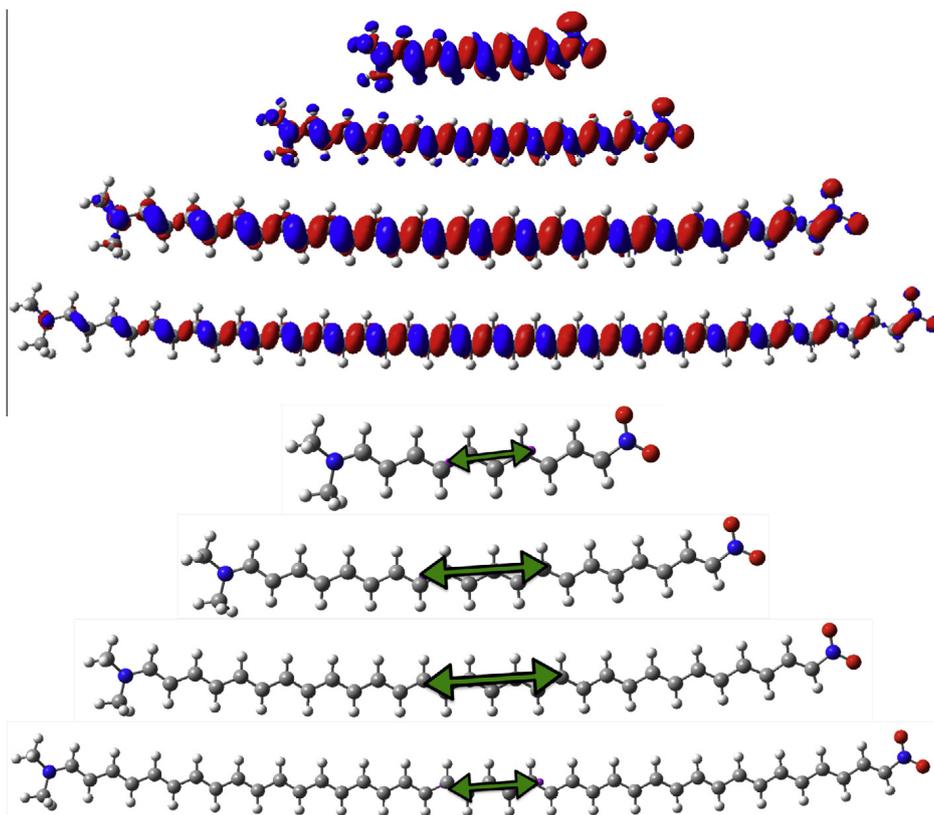


FIGURE 5.4 – Haut : représentations des différences de densité (CAM-B3LYP) pour, du haut vers le bas, $n = 5, 10, 15$ et 20 pour les systèmes **D–A**. Les régions bleu (rouge) indiquent la diminution (augmentation) de la densité électronique lors de l’absorption de la lumière. Bas : barycentres, et distance de CT associées, des gains/pertes de densité pour ces quatre composés.

5.4 Influence des groupements terminaux

Les paramètres caractéristiques du CT (λ_{\max} , d_{CT} et q_{CT}), disponibles dans la Table 5.2, ont été obtenus avec CAM-B3LYP pour les oligomères donneurs (**D**), accepteurs (**A**) et donneur-accepteur (**D–A**) (voir Figure 5.1 pour les représentations de ces composés). Les d_{CT} correspondantes sont présentées en Figure 5.5, tandis que les représentations des différences de densité pour les plus longs oligomères des trois séries peuvent être trouvées en Figure 5.6, page 83. Qualitativement, l'évolution des paramètres décrivant le CT est la même pour les trois systèmes, même si la d_{CT} maximum est atteinte pour des chaînes plus courtes pour **D** ($n = 11$) et **A** ($n = 12$ et 13) que pour les systèmes **D–A** ($n = 14$). Pour λ_{\max} et q_{CT} , les valeurs absolues sont assez similaires pour les trois séries. En effet, q_{CT} est toujours proche de $0,5 e$, indépendamment de la longueur de la chaîne et de la présence d'un ou deux groupes actifs (donneur et/ou accepteur) : q_{CT} n'est donc pas améliorée par l'ajout d'un groupe attracteur à une structure donneuse (ou vice versa). Pour d_{CT} , nous remarquons un effet synergique : une distance de CT optimale de $6,85 \text{ \AA}$ est atteinte avec **D–A**, mais elle est seulement de $4,50 \text{ \AA}$ pour **A** et $3,76 \text{ \AA}$ pour **D**. Comme l'illustre la courbe noire sur la Figure 5.5, les effets ne sont cependant pas additifs puisque la somme des distances optimales pour les systèmes avec uniquement soit le donneur (**D**), soit l'accepteur (**A**) produit une distance supérieure à celle pour le système avec les deux groupes actifs (**D–A**) ($4,50 + 3,76 = 8,26 \text{ \AA}$, ce qui est supérieur à $6,85 \text{ \AA}$). Ceci montre bien que l'utilisation d'une stratégie de type *push-pull* est bénéfique pour l'amélioration de la séparation des charges mais ne permet pas un effet de simple addition. Cette approche peut donc être utilisée pour optimiser les colorants dans les DSSC. En Figure 5.6, nous remarquons que l'effet d'un seul groupe **D** ou **A** s'étend jusqu'à environ dix-huit mailles dans l'éicosamère, ce qui est très impressionnant. Néanmoins, comme indiqué ci-dessus, les variations de la densité électronique sont principalement localisées sur le segment central et non sur les extrémités, même quand un seul groupe actif est présent.

n	D–A			A			D		
	λ_{\max}	d_{CT}	q_{CT}	λ_{\max}	d_{CT}	q_{CT}	λ_{\max}	d_{CT}	q_{CT}
1	270	1,31	0,52	209	1,12	0,49	209	0,79	0,70
2	309	1,99	0,53	253	1,81	0,54	251	0,80	0,61
3	345	2,57	0,54	290	2,26	0,51	287	0,54	0,55
4	378	3,18	0,55	323	2,68	0,49	317	1,86	0,44
5	405	3,78	0,57	352	3,04	0,40	345	2,47	0,44
6	429	4,36	0,58	377	3,40	0,48	370	2,88	0,44
7	447	4,90	0,59	399	3,71	0,49	392	3,18	0,45
8	464	5,43	0,60	419	3,99	0,49	412	3,41	0,45
9	477	5,87	0,60	435	4,19	0,49	428	3,59	0,46
10	487	6,25	0,60	450	4,33	0,49	443	3,67	0,46
11	496	6,50	0,59	463	4,45	0,49	456	3,76	0,46
12	503	6,72	0,58	474	4,50	0,49	467	3,73	0,47
13	509	6,83	0,57	483	4,50	0,49	477	3,68	0,47
14	514	6,85	0,56	492	4,47	0,49	486	3,63	0,47
15	518	6,76	0,55	499	4,41	0,49	493	3,54	0,47
16	522	6,60	0,54	505	4,29	0,49	500	3,44	0,47
17	526	6,40	0,53	511	4,16	0,49	506	3,28	0,47
18	529	6,20	0,52	516	3,98	0,49	512	3,14	0,47
19	532	5,91	0,52	521	3,81	0,49	516	3,01	0,47
20	535	5,62	0,51	525	3,64	0,49	521	2,86	0,47

TABLE 5.2 – Données du CT obtenues avec CAM-B3LYP pour les trois séries d’oligomères. Pour les trois plus petites chaînes possédant NMe_2 (systèmes **D–A** et **D**), plusieurs états excités avec des énergies et des forces d’oscillateurs similaires mais avec des paramètres de CT différents ont été pris en compte, ce qui explique l’évolution moins douce des paramètres obtenus.

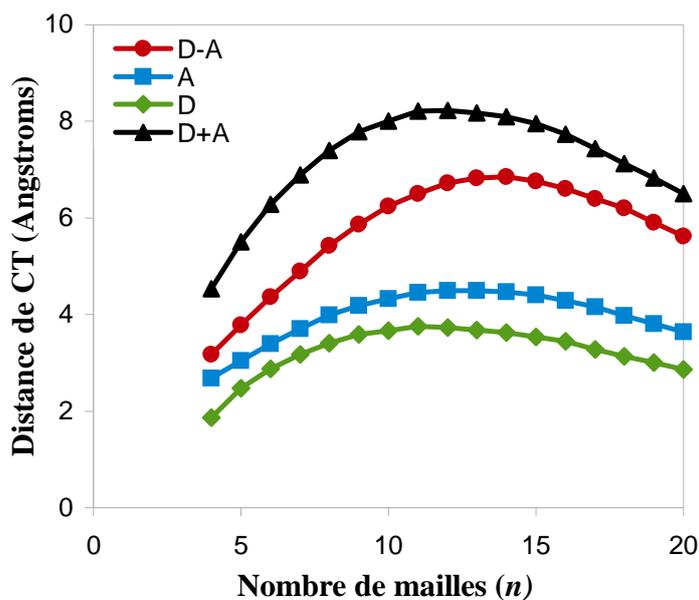


FIGURE 5.5 – d_{CT} obtenue avec CAM-B3LYP, pour les trois séries d’oligomères. La courbe rouge correspond au système *push-pull* **D–A** alors que la courbe noire correspond à l’addition des courbes bleue (**A**) et verte (**D**).

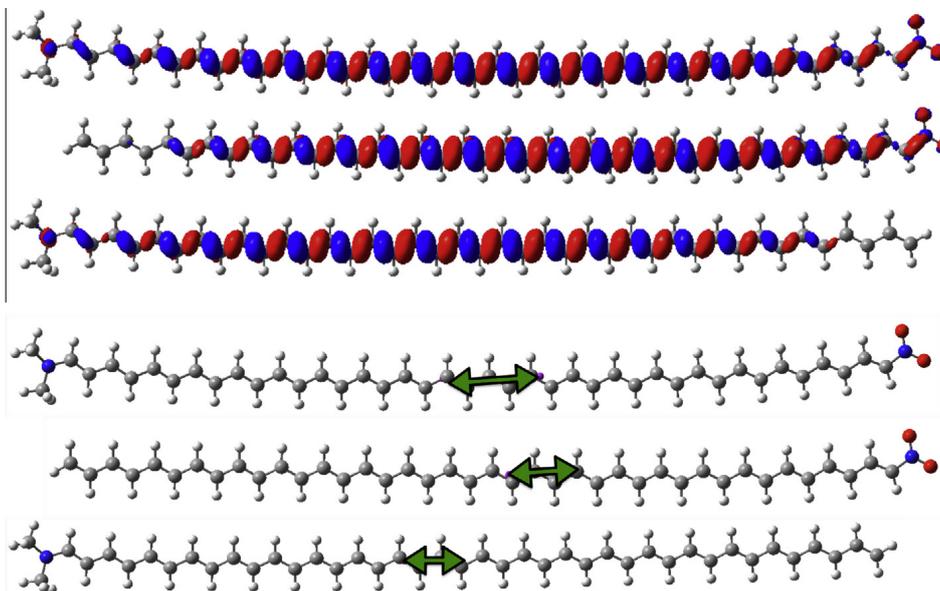


FIGURE 5.6 – Haut : représentations des différences de densité pour les éicosamères de (du haut vers le bas) **D–A**, **A** et **D**. Les régions bleu (rouge) indiquent la diminution (augmentation) de la densité électronique lors de l’absorption de la lumière. Bas : barycentres, et d_{CT} associées, pour ces trois mêmes systèmes.

Dans les systèmes de type *push-pull* (**D–A**) qui s’appuient sur des groupes actifs « traditionnels » (par exemple, le triphénylamine ou la cyanacétique) ou sur un lien aromatique classique de type pyrrole, thiophène ou fluorure, les distances de CT typiques, rapportées dans la littérature sont dans la gamme des 4-5 Å, avec une valeur maximale de 6,13 Å pour un colorant possédant un accepteur dithiazole-cyano optimisé [86]. Cependant, ces d_{CT} optimales sont obtenues pour des chaînes beaucoup plus courtes (n de 1 à 5). De plus, dans cette précédente étude, les variations de densité sont principalement localisées sur les mailles centrales et sur l’accepteur, sans aucunes contributions importantes des groupes donneurs. En d’autres termes, ces variations ne sont pas uniquement centrées sur la partie centrale du segment comme dans les chaînes de polyènes traitées ici.

5.5 Conclusions

Nous avons étudié avec la TD-DFT les propriétés de CT de longues chaînes α,ω -nitro,diméthylamino-oligoène, et ce, en utilisant des fonctionnelles d’échange-corrélation hybrides à longue portée. Comme prévu, la fonctionnelle B3LYP n’est pas adéquate pour traiter des systèmes si étendus. Il s’avère que la communication entre les deux groupements électro-actifs est plus forte dans les polyènes que dans les composés traditionnels de type oligothiophène ou fluorène. De grandes distances de CT (supérieures à 6,0 Å) sont ainsi atteintes pour des composés de 14 mailles. Dans les longues chaînes, il y a donc un très fort CT photoinduit bien que les variations de la densité électronique soient principalement localisées sur la zone centrale des oligomères. L’utilisation d’un seul groupe donneur (ou accepteur) conduit à une distance de CT optimale plus petite et ce pour des chaînes plus courtes. Nous savons maintenant que pour les polyènes, la présence d’un unique groupe donneur (ou accepteur) ne module pas de manière significative la longueur d’onde de transition ni la q_{CT} ; l’impact d’un unique groupe *push* ou *pull* étant cependant ressenti jusqu’à 18 mailles. Ce travail nous a en particulier permis de valider notre modèle décrivant de manière quantitative le CT. Cela amène des conclusions très pertinentes sur les longs oligomères. Nous avons également utilisé cette méthode dans le cadre d’une collaboration avec F. Odobel pour comprendre les propriétés de CT de colorants utilisés dans les DSSC de type n ou de type p . C’est ce que nous verrons dans les prochains chapitres.

CHAPITRE 6

APPORT DE LA CHIMIE THÉORIQUE AUX ÉTUDES EXPÉRIMENTALES

Ce chapitre expose le travail collaboratif réalisé au sein du laboratoire CEISAM entre notre équipe (Modélisation Et Spectroscopie, ModES) et le groupe Ingénierie des Matériaux Fonctionnels (IMF), en particulier avec l'équipe de F. Odobel. Celui-ci est en effet un expert reconnu internationalement dans le domaine de la synthèse de nouvelles molécules organiques utilisées pour préparer des DSSC, comme montré dans le chapitre 3.

Ce travail collaboratif a permis la caractérisation complète de nouveaux colorants utilisés dans des DSSC de type n . La première étude a porté sur la modification des groupes d'ancrage de complexes de ruthénium permettant leur greffage sur des surfaces de ZnO [41]. Dans le second travail, nous nous sommes intéressés à une série de colorants prometteurs combinant une porphyrine de zinc (ZnP) et la dicétopyrrolopyrrole (DPP) [116]. Dans les deux cas, notre travail a été de réaliser les simulations et les analyses théoriques pour les colorants synthétisés.

Afin de ne pas alourdir la lecture de l'ensemble, nous spécifions ici que les figures présentes dans ce chapitre sont reproduites avec l'autorisation des éditeurs des journaux dans lesquels nos articles ont été publiés. Pour la première section, les figures portent donc implicitement la mention : Adapted from Ref. [41] with permission from *The Royal Society of Chemistry*. Pour la deuxième section, elles portent la mention : Reprinted with permission from J. Warnan, V.-M. Guerin, F. B. Anne, Y. Pellegrin, E. Blart, D. Jacquemin, T. Pauporté, and F. Odobel, *Ruthenium Sensitizer Functionalized by Acetylacetonate Anchoring Groups for Dye-Sensitized Solar Cells*, Journal of Physical Chemistry C, ACS. Copyright 2013 American Chemical Society.

6.1 Complexes de ruthénium

6.1.1 Intérêt du ZnO et du groupe d’ancrage acétylacétone

La plupart des études sur les DSSC de type n ont porté sur l’utilisation du dioxyde de titane (TiO_2) en tant que semi-conducteur, mais son remplacement par l’oxyde de zinc (ZnO) est envisagé depuis quelques années. L’intérêt du ZnO découle d’une préparation plus aisée qui permet d’obtenir un large éventail de morphologies (nanoparticules, films nanoporeux, nanofils, nanotubes ou nanostructures ramifiées) [117–119]. Il présente aussi une plus grande mobilité électronique que le TiO_2 [120,121], et, malgré une densité d’état plus faible, l’énergie du bord de sa BC est au moins aussi négative que celle de TiO_2 [122]. Ceci suggère que de meilleurs rendements de photoconversion pourraient être obtenus avec les DSSC à base de ZnO . Cependant, le rendement record de ces DSSC à base de ZnO est seulement de 7,5 % [123], ce qui est loin des 11,2 % obtenus avec le TiO_2 , en utilisant un même sensibilisateur [124]. Dans la littérature, plusieurs raisons ont été avancées pour expliquer les faibles performances des DSSC à base de ZnO [125]. Premièrement, la plus faible densité d’état de la bande de conduction du ZnO implique un couplage électronique plus faible avec l’état excité du colorant, ce qui entraîne une injection d’électrons moins efficace dans le semiconducteur [126–129]. Deuxièmement, la permittivité relative plus faible de ZnO ($\epsilon_r = 8$) par rapport à celle de TiO_2 ($\epsilon_r = 80$) induit de plus fortes interactions électrostatiques entre l’électron injecté et le trou localisé sur le colorant oxydé [130,131]. Ces effets diminuent considérablement la dissociation des charges et par conséquent, le transport des électrons. Toutefois, des résultats récents obtenus par Grätzel *et coll.* ont montré une efficacité élevée de collection de charges (> 92 %) dans des nanoparticules et des films nanoporeux de ZnO [121]. L’IPCE supérieure à 80 % pour ces systèmes [132] indique clairement la grande efficacité de l’injection de charge du colorant excité vers le semi-conducteur ZnO . Une autre raison plus souvent invoquée pour expliquer les moindres performances des cellules à base de ZnO est la décomposition de la surface suite à la libération de protons provenant du groupe d’ancrage (souvent un acide carboxylique) lors de l’étape de chimisorption. L’acide carboxylique est, en effet, le groupe d’ancrage classique utilisé pour relier des colorants organiques, comme **P1** ou **S4**, et des complexes de coordination, comme par exemple **Ru4** ou **Z907**, à la surface du semi-conducteur (voir les Figures 3.7, 3.9 et 3.11 dans le chapitre 3 et la Figure 6.1 dans ce chapitre, à la page 87, pour les structures de ces colorants). Lorsque l’étape de chimisorption se produit dans un solvant relativement polaire, l’acide carboxylique a, en effet, tendance à se dissocier en

carboxylate, libérant un proton dans la solution et la rendant ainsi plus acide. Le domaine de stabilité de ZnO en fonction du pH étant plus étroit que celui de TiO₂, ZnO se dissout donc plus facilement lors de la chimisorption avec des groupes d'ancrage classiquement utilisés pour TiO₂, qui sont assez acides. Ce phénomène de dissolution de ZnO entraîne la formation d'agglomérats Zn²⁺/colorants qui absorbent la lumière incidente mais ne participent pas à la production d'électricité [120, 133–135]. L'instabilité de ZnO en présence du colorant a également été illustrée par des changements importants dans la morphologie de la couche dans le cas de films électrodéposés [136]. C'est pourquoi l'optimisation de la sensibilisation de la photo-électrode est plus délicate dans le cas de ZnO que pour TiO₂, et ce, même si de grandes valeurs de J_{SC} ont été obtenues pour ces DSSCs à base de ZnO (jusqu'à 20 mA/cm²) [123, 137].

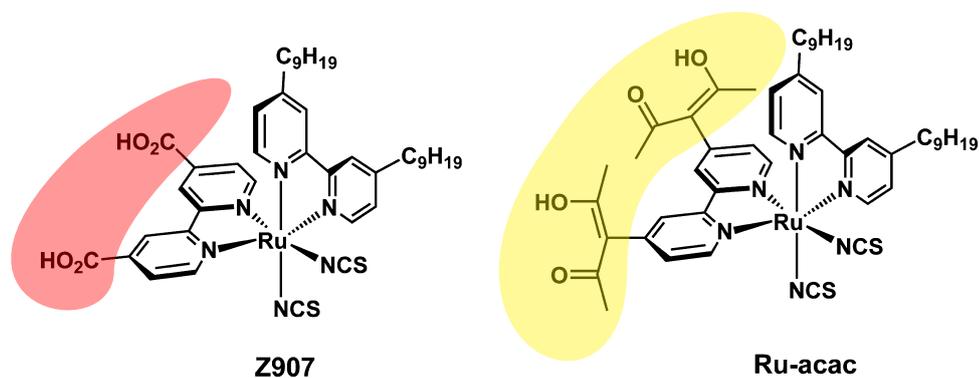


FIGURE 6.1 – Structures des complexes **Z907** (à gauche) et **Ru-acac** (à droite). Les zones colorées représentent les groupes d'ancrage : acide carboxylique (en rouge) et acac (en jaune).

Le développement de nouveaux groupes d'ancrage ne comprenant pas de protons acides pourraient donc être un progrès significatif pour une fonctionnalisation efficace de la photo-électrode, en particulier dans le cas de ZnO. À cette fin, l'acétylacétonate (acac) est un choix attrayant parce que ce ligand est faiblement acide ($pK_a \sim 9$). Il présente également une très forte affinité pour la majorité des métaux de transition [138], et, en particulier pour Zn(II). Une forte liaison covalente et un fort couplage électronique avec la surface sont donc envisagés, ce qui pourrait empêcher la dégradation de la structure au cours de l'étape de sensibilisation de ZnO [139, 140]. Peu d'études ont été réalisées sur l'utilisation de ce groupe d'ancrage pour lier un colorant à la surface d'un semi-conducteur [141–144] et, encore moins, concernant l'évaluation de leurs performances photovoltaïques

dans les DSSC [143]. Ce travail est ainsi le premier à utiliser un complexe de ruthénium contenant la fonction acac (**Ru-acac**) pour sensibiliser une photoélectrode de ZnO. Les performances physicochimiques et photovoltaïques de **Ru-acac** sont comparées à celles du colorant **Z907**, présentant des acides carboxyliques comme groupe d’ancrage (voir Figure 6.1).

6.1.2 Résultats expérimentaux

Après avoir synthétisé les deux complexes, l’équipe de F. Odobel a réalisé : A) les spectres d’absorption électronique (UV-Visible) de ces colorants, seuls puis chimisorbés ; B) l’étude de leurs potentiels redox ; C) l’analyse des propriétés photovoltaïques des DSSC synthétisées à partir de ces complexes. Nous résumons ci-dessous les résultats majeurs de ces études expérimentales.

A) Spectre UV-Visible des colorants

Les spectres d’absorption électronique des complexes **Z907** et **Ru-acac**, mesurés dans le THF¹, se trouvent en Figure 6.2, et les données spectroscopiques se trouvent dans la Table 6.1. Nous y trouvons ainsi les longueurs d’onde d’absorption maximale (λ_{\max}) et de phosphorescence (λ_{em}) ainsi que l’énergie de l’état triplet E_{0-0} , qui est calculée expérimentalement à partir de λ_{em} ². L’analyse des spectres d’absorption montre que la partie visible du spectre est dominée par des transitions MLCT qui couvrent une large région entre 400 et 650 nm. Ces transitions sont plus décalées vers le rouge et plus intenses pour le complexe **Z907** que pour **Ru-acac**. Notons que la longueur d’onde d’absorption maximale du MLCT pour **Z907**, dans le THF, est d’ailleurs légèrement déplacée vers le rouge par rapport aux valeurs rapportées dans la littérature (éthanol ou DMF³) [145, 146]. L’énergie de la transition MLCT est, en effet, sensible à l’état de protonation des groupes acide carboxylique, qui est modifié par la polarité du solvant. Le THF étant un solvant moins polaire que le DMF ou l’éthanol, les groupes acide carboxylique seront donc plus déprotonés dans ces deux derniers solvants que dans le THF. Ceci explique le déplacement bathochrome observé dans le THF, dans lequel les groupes acide carboxylique sont certainement (presque) entièrement protonés.

L’influence de la durée de chimisorption du colorant (sur le film de ZnO) sur les spectres d’absorption a ensuite été étudiée (Figure 6.3). L’absorbance de l’électrode de

1. tétrahydrofurane.

2. Ici, $E_{0-0} = \frac{1240}{\lambda_{\text{em}}}$.

3. *n,n*-diméthylformamide.

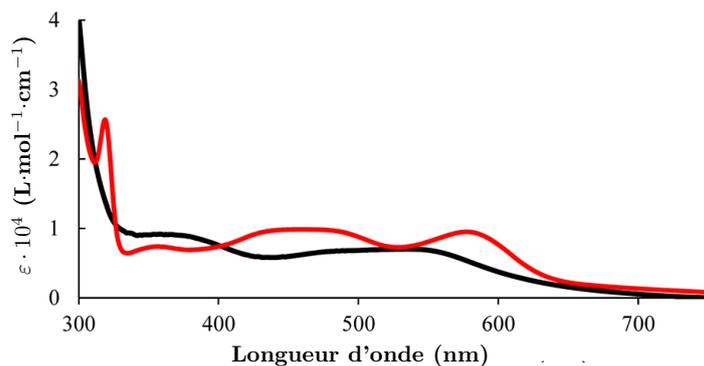


FIGURE 6.2 – Spectre d’absorption électronique pour **Z907** (en rouge) et **Ru-acac** (en noir), dans le THF.

Complexe	λ_{\max} (ϵ) ^a	λ_{em} ^b	E_{0-0}
Ru-acac	538 ($0,75 \cdot 10^4$)	667	1,86
Z907	460 ($0,98 \cdot 10^4$)	697	1,78
	580 ($0,95 \cdot 10^4$)		

TABLE 6.1 – Données spectroscopiques mesurées pour les complexes **Z907** et **Ru-acac** :^a dans le THF ; ^b dans l’éthanol à 77K. λ_{\max} , ϵ , λ_{em} et E_{0-0} sont exprimés respectivement en nm, en $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, en nm et en eV.

ZnO est ainsi quasiment indépendante de la durée du contact avec la solution de colorant lorsque qu’elle est exposée à **Z907**, tandis que l’absorbance du film mis en contact avec **Ru-acac** augmente de façon constante avec le temps d’exposition. Ceci indique que la formation des liaisons de coordination avec l’oxyde de zinc est plus rapide avec les groupes acide carboxylique qu’avec les groupes acac. La dégradation du film de ZnO par l’acidité générée par **Z907** ne s’accompagne pas d’une diminution de l’absorbance de l’électrode (Figure 6.3), sans doute parce que les cations Zn^{2+} libérés sont coordonnés par les colorants pour former des agrégats qui sont piégés à l’intérieur du film de ZnO [133]. Les colorants de ces agrégats continuent ainsi à absorber la lumière incidente et empêchent la baisse de l’absorption, bien qu’ils ne puissent plus participer significativement à l’injection électronique et donc à la conversion photovoltaïque. Nous observons également un décalage hypsochrome de l’absorption maximale de la bande MLCT du **Z907** lors de la chimisorption sur ZnO, tandis que le spectre optique de **Ru-acac** n’est presque pas perturbé par l’interaction avec le semiconducteur.

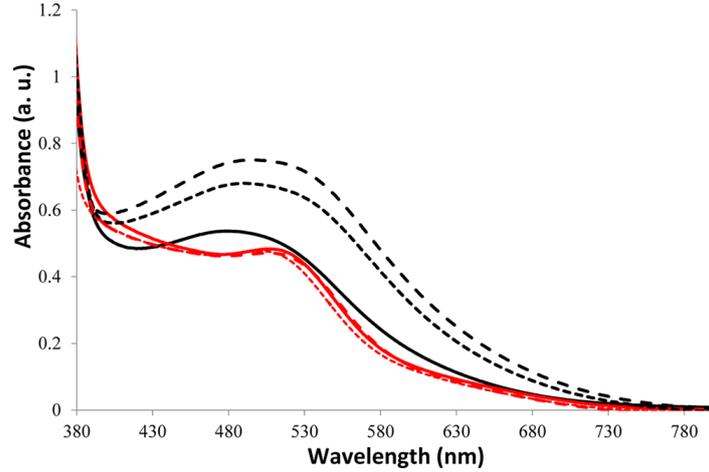


FIGURE 6.3 – Spectre d’absorption pour **Z907** (en rouge) et **Ru-acac** (en noir) chimisorbés sur une électrode de ZnO de $15 \mu\text{m}$ d’épaisseur avec différent temps de trempage : ligne pleine = 2h, tiret = 2 jours, pointillés = 7 jours.

B) Potentiels redox

Les potentiels d’oxydo-réduction de ces complexes ont ensuite été mesurés par voltamétrie cyclique. Les données sont proposées dans la Table 6.2. Nous observons que le caractère attracteur du groupe acide carboxylique dans **Z907** rend difficile l’oxydation du centre métallique et décale le potentiel d’oxydo-réduction de Ru(III/II) par rapport à celui de **Ru-acac** (0,76 par rapport à 0,61 V).

Les potentiels d’oxydation et le niveau d’énergie de l’état excité MLCT triplet (E_{0-0}) ont permis d’estimer les énergies libres d’injection (ΔG_{inj}) et de régénération (ΔG_{reg}) en utilisant respectivement les Équations 6.1 et 6.2 qui proviennent des Équations 2.1 et 2.2 du chapitre 2, appliquées aux DSSC de type n .

$$\Delta G_{\text{inj}} = E(S^+/S) - E_{0-0} - E_{\text{BC}}(SC) \quad (6.1)$$

$$\Delta G_{\text{reg}} = E(I_3^-/I^-) - E(S^+/S) \quad (6.2)$$

où SC désigne ici le semiconducteur ZnO avec $E_{\text{BC}}(\text{ZnO}) = -0.8 \text{ V}$ et $E(I_3^-/I^-) = 0.18 \text{ V}$, par rapport à SCE.

Colorant	$E_{1/2} (S^+/S)$	ΔG_{inj}	ΔG_{reg}
Ru-acac	0,61	-0,45	-0,43
Z907	0,76	-0,22	-0,58

TABLE 6.2 – Potentiels d’oxydation (exprimés en V, par rapport à SCE) et énergies libres de la réaction d’injection d’électrons (ΔG_{inj}) et de la réaction de régénération (ΔG_{reg}) pour les colorants **Z907** et **Ru-acac** (exprimés en eV).

Bien que les processus d'injection et de régénération soient tous deux thermodynamiquement admis pour les deux colorants (enthalpies libres négatives), l'injection d'électrons est la plus favorable avec **Ru-acac**, tandis que la force motrice de régénération est supérieure pour **Z907** (voir Table 6.2 et Figure 6.4).

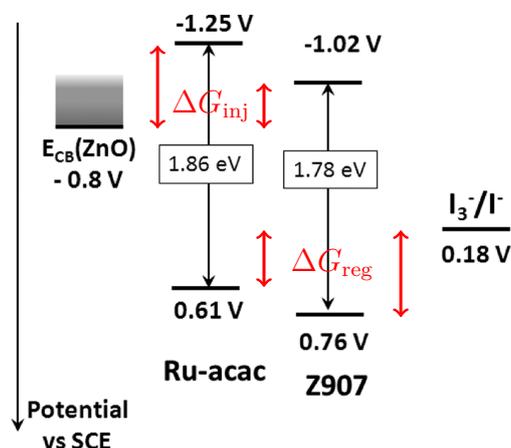


FIGURE 6.4 – Positions relatives des différents états impliqués dans les deux DSSC au ZnO et enthalpies libres d'injection (ΔG_{inj}) et de régénération (ΔG_{reg}) pour les deux colorants étudiés.

C) Performances photovoltaïques

Des films de ZnO ont été sensibilisés avec chacun des deux complexes de ruthénium et les performances des cellules solaires ont été mesurées (Table 6.3). Puis, les courbes de photoaction ont été tracées (Figure 6.5). Le complexe **Z907** montre un rendement de photo-conversion η supérieur à celui de **Ru-acac** avec des V_{OC} et J_{SC} plus importantes. Cette conversion plus élevée de **Z907** ne peut cependant être expliquée sans une analyse plus approfondie. L'étude expérimentale nous a permis d'identifier une partie des raisons expliquant ces meilleures performances photovoltaïques de **Z907**. Nous avons pu confirmer et compléter ces explications à l'aide de nos calculs, présentés dans le paragraphe suivant. Suite à la chimisorption sur ZnO, le colorant **Z907** montre une absorbance plus faible que **Ru-acac** alors qu'il développe de meilleures performances en terme de V_{OC} et d'IPCE (Table 6.3 et Figure 6.5). Ces résultats sont inattendus si nous considérons uniquement que le groupe d'ancrage de **Z907**, l'acide carboxylique, réduit en général le rendement d'injection à cause d'une dissolution partielle de la surface de ZnO. La J_{SC} plus faible de **Ru-acac** ne peut d'ailleurs pas être expliquée par une différence de perte de courant par recombinaison interfaciale avec l'électrolyte sur ZnO car l'absorbance de l'électrode de

ZnO, couverte de **Ru-acac**, est plus élevée, tandis que son coefficient d'extinction molaire est inférieur à celui du **Z907** (voir Table 6.1). Par conséquent, le degré de couverture de la surface de ZnO est très probablement plus grand avec **Ru-acac** qu'avec **Z907**. Notons cependant que le mode de fixation de l'acide carboxylique peut être différent de celui de l'acac, entraînant une orientation différente des deux colorants sur la surface. Les mesures d'impédance électrochimique montrent, par ailleurs, que la durée de vie des électrons dans ZnO est toujours plus grande avec **Ru-acac** qu'avec **Z907** (Table 6.3). Ceci implique que les pertes de courant par interception des électrons injectés dans la surface de ZnO par le triiodure ne sont certainement pas plus importantes avec **Ru-acac** qu'avec **Z907**. En conclusion, le photocourant plus faible mesuré avec **Ru-acac** peut probablement être attribué à une plus faible injection d'électrons diminuant le rendement d'injection par rapport à **Z907**. Comme nous le verrons ci-dessous, les calculs quantiques apportent aussi des informations permettant de mieux rationaliser ce phénomène.

Colorant	Temps de plongée	V_{OC} (mV)	J_{SC} (mA/cm ²)	ff (%)	η (%)	τ (ms)
Ru-acac	1 jour	390	3,74	63	0,93	13,4
	2 jours	390	4,25	64	1,05	14,8
	7 jours	400	4,03	62	0,97	8,1
Z907	2 heures	600	6,07	76	2,76	11,5
	2 jours	520	6,78	69	2,42	11,0
	7 jours	520	3,26	74	1,24	8,0

TABLE 6.3 – Performances photovoltaïques, et temps de vie des électrons mesurés par spectroscopie d'impédance, des films de ZnO couvert avec **Ru-acac** et **Z907**, enregistrés sous un ensoleillement de 1,5 AM (100 mW·cm⁻²), en fonction du temps de plongée, du semiconducteur dans la solution de colorant.

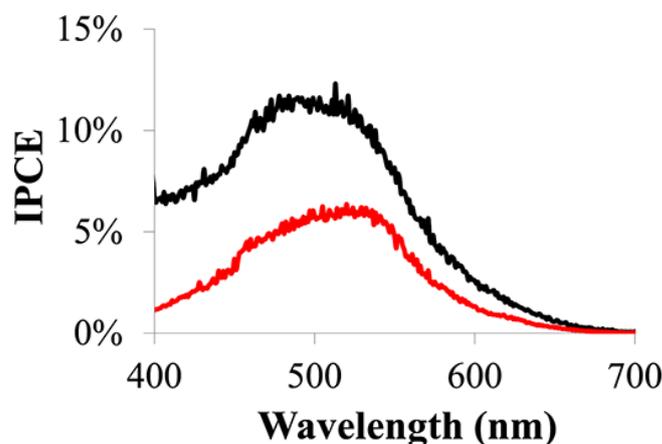


FIGURE 6.5 – Spectre de photoaction des DSSC sensibilisées avec **Ru-acac** (rouge) après 7 jours de plongée, du semiconducteur dans la solution de colorant, et avec **Z907** (noir) après 2 jours de plongée.

6.1.3 Outils théoriques utilisés

Toutes les simulations de mécanique quantique ont été réalisées avec le programme Gaussian09 [113]. Nous avons calculé les spectres d'absorption électronique des deux colorants. Pour cela, nous avons utilisé une méthode identique à celle appliquée précédemment avec succès pour une famille de colorants similaires [25, 147]. En effet, Guillemoles *et coll.* ont utilisé, en 2002, la fonctionnelle d'échange-corrélation PBE0 [148] pour analyser les propriétés de complexes de ruthénium polypyridyle ayant des structures proches des colorants étudiés ici. Leur résultats montrent que cette fonctionnelle hybride peut être utilisée pour l'analyse des propriétés des états excités de ce type de colorant. Par conséquent, nous avons sélectionné la fonctionnelle PBE0 pour tous nos calculs. Dans un premier temps, l'optimisation des géométries et les calculs de fréquence dans le THF ont été effectués en utilisant le modèle de continuum polarisable simulant un conducteur (*Conductor-like-Polarizable Continuum Model*, C-PCM) comme modèle de solvant [149]. Celui-ci permet de simuler précisément les interactions soluté-solvant pour les solvants aprotiques possédant des constantes diélectriques supérieures à 5, et améliore la convergence des calculs d'optimisation par rapport au modèle PCM standard. Cet avantage est particulièrement utile pour les complexes métalliques tels que les colorants au ruthénium qui nous intéressent ici. La base de fonctions 6-31G(d) a été utilisée pour décrire les atomes des premières et deuxièmes rangées du tableau périodique. Le pseudopotentiel et la base CEP-121G ont été utilisés pour décrire le ruthénium afin de prendre en compte les effets relativistes de ses électrons de cœur. Dans les structures des colorants, les chaînes alkyle ne jouent pas un rôle important dans les caractéristiques optiques. Les groupes C_9H_{19} , présents dans les colorants expérimentalement synthétisés, ont donc été remplacés par le groupe CH_3 , afin de réduire le coût des calculs. Dans un deuxième temps, les 30 premiers états excités singulets les plus bas ont été déterminés avec la TD-DFT, en utilisant la base 6-31+G(d). Le centre métallique a de nouveau été décrit avec CEP-121G mais en ajoutant cette fois-ci une orbitale diffuse p ayant un coefficient $\alpha = 0,08$. Ces derniers calculs ont été effectués avec l'approche C-PCM, dans le cadre de l'approximation de la réponse linéaire en considérant la limite de non-équilibre (LR-C-PCM). Pour les premiers états ayant une grande force d'oscillateur, nous avons déterminé les différences de densité électronique entre les états fondamentaux et excités à l'aide de la méthode explicitée précédemment (chapitre 4). Celle-ci permet, en effet, une représentation intuitive de l'impact des transitions électroniques. Un seuil de 0,0004 u.a. a été utilisé pour représenter ces différences de densité.

6.1.4 Résultats des calculs de DFT/TD-DFT

Dans le colorant **Ru-acac**, le groupe acac peut être présent sous deux formes tautomères : l'énol ou la dicétone. L'équilibre tautomérique est en général déplacé vers l'énol, qui est connu pour être la forme prédominante dans la plupart des solvants organiques [150]. En effet, la forme énol implique une liaison hydrogène intramoléculaire qui stabilise cet isomère comme le montre les spectres de RMN ^1H . Pour vérifier cette hypothèse, nous avons réalisé l'optimisation de la géométrie en phase gazeuse des deux tautomères. L'énergie totale résultante montrent une différence de 0,4 eV en faveur de la forme énol pour le colorant **Ru-acac**. Nous avons donc étudié uniquement les propriétés optiques des structures « énoles ».

Une analyse des spectres d'absorption électronique expérimentaux a ensuite été réalisée pour les deux colorants. Le **Ru-acac** présente deux transitions relativement faibles à 556 et 522 nm ($f = 0,024$ et $0,022$, respectivement) et une bande plus forte située à 480 nm ($f = 0,113$). Les représentations des réorganisations de densité correspondant à ces trois transitions peuvent être trouvées en Figure 6.6. Il est clair que ces trois bandes correspondent à un transfert de charge partiel du groupe NCS (en bleu sur la Figure 6.6) vers la bipyridine (en rouge sur la Figure 6.6), mais sans que les groupes acac ne soient impliqués dans ces transferts de charge. En effet, les effets stériques des unités méthyle des acac forcent ces groupes à s'orienter presque perpendiculairement par rapport à la bipyridine, ce qui explique la faible interaction électronique entre les acac et le reste du colorant. En outre, le caractère riche en électrons des acac ne rend pas favorable l'attraction vers les fonctions d'ancrage de la densité électronique formée sur la bipyridine, dans les états excités MLCT. Nous remarquons donc que ces fonctions d'ancrage, qui participent en principe au transfert d'électrons entre le colorant excité et la surface, ne sont pas idéales pour le CT, ce qui peut expliquer la plus faible efficacité en terme d'injection de charges pour **Ru-acac**. Pour ces trois bandes, le modèle des différences de densité (voir le chapitre 4) indique cependant une charge transférée d'environ un électron, et une d_{CT} de 2,3 Å, ce qui n'est pas négligeable dans des molécules n'ayant pas une géométrie linéaire. L'absorption à 522 nm redirige d'ailleurs la densité électronique vers la bipyridine auxiliaire, portant les groupes alkyle, et non vers la bipyridine portant les groupes d'ancrage. Un résultat clairement préjudiciable pour l'injection d'électrons dans la bande de conduction de ZnO.

Les caractéristiques optiques de **Z907** sont très différentes de celles de **Ru-acac**, avec deux premiers pics relativement faibles à 649 nm ($f = 0.028$) et de plus fortes absorptions

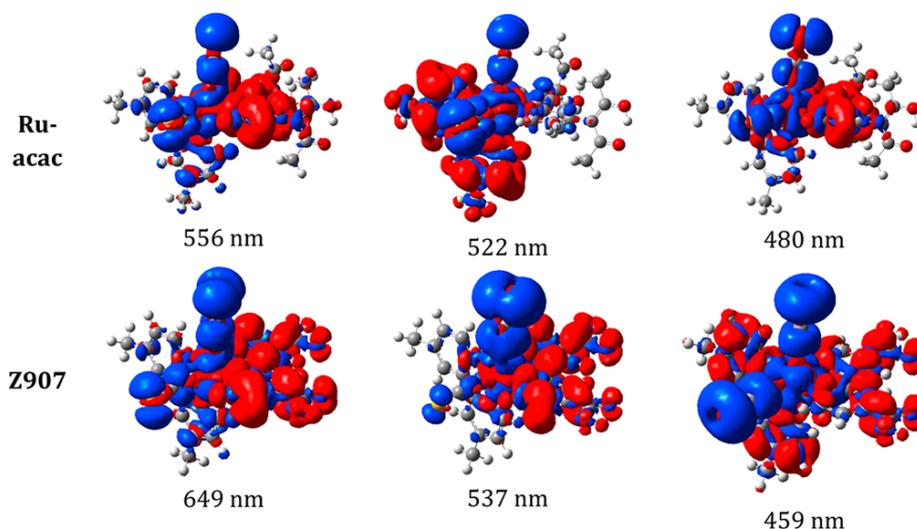


FIGURE 6.6 – Représentations des différences de densité entre l'état fondamental et les états excités de **Ru-acac** et **Z907** pour les trois transitions principales. Les régions bleues (rouges) indiquent une diminution (augmentation) de la densité électronique lors de l'absorption de la lumière.

à 537 nm ($f = 0,097$), 459 nm ($f = 0,083$) et 440 nm ($f = 0,078$). La Figure 6.6 donne les différences de densité pour les trois premières absorptions. Ces valeurs sont en bon accord avec les résultats précédemment obtenus avec B3LYP sur le même composé [146]. Elles montrent un déplacement bathochrome important par rapport à **Ru-acac**, cohérent avec les spectres d'absorption expérimentaux. Suite à toutes ces transitions de CT, une densité électronique importante est présente sur les groupes d'ancrage acide carboxylique, une caractéristique clairement favorable pour maximiser le couplage électronique entre l'état excité et la fonction d'onde de la bande de conduction de ZnO et donc la conversion d'énergie. De plus, les deux premières bandes montrent une distance de CT de 2,4 et 2,7 Å, respectivement, et une augmentation de la densité sur la seule bipyridine portant les groupes acide carboxylique. Pour les deux absorptions à 459 nm et 440 nm, le caractère de CT est encore très clair avec des d_{CT} d'environ 2,3 à 2,5 Å, même si la charge est délocalisée sur les deux bipyridines.

À partir de ces calculs, il est possible de prévoir que le couplage électronique de la fonction d'onde de la bande de conduction de ZnO avec **Z907** sera sensiblement supérieur à celui avec **Ru-acac**. En effet, la densité électronique est peu transférée sur les groupes acac lors du MLCT en raison de leur caractère attracteur d'électrons plus faible ainsi que de la conjugaison π -électronique plus faible avec les unités de la bipyridine en partie à cause de la géométrie du colorant. Ces conclusions théoriques sont cohérentes avec les conclusions expérimentales et expliquent pourquoi **Z907** produit de meilleures

performances photovoltaïques que **Ru-acac** après greffage sur ZnO.

6.1.5 Conclusions

Le but de cette étude était d'évaluer si le remplacement de l'acide carboxylique par des groupes d'ancrage acétylacétone était une stratégie pertinente pour préparer de meilleurs sensibilisateurs pour les DSSC à base de ZnO. La synthèse d'un nouveau complexe de ruthénium **Ru-acac** a été réalisée par l'équipe de F. Odobel. L'analyse expérimentale tend à montrer que l'unité acétylacétone se lie à la surface de ZnO avec une forte affinité et n'induit pas la dégradation du ZnO comme le fait le groupe acide carboxylique. À cet égard, le groupe acac est donc un meilleur groupe d'ancrage que l'acide carboxylique. Cependant, les analyses expérimentales et théoriques montrent également que le groupe d'ancrage acac est un moins bon attracteur d'électrons que l'acide carboxylique et par conséquent, il ne guide pas la densité électronique vers la bande de conduction du semi-conducteur aussi efficacement que le fait ce dernier. De plus, les calculs de DFT ont montré que, lorsqu'il est attaché directement à un fragment aromatique, le groupe acac s'oriente perpendiculairement, entravant fortement la conjugaison π dans **Ru-acac**. Le couplage électronique avec le semi-conducteur est donc réduit avec l'acac, ce qui affecte le rendement quantique d'injection de charges. Cette première étude photovoltaïque d'une DSSC à base de ZnO avec un colorant fixé par des groupes acétylacétone a ainsi apporté plusieurs informations nouvelles sur des groupes d'ancrage encore peu utilisés. Les calculs de DFT/TD-DFT ont également permis d'apporter une analyse plus approfondie des spectres d'absorption UV-Visible, montrant comment le CT affecte les performances des groupes d'ancrage sur le ZnO. Ces résultats ouvrent la voie vers l'élaboration de nouvelles stratégies visant à renforcer le couplage électronique, par exemple, par l'insertion d'une double ou triple liaison entre le groupe aryle et l'acac qui devrait permettre d'améliorer la conjugaison π déficiente dans le **Ru-acac**.

6.2 Étude de colorants de type ZnP-DPP

6.2.1 Importance de l'approche bichromatique

Comme nous venons de le voir, une partie des performances fournies par une DSSC dépend de la chimisorption du colorant sur la surface du semi-conducteur. De plus, il est évident que plus le spectre d'absorption couvert par le colorant est large, plus l'efficacité de récolte de la lumière est potentiellement bonne. La plupart des colorants organiques

sont peu adaptés à une large gamme d'absorption à cause d'une limite intrinsèque, à savoir des bandes d'absorption plutôt étroites, entraînant une collection incomplète des photons du domaine visible. Des stratégies ont été développées pour surmonter cette limitation, par exemple, la co-sensibilisation avec des colorants absorbants complémentaires. Ceci implique cependant un temps de conception et de synthèse de deux nouveaux colorants efficaces au lieu d'un seul, ainsi que le réglage fin des conditions de sensibilisation [5, 151]. Le groupe de F. Odobel du CEISAM, ainsi que d'autres, ont étudié la faisabilité de systèmes basés sur des transferts d'énergie multiples ou complémentaires. Dans cette stratégie, le spectre d'absorption d'un colorant absorbant dans le rouge est élargi artificiellement sur tout le spectre visible par l'ajout de plusieurs chromophores qui collectent et transfèrent l'énergie vers le premier chromophore [151–153]. Ainsi, une approche utilisée au laboratoire consiste à sélectionner deux colorants affichant des caractéristiques d'absorption complémentaires, par exemple une porphyrine de zinc (ZnP) et un dicétopyrrolopyrrole (DPP), et de les combiner dans une structure entièrement conjuguée [105, 154–156] (voir Figure 6.7, page 98). Le choix de ces deux structures ne doit rien au hasard. Diao *et coll.* ont montré le potentiel des ZnP comme sensibilisateur dans les DSSC [5, 157], et d'autre part, la DPP affiche une absorption très intense à 500 nm, qui est parfaitement complémentaire de l'absorption de la ZnP puisque celle-ci absorbe à 440 et 600 nm [48, 158, 159]. La DPP est d'ailleurs une unité souvent utilisée dans les cellules solaires organiques [160], et malgré quelques performances intéressantes dans les DSSC [161, 162], elle restait, au moment de notre étude, encore peu utilisée dans ce domaine avec seulement une dizaine de publications [104, 161–168].

Cette approche bichromophore a déjà été utilisée par l'équipe de F. Odobel, et deux adduits ZnP-DPP, **D1** et **D2**, ont été proposés précédemment (Figure 6.7) [105]. Une PCE satisfaisante a été obtenue, celle-ci atteignant 5,27 % pour **D1**. Visant à accroître ces performances, ils ont amélioré la conception en entourant le noyau ZnP-DPP par des groupes donneurs électroniques afin de promouvoir l'injection d'électrons dans la bande de conduction du TiO₂. La vectorisation du transfert d'électrons photo-induit est en effet un paramètre particulièrement important pour assurer de grandes performances. Toutefois, le greffage de substituants donneurs d'électrons peut entraîner un affaiblissement de la force motrice de régénération du colorant cationique par le médiateur redox. Par exemple, la présence de la partie dianisylamine, riche en électrons dans **D2**, induit une baisse sévère de la PCE correspondante (2,55 %) par rapport à **D1** (5,27 %).

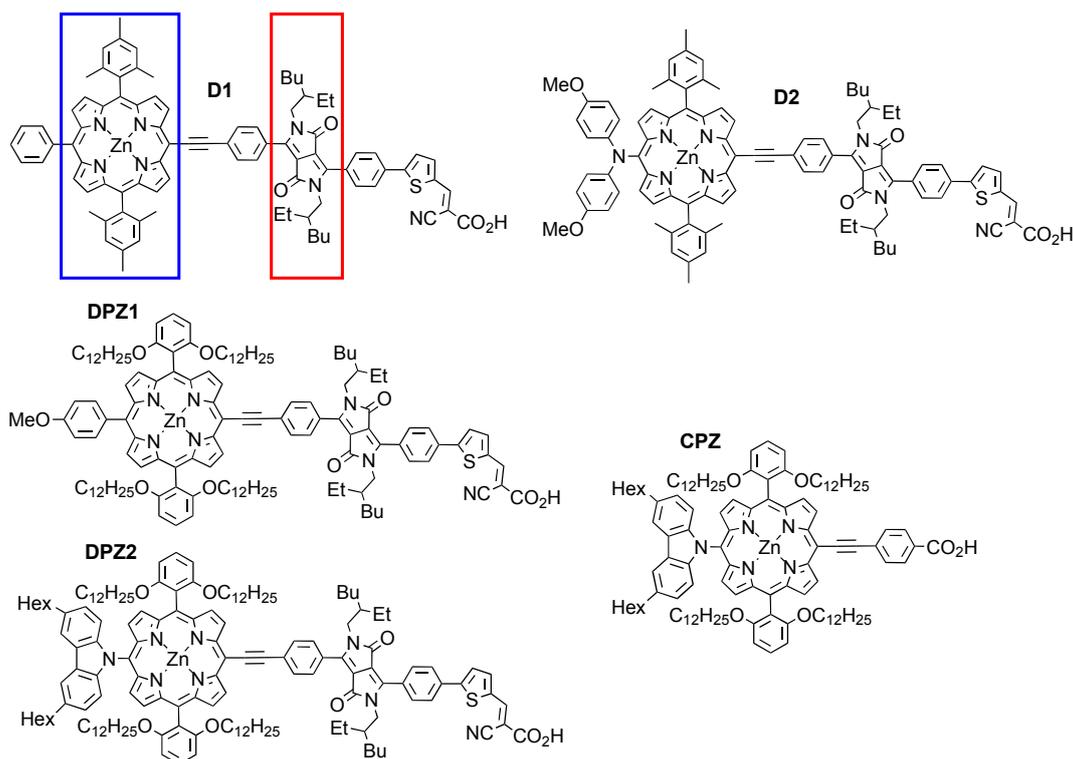


FIGURE 6.7 – Structures des colorants étudiés, en bleu une ZnP et en rouge une DPP.

6.2.2 Résultats expérimentaux

L'équipe de F. Odobel a rapporté la synthèse et les caractérisations spectroscopiques et électrochimiques, ainsi que l'analyse des performances photovoltaïques dans des DSSC de deux nouveaux sensibilisateurs bichromophores **DPZ1** et **DPZ2**, respectivement terminés par les groupes méthoxyphényle (**DPZ1**) et carbazole (**DPZ2**). Les structures de ces deux nouveaux colorants sont données en Figure 6.7. Ces deux substituants sont des groupes donneurs d'électrons, dont le potentiel d'oxydation est décalé anodiquement par rapport à la dianisylamine (dyade **D2**). De plus, des substituants hydrophobes 2,6-didodécyloxyphényle ont été ajoutés afin de permettre une meilleure protection de la surface de TiO_2 lors de l'approche de l'électrolyte. Ces groupes entravent la recombinaison de charge et réduisent donc les pertes de courants interfaciaux [169]. Ces substituants peuvent également jouer le rôle de groupe protecteur de l'atome de zinc de la porphyrine, qui subit une préassociation avec I_3^- et serait responsable de la hausse du courant noir [169–171]. Le colorant **CPZ**, sans DPP, a également été préparé (voir Figure 6.7) pour évaluer l'influence du groupe DPP sur les performances photovoltaïques.

A) Spectres d'absorption électronique

Comme le montre les Figures 6.8 et 6.9, les spectres d'absorption électronique de chaque colorant (**DPZ1**, **DPZ2**, **CPZ**) ont été enregistrés dans le dichlorométhane puis sur TiO_2 avec et sans acide chénodésoxycholique (*chenodesoxycholic acid*, CDCA), un co-adsorbant souvent utilisé pour limiter l'aggrégation des colorants. Les caractéristiques d'absorption typiques de la porphyrine sont visibles autour de 440 nm (bande de Soret) et à environ 600 nm (bandes Q) [48]. La bande de Soret de **CPZ** est plus intense que celle de **DPZ1** ou de **DPZ2**, tandis que les bandes Q de ce dernier sont à peu près deux fois plus intenses que celles de **CPZ**.

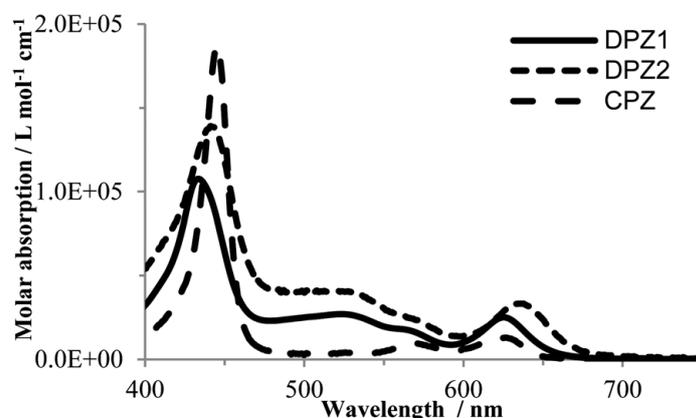


FIGURE 6.8 – Spectres d'absorption électronique de **DPZ1**, **DPZ2** et **CPZ** dans le dichlorométhane.

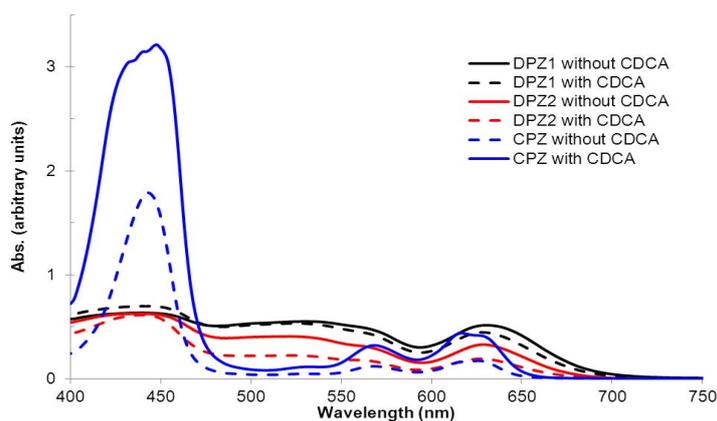


FIGURE 6.9 – Spectres d'absorption électronique de **DPZ1**, **DPZ2** et **CPZ** avec et sans le CDCA et enregistré avec un film de TiO_2 de 4 μm d'épaisseur.

L'addition de l'unité DPP au noyau ZnP conduit, comme attendu, à une augmentation significative de l'absorption à 500 nm dans le cas des colorants de type **DPZ**, ce qui entraîne une plus grande absorption de la lumière par rapport à **CPZ**. Ceci est manifeste-

ment confirmé par la LHE des colorants (voir Figure 6.12, page 103) montrant qu'un large domaine continu du spectre visible est couvert et confirmant donc l'intérêt de l'approche bichromatique.

La Figure 6.10 indique que pour **DPZ1** et **DPZ2**, les trois bandes les plus intenses sont à peu près identiques. Nous définissons ainsi la bande I entre 626 et 640 nm, la bande II entre 524 et 530 nm et la bande III entre 437 et 440 nm. Au delà d'une analyse intuitive en terme de chromophore impliqué, nos calculs de chimie théorique ont permis de donner une analyse plus précise de ces bandes, en montrant quels types de transferts électroniques ont lieu à ces différentes énergies (voir Section 6.2.3).

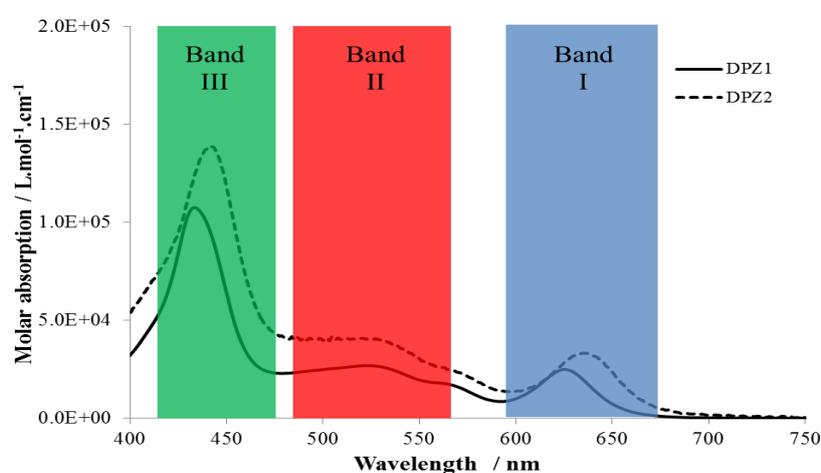


FIGURE 6.10 – Absorption UV-visible pour **DPZ1** et **DPZ2**, enregistrée dans le dichlorométhane.

B) Potentiels électrochimiques

Le comportement électrochimique a été évalué pour tous les colorants adsorbés sur une surface de TiO_2 (voir le potentiel d'oxydation, E_{Ox} , dans la Table 6.4). L'oxydation centrée sur la porphyrine est le processus électrochimique le moins anodique dans tous les cas (environ 0,8 V par rapport à SCE), suivi de l'extraction d'un électron à partir du carbazole (**DPZ2** et **CPZ**) et, enfin, à partir du noyau de la DPP (**DPZ1** et **DPZ2**). Dans l'ensemble, les potentiels enregistrés sont similaires quelque soit la molécule considérée, ce qui implique un couplage électronique assez faible entre les différents fragments à l'état fondamental. En particulier, le carbazole et les substituants *para*-méthoxyphényle semblent pouvoir afficher un pouvoir donneur d'électrons pratiquement identiques.

C) Énergies libres interfaciales

La mesure des propriétés électrochimiques et d'émission ont permis l'évaluation expérimentale des énergies libres pour les différents processus interfaciaux (Table 6.4). Dans cette Table, l'énergie E_{0-0} (en eV) est calculée à partir de la longueur d'onde à l'intersection des spectres d'absorption et d'émission normalisés, λ_{inter} . Des forces motrices significatives ont été calculées à la fois pour l'injection d'électrons dans la bande de conduction du TiO_2 (ΔG_{inj}) et pour la régénération du colorant photo-oxdé par l'électrolyte (ΔG_{reg}). Ces forces motrices ont été calculées respectivement avec les Équations 6.1 et 6.2 (page 90), où le semiconducteur est TiO_2 et où $E_{BC}(\text{TiO}_2) = -0,7$ V, par rapport à SCE.

Colorant	λ_{max} (ϵ)	E_{Ox}	E_{0-0}	ΔG_{inj}	ΔG_{reg}
DPZ1	437 ($1,08 \cdot 10^5$)	0,77	1,96	-0,49	-0,59
	524 ($2,68 \cdot 10^4$)	1,15			
	626 ($2,73 \cdot 10^4$)				
DPZ2	440 ($1,35 \cdot 10^5$)	0,80	1,93	-0,43	-0,62
	530 ($3,99 \cdot 10^4$)	0,98			
	640 ($3,22 \cdot 10^4$)	1,19			
CPZ	446 ($1,86 \cdot 10^5$)	0,82	1,95	-0,43	-0,64
	572 ($0,91 \cdot 10^4$)	1,04			
	628 ($1,27 \cdot 10^4$)				

TABLE 6.4 – Propriétés optiques, électrochimiques et forces motrices du transfert électronique pour les colorants **DPZ1**, **DPZ2** et **CPZ**, dans le dichlorométhane. λ_{max} est exprimé en nm, ϵ en $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, E_{Ox} en V, E_{0-0} , ΔG_{inj} et ΔG_{reg} en eV.

Tous les colorants présentent des valeurs très proches de ΔG_{inj} et ΔG_{reg} , indépendamment de leurs structures, et en particulier du groupement donneur d'électrons (**DPZ1** et **DPZ2**). Par conséquent, du seul point de vue thermodynamique, aucune différence ne devrait être attendues entre ces colorants.

D) Performances photovoltaïques

Des électrodes de TiO_2 ont ensuite été plongées dans des solutions de **DPZ1**, **DPZ2** et **CPZ** et les performances photovoltaïques ont été mesurées (Table 6.5).

Colorant	V_{OC} (mV)	J_{SC} (mA/cm^2)	ff (%)	η (%)
DPZ1	625	17,70	70	7,74
DPZ2	525	9,11	70	3,40
CPZ	565	7,34	71	2,93

TABLE 6.5 – Performances photovoltaïques des DSSC colorés avec **DPZ1**, **DPZ2** et **CPZ** sous un ensoleillement de 1,5 AM.

Malgré des forces motrices similaires pour les différents processus interfaciaux (injection et régénération), des comportements radicalement différents ont été observés parmi la série de colorants étudiés : **DPZ1** est de loin le colorant le plus performant suivi par **DPZ2** et enfin **CPZ**. **DPZ1** possède en effet un rendement de photoconversion de 7,74%, ce qui est pratiquement le double de **DPZ2**, qui est également plus performant que le **CPZ**. Il est d'ailleurs intéressant de remarquer que le remplacement de l'unité carbazole dans **CPZ** par le dihexylphénylamine, pour donner le colorant **YD2-o-C8**, comme le montre la Figure 6.11, entraîne l'augmentation des performances photovoltaïques [5].

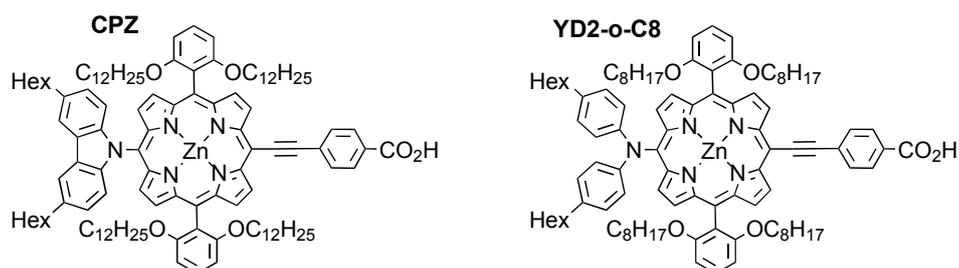


FIGURE 6.11 – Structures des colorants **CPZ** et **YD2-o-C8** [5].

Un rapide coup d'œil à la LHE d'une photoanode sensibilisée par **CPZ** (Figure 6.12) révèle une absorbance insuffisante entre 500 et 650 nm, en raison de l'absence du chromophore DPP dans ce colorant. Comme expliqué ci-dessus, combler cette lacune, avec l'absorption de la DPP, conduit à un photocourant amélioré pour **DPZ1** et **DPZ2**, comme en témoigne l'IPCE qui s'aplatit positivement entre 400 et 700 nm (Figure 6.12).

D'autre part, la Figure 6.12 montre que la LHE de **DPZ2** est nettement plus faible que celle de **DPZ1**. Les coefficients d'extinction étant largement en faveur de **DPZ2** (voir la Table 6.4), il est logique de supposer qu'une quantité inférieure de **DPZ2** est chimisorbée sur TiO₂ par rapport à **DPZ1**. Par conséquent, une IPCE plus grande a été enregistrée avec **DPZ1** par rapport à **DPZ2** (Figure 6.12), les deux montrant toutefois une génération de photocourant entre 400 et 750 nm, ce qui les rend intéressants pour une application dans des DSSC.

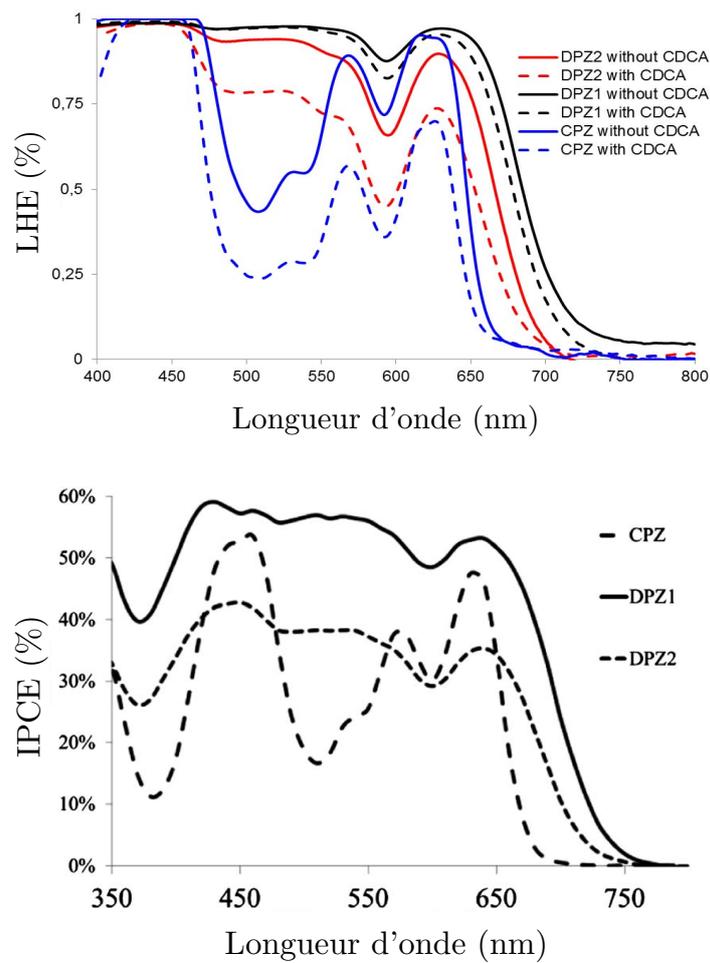


FIGURE 6.12 – En haut : spectres du LHE des cellules sensibilisées avec **DPZ1**, **DPZ2** et **CPZ**, avec et sans CDCA et enregistrés avec un film de TiO_2 de $12 \mu\text{m}$ d'épaisseur ; en bas : spectres de photoaction des cellules sensibilisées avec ces trois colorants.

E) Conclusions expérimentales

Pour conclure cette partie dédiée aux résultats expérimentaux, nous avons observé que, contrairement à **D2** dont la PCE était limitée par la faible force motrice de régénération, celle de **DPZ2** est suffisamment exergonique pour donner lieu à des cellules fonctionnelles. Ce colorant a néanmoins une LHE inférieure à celle de **DPZ1**, en raison de sa plus grande couverture de la surface de TiO₂. Ceci explique ainsi la plus faible J_{SC} mesurée avec **DPZ2**. La récolte de la lumière sur un tel éventail de longueur d'onde avec un colorant organique mérite d'être soulignée, et souligne l'avantage de combiner la DPP avec un noyau porphyrine pour former un chromophore panchromatique. **DPZ2** présente une absorption décalée vers le rouge par rapport à **DPZ1** et des coefficients d'extinction légèrement plus élevés ; et pourtant, les DSSC sensibilisées avec **DPZ2** présentent des performances globales réduites de moitié par rapport à **DPZ1**. Afin de mettre en lumière les raisons fondamentales de ce paradoxe apparent, des calculs de chimie quantique ont été effectués sur **CPZ**, **DPZ1** et **DPZ2**.

6.2.3 Étude théorique

Des calculs de DFT ont en premier lieu été réalisés afin d'analyser les propriétés géométriques de ces colorants et de confirmer les analyses expérimentales. Nous avons ensuite déterminé la nature des principales transitions électroniques, et plus précisément l'intensité du CT impliqué dans toutes les transitions.

A) Méthodologie de calcul

Toutes les simulations ont été réalisées avec le programme Gaussian09 [113], en utilisant la DFT et la TD-DFT, pour déterminer les propriétés des états fondamentaux et des états excités, respectivement. Le protocole de calcul suit une stratégie en quatre étapes qui a montré son efficacité pour déterminer les caractéristiques de CT des colorants organiques linéaires [86] : 1) les paramètres géométriques de l'état fondamental ont été déterminés au niveau PBE0/6-31G(d), en modélisant les électrons du zinc avec le pseudopotentiel LanL2DZ et la base associée [172–174], *via* un processus par minimisation des forces, en utilisant un seuil de convergence du champ auto-cohérent de 10^{-10} u.a. ; 2) le spectre de vibration de l'état fondamental de chaque dérivé a été déterminé analytiquement au même niveau de théorie, PBE0/6-31G(d), pour vérifier que toutes les structures correspondent à des minima véritables de la surface d'énergie potentielle ; 3) les quinze premiers états excités ont été déterminés avec l'approche TD-DFT verticale, au niveau CAM-B3LYP/6-

31+G(d), en utilisant de nouveau le pseudopotentiel et la base LanL2DZ pour décrire le zinc, avec un seuil de convergence SCF serré (au moins 10^{-7} u.a.); 4) les paramètres de CT ont été estimés avec la procédure définie par Le Bahers *et coll.* [140] (voir chapitre 4), en utilisant les densités électroniques CAM-B3LYP. Tous les calculs incluent systématiquement une modélisation des effets du solvant (ici CH_2Cl_2) à l'aide du modèle PCM. Bien que le dichlorométhane ait une constante diélectrique élevée, le modèle C-PCM n'est ici pas nécessaire puisque l'optimisation de la géométrie converge relativement facilement. Enfin, de la même manière que pour l'étude précédente, les longues chaînes alkyle, ont été remplacées par des groupes méthyle dans le but d'alléger la charge de calcul. Cette simplification se justifie car les longues chaînes saturées n'ont aucun effet sur le CT ni sur l'évolution des longueurs d'absorption maximales.

B) Résultats théoriques

La Figure 6.6 présente tout d'abord les géométries optimisées ainsi que les deux orbitales frontières (HOMO et LUMO) pour chaque colorant. Dans **DPZ2**, l'encombrement stérique élevé de la fonction carbazole conduit ainsi à une forte torsion de ce groupe par rapport à la porphyrine, l'angle dièdre atteignant presque 90° . La paire électronique libre de l'atome d'azote du carbazole est donc indisponible pour la délocalisation sur le macrocycle conjugué de ZnP. Un angle dièdre légèrement plus petit est calculé pour le substituant méthoxyphényle sur **DPZ1** (environ 70°), améliorant quelque peu sa capacité de libération d'électrons. Par conséquent, même si le carbazole est un donneur d'électrons plus fort que le méthoxyphényle, les paramètres géométriques induisent un effet marginal du premier par rapport au second. Un autre élément de preuve peut être trouvé grâce au schéma des orbitales frontières. La HOMO de **DPZ1** contient en effet une petite contribution du groupe méthoxyphényle, qui est totalement absente dans **DPZ2**. Dans l'ensemble, la HOMO de tous les colorants est principalement délocalisée sur la fraction porphyrine avec une petite, mais non négligeable, contribution de la DPP dans le cas de **DPZ1** et **DPZ2**. Inversement, la LUMO est principalement située sur la DPP et s'étend jusqu'au groupe d'ancrage. Cette propagation implique un possible mélange d'orbitale avec la bande de conduction du TiO_2 , nécessaire pour une injection efficace d'électrons dans le semiconducteur.

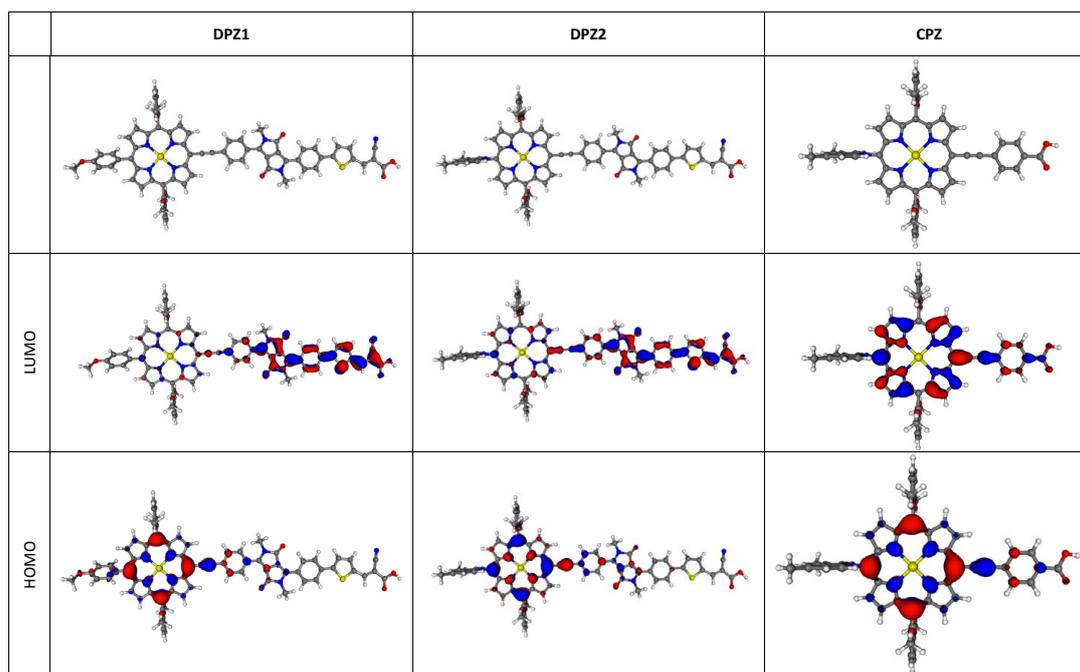


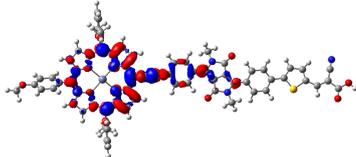
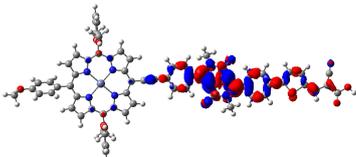
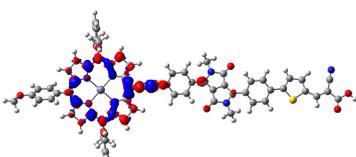
TABLE 6.6 – Géométries et orbitales moléculaires frontières des composés **DPZ1**, **DPZ2** et **CPZ**.

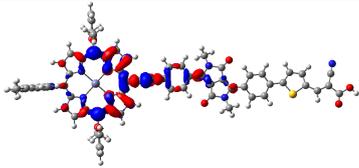
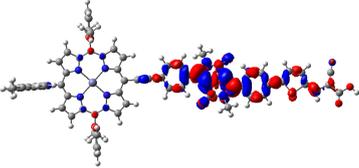
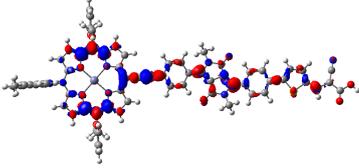
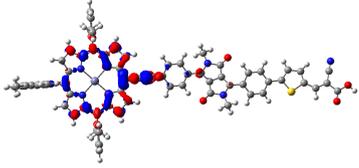
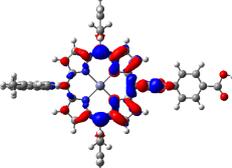
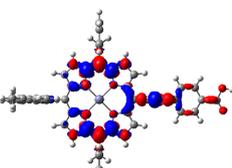
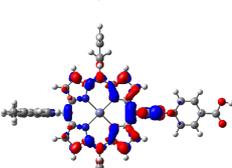
D'autre part, nous avons analysé la nature des transitions électroniques qui se produisent entre 400 et 800 nm. Les calculs de TD-DFT permettent en effet l'analyse plus détaillée des spectres expérimentaux (Figure 6.10, page 100). Ils montrent ainsi que les bandes d'absorption électronique définies ci-dessus correspondent à un déplacement de la densité électronique de la ZnP vers les groupements DPP (bande I), puis aux transitions centrées sur la DPP (bande II) et la ZnP (bande III). La Table 6.7 (pages 107 à 108) montre les caractéristiques des états excités dans le spectre visible et ayant une grande force d'oscillateur, ainsi que les représentations et les paramètres des transitions de CT correspondants pour les trois colorants. Une première discrimination entre les deux colorants **DPZ1** et **DPZ2** provient de l'amplitude du CT pendant la photoexcitation. En effet, une quantité estimée d'environ 0,3 à 0,4 e est transférée sur 1,40 Å contre 1,05 Å (bande I) et 3,70 Å contre 2,85 Å (bande II) pour **DPZ1** et **DPZ2**, respectivement. En d'autres termes, l'excitation de **DPZ1** conduit à des CT vers le TiO₂ sur de plus grandes distances que **DPZ2**, ceux-ci étant susceptibles de plus favoriser l'injection d'électrons pour le premier que pour le second. Nous remarquons de plus dans ces calculs l'absence de transition significative au niveau de la bande II pour le **CPZ**, confirmant les données expérimentales. **CPZ** affiche d'ailleurs un déplacement d'électrons sur la plus petite distance parmi la série présentée.

De plus, les moments dipolaires de l'état fondamental de tous les colorants révèlent des

différences frappantes et inattendues. **DPZ1** a un dipôle beaucoup plus fort que les deux autres colorants ($\mu_{DPZ1} \sim 2\mu_{DPZ2}$ et $\mu_{DPZ2} \sim 2\mu_{CPZ}$), ce qui a deux conséquences. Tout d'abord, l'injection d'électrons photo-déclenchée est supportée par un champ électrostatique local orienté dans une direction propice, grâce à la présence d'un dipôle intense. En second lieu, le moment dipolaire du colorant crée un champ électrique sur la surface du TiO₂, qui peut déformer la bande de conduction du semiconducteur vers les hautes énergies, et ainsi augmenter la V_{OC} . Ceci est bien illustré par les cellules colorées avec **DPZ1**, qui présentent la tension de circuit-ouvert la plus élevée parmi tous les colorants.

TABLE 6.7: Représentation des colorants modélisés avec les différences de densités pour les transitions électroniques principales (les régions rouge/bleu indiquent l'augmentation/la diminution de la densité électronique lors de l'absorption). Seuls les états ayant une force d'oscillateur significative sont représentés. Pour chaque transition, sont données : la longueur d'onde calculée (en nm), la force d'oscillateur, la d_{CT} (en Å), la q_{CT} (en e) et $\|\mu_{CT}\|$ (en D). Les molécules sont orientées de la même manière que sur la Figure 6.6.

Composé	EE	Représentation	λ	f	d_{CT}	q_{CT}	$\ \mu_{CT}\ $
DPZ1	1		609	1,03	1,40	0,39	2,58
	3		510	1,51	3,70	0,38	6,81
	5		405	1,38	2,83	0,26	3,57

Composé	EE	Représentation	λ	f	d_{CT}	q_{CT}	$ \mu_{CT} $
DPZ2	1		606	0,89	1,05	0,32	1,62
	3		508	1,60	2,85	0,39	5,27
	4		414	0,84	4,88	0,37	8,56
	6		402	1,37	1,30	0,26	1,61
CPZ	1		591	0,29	0,14	0,24	0,17
	3		410	2,38	1,14	0,32	1,75
	5		398	1,50	0,26	0,24	0,29

6.2.4 Conclusions

À partir de l'association de deux unités chromophores complémentaires, la ZnP et la DPP, la seconde collaboration a permis le développement de colorants multi-chromophores permettant à la fois une grande efficacité de collecte de la lumière sur l'ensemble du spectre visible et l'obtention de performances photovoltaïques élevées. Cette approche a confirmé

que des colorants panchromatiques peuvent être très performants. Les calculs des géométries de ces colorants ont permis de justifier pourquoi l'encombrement stérique élevé de l'unité carbazole réduit son efficacité de donation électronique au reste du colorant. L'analyse des spectres d'absorption électronique par la TD-DFT a aussi offert une compréhension plus précise du phénomène de CT dans ces colorants tout en permettant de rationaliser les différences spectroscopiques entre les colorants **DPZ1**, **DPZ2** et **CPZ**.

6.3 Conclusions du chapitre

La DFT est visiblement un moyen adéquat pour analyser la géométrie de colorants expérimentaux, de grande taille, et apporte des informations significatives dans l'étude des propriétés photovoltaïques de ces complexes. Ces deux études alliant la théorie et l'expérience montrent en effet que les caractéristiques géométriques des colorants peuvent avoir un effet important sur la délocalisation électronique et empêcher ou limiter l'action de groupes chimiques ayant des propriétés pourtant à priori intéressantes. Dans un premier temps, nos calculs ont montré pourquoi dans les complexes au ruthénium, le groupe acac est un moins bon groupe d'ancrage que l'acide carboxylique si on se limite aux performances photovoltaïques instantanées, même si ce dernier entraîne des problèmes de dissolution de la surface de ZnO. Nous pouvions en effet nous attendre à améliorer les propriétés photovoltaïques des cellules en évitant ce type de décomposition par l'utilisation du groupe acac. Dans un deuxième temps, nos calculs ont également montré en quoi le groupe carbazole, bien qu'il soit un meilleur groupe donneur d'électrons que le méthoxyphényle, ne permet pas d'augmenter l'injection des électrons de la porphyrine de zinc, et donc de l'ensemble du colorant ZnP-DPP, dans le semiconducteur. La gêne stérique entraîne de moins bonnes performances photovoltaïques pour les colorants à base de carbazole en comparaison du second donneur, la méthoxyphényle. La chimie théorique montre donc tout son intérêt dans l'analyse des performances des DSSC en rendant relativement aisée la détermination et donc l'analyse des propriétés géométriques de ces colorants. Les calculs de TD-DFT ont permis par ailleurs une analyse complémentaire à l'analyse expérimentale des propriétés optiques des colorants et des phénomènes prenant place dans les cellules solaires. Cette approche nous a permis d'apporter des informations difficiles à obtenir expérimentalement, en particulier la décomposition des spectres d'absorption électronique, mais aussi la quantification du phénomène de transfert de charge. Dans les deux études présentées dans ce chapitre, des corrélations ont pu être établies entre les calculs de transfert de charge et les performances mesurées.

7.1 Introduction

Nous étudions dans ce chapitre des colorants de type *push-pull*. Comme le montre la Figure 7.1, ces molécules sont formées à partir d'un groupe d'ancrage (**ag**), d'un pont π -conjugué, ou espaceur (**pi**) et d'un groupement accepteur (**a1**). Grâce à son expérience dans le domaine, F. Odobel nous a suggéré une série de groupes chimiques qu'il est possible de combiner pour former une série de cent soixante huit composés. Ces molécules n'ont pas encore été synthétisées. L'idée principale de ce travail était de réaliser un criblage pour déterminer les « meilleurs » colorants pour les DSSC de type *p*, avec les outils que nous avons précédemment mis en place pour évaluer le CT. Nous avons également profité de cette étude pour analyser finement les corrélations entre différentes propriétés de ces colorants. L'intérêt de cette étude réside donc principalement dans la possibilité de choisir à priori les colorants les plus performants pour la synthèse. Tout en déterminant quelles propriétés de ces colorants font évoluer les propriétés de CT, cette étude montre, ainsi, deux autres facettes intéressantes de la chimie théorique que celle vue au chapitre 6.

Précisons ici qu'en considérant la capacité à donner (donneur) ou à accepter les électrons (accepteur) ainsi que l'importance de la conjugaison, il est possible de classer qualitativement chacun des groupes chimiques. **ag1** est un groupe d'ancrage possédant un fort caractère accepteur, par conséquent il est couramment utilisé dans les DSSC de type *n*, comme vu dans le chapitre 6. **ag3** a un comportement plus « neutre » que **ag1**, grâce à sa fonction acac déjà utilisée dans le chapitre 6. **ag2** est, quant à lui, caractérisé par un fort caractère donneur. Les ponts π -conjugués peuvent aussi être classés en fonction de la force de la délocalisation électronique en leur sein (conjugaison). Généralement, les alcènes

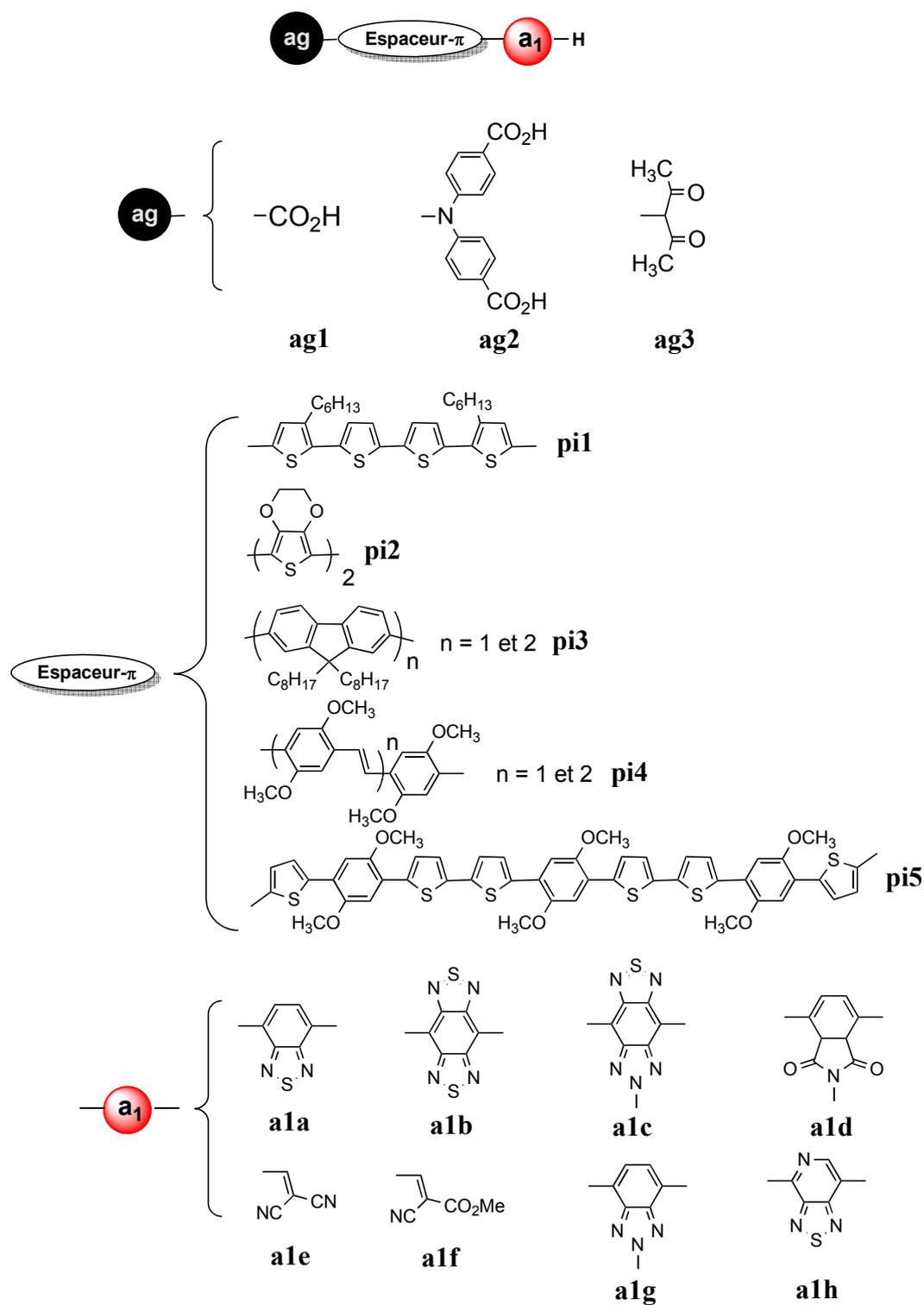


FIGURE 7.1 – Représentation schématique des colorants de type *push-pull* utilisés dans ce chapitre (en haut) ; ensemble des groupes accepteurs-ancres (ag), ponts π -conjugués (espaceur π) et accepteurs (a_1), étudiés dans ce chapitre.

sont plus conjugués que la fonction PEDOT ¹ (constituant du groupe **pi2**), elle même plus conjuguée que la fonction thiophène. Cette dernière est, à son tour, plus conjuguée que le groupe phényle. Le caractère conjugué augmente également avec le nombre d'électrons π . Dans notre sélection, il est relativement complexe de classer les espaceurs π -conjugués les uns par rapport aux autres, mais le classement qualitatif suivant peut être proposé selon un ordre décroissant de conjugaison électronique : **pi5** > {**pi1** (polythiophène), **pi4-2**} > {**pi2** (PEDOT), **pi3-2**, **pi4-1**} > **pi3-1**. Enfin, nous pouvons classer les accepteurs en fonction de leur force acceptrice. **a1b** et **a1c** sont probablement les accepteurs les plus puissants de la série. Les groupes **a1a** et **a1e** sont également des accepteurs très forts et sont donc souvent utilisés en chimie organique. Les autres accepteurs sont des dérivés de **a1a** et **a1e**. Les groupes **a1e** et **a1f** sont réputés comme étant relativement forts. Le groupe **a1d** est le groupe le moins accepteur. Nous pouvons trier ces accepteurs selon l'ordre qualitatif suivant : {**a1b**, **a1c**} > {**a1e**, **a1f**} > {**a1a**, **a1g**, **a1h**} > **a1d**. Dans ce chapitre, nous verrons entre autres, comment ces fonctions chimiques interviennent dans les transitions électroniques caractérisées par un important transfert de charge et si des corrélations existent entre ces notions de conjugaison et de force donneuse-acceptrice de l'état fondamental du colorant et les propriétés de CT de la transition électronique.

Dans cette étude, nous avons calculé un ensemble de propriétés :

1. de l'EF : le moment dipolaire, μ_{EF} (D); l'énergie de la HOMO, E^H (eV); de la LUMO E^L , (eV) et la différence d'énergie HOMO-LUMO, Δ_{HL} (eV);
2. de l'EE : la longueur d'onde d'excitation, λ^{nm} (nm); l'équivalent en eV, λ^{eV} ; la force d'oscillateur, f ;
3. du CT : d_{CT} (Å); q_{CT} (e); μ_{CT} (D).

Ce chapitre débute donc par une présentation de notre méthode de calcul de ces propriétés (Section 7.2). Nous explicitons ensuite (Section 7.3) les corrélations que nous avons trouvées entre ces différentes propriétés afin d'en dégager des tendances. Dans la Section 7.4, nous présentons un deuxième type de corrélation. Cette fois, des couleurs correspondant aux différents groupes chimiques ont été utilisées dans les graphes de corrélation, en séparant l'effet des groupes d'ancrage, des espaceurs et des accepteurs sous forme de trois graphiques différents pour chaque couple de propriétés. Comme nous le montrons dans la Section 7.4, ces graphes apportent d'une certaine manière une représentation en trois dimension des effets chimiques sur les propriétés calculées. Dans les Sections 7.3 et 7.4, nous dénommons couple de propriétés (i,j) la corrélation entre les deux propriétés i et

1. PEDOT : poly(3,4-éthylènedioxythiophène).

j. Enfin, nous présentons dans la Section 7.5 une sélection des colorants fournissant les meilleures performances de CT de la série pour des DSSC de type *p*, avant de conclure.

7.2 Méthode de calcul

Pour chaque colorant, nous avons suivi un processus de calcul en quatre étapes, nous permettant ensuite d'évaluer le CT en appliquant la méthode décrite au chapitre 4. 1) La géométrie de la molécule a été optimisée en utilisant la DFT en suivant un processus par minimisation des forces ; 2) le spectre de vibration a été déterminé, afin de vérifier que la molécule se trouve bien dans un minimum d'énergie ; 3) les six premiers états excités du colorant ont été calculés avec la TD-DFT ; 4) les propriétés de CT ont été quantifiées pour le premier état excité. Dans les deux premières étapes, nous avons utilisé la fonctionnelle hybride globale PBE0 [148, 175] car elle a montré des performances raisonnables pour le calcul des propriétés structurales. La base 6-31G(d) a été choisie pour décrire toutes les orbitales atomiques dans ces deux premières étapes. L'étape 3) a été effectuée avec la fonctionnelle hybride à longue portée CAM-B3LYP [101]. Ce choix a été motivé par notre discussion sur le choix des fonctionnelles pour le calcul des propriétés de CT dans la Section 4.3 du chapitre 4. Le chapitre 5 a d'ailleurs confirmé l'efficacité de CAM-B3LYP pour les calculs de CT. L'ensemble des calculs des propriétés des états excités de ces colorants a été réalisé avec la base de fonction atomique 6-31+G(d). Comme expliqué ci-dessus, ces colorants n'ont pas encore été synthétisés, et nous avons donc décidé de réaliser ces calculs en phase gaz. L'étape 4) nous a permis d'obtenir les propriétés de CT d_{CT} , q_{CT} et $||\mu_{CT}||$ ainsi que les représentations des différences de densité induites par la transition électronique. Il est à noter que la géométrie du colorant **ag3-pi5-a1a-h** n'a pas pu être totalement convergée à cause de la présence d'une petite fréquence imaginaire ($-3,45 \text{ cm}^{-1}$) qu'il n'a pas été possible de supprimer. Nous avons toutefois décidé d'effectuer les calculs des propriétés de cette molécule avec une géométrie la plus proche possible de la géométrie optimisée.

En parallèle de ces calculs, nous avons réalisé un script (disponible en Annexe A) conçu dans le langage de programmation *Python* et qui nous a permis de réaliser l'extraction de données ainsi que les analyses de manière automatique pour les cent soixante huit composés. Ce script fournit quatre types d'informations :

1. une table recueillant les caractéristiques des colorants : de l'état fondamental (μ_{EF} , E^H , E^L , Δ_{HL}), spectroscopiques (λ^{nm} , λ^{eV} , f) et de CT (d_{CT} , q_{CT} , μ_{CT}).

2. pour chacune de ces propriétés, ce programme effectue une analyse statistique (les équations sont proposées en Annexe A) en fonction des différentes combinaisons de fonctions chimiques ;
3. il présente les graphes de corrélation entre chacune des propriétés données, pour tous les colorants, de manière graphique (chaque point correspond à un colorant) et numérique (coefficients de corrélation R et de détermination R²) ;
4. en partant de la même procédure que pour le 3., il présente l'ensemble des corrélations entre chaque propriété des colorants mais, cette fois-ci, en séparant l'effet chimique des groupes d'ancrage, des ponts π -conjugués et des accepteurs sur trois graphiques séparés (comme expliqué ci-dessus) et en appliquant une couleur spécifique à chaque fonction chimique.

À partir des cent soixante huit molécules, nous avons extrait systématiquement les différentes quantités citées ci-dessus.

7.3 Corrélations générales

Passons maintenant à l'analyse des corrélations entre chaque couple de propriétés. Rappelons que les graphes présentés dans cette Section sont unicolores car nous nous focalisons sur les corrélations entre chacune des propriétés, indépendamment de la chimie des groupes fonctionnels utilisés dans ces colorants.

Dans un premier temps, nous avons donc essayé de trouver s'il existe des corrélations entre toutes les propriétés citées ci-dessus. Nous avons calculé les coefficients de corrélation et de détermination linéaires (R et R²) pour toutes les paires de propriétés possibles. Plus de la moitié de ces coefficients sont proches de zéro, aucune corrélation n'y est donc apparue.² Nous notons toutefois que les couples (λ^{nm}, E^H) , (λ^{nm}, E^L) , $(\lambda^{nm}, \Delta_{HL})$, (λ^{eV}, E^H) , (λ^{eV}, E^L) , $(\lambda^{eV}, \Delta_{HL})$, (E^H, Δ_{HL}) , (E^L, Δ_{HL}) , (d_{CT}, q_{CT}) , (d_{CT}, μ_{CT}) , (q_{CT}, μ_{CT}) , (d_{CT}, E^L) , (μ_{CT}, E^L) , (d_{CT}, Δ_{HL}) et (μ_{CT}, Δ_{HL}) donnent les corrélations les plus importantes (R² > 0,17). Leurs coefficients respectifs sont reportés dans la Table 7.1.

2. en utilisant une méthode linéaire

Couple	R	R ²	Couple	R	R ²
($\lambda^{\text{eV}}, \Delta_{\text{HL}}$)	0.97	0.94	($E^{\text{H}}, \Delta_{\text{HL}}$)	-0.63	0.39
($d_{\text{CT}}, \mu_{\text{CT}}$)	0.95	0.91	($\lambda^{\text{eV}}, E^{\text{H}}$)	-0.59	0.35
($\lambda^{\text{nm}}, \Delta_{\text{HL}}$)	-0.95	0.90	($d_{\text{CT}}, E^{\text{L}}$)	-0.59	0.35
($q_{\text{CT}}, \mu_{\text{CT}}$)	0.83	0.69	($\lambda^{\text{nm}}, E^{\text{H}}$)	0.52	0.27
($\lambda^{\text{nm}}, E^{\text{L}}$)	-0.78	0.61	($\mu_{\text{CT}}, E^{\text{L}}$)	-0.52	0.27
($E^{\text{L}}, \Delta_{\text{HL}}$)	0.76	0.58	($d_{\text{CT}}, \Delta_{\text{HL}}$)	-0.44	0.19
($\lambda^{\text{eV}}, E^{\text{L}}$)	0.75	0.56	($\mu_{\text{CT}}, \Delta_{\text{HL}}$)	-0.42	0.17
($d_{\text{CT}}, q_{\text{CT}}$)	0.64	0.41			

TABLE 7.1 – Coefficients de corrélation (R) et de détermination (R²) pour les couples de propriétés générant les plus grandes corrélations.

Deux couples retiennent particulièrement l'attention : ($\lambda^{\text{nm}}, \Delta_{\text{HL}}$) et ($\lambda^{\text{eV}}, \Delta_{\text{HL}}$) (voir Figure 7.2). Le deuxième couple montre qu'il est possible de corréler l'énergie de l'excitation à la différence d'énergie entre les orbitales HOMO et LUMO de l'état fondamental (R²=0,94). Cette information confirme que l'approximation orbitalaire présentée au chapitre 2 est une approximation plutôt correcte pour cette série de composés : les absorptions de photons visibles mènent donc majoritairement à des transitions électroniques de la HOMO vers la LUMO.

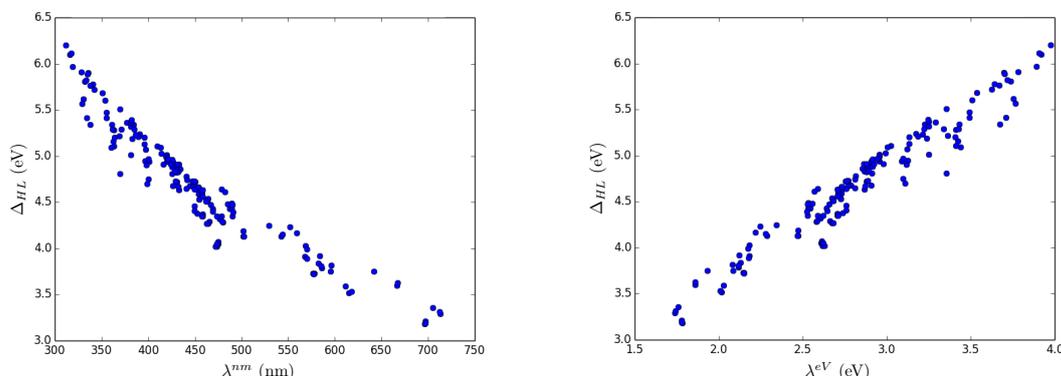


FIGURE 7.2 – Graphes de corrélation entre les propriétés énergétiques de l'excitation et la différence Δ_{HL} : ($\lambda^{\text{nm}}, \Delta_{\text{HL}}$), à gauche et ($\lambda^{\text{eV}}, \Delta_{\text{HL}}$), à droite.

Le couple ($d_{\text{CT}}, \mu_{\text{CT}}$) (Figure 7.3(a)) est également intéressant avec un R² = 0,91 qui indique une très forte corrélation entre d_{CT} et μ_{CT} (voir chapitre 4). Cette corrélation a néanmoins tendance à diverger pour les fortes valeurs de d_{CT} , pour lesquelles μ_{CT} augmente plus vite que d_{CT} . Cette analyse est à mettre en relation avec les courbes ($d_{\text{CT}}, q_{\text{CT}}$) et ($q_{\text{CT}}, \mu_{\text{CT}}$) qui montrent également des coefficients de détermination relativement importants avec respectivement R² = 0,41 pour ($d_{\text{CT}}, q_{\text{CT}}$) et R² = 0,69 pour ($q_{\text{CT}}, \mu_{\text{CT}}$). Les propriétés q_{CT} et μ_{CT} sont donc moins corrélées que d_{CT} et μ_{CT} , bien que le mode de calcul de μ_{CT} implique d_{CT} et q_{CT} ($\mu_{\text{CT}} = d_{\text{CT}} \cdot q_{\text{CT}}$). μ_{CT} apparaît donc comme plus impacté

par d_{CT} que par q_{CT} à partir de ces graphes de corrélation. Statistiquement parlant, cela s'explique simplement car la variabilité de d_{CT} ($2,3 \pm 2,3 \text{ \AA}$) excède nettement celle de q_{CT} ($0,7 \pm 0,3 e$) et la variabilité de μ_{CT} est donc globalement dépendante de celle de d_{CT} .

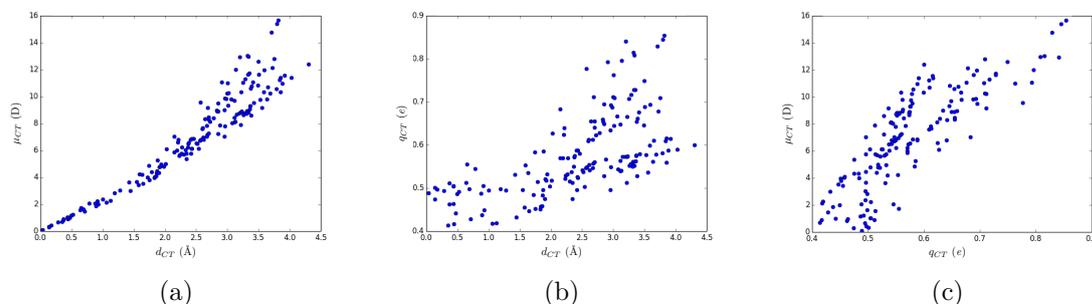


FIGURE 7.3 – Corrélations entre les différentes propriétés de transfert de charge pour la série de colorants : (d_{CT}, μ_{CT}) à gauche ; (d_{CT}, q_{CT}) au centre ; (q_{CT}, μ_{CT}) à droite.

D'après la Table 7.1, les propriétés d_{CT} et μ_{CT} sont légèrement corrélées à E^L (respectivement, $R^2=0,35$ et $0,27$) et légèrement moins à Δ_{HL} : comme le montre la Figure 7.4, d_{CT} et μ_{CT} augmentent avec la diminution de E^L et de Δ_{HL} . Il est intéressant de remarquer qu'il n'y a pas de corrélation entre ces deux propriétés de transfert de charge et E^H , comme le montre le coefficient de détermination $R^2 = 0$. À la limite du raisonnable, nous pourrions dire que nous observons une tendance similaire sur les courbes (λ^{eV}, d_{CT}) et (λ^{eV}, μ_{CT}) (Figure 7.5), même si les corrélations sont encore plus faibles. Mais nous montrons dans les pages suivantes que l'analyse par groupements chimiques (Section 7.4) nous permet une analyse plus pertinente de ces données.

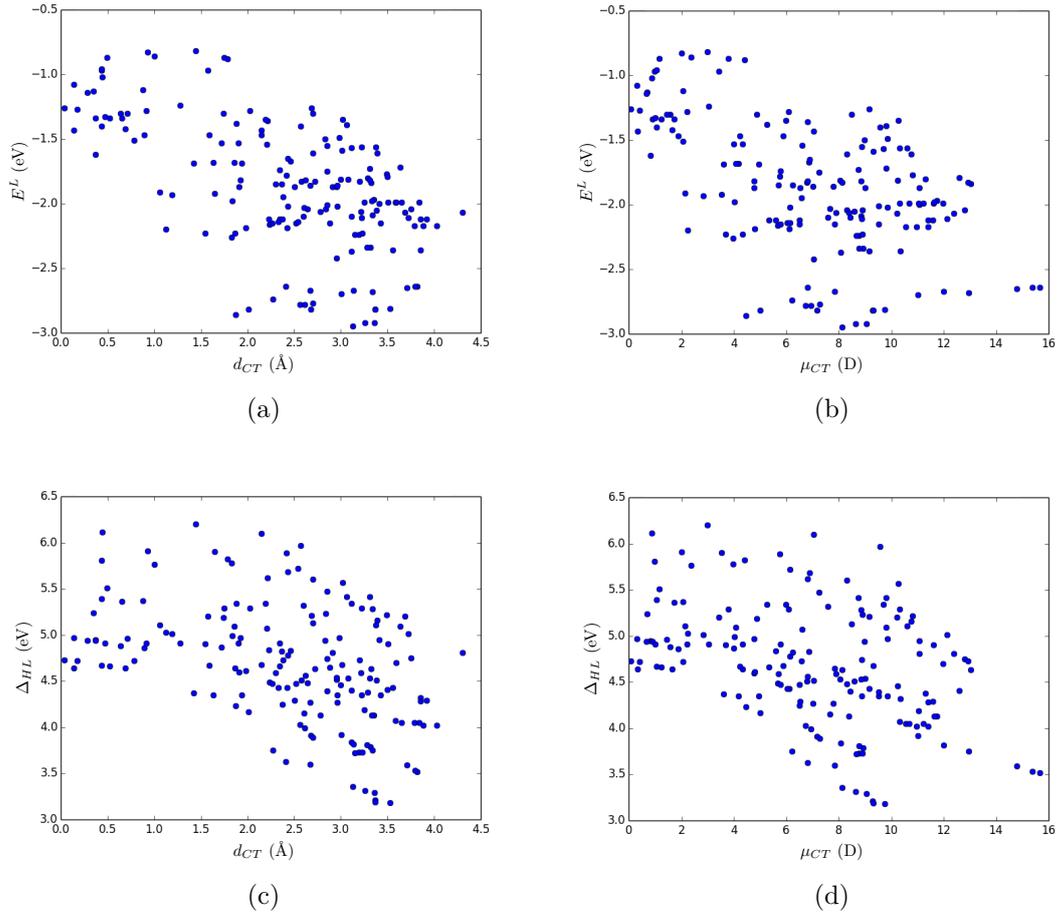


FIGURE 7.4 – Corrélations entre les couples : (a) (d_{CT}, E^L) ; (b) (μ_{CT}, E^L) ; (c) (d_{CT}, Δ_{HL}) ; (d) (μ_{CT}, Δ_{HL}) .

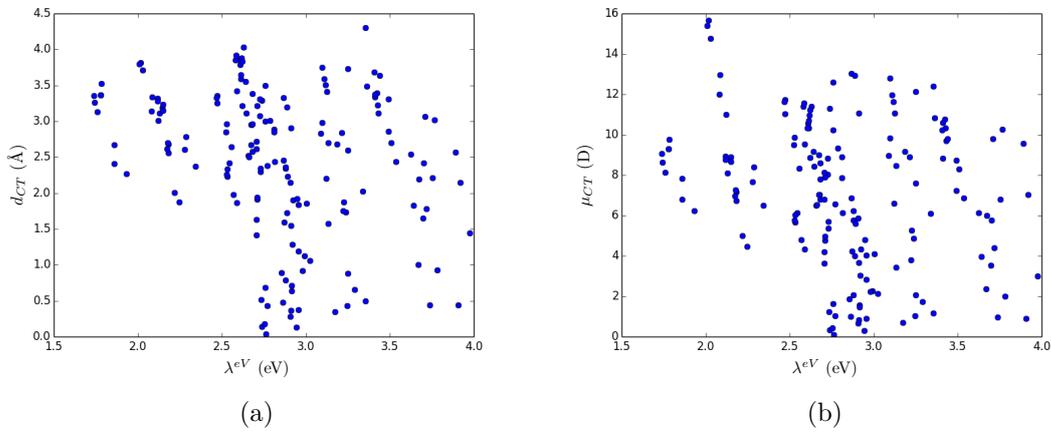


FIGURE 7.5 – Graphes de corrélation entre l'énergie d'excitation et deux propriétés de transfert de charge : (λ^{eV}, d_{CT}) à gauche; (λ^{eV}, μ_{CT}) à droite.

A première vue, il n’y a pas de corrélations entre la longueur d’onde d’excitation (λ^{nm}) du colorant et ses propriétés de transfert de charge (voir Figure 7.6), ce qui est une information très intéressante : il serait possible d’obtenir de grandes valeurs de CT tout en utilisant des chromophores différents, absorbant à une longueur d’onde choisie indépendamment de son caractère CT. De même, aucune tendance nette n’émerge entre le

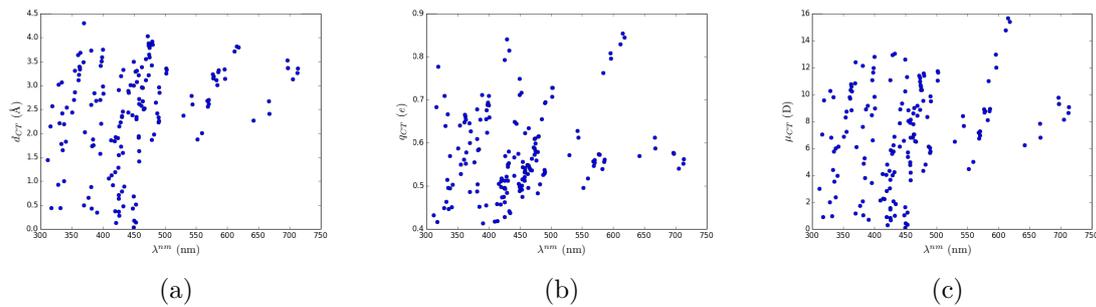


FIGURE 7.6 – Graphes de corrélation entre la longueur d’onde d’excitation et les propriétés de CT : ($\lambda^{\text{nm}}, d_{\text{CT}}$) à gauche, ($\lambda^{\text{nm}}, q_{\text{CT}}$) au centre et ($\lambda^{\text{nm}}, \mu_{\text{CT}}$) à droite.

moment dipolaire de l’état fondamental et la longueur d’onde d’excitation. La comparaison des couples ($\lambda^{\text{nm}}, \mu_{\text{CT}}$) et ($\lambda^{\text{nm}}, \mu_{\text{EF}}$) (Figure 7.7) montre néanmoins une répartition moins étendue des dipôles de l’état fondamental par rapport aux dipôles générés par l’excitation. La transition électronique induit en effet une augmentation de la polarité des molécules très dépendante de la nature des groupements électroactifs et la gamme de μ_{CT} est donc plus étendue que celle de μ_{EF} .

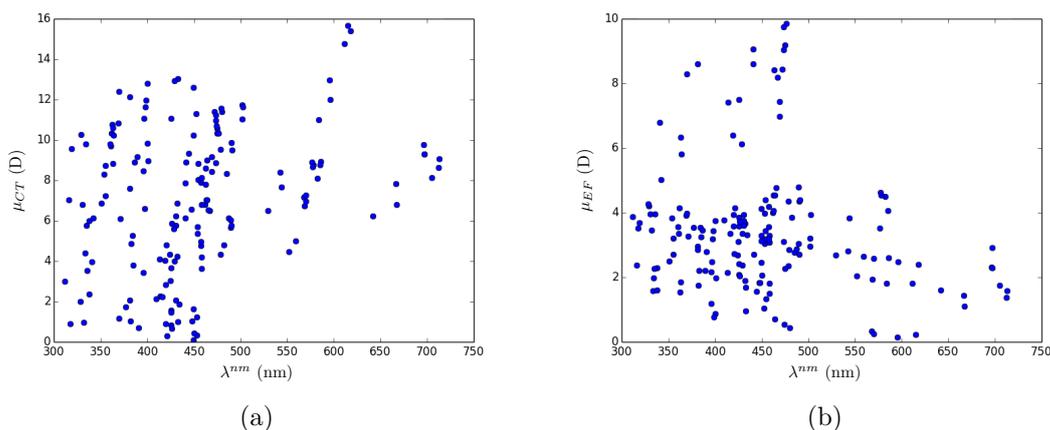


FIGURE 7.7 – Corrélations entre la longueur d’onde d’excitation et les moments dipolaires de transfert de charge et de l’état fondamental : ($\lambda^{\text{nm}}, \mu_{\text{CT}}$) à gauche ; ($\lambda^{\text{nm}}, \mu_{\text{EF}}$) à droite.

Comme le montre la Figure 7.8(a), nous n’observons pas de corrélation claire entre λ^{nm} et f , bien que les longueurs d’onde supérieures à 500 nm ne s’accompagnent pas des plus

grandes forces d'oscillateur (elles sont inférieures à 1,0). Celles-ci restent toutefois suffisantes pour des applications photovoltaïques. À l'inverse, les longueurs d'onde comprises entre 300 et 500 nm correspondent à des transitions couvrant une plus grande gamme de forces d'oscillateur. Suite à l'analyse des courbes de corrélations (f, d_{CT}) , (f, q_{CT}) et

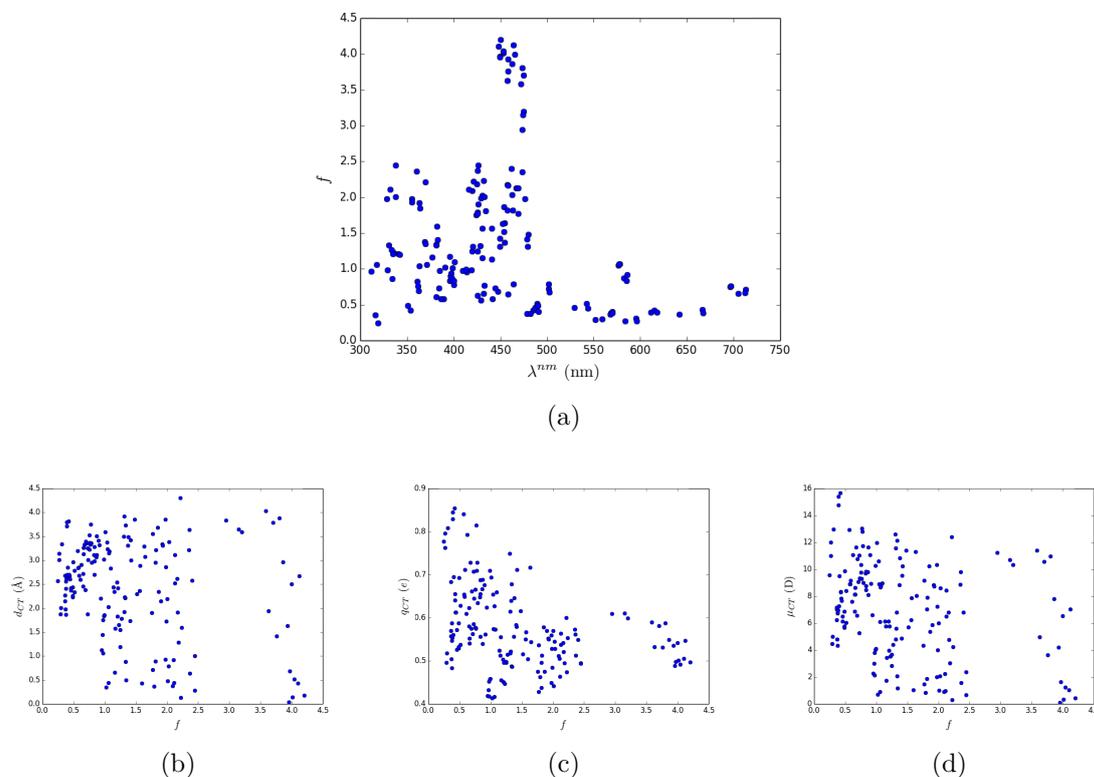


FIGURE 7.8 – Graphes de corrélation : (en haut) entre la force d'oscillateur et la longueur d'onde d'excitation (λ^{nm}, f) et (en bas) entre ces mêmes f et les propriétés de CT : (f, d_{CT}) à gauche ; (f, q_{CT}) au centre et (f, μ_{CT}) à droite.

(f, μ_{CT}) (Figure 7.8) pour tous les colorants et des coefficients de détermination respectifs, il est visiblement difficile d'observer des corrélations entre la force d'oscillateur et les performances de transfert de charge ces colorants.

Dans l'ensemble, les autres graphes de corrélation ne donne en apparence rien de significatif. Toutefois, dans la Section suivante, nous montrons que la deuxième série de graphes de corrélation, qui prend cette fois-ci en compte la nature des groupes fonctionnels, permet de tirer plusieurs informations supplémentaires.

7.4 Corrélations entre les propriétés des colorants et la nature des groupes chimiques

Nous présentons dans cette Section l'analyse des corrélations entre les couples de propriétés qui donnent les résultats les plus significatifs, tout en différenciant les groupes chimiques en fonction de leur nature : groupe d'ancrage, espaceur et groupe accepteur. Nous avons ainsi choisi de ne pas exposer certains couples de propriétés car ils ne présentent aucune corrélation évidente. Ceci nous permet de dégager un ensemble de tendances sur l'évolution des propriétés les unes par rapport aux autres et en particulier par rapport au CT.

7.4.1 Corrélations pour les groupes d'ancrage

Tout d'abord, l'analyse des graphes de corrélation dépendants des groupes d'ancrage montre, le plus souvent, une distribution uniforme des valeurs obtenues avec ces différents groupes : il est ainsi difficile d'en extraire des tendances claires. Ceci est principalement dû au fait que les groupes d'ancrage utilisés dans cette étude ont une chimie très différente : comme expliqué ci-dessus, **ag1** (**ag2**) est un groupe accepteur (donneur), et **ag3** se situe entre ces deux extrêmes. Il s'avère que le groupe **ag2** donne de meilleurs résultats dans cette étude par rapport aux autres groupes, quand **ag1** fournit, en moyenne, les performances les moins intéressantes (voir les Tables 7.2 page 126 et 7.3 page 130) sauf pour μ_{EF} où les résultats sont inverses. En ce qui concerne les propriétés de CT, ceci provient

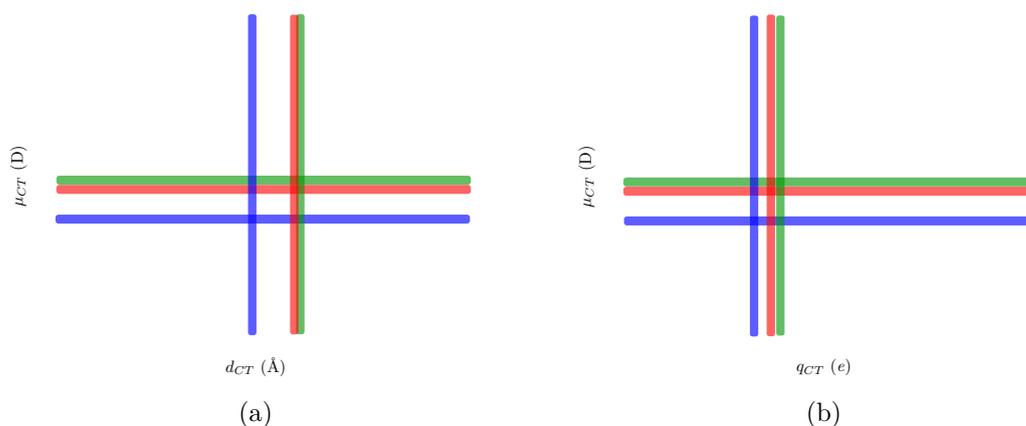


FIGURE 7.9 – Corrélations pour les groupes d'ancrage pour les couples : (a) $(d_{\text{CT}}, \mu_{\text{CT}})$ et (b) $(q_{\text{CT}}, \mu_{\text{CT}})$. Les lignes horizontales représentent les moyennes pour μ_{CT} . Les lignes verticales représentent les moyennes pour d_{CT} et q_{CT} pour les graphes (a) et (b), respectivement.

sans doute de la nature donneuse de **ag2**, qui augmente significativement le caractère *push-pull* de ces colorants, comme le confirme les lignes colorées sur la Figure 7.9.

7.4.2 Corrélations entre les propriétés spectroscopiques et de l'état fondamental

Dans un second temps, nous analysons si les couples de propriétés ne dépendant pas directement du CT (λ^{nm} , f , μ_{EF} , E^{H} , E^{L} , Δ_{HL}) présentent des corrélations entre elles, en observant l'influence de la chimie des groupes, en particulier pour les différents accepteurs et espaceurs π -conjugués.

Malgré l'absence de réelle corrélation au niveau global, le couple ($E^{\text{H}}, E^{\text{L}}$) possède bel et bien une corrélation importante entre les deux valeurs d'énergie de ces deux niveaux et la chimie des groupes, comme le montre la Figure 7.10. Plus un espaceur est conjugué (Figure 7.10(a)), plus la HOMO du colorant est haute en énergie. Plus un accepteur est fort (Figure 7.10(b)), plus la LUMO du colorant est basse en énergie.

Néanmoins, les classements qualitatifs proposés en Introduction de ce chapitre ne sont pas tout à fait exact. Les classements suivants sont, en effet, plus adaptés :

- **pi5 > pi4-2 > pi1 > pi2 > pi4-1 > pi3-2 > pi3-1.**
- **a1b > a1c, a1e > a1h > a1f > a1a > a1d > a1g.**

Ces corrélations et ces deux nouveaux classements vont nous être très utiles dans la suite de notre analyse.

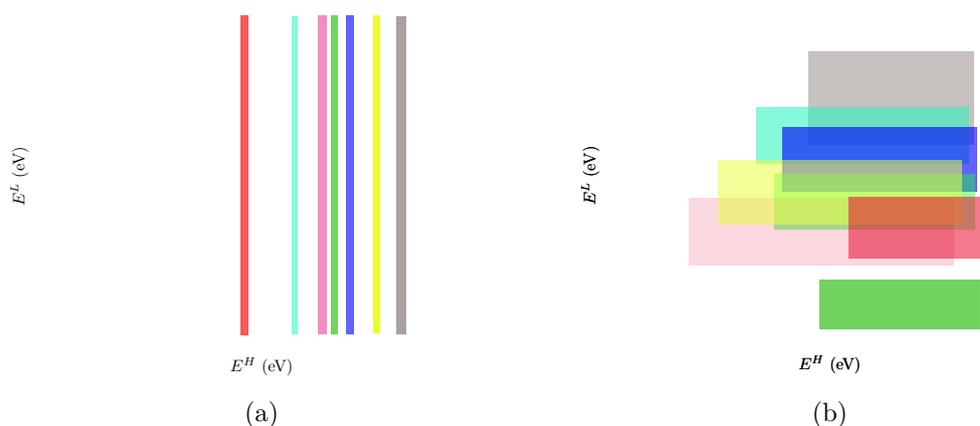


FIGURE 7.10 – Graphes de corrélations entre les énergies des orbitales HOMO et LUMO ($E^{\text{H}}, E^{\text{L}}$) pour les groupes espaceurs (à gauche) et accepteurs (à droite). Les rectangles colorés permettent un aperçu plus évident du classement des différentes combinaisons.

Au contraire de notre analyse dans la Section précédente, nous observons sur les

graphes (λ^{nm}, f) (Figure 7.11) une corrélation entre la longueur d'onde d'excitation, λ^{nm} , et la chimie des groupes espaceurs ainsi que celle des accepteurs. Pour un espaceur donné, plus la longueur d'onde est importante, plus sa force d'oscillateur est faible, alors qu'au contraire, pour un même groupe accepteur, plus la longueur d'onde augmente plus la force d'oscillateur est grande. Nous remarquons de plus un respect des tendances chimiques attendues (Figure 7.11(a)) qui est confirmé par les valeurs moyennes disponible dans la Table 7.2 page 126 : en moyenne, les groupes espaceur les plus conjugués (**pi5**, points en noir et **pi2**, points en bleu) donnent les longueurs d'onde d'absorption les plus élevées. Cette tendance à d'ailleurs été observée également par Wang *et coll.* dans leurs colorants POM, décrits au chapitre 3 [75]. λ^{nm} est donc logiquement dépendante de la délocalisation électronique dans l'espaceur π -conjugué. Il est possible d'effectuer une analyse analogue avec les accepteurs (Figure 7.11(b)) : plus un groupe est accepteur (par exemple **a1b** en vert foncé et **a1c** en rouge), plus la longueur d'onde d'absorption est grande. Les six premiers accepteurs génèrent des absorptions dans la gamme de 300 à 475 nm environ, quand l'accepteur **a1c** donne des absorptions entre 475 et 575 nm et **a1b** entre 550 et 725 nm. L'interprétation de la courbe (λ^{nm}, f) pour les ponts π -conjugués (Figure 7.11(a)) montre de plus la surreprésentation remarquable du groupe **pi5** pour les colorants possédant de grandes forces d'oscillateur (en moyenne, $f[\text{pi5}] = 3,05$), sauf lors de son utilisation en combinaison avec **a1b** et **a1c**, qui sont les groupes accepteurs les plus puissants de la série. **pi5** est donc très intéressante pour obtenir des absorptions de forte intensité, et donc une grande collecte des photons incidents.

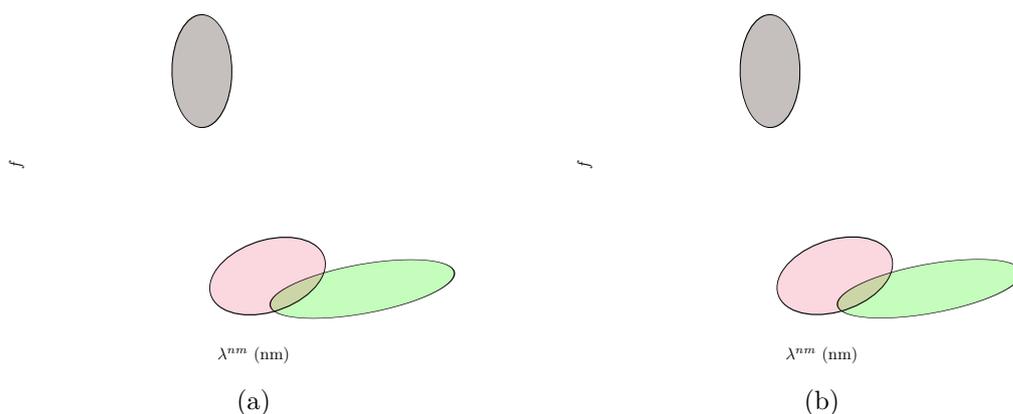


FIGURE 7.11 – Corrélations entre la longueur d'onde d'excitation en nm et la force d'oscillateur pour les groupes espaceurs (a) et accepteurs (b).

Les graphes du couple $(\lambda^{\text{nm}}, \mu_{\text{EF}})$ sont difficiles à analyser (Figure 7.12). Il semble cependant que les groupes d'ancrage ont une influence significative sur le moment dipolaire

de l'état fondamental. En effet, si nous comparons les courbes pour les groupes d'ancrage et les groupes accepteurs, nous observons un moment dipolaire de **ag2** en général plus faible que pour les autres groupes d'ancrage, sauf dans le cas du groupe **a1e**. Ceci est confirmé par les statistiques obtenues pour **ag2** dans la Table 7.2.

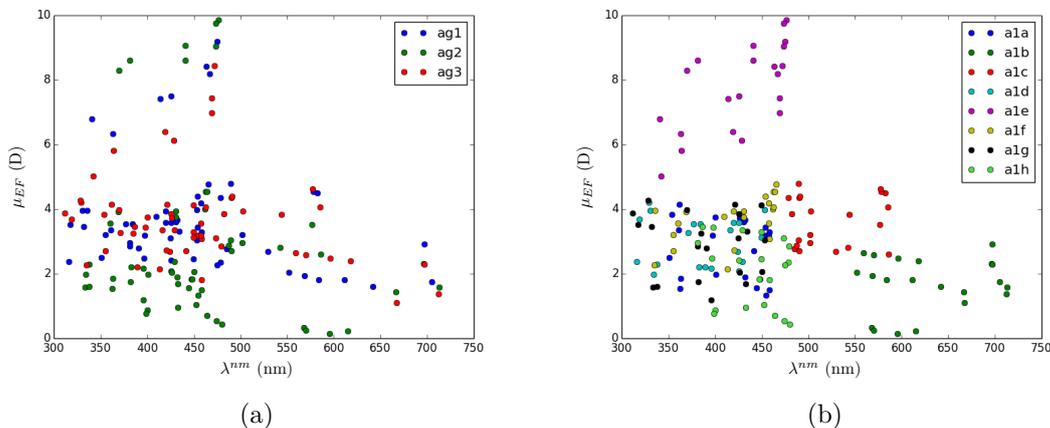


FIGURE 7.12 – Corrélations entre la longueur d'onde d'excitation et le moment dipolaire de l'état fondamental (λ^{nm}, μ_{EF}) pour les groupes d'ancrage (a) et accepteurs (b).

La Figure 7.13(b) montre que le couple (λ^{eV}, E^H) présente une corrélation négative importante pour les accepteurs. Pour un groupe accepteur donné, plus un colorant a une orbitale HOMO élevée en énergie, plus son énergie d'excitation sera petite, ce qui est logique. Pour les espaceurs, la situation est plus complexe. Pour **pi4-2**, nous observons que E^H est toujours entre -6 et -6,5 eV, ce qui indique que la HOMO est centrée sur ce segment, tandis que pour **pi3-1**, elle est très variable (-1 et -6,5 eV) montrant que la HOMO est sensible à la nature des autres groupes. Comme le montre les Figures 7.13(c) et 7.13(d), la forme des courbes (λ^{eV}, E^L), légèrement en cloche, est due à l'effet combiné de l'énergie des niveaux LUMO, principalement liée à la nature des groupes accepteurs et ensuite à celle des groupes espaceurs. Ceci nous permet donc de conclure que les caractéristiques d'absorption sont conditionnées, dans notre série, en premier lieu par le groupe accepteur et ensuite par l'espaceur π -conjugué. La corrélation importante qui existe entre λ^{eV} et Δ_{HL} a déjà été mise en évidence dans la Section précédente. Il s'avère cependant que l'analyse des graphes du couple ($\lambda^{eV}, \Delta_{HL}$) de la Figure 7.13 montre que de fortes conjugaisons ainsi que des accepteurs forts semblent favoriser logiquement de faibles Δ_{HL} et donc de faibles λ^{eV} . Même si les points correspondant aux groupes **a1b** et **a1c** sont faciles à remarquer sur la Figure 7.13(f), les valeurs obtenues pour les colorants contenant ces groupes ne montrent pas ici de comportement réellement spécifique, puisque les points correspondants à ces deux accepteurs restent dans l'axe de la corrélation générale.

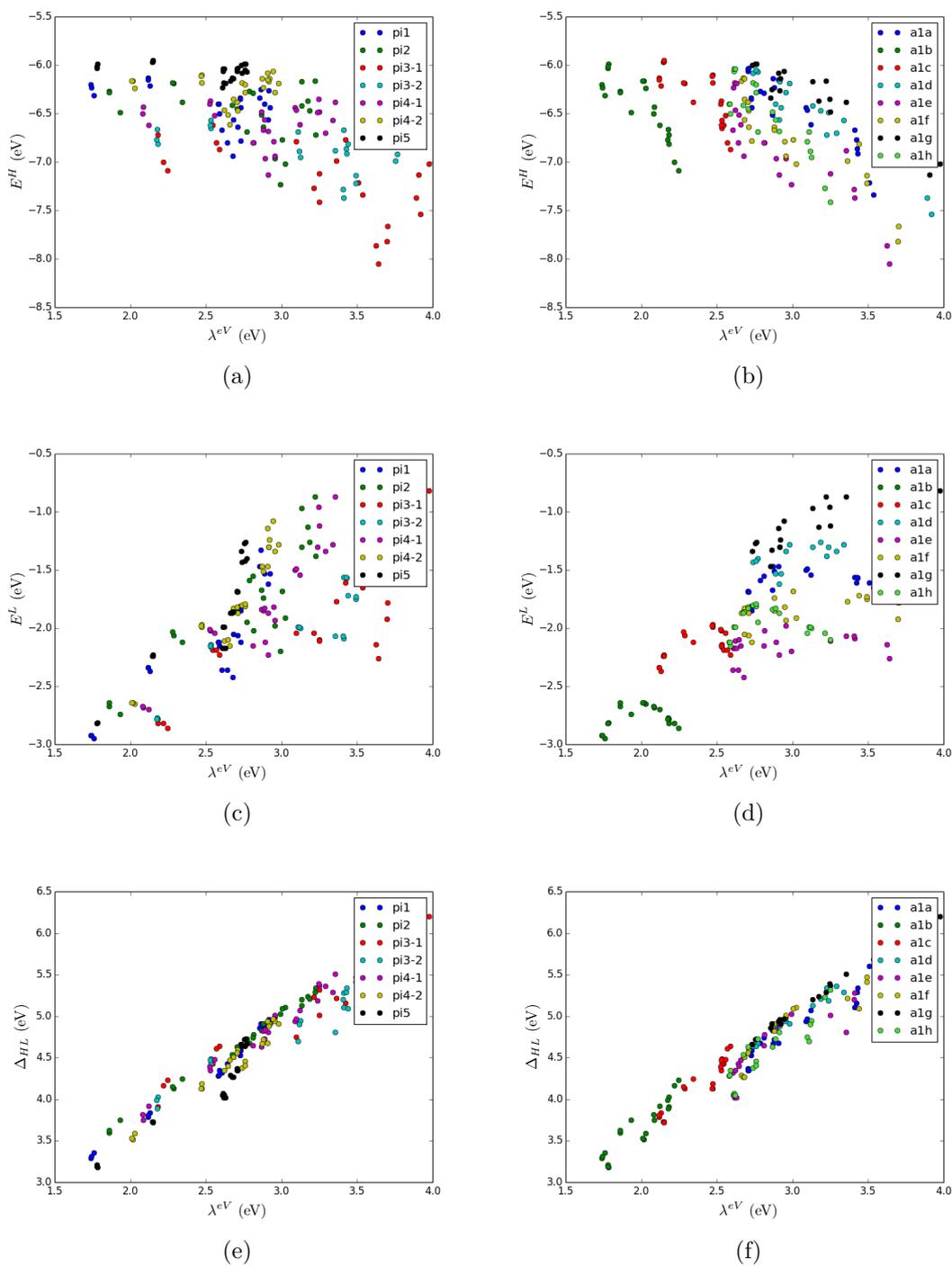


FIGURE 7.13 – Corrélations entre l'énergie d'excitation en eV et l'énergie de la HOMO (λ^{eV}, E^H) (en haut), de la LUMO (λ^{eV}, E^L) (au centre) et de Δ_{HL} ($\lambda^{eV}, \Delta_{HL}$) (en bas), pour les groupes espaceurs (à gauche) et accepteurs (à droite).

Groupe	n	λ^{nm} (nm)		f		μ_{EF} (D)		E^{H} (eV)		E^{L} (eV)		Δ_{HL} (eV)	
		Moy.	σ	Moy.	σ	Moy.	σ	Moy.	σ	Moy.	σ	Moy.	σ
ag1	56	451	89	1,39	1,01	3,74	1,72	-6,66	0,47	-1,91	0,48	4,75	0,66
ag2	56	458	87	1,56	1,03	2,90	2,56	-6,43	0,29	-1,86	0,50	4,58	0,57
ag3	56	452	91	1,34	0,98	3,69	1,38	-6,55	0,44	-1,84	0,52	4,71	0,67
pi1	24	502	91	1,49	0,46	3,55	2,20	-6,43	0,21	-2,08	0,47	4,35	0,51
pi2	24	464	86	0,76	0,25	3,07	1,98	-6,51	0,29	-1,80	0,49	4,71	0,52
pi3-1	24	392	81	0,75	0,39	3,28	1,75	-7,17	0,39	-1,88	0,55	5,29	0,67
pi3-2	24	401	79	1,30	0,71	3,45	1,72	-6,85	0,21	-1,82	0,53	5,04	0,57
pi4-1	24	440	67	0,97	0,44	3,34	1,85	-6,60	0,20	-1,80	0,50	4,80	0,48
pi4-2	24	471	60	1,70	0,71	3,52	1,99	-6,24	0,14	-1,79	0,45	4,45	0,42
pi5	24	506	82	3,06	1,28	3,87	2,25	-6,06	0,08	-1,93	0,46	4,12	0,46
a1a	21	414	39	1,48	1,06	2,82	0,90	-6,48	0,36	-1,61	0,11	4,87	0,38
a1b	21	629	56	0,46	0,17	1,67	0,82	-6,43	0,31	-2,77	0,10	3,66	0,32
a1c	21	523	40	0,64	0,24	3,64	0,74	-6,33	0,27	-2,14	0,12	4,19	0,30
a1d	21	388	45	1,70	1,12	2,95	0,75	-6,57	0,39	-1,38	0,09	5,19	0,39
a1e	21	427	47	1,91	0,83	7,77	1,31	-6,91	0,48	-2,16	0,11	4,74	0,49
a1f	21	418	46	1,99	0,92	3,67	0,72	-6,77	0,44	-1,85	0,11	4,91	0,47
a1g	21	390	46	2,00	0,97	2,93	0,97	-6,38	0,33	-1,08	0,19	5,30	0,47
a1h	21	440	33	1,27	0,81	2,07	1,03	-6,54	0,37	-1,96	0,11	4,58	0,34

TABLE 7.2 – Table des statistiques des résultats obtenus pour les propriétés fondamentales et spectroscopiques pour les différents groupes d’ancrage, espaceurs et accepteurs. n est le nombre de molécules pour chaque groupe; Moy. est la moyenne; σ est l’écart-type. Pour les trois premières propriétés, les nombres en gras correspondent aux trois groupes disposant des moyennes permettant les meilleures performances de la série (un groupe d’ancrage, un espaceur, un accepteur).

Suite à l'analyse des corrélations entre λ^{nm} et les cinq autres propriétés f , μ_{EF} , E^{H} , E^{L} , Δ_{HL} , passons aux couples contenant la force d'oscillateur.

Les graphes du couple (f, E^{H}) correspondent à des courbes de corrélations curvilignes plutôt que linéaires (voir les courbes colorées sur la Figure 7.14(a)). Il en résulte que l'augmentation de la conjugaison des ponts est liée à un effet combiné : l'augmentation de l'énergie de la HOMO ainsi que de la force d'oscillateur. Cet effet semble d'ailleurs être influencé par le choix du groupe accepteur qui est lié à l'augmentation de l'énergie de la HOMO lorsque la force d'oscillateur augmente.

Nous remarquons une disposition évidente des accepteurs par rapport à la LUMO, homologue à l'analyse précédente, dans les graphes du couple (f, E^{L}) (Figure 7.14). De plus, la Figure 7.14(d) montre une faible corrélation positive entre les deux propriétés dans le cas des espaceurs. Pour un pont donné, la force d'oscillateur a en effet tendance à augmenter quand l'énergie de la LUMO augmente. Cependant, plusieurs points ont attiré notre attention. Il s'agit des séries de trois points disposés de manière rectiligne pour les grandes forces d'oscillateur (au-dessus de 3,0). Dans chaque cas, le groupe **pi5** est l'espaceur utilisé (Figure 7.14(d)). Chacune de ces séries correspond à un accepteur particulier et la force d'oscillateur est classée en fonction du groupe d'ancrage : **ag2** > **ag1** > **ag3** (Figure 7.14(c)). Nous remarquons d'ailleurs dans la Table 7.2 que **ag2** est le groupe d'ancrage qui donne les forces d'oscillateur les plus grandes. En d'autres termes, le coefficient d'extinction molaire des colorants contenant **ag2** est donc supérieur à ceux des autres molécules.

L'analyse des deux couples précédents conduit à celle du couple (f, Δ_{HL}) , pour lequel plusieurs corrélations apparaissent rapidement (Figures 7.14(f) et 7.14(g)). Pour un pont donné, l'augmentation de la différence d'énergie HOMO-LUMO des différents colorants génère ainsi une augmentation plus ou moins significative de la force d'oscillateur, ce qui est cohérent avec notre analyse précédente. Par ailleurs, nous notons à la Figure 7.14(g) que plus la force de l'accepteur diminue, plus la force d'oscillateur et l'énergie Δ_{HL} augmente.

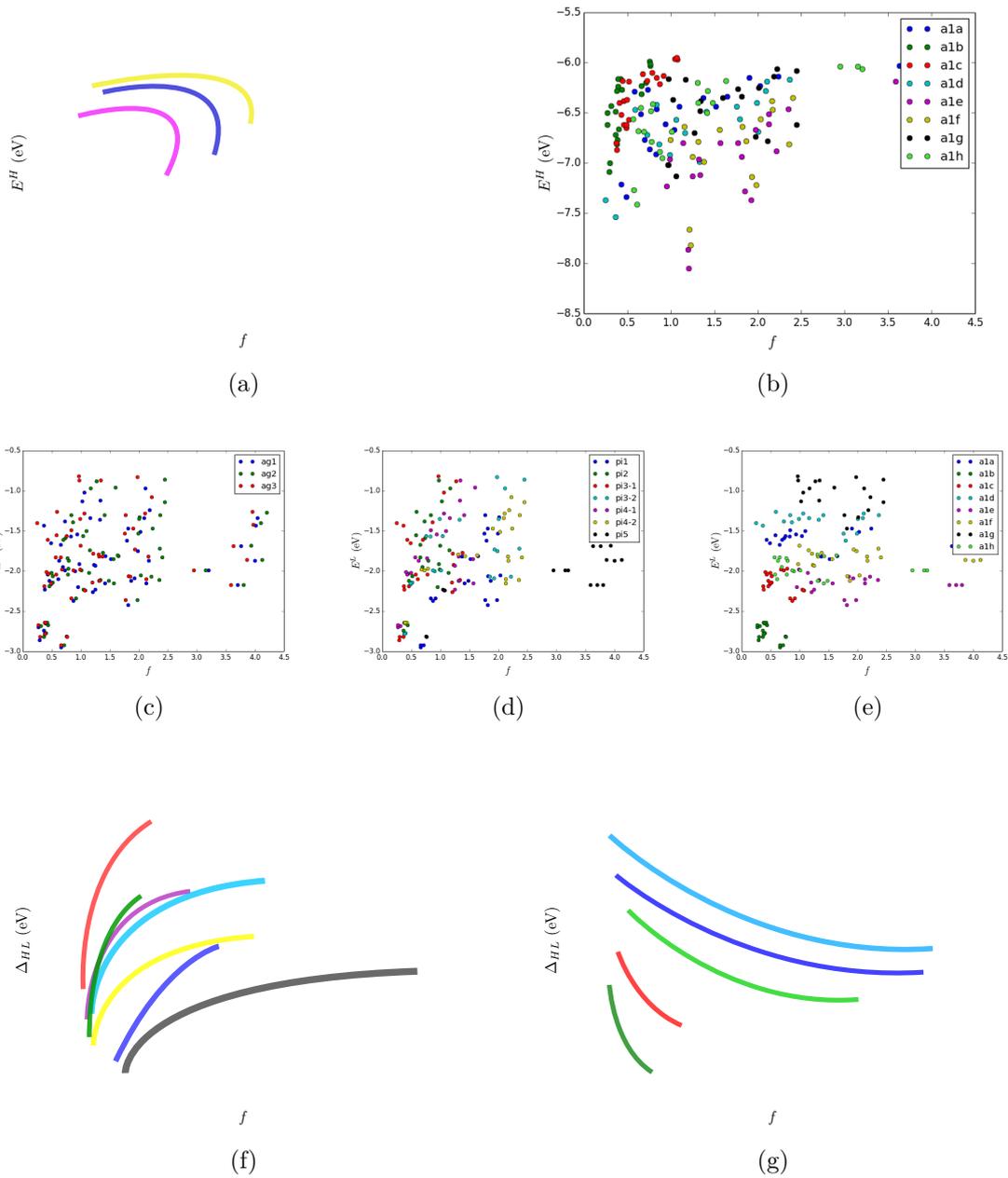


FIGURE 7.14 – Corrélations pour les couples : (en haut) (f, E^H) ; (au milieu) (f, E^L) ; (en bas) (f, Δ_{HL}) ; pour les groupes d’ancrage (c), espaceurs (a,d,f) et accepteurs (b,e,g).

Comme nous l'avons précisé ci-dessus, plus la conjugaison des espaceurs augmente, plus la HOMO du colorant a une haute énergie. Dans le graphe $(\mu_{\text{EF}}, E^{\text{H}})$ pour les espaceurs (Figure 7.15(a)), l'impression que les points s'écartent avec l'augmentation de μ_{EF} provient du fait que les valeurs de E^{H} pour les accepteurs (Figure 7.15(b)) sont très variables pour les grands μ_{EF} , avec un effet maximum pour **a1e**, qui est nettement distinct des autres accepteurs. Lorsque μ_{EF} augmente, les valeurs de E^{H} ne diminuent pas réellement pour les ponts les plus conjugués (Figure 7.15(a)), par contre elles diminuent plus nettement pour les ponts les moins conjugués.

La force de l'accepteur, liée à E^{L} , semble indépendante de l'amplitude de μ_{EF} . Le graphe $(\mu_{\text{EF}}, E^{\text{L}})$ pour les accepteurs (Figure 7.15(d)) montre, en effet, que le groupe **a1e** génère de très grands μ_{EF} quand **a1h** et **a1b** impliquent les plus petits μ_{EF} de la série, sans pour autant que nous observions une évolution systématique des valeurs énergétiques en fonction de ce moment dipolaire.

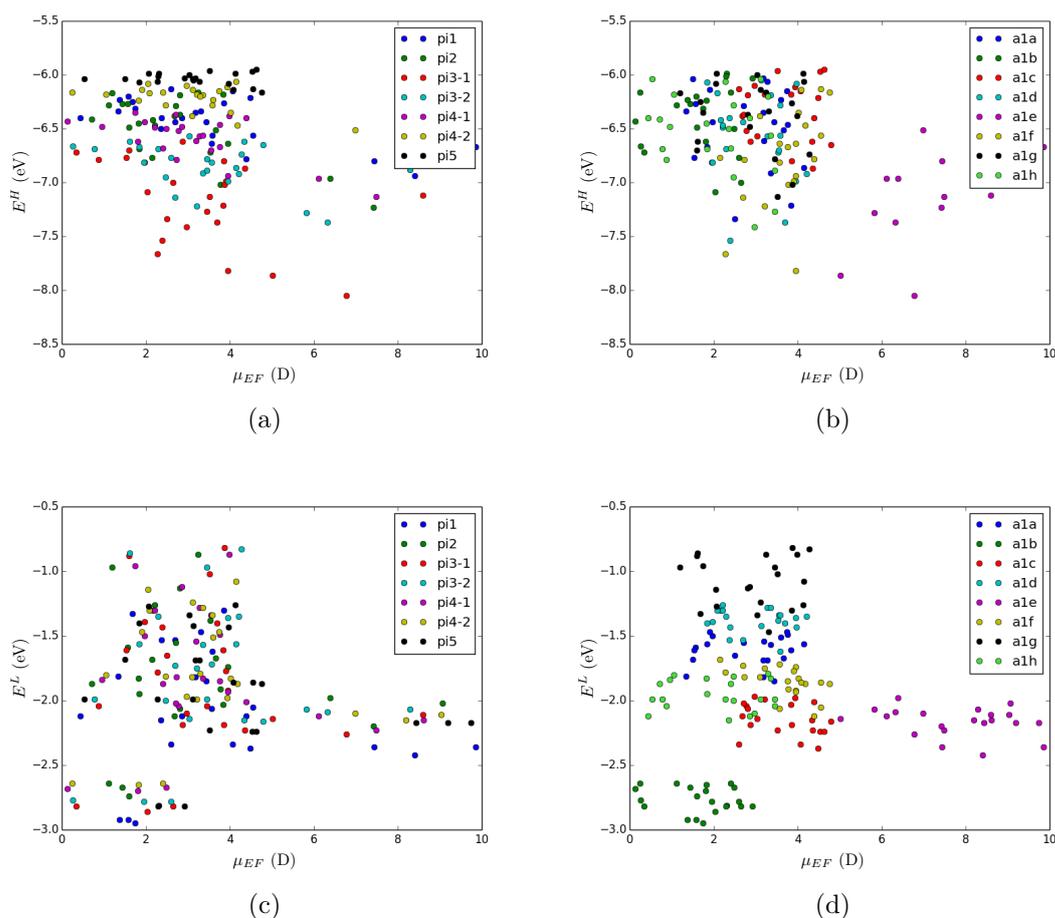


FIGURE 7.15 – Corrélations entre le moment dipolaire de l'état fondamental et les énergies de la HOMO $(\mu_{\text{EF}}, E^{\text{H}})$ (en haut) et de la LUMO $(\mu_{\text{EF}}, E^{\text{L}})$ (en bas) pour les groupes espaceurs (à gauche) et accepteurs (à droite).

7.4.3 Corrélations entre les propriétés de transfert de charge

Nous présentons dans cette troisième partie les corrélations entre les propriétés de CT : d_{CT} , q_{CT} , μ_{CT} . À la page 116, nous avons montré que bien que la corrélation est importante entre les valeurs de d_{CT} et μ_{CT} , l'augmentation importante des deux propriétés amenait à une divergence de la courbe pour les fortes d_{CT} . La Figure 7.16 montre que cet effet divergent se produit uniquement pour certains accepteurs ou espaceurs et que pour d'autres comme **pi1**, **pi5**, **a1e** ou **a1f**, la corrélation reste presque parfaite. Les graphes des couples (d_{CT}, q_{CT}) et (q_{CT}, μ_{CT}) (Figure 7.16) montrent quant à eux que les corrélations ne sont pas améliorées en considérant les groupes chimiques

Groupe	n	d_{CT} (Å)		q_{CT} (e)		μ_{CT} (D)	
		Moy.	σ	Moy.	σ	Moy.	σ
ag1	56	2,10	1,01	0,55	0,09	5,90	3,39
ag2	56	2,66	1,04	0,59	0,09	7,84	3,61
ag3	56	2,52	0,96	0,58	0,10	7,34	3,44
pi1	24	2,70	1,08	0,52	0,05	7,03	3,15
pi2	24	2,21	0,65	0,56	0,09	6,15	2,41
pi3-1	24	2,40	0,75	0,57	0,10	6,84	2,99
pi3-2	24	2,74	0,92	0,58	0,07	7,89	3,08
pi4-1	24	2,24	0,92	0,63	0,12	7,25	3,84
pi4-2	24	2,30	1,21	0,62	0,12	7,39	4,82
pi5	24	2,41	1,37	0,55	0,04	6,61	3,94
a1a	21	2,51	0,71	0,60	0,06	7,36	2,48
a1b	21	2,98	0,55	0,63	0,12	9,26	3,19
a1c	21	2,79	0,47	0,60	0,07	8,07	2,07
a1d	21	1,62	0,94	0,58	0,09	4,86	3,27
a1e	21	2,97	0,88	0,54	0,06	7,93	2,90
a1f	21	2,49	0,70	0,52	0,05	6,35	2,16
a1g	21	0,76	0,52	0,47	0,03	1,71	1,19
a1h	21	3,30	0,43	0,67	0,08	10,65	1,75

TABLE 7.3 – Table des statistiques des résultats obtenus pour les propriétés de CT pour les différents groupes d'ancrage, espaceurs et accepteurs. n est le nombre de molécules pour chaque groupe ; Moy. est la moyenne ; σ est l'écart-type. Les nombres en gras correspondent aux trois groupes disposant des moyennes permettant les meilleures performances de la série (un groupe d'ancrage, un espaceur, un accepteur).

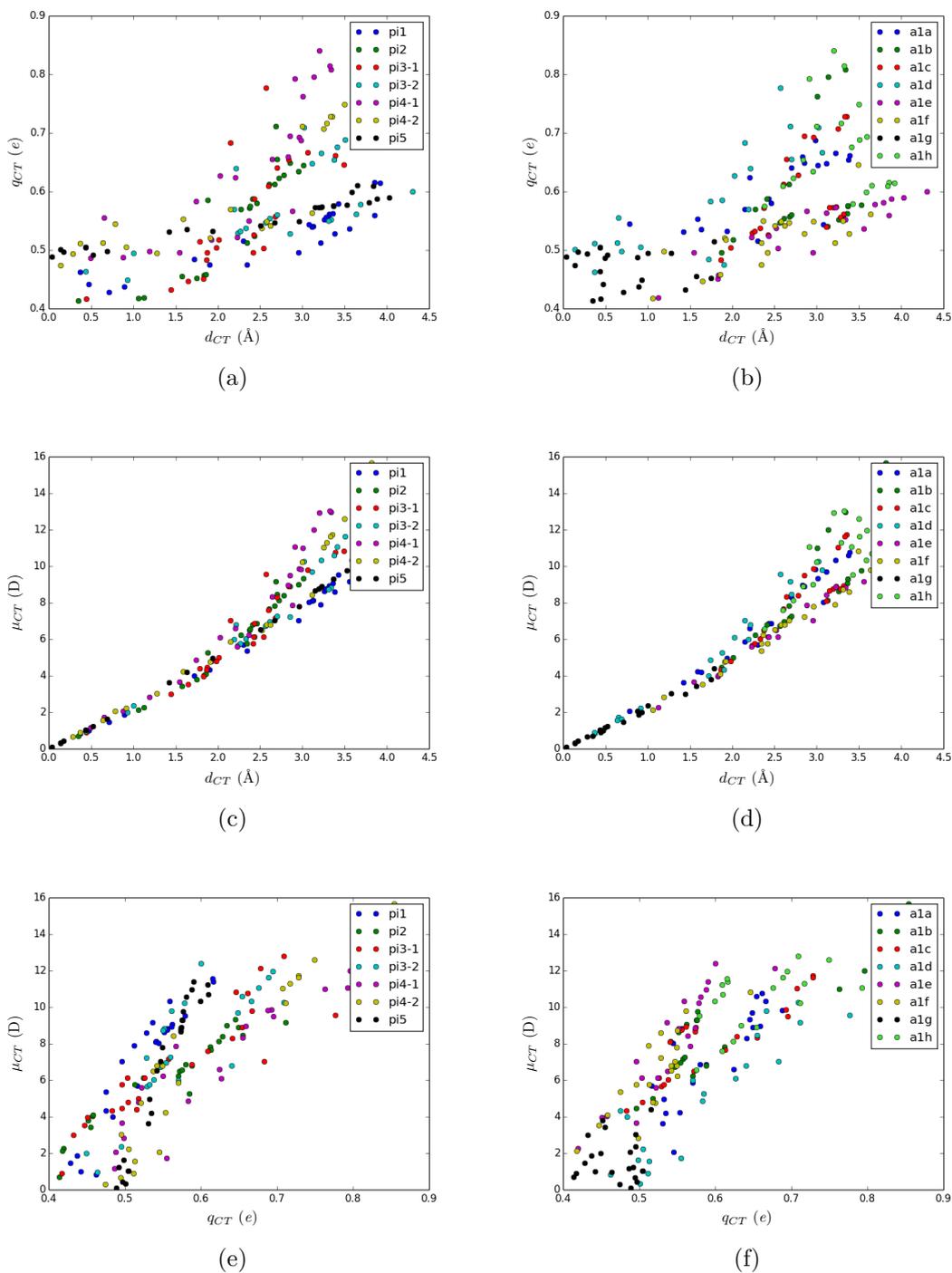


FIGURE 7.16 – Corrélations entre les propriétés de CT : (en haut) (d_{CT}, q_{CT}) ; (au centre) (d_{CT}, μ_{CT}) ; (en bas) (q_{CT}, μ_{CT}) , pour les groupes espaceurs (à gauche) et accepteurs (à droite).

7.4.4 Corrélations entre les propriétés de l'état fondamental, spectroscopiques et de transfert de charge

Passons aux corrélations existant entre les propriétés analysées dans les deux parties précédentes.

Nous observons sur la Figure 7.17(a) que, pour un espaceur donné, la λ^{nm} augmente légèrement avec l'augmentation de d_{CT} . Néanmoins, c'est la modification du groupe accepteur qui a un effet significatif sur l'évolution de d_{CT} en fonction de λ^{nm} (Figure 7.17(b)). En moyenne, les groupes accepteurs les plus forts donnent les d_{CT} les plus grandes, tout en donnant les longueurs d'onde les plus importantes. De la même manière, pour un espaceur donné, la q_{CT} a tendance à augmenter avec l'augmentation de λ^{nm} , comme le montre la Figure 7.17(c). Les points correspondant aux colorants possédant les groupes **a1b** et **a1c** ont des répartitions que nous pouvons qualifier d'homothétie, comme le montrent les zones rouges et vertes sur la Figure 7.17(d). Le passage de **a1c** à **a1b** augmente en effet significativement les valeurs de λ^{nm} et de q_{CT} , tout en conservant un classement homogène des groupes espaceurs : les espaceurs **pi3-1** et **pi3-2** donnent ainsi les résultats les plus faibles pour ces deux propriétés ; **pi4-1** et **pi4-2** forment un groupe ayant de très fortes q_{CT} avec des longueurs d'onde d'absorption moyennes quand **pi2** fournit des valeurs non exceptionnelles pour ces deux propriétés ; **pi5** et **pi1** ont enfin des valeurs moyennes pour q_{CT} mais entraînent de grandes longueurs d'onde. Ces corrélations se retrouvent sur les Figures 7.17(e) et 7.17(f) où nous observons une corrélation entre les valeurs de μ_{CT} et λ^{nm} , pour un espaceur donné.

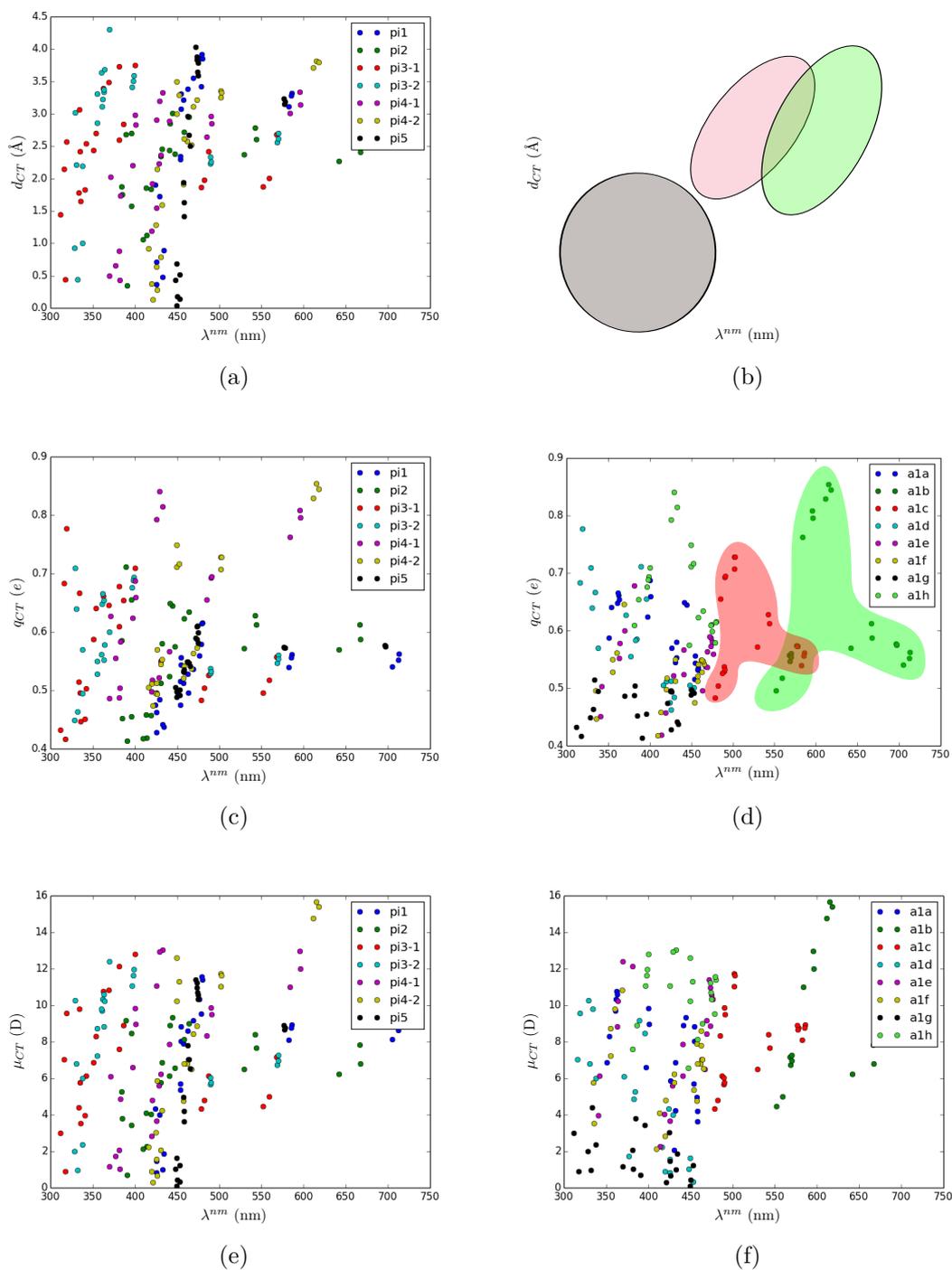


FIGURE 7.17 – Corrélations entre la longueur d’onde d’excitation et la distance de transfert de charge (λ^{nm}, d_{CT}) (a et b), la quantité de charge transférée (λ^{nm}, q_{CT}) (c et d) ou le moment dipolaire de transfert de charge (λ^{nm}, μ_{CT}) (e et f), pour les groupes espaceurs (à gauche) et accepteurs (à droite).

Dans le graphe (f, d_{CT}) pour les espaceurs (Figure 7.18(a)), la forte verticalité des valeurs de d_{CT} par rapport à la force d'oscillateur entraîne un jugement difficile de l'impact de la chimie des groupes. Toutefois, les courbes de couleurs représentées sur la Figure 7.18(a) montrent que pour un espaceur donné, plus la force d'oscillateur est faible, plus la d_{CT} est importante. Néanmoins, pour un espaceur donné, les points sont répartis en fonction des accepteurs. Par exemple, pour **pi4-2**, plus l'accepteur est fort, plus f est petite et plus d_{CT} est grande. Cet effet est d'ailleurs plus facile à observer avec le groupe **pi5** qui dispose des forces d'oscillateur les plus fortes de la série. Par ailleurs, nous remarquons sur la Figure 7.18(b) que les forces d'oscillateur les plus petites sont générées par les groupes accepteurs **a1b** et **a1c**, qui donnent également les d_{CT} les plus grandes. Les graphes de (f, q_{CT}) et (f, μ_{CT}) ne donnent pas d'informations supplémentaires par rapport aux corrélations générales. Le groupe accepteur a donc une influence prépondérante sur les valeurs de d_{CT} et q_{CT} , en comparaison des groupes espaceurs, moins cruciaux pour le transfert de charge.

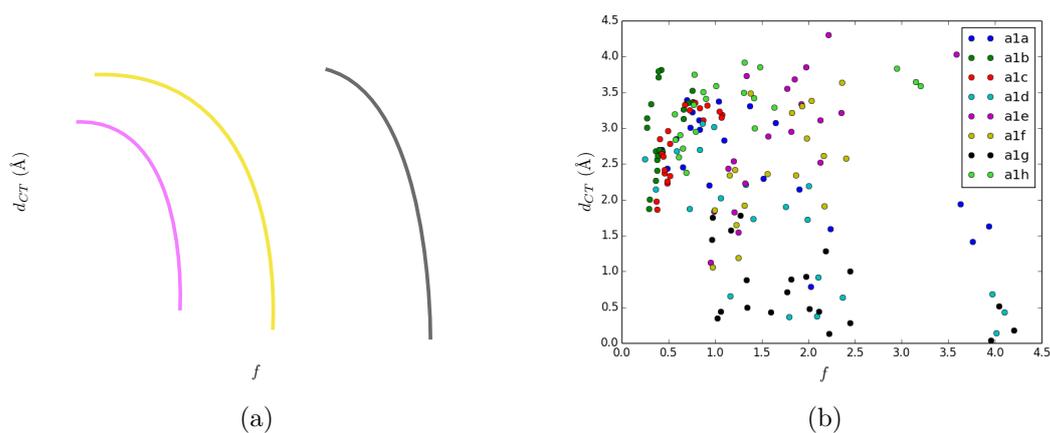


FIGURE 7.18 – Corrélations entre la force d'oscillateur et la distance de transfert de charge (f, d_{CT}) pour les groupes espaceurs (à gauche) et accepteurs (à droite).

Pour le couple (q_{CT}, E^H) , les différents graphes ne montrent pas une corrélation clairement établie entre ces propriétés et les performances les plus importantes sont donc obtenues *via* des combinaisons spécifiques des groupes accepteurs et espaceurs. Il en va de même pour le couple (μ_{CT}, E^H) . Ainsi dans le graphe de ce couple pour les accepteurs, certaines fonctions présentent une corrélation positive entre E^H et μ_{CT} (**a1c**, **a1e** et **a1f**) tandis que d'autres donnent des corrélations négatives (**a1d** et **a1a**). L'étude des groupes d'ancrage, ainsi que la Table 7.3 (page 130), indiquent que le groupe **ag1** donne lieu à des μ_{CT} plus faibles que **ag2** et **ag3**.

L'analyse du couple (d_{CT}, E^L) dans la Section précédente (page 117) ainsi que la Figure

7.19 montrent que l'énergie de la LUMO est liée à la d_{CT} *via* la force de l'accepteur : plus cette dernière est grande, plus E^L est faible et plus d_{CT} est grande. Toutefois, pour un groupe accepteur donné, la d_{CT} n'est pas corrélée à l'énergie de la LUMO. Au contraire, le couple (q_{CT}, E^L) pour les accepteurs (Figure 7.19(c)) montre une légère corrélation positive entre l'énergie de la LUMO et la quantité de charge transférée. Ceci montre que q_{CT} n'est pas uniquement liée à la nature des groupes accepteurs. Les graphes (q_{CT}, E^L) pour les espaceurs ne montrent quant à eux pas de réelle corrélation entre ces deux propriétés mais indiquent que q_{CT} dépend de la nature de l'espaceur. Nous remarquons ainsi que la combinaison **pi4-1** ou **pi4-2** avec **a1b** ou **a1h** est très favorable à de fortes quantités de charges transférées, comme nous le verrons dans la Section suivante. Dans la Section précédente, nous observions une corrélation négative entre l'énergie de la LUMO et μ_{CT} ($R = -0,52$). La Figure 7.19(e) montre la même conclusion. En effet, plus l'énergie E^L diminue, c'est-à-dire plus la force de l'accepteur augmente, plus μ_{CT} augmente. Pour chacun des groupes accepteurs, nous notons une légère augmentation des valeurs de la LUMO en fonction de l'augmentation de μ_{CT} (Figure 7.19(e)). Le graphe (μ_{CT}, E^L) pour les ponts π -conjugués ne donne pas d'informations facilement accessibles car les énergies de la LUMO varient de manière non-systématique en fonction de l'augmentation de μ_{CT} . La statistique de μ_{CT} pour tous les groupes (Table 7.3 page 130) montre d'ailleurs que ce n'est pas la combinaison des groupes possédant les plus grands μ_{CT} moyens (**ag2-pi3-2-a1h**) qui donne les molécules ayant les μ_{CT} maximums. Ces derniers sont ainsi obtenus avec la combinaison **agX-pi4-2-a1b** (où $X=1,2,3$), comme le montre les Figures 7.19(d) et 7.19(e).

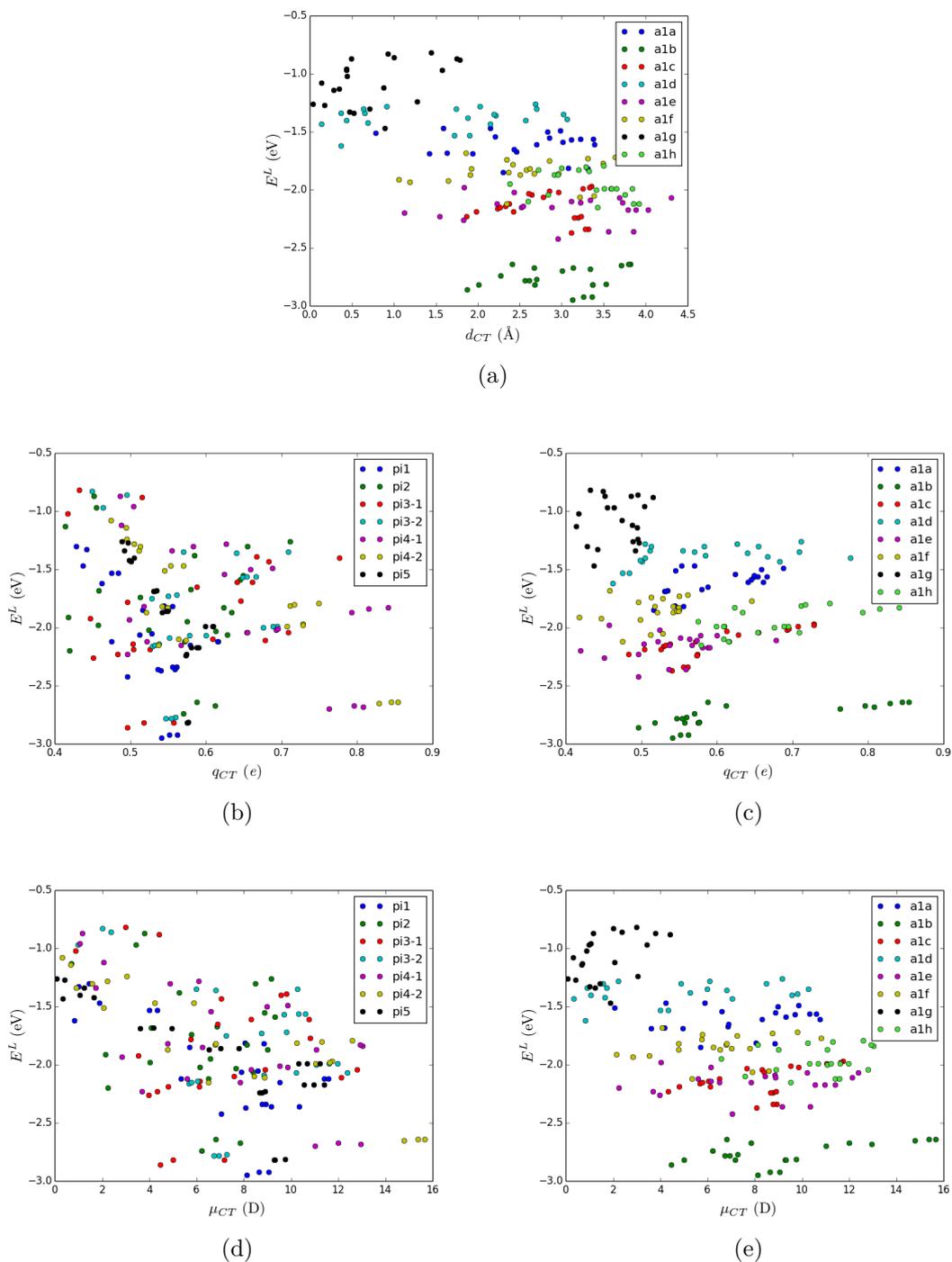


FIGURE 7.19 – Corrélations entre l'énergie de la LUMO et la distance de transfert de charge (d_{CT}, E^L) (en haut), la quantité de charge transférée (q_{CT}, E^L) (au centre), et le moment dipolaire de transfert de charge (μ_{CT}, E^L) (en bas), pour les espaceurs (b et d) et accepteurs (a, c et e).

Le graphe de (d_{CT}, Δ_{HL}) pour les ponts π -conjugués (Figure 7.20(a)) montre que, pour un groupe espaceur donné, les valeurs de d_{CT} augmentent fortement lorsque Δ_{HL} diminue. Les valeurs de d_{CT} les plus petites sont de plus obtenues, pour chaque espaceur π -conjugué, lorsqu'ils sont combinés avec les accepteurs **a1g** et **a1d**; les plus grandes d_{CT} sont induites par **a1h**, **a1b** et **a1e**, qui ne possèdent toutefois pas tous les valeurs les plus faibles de Δ_{HL} . Il en va de même pour les autres propriétés de CT : pour chaque espaceur, plus Δ_{HL} diminue, plus μ_{CT} augmente (Figure 7.20(c) et 7.20(d)). Par ailleurs, plus la conjugaison diminue dans les espaceurs, plus les valeurs de Δ_{HL} et μ_{CT} augmentent.

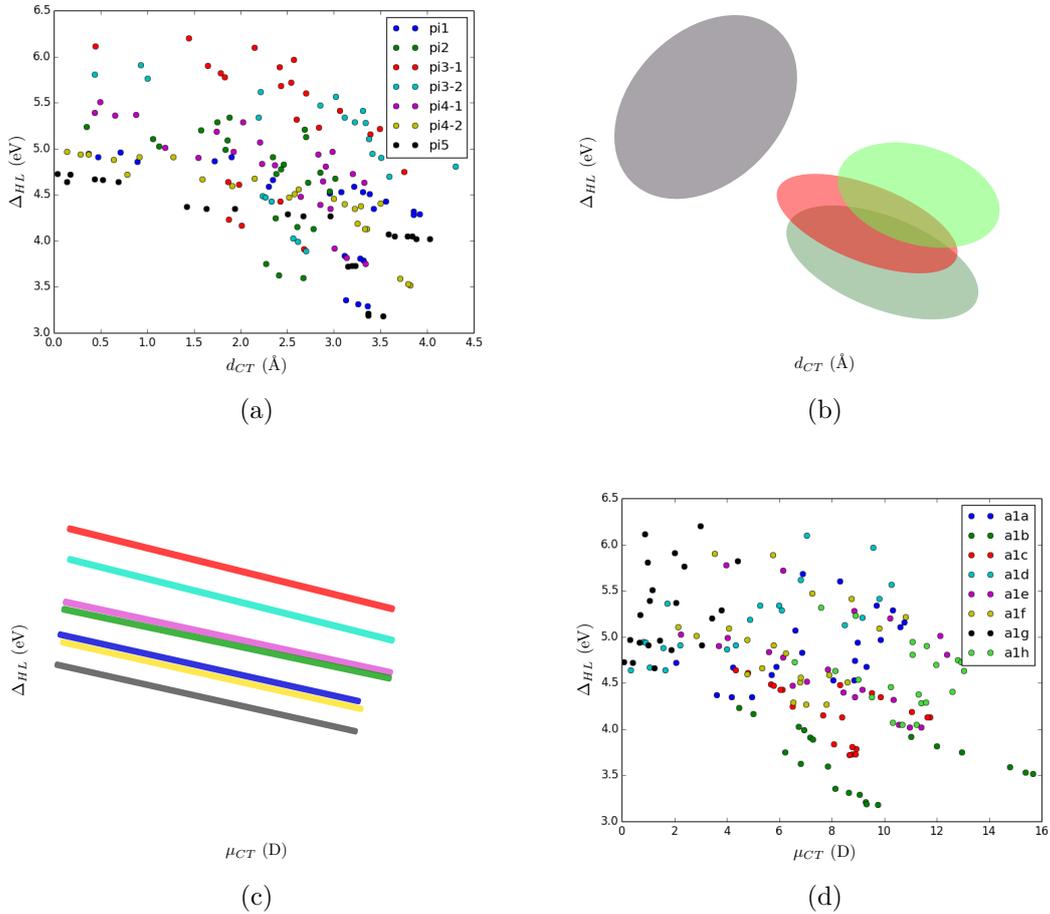


FIGURE 7.20 – Corrélations entre l'énergie Δ_{HL} et la distance de transfert de charge (d_{CT}, Δ_{HL}) (en haut) ou le moment dipolaire de transfert de charge (μ_{CT}, Δ_{HL}) (en bas), pour les groupes espaceurs (à gauche) et accepteurs (à droite).

Les valeurs de d_{CT} sur le graphe (d_{CT}, μ_{EF}) (Figure 7.21) ne montre pas de corrélation nette, que ce soit pour les espaceurs π -conjugués ou pour les accepteurs. Néanmoins, pour ces derniers, nous remarquons que la position respective des groupes de nuages de points, dans les graphes de (d_{CT}, μ_{EF}) et de (q_{CT}, μ_{EF}) (Figures 7.21(a) et 7.21(b)) possèdent un comportement spécifique. En effet, dans (d_{CT}, μ_{EF}) , les plus petites valeurs de d_{CT} sont

obtenues avec **a1g** et **a1d** et les plus grandes avec **a1h** et **a1b**; entre ces deux groupes se trouvent le reste des groupements chimiques. Dans (q_{CT}, μ_{EF}) , nous constatons le même ordre pour les groupes **a1g-a1d** et **a1h-a1b**, alors que les valeurs de **a1e**, **a1f**, **a1a** et **a1c** sont fortement décalées vers les faibles q_{CT} . Sans montrer de corrélation nette entre μ_{EF} et les propriétés de CT, les graphes (d_{CT}, μ_{EF}) , (q_{CT}, μ_{EF}) et (μ_{CT}, μ_{EF}) pour les accepteurs (respectivement les Figures 7.21(a), 7.21(b) et 7.21(c)) confirment donc la corrélation entre les propriétés de transfert de charge et la nature du groupe accepteur. Nous avons conclu dans la partie précédente que les valeurs de μ_{CT} sont plus dépendantes de d_{CT} que de q_{CT} . Nous devrions donc nous attendre à obtenir de plus faibles (grandes) μ_{CT} avec **a1g** et **a1d** (**a1h** et **a1b**). Quant aux autres accepteurs, ils devraient donner des valeurs de μ_{CT} intermédiaires. C'est en effet ce qui est obtenu lors de l'analyse des moyennes de μ_{CT} dans la Table 7.3, page 130, ainsi que sur la Figure 7.21(c). De plus, le groupe **a1e** se distingue,

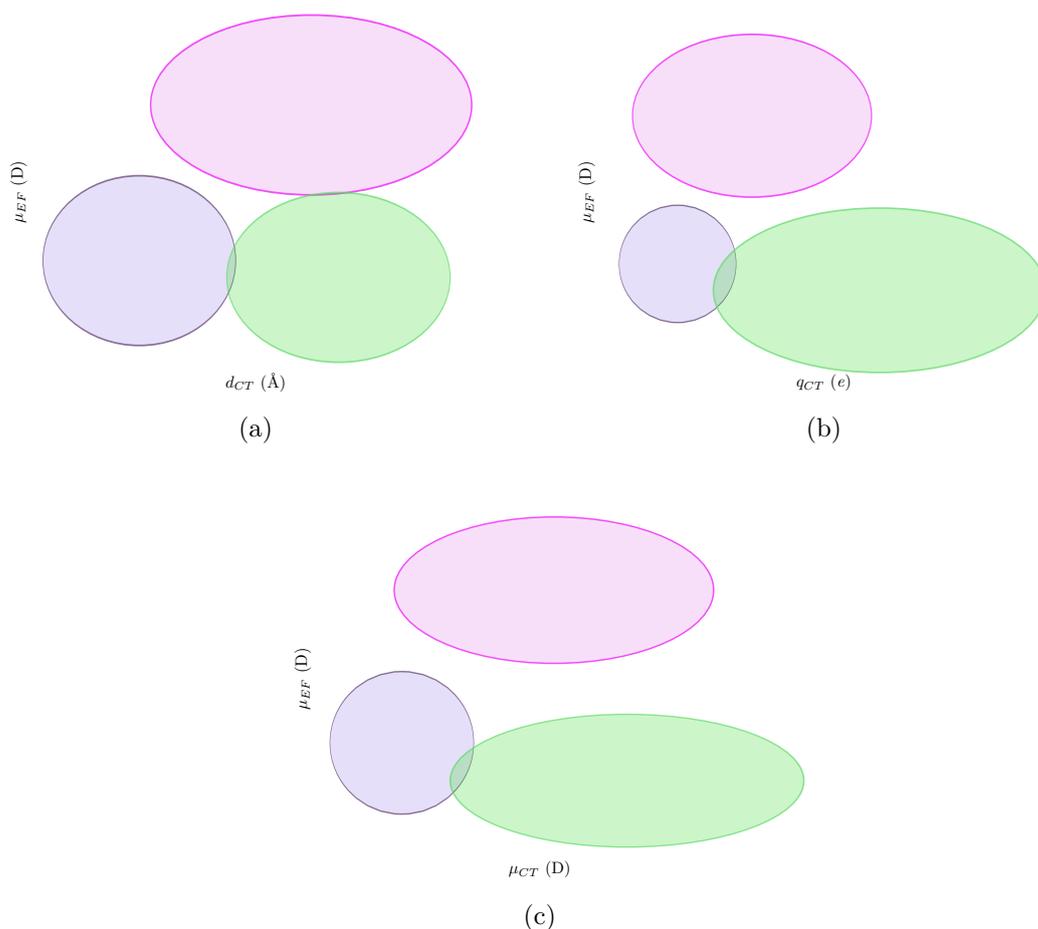


FIGURE 7.21 – Corrélations entre le moment dipolaire de l'état fondamental et la distance de transfert de charge (μ_{EF}, d_{CT}) (a), la quantité de charge transférée (μ_{EF}, q_{CT}) (b) ou le moment dipolaire de transfert de charge (μ_{EF}, μ_{CT}) (c), pour les groupes accepteurs.

comme montré ci-dessus, par ses forts moments dipolaires de l'état fondamental, et des

μ_{CT} dépendant des autres groupes de la molécule, en particulier du groupe d’ancrage : les valeurs maximales de μ_{CT} sont obtenues avec le groupe d’ancrage le plus donneur (**ag2**), puis par **ag3** et enfin par le plus accepteur (**ag1**).

7.5 Sélection des colorants optimaux

Suite à l’analyse des tendances se dégageant des corrélations entre les différentes propriétés étudiées, nous avons effectué une sélection des meilleurs colorants de la série. Nous commençons par présenter comment nous avons obtenus nos critères de sélection puis nous explicitons quels colorants sont les plus performants.

À l’aide d’un deuxième script écrit en *Python*, nous avons sélectionné des colorants, en déterminant des critères de sélection des molécules à partir desquels une propriété donnée permet de conserver environ 20 % des colorants. Après avoir trié les colorants en fonction d’une propriété, le script filtre ceux-ci en fonction d’un critère quantitatif et détermine le nombre de colorants restant au-dessus de ce critère. En incrémentant ce critère, nous obtenons une courbe permettant de déterminer la limite à laquelle il reste environ 20 % des colorants. Les incréments choisis sont : de 25 nm pour λ^{nm} ; de 0,1 e pour q_{CT} ; de 0,25 de chaque unité pour toutes les autres propriétés. Les valeurs des critères obtenus sont disponibles dans la Table 7.4.

Propriété	λ^{nm}	λ^{eV}	f	d_{CT}	q_{CT}	μ_{CT}	μ_{EF}	Δ_{HL}
Limite	500	3,25	2,25	3,50	0,70	10,25	4,25	5,25
Nb. de colorants	33	34	24	22	19	34	33	31

TABLE 7.4 – Critères à partir desquels il reste moins de 20 % des colorants dans la sélection et nombre de colorants restants après celle-ci.

Il est intéressant de remarquer que la plupart de ces critères correspondent à de très bonnes performances pour une application dans des DSSC de type *p*. En effet, les meilleurs colorants de la série possèdent une λ^{nm} dans la partie du spectre visible la plus intense : la zone supérieure à 500 nm. Les états excités de CT des colorants les plus prompts à capter des photons possèdent également des forces d’oscillateur particulièrement élevées (de plus de 2,25) permettant d’envisager de très bonnes propriétés d’absorption. Environ vingt molécules possèdent des d_{CT} et q_{CT} importantes, respectivement d’au moins 3,5 Å et 0,7 e. Pour les μ_{CT} et μ_{EF} , il est essentiellement nécessaire que ces propriétés soient les plus grandes possible et que ces moments dipolaires soient orientés du groupe d’ancrage (donc de la surface du semiconducteur) vers le groupe accepteur, ce qui est le plus souvent le cas vu la conception même de ces composés.

En prenant en compte les colorants ayant tous une $\lambda^{\text{nm}} \geq 500$ nm, une $d_{\text{CT}} \geq 3,5$ Å et une $q_{\text{CT}} \geq 0,7$ e, nous obtenons cette fois-ci uniquement trois colorants restant dans la série (voir Table 7.5 et Figure 7.22). Ces trois colorants sont, selon notre expertise et notre méthode, les trois « meilleurs » de la série pour des DSSC de type *p*; ce sont ceux que nous pouvons suggérer pour une synthèse.

Propriété	λ^{nm}	λ^{eV}	f	d_{CT}	q_{CT}	μ_{CT}	μ_{EF}	E^{H}	E^{L}	Δ_{HL}
ag1-pi4-2-a1b-h	611	2,03	0,39	3,71	0,83	14,78	1,82	-6,24	-2,65	3,59
ag2-pi4-2-a1b-h	615	2,02	0,42	3,82	0,85	15,66	0,23	-6,16	-2,64	3,52
ag3-pi4-2-a1b-h	618	2,01	0,39	3,79	0,85	15,39	2,41	-6,16	-2,64	3,53

TABLE 7.5 – Colorants possédant des λ^{nm} , d_{CT} et q_{CT} respectivement supérieures à 500 nm, 3,5 Å et 0,7 e.

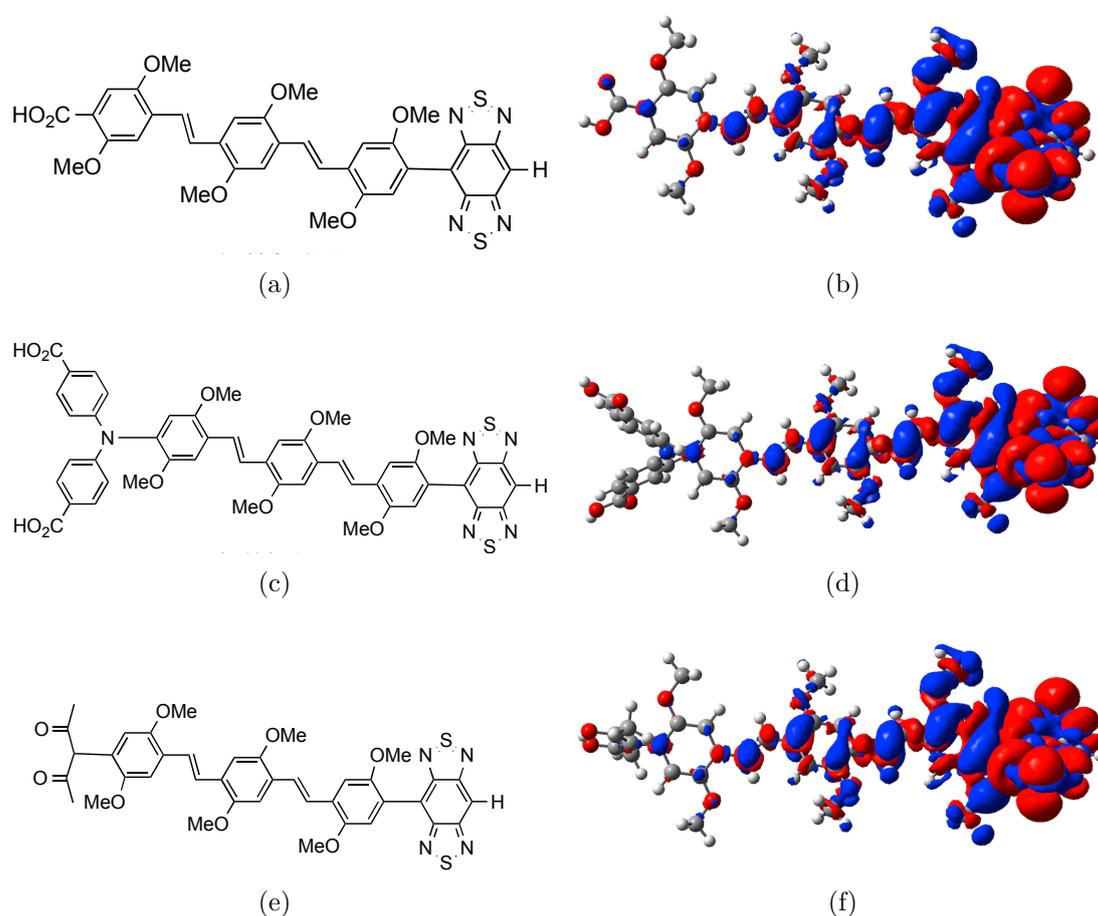


FIGURE 7.22 – Représentation schématique des trois meilleurs colorants de la série (à gauche) et différences de densité électronique lors du transfert de charge pour ces trois colorants (à droite). Les régions bleues (rouges) représentent les zones de diminution (augmentation) de la densité lors de l’absorption du photon.

Nous remarquons d’emblée dans la Figure 7.22 que le groupe espaceurs **pi4-2** ainsi que l’accepteur **a1b** sont les deux groupes qui ressortent dans ces trois colorants, montrant que

ces fonctions chimiques sont à prioriser pour obtenir de très bonnes performances de CT et d'absorption. La Table 7.5 montre que l'effet du groupe d'ancrage est donc finalement négligeable dans cette sélection, même si les performances de ces colorants permettent d'obtenir le classement suivant : **ag2** > **ag3** > **ag1**, confirmant l'attente énoncée en introduction de ce chapitre. De plus, les forces d'oscillateur de ces trois colorants ne sont pas les plus élevées de la série mais restent toutefois importantes (environ 0,40). Les d_{CT} et q_{CT} , respectivement supérieures à 3,7 Å et 0,8 e montrent les excellentes performances de ces trois colorants.

La Figure 7.22 présente les différences de densité électronique obtenues pour ces trois colorants lors de l'excitation électronique. Celles-ci montrent que le groupe d'ancrage n'intervient pratiquement pas dans le CT, au profit de l'espaceur π , confirmant notre analyse ci-dessus ainsi que les résultats récents de Ciofini *et coll.* sur une étude sur des colorants *push-pull* linéaires [86]. C'est d'ailleurs la partie de l'espaceur la plus proche de l'accepteur qui intervient réellement dans le CT. Remarquons également que le CT dans ces colorants est correctement vectorisé : il se produit du groupe d'ancrage vers le groupe accepteur, permettant ainsi une utilisation dans les DSSC de type p .

Pour obtenir une vision un peu plus large des performances dans la série, nous avons choisi de laisser libre la λ^{nm} et de sélectionner les colorants uniquement en fonction des deux paramètres de CT d_{CT} et q_{CT} , tout en réduisant légèrement le critère pour d_{CT} (3,0 Å). Dans ce cas, nous obtenons une sélection de seize colorants (voir Table 7.6). Nous

Propriété	λ^{nm}	λ^{eV}	f	d_{CT}	q_{CT}	μ_{CT}	μ_{EF}	E^H	E^L	Δ_{HL}
ag2-pi4-2-a1b-h	615	2,02	0,42	3,82	0,85	15,66	0,23	-6,16	-2,64	3,52
ag3-pi4-2-a1b-h	618	2,01	0,39	3,79	0,85	15,39	2,41	-6,16	-2,64	3,53
ag3-pi4-1-a1h-h	429	2,89	0,57	3,20	0,84	12,93	3,36	-6,56	-1,83	4,73
ag1-pi4-2-a1b-h	611	2,03	0,39	3,71	0,83	14,78	1,82	-6,24	-2,65	3,59
ag2-pi4-1-a1h-h	432	2,87	0,77	3,33	0,82	13,03	0,96	-6,48	-1,84	4,63
ag2-pi4-1-a1b-h	595	2,08	0,31	3,34	0,81	12,96	0,14	-6,43	-2,68	3,75
ag3-pi4-1-a1b-h	596	2,08	0,27	3,14	0,80	11,99	2,48	-6,50	-2,67	3,82
ag1-pi4-1-a1b-h	584	2,12	0,27	3,01	0,76	11,01	1,81	-6,62	-2,70	3,92
ag3-pi4-2-a1h-h	450	2,76	1,31	3,50	0,75	12,59	3,29	-6,20	-1,79	4,41
ag2-pi4-2-a1c-h	502	2,47	0,78	3,36	0,73	11,74	2,96	-6,10	-1,97	4,13
ag3-pi4-2-a1c-h	503	2,47	0,68	3,33	0,73	11,65	3,94	-6,11	-1,98	4,13
ag2-pi4-2-a1h-h	453	2,74	1,63	3,29	0,72	11,32	1,04	-6,18	-1,80	4,38
ag1-pi4-2-a1h-h	450	2,76	1,43	3,00	0,71	10,25	2,46	-6,28	-1,81	4,46
ag2-pi3-1-a1h-h	401	3,10	0,78	3,75	0,71	12,79	0,87	-6,79	-2,04	4,75
ag3-pi3-2-a1d-h	329	3,77	0,99	3,02	0,71	10,28	4,22	-6,92	-1,35	5,57
ag1-pi4-2-a1c-h	501	2,47	0,73	3,25	0,71	11,04	3,21	-6,18	-1,99	4,19

TABLE 7.6 – Colorants possédant des d_{CT} et q_{CT} respectivement supérieures à 3,0 Å et 0,7 e , classés en fonction de q_{CT} décroissant.

remarquons évidemment la présence des fonctions chimiques **pi4-2** et **a1b** dans plusieurs colorants de cette sélection moins restrictive. Nous constatons également que d'autres fonctions sont intéressantes pour obtenir de bonnes performances de CT : les espaceurs **pi3-1**, **pi3-2**, **pi4-1** et **pi4-2** et les accepteurs **a1b**, **a1c**, **a1d** et **a1h**. Notons que le seul colorant de cette sélection contenant l'accepteur **a1d** présente une λ^{nm} très faible, à 329 nm, avec une des plus faibles d_{CT} . Il n'est donc pas idéal pour atteindre nos objectifs. En triant cette sélection en fonction de q_{CT} , nous remarquons que les treize premiers colorants de la série sont constitués d'un pont **pi4-1** ou **pi4-2**, montrant l'intérêt de ce type de groupement comme nous avons pu le remarquer dans la Section précédente. Nous trouvons en particulier quatre séries de trois colorants contenant respectivement **pi4-2-a1b**, **pi4-1-a1b**, **pi4-2-a1h** et **pi4-2-a1c**. Les trois colorants, générés par les trois groupes d'ancrage, de ces quatre séries sont présents dans cette sélection et respectent, à une exception près pour **pi4-2-a1h**, le classement précédent pour les groupes d'ancrage, ce qui confirme encore que cette fonction n'a pas un impact très important sur les performances de ces colorants. Nous pouvons donc conclure de cette sélection un élément très intéressant pour une synthèse ultérieure : il sera primordial d'effectuer les quatre combinaisons ci-dessus pour obtenir les meilleures performances de la série, alors que le groupe d'ancrage pourra être choisi en fonction d'autres critères, comme la force de la liaison avec le semiconducteur.

Plusieurs colorants présents dans la Table 7.6 et qui ne sont pas dans les quatre séries du paragraphe précédents, possèdent également de bonnes performances et il pourra être intéressant de les considérer également. Il s'agit des colorants **ag3-pi4-1-a1h-h** et **ag2-pi4-1-a1h-h**, qui possèdent des q_{CT} également très importantes ainsi que la molécule **ag2-pi3-1-a1h-h** qui dispose d'une grande d_{CT} . **ag1-pi4-1-a1h-h** dispose également d'une d_{CT} de 2,91 Å et une q_{CT} de 0,79 e . Cette analyse nous a donc permis de dégager les colorants les plus intéressants de la série pour une synthèse prochaine. Certains de ces colorants sont d'ailleurs en cours de synthèse.

7.6 Conclusions

Ce chapitre nous a permis de mettre en évidence les caractéristiques fondamentales d'une série de colorants *push-pull* possédant un fort CT, en particulier grâce à l'utilisation de scripts écrits dans le langage de programmation *Python*. Nous avons pu dégager un ensemble de corrélations entres plusieurs propriétés des états fondamentaux et excités de ces colorants :

1. λ^{eV} et Δ_{HL} sont corrélées ce qui montre que l'absorption des photons dans ces colorants correspond principalement à des transitions impliquant les deux orbitales frontières ;
2. μ_{CT} est globalement guidée par d_{CT} et est moins fonction de la variation de q_{CT} .

De plus, en utilisant les graphes de corrélations contenant des couleurs différentes en fonction des groupes chimiques, nous avons pu distinguer plusieurs tendances entre ces propriétés et la nature de ces groupes. D'après les graphes de corrélations étudiés dans ce chapitre, nous avons pu déduire que l'amélioration des performances de CT dans cette série de colorants, est liée, pour un groupe espaceur π -conjugué donné, à l'évolution des propriétés suivantes :

- l'augmentation de λ^{nm} ;
- la diminution de f , de E^L ou de Δ_{HL} .

Pour les groupes espaceurs π -conjugué et accepteurs, le classement qualitatif proposé en introduction est également à revoir légèrement. Par ordre de conjugaison (force acceptrice) décroissante, les espaceurs (accepteurs) sont ainsi classés :

- **pi5 > pi4-2 > pi1 > pi2 > pi4-1 > pi3-2 > pi3-1** ;
- **a1b > a1c, a1e > a1h > a1f > a1a > a1d > a1g**.

La sélection des meilleurs colorants (criblage) nous a également permis de tirer plusieurs conclusions :

- le groupe d'ancrage n'a pas de réel impact sur les propriétés de CT car la transition électronique n'y est pas localisée ;
- les groupes **pi4-2** et **a1b** sont les groupes permettant les meilleures performances donc ils sont à utiliser préférentiellement ;
- les trois meilleurs colorants de la série offrent un CT dans le sens approprié pour les DSSC de type p ;
- les combinaisons **pi4-2-a1b**, **pi4-1-a1b**, **pi4-2-a1h** et **pi4-2-a1c** donnent également de très bonnes performances d'absorption et de CT, qui les rendent intéressantes pour la synthèse ;

Puisque le groupe d'ancrage n'intervient pratiquement pas dans le CT de ces colorants, il est juste d'envisager une optimisation de ce groupe en fonction d'une autre propriété essentielle des cellules DSSC de type p , par exemple le greffage sur la surface. De ce point de vue, le groupe d'ancrage ne doit néanmoins pas être trop étendu puisqu'il ne doit pas empêcher l'arrachage d'un électron de la surface, effectué par les autres fonctions chimiques du colorants.

CHAPITRE 8

CONCLUSIONS GÉNÉRALES ET PERSPECTIVES

Depuis près de quinze ans, l'étude expérimentale des colorants pour les DSSC de type *p* a montré le rôle central du colorant dans le processus générateur du courant dans ces cellules photovoltaïques. En effet, l'absorption d'un photon par le colorant doit mener à un état à transfert de charge laissant un trou proche de la surface, l'électron étant localisée le plus loin possible de celle-ci. L'analyse précise des caractéristiques chimiques menant à un CT efficace est presque impossible expérimentalement et sa quantification n'est réalisable facilement qu'à l'aide des outils de la chimie théorique. Notons cependant que le lien entre les propriétés de CT et les performances photovoltaïques mesurées n'est pas univoque ni simple parce que ces dernières sont également liées à d'autres phénomènes comme la régénération ou les différents types de recombinaisons électroniques, qui sont particulièrement difficiles à maîtriser dans les cellules DSSC de type *p*. L'étude expérimentale de ces composés a pourtant apporté des molécules de plus en plus performantes, comme par exemple les colorants *push-pull* P1 et P4 de Sun *et coll.* ou les dyades de Odobel *et coll.*

Notre travail a montré comment la chimie théorique apporte une expertise complémentaire à l'étude expérimentale en ce qui concerne la caractérisation des propriétés structurales et spectroscopiques des colorants de DSSC de type *p* et *n*. Après avoir explicité comment calculer correctement les propriétés de CT, en utilisant de préférence des fonctionnelles hybrides à longue portée, notre travail s'est porté sur le criblage d'une nouvelle série de colorants pour les DSSC de type *p*. Notre analyse nous a permis, d'une part de sélectionner les meilleurs candidats à une synthèse future, et d'autre part de définir plus précisément les caractéristiques des états fondamentaux et excités donnant lieu à un CT le plus efficace possible. Il existe de fait des corrélations importantes entre certaines

propriétés de ces colorants et leur efficacité à effectuer un CT, en particulier la force de l'accepteur ou encore la force de la délocalisation électronique (conjugaison) de l'espaceur π -conjugué.

Malgré la difficulté d'une étude de composés chimiquement très différents, il serait également très utile d'envisager la modélisation du CT pour tous les colorants utilisés dans les DSSC de type *p*, depuis le premier article de He *et coll.* [34]. Ceci permettrait de définir plus précisément en quoi le CT a un impact sur les performances effectives des cellules utilisant ces colorants. Pour envisager de mieux comprendre en quoi les propriétés de CT influencent les performances des DSSC, il serait également intéressant de greffer ces colorants sur la surface de NiO. Il est en effet connu en chimie qu'une surface peut avoir une forte influence sur les propriétés chimiques d'une molécule et donc sur ces propriétés de CT. La taille des nanoparticules, utilisées comme précurseurs du mésoporeux de NiO, étant adaptée, il serait intéressant d'aborder la modélisation de cette surface par une approche périodique. Le développement de fonctionnelles hybrides à longues portées n'a malheureusement pas encore vu le jour dans ce type d'approche, ce qui empêche de réaliser nos calculs de CT directement avec celle-ci. Néanmoins, l'utilisation de calcul périodique pourrait être envisagée pour l'optimisation de la géométrie des premières couches de la surface de NiO, qui est paramagnétique. Cette géométrie pourra ensuite être utilisée (en partie gelée) pour effectuer le greffage d'un colorant, puis les calculs de CT avec une fonctionnelle hybrides à longues portées, en utilisant un programme plus adapté, comme Gaussian09 [113]. L'utilisation d'un colorant efficace sélectionné dans cette thèse pourrait de plus permettre d'étudier efficacement la modélisation de la régénération dans les cellules de type *p* en utilisant le couple électrolytique du triiodure.

- [1] F. Dimroh, M. Grave, P. Beutel, U. Fiedeler, C. Karcher, T. N. D. Tibbits, E. Oliva, G. Siefer, M. Schachtner, A. Wekkeli, A. W. Bett, R. Krause, M. Piccin, N. Blanc, C. Drazek, E. Guiot, B. Ghyselen, T. Salvetat, A. Tauzin, T. Signamarcheix, A. Döbrich, T. Hannappel, and K. Schwarzburg, *Prog. Photovolt : Res. Appl.*, **2014**, *22*, 277–282.
- [2] S. Ryu, J. H. Noh, N. J. Jeon, Y. C. Kim, W. S. Yang, J. Seo, and S. I. Seok, *Energy Environ. Sci.*, **2014**, *7*, 2614–2618.
- [3] B. C. O'Regan and M. Grätzel, *Nature*, **1991**, *353*, 737–740.
- [4] B. E. Hardin, H. J. Snaith, and M. D. McGehee, *Nat. Photonics*, **2012**, *6*, 162–169.
- [5] A. Yella, H.-W. Lee, H. N. Tsao, C. Yi, A. K. Chandiran, M. K. Nazeeruddin, E. W.-G. Diau, C.-Y. Yeh, S. M. Zakeeruddin, and M. Grätzel, *Science*, **2011**, *334*, 629–634.
- [6] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, and H. Pettersson, *Chem. Rev.*, **2010**, *110*, 6595–6663.
- [7] F. Odobel, Y. Pellegrin, E. A. Gibson, A. Hagfeldt, A. L. Smeigh, and L. Hammarström, *Coord. Chem. Rev.*, **2012**, *256*, 2414–2423.
- [8] F. Odobel, L. L. Pleux, Y. Pellegrin, and E. Blart, *Acc. Chem. Res.*, **2010**, *43*, *8*, 1063–1071.
- [9] C. J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry - Theories and Models*; Wiley, 2004.
- [10] E. Bremond; *Simulation ab initio de spectres UV-visibles*; PhD thesis, Université de Pierre et Marie Curie - Paris VI, **2012**.

- [11] F. Odobel, Y. Pellegrin, F. B. Anne, and D. Jacquemin, *High-Efficiency Solar Cells - Molecular engineering of efficient dyes for p-type semiconductor sensitization*; Vol. 190; Springer Series in Materials Science, 2014.
- [12] J. He, H. Lindström, A. Hagfeldt, and S.-E. Lindquist, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2000**, *62*, 265–273.
- [13] A. Nakasa, H. Usami, S. Sumikura, S. Hasegawa, T. Koyama, and E. Suzuki, *Chem. Lett.*, **2005**, *34*, 500–501.
- [14] E. A. Gibson, A. L. Smeigh, L. L. Pleux, J. Fortage, G. Boschloo, E. Blart, Y. Pellegrin, F. Odobel, A. Hagfeldt, and L. Hammarström, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, 4402–4405.
- [15] A. Nattestad, A. J. Mozer, M. K. R. Fischer, Y.-B. Cheng, A. Mishra, P. Bäuerle, and U. Bach, *Nat. Mater.*, **2010**, *9*, 31–35.
- [16] L. Li, L. Duan, F. Wen, C. Li, M. Wang, A. Hagfeldt, and L. Sun, *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 988–990.
- [17] L. Tong, A. Iwase, A. Nattestad, U. Bach, M. Weidelener, G. Götze, A. Mishra, P. Bäuerle, R. Amal, G. G. Wallace, and A. J. Mozer, *Energy Environ. Sci.*, **2012**, *5*, 9472–9475.
- [18] H. Zhu, A. Hagfeldt, and G. Boschloo, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*, 17455–17458.
- [19] G. Boschloo and A. Hagfeldt, *Acc. Chem. Res.*, **2009**, *42*, 1819–1826.
- [20] A. Morandeira, G. Boschloo, A. Hagfeldt, and L. Hammarström, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, *112*, 9530–9537.
- [21] G. Boschloo, E. A. Gibson, and A. Hagfeldt, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2011**, *2*, 3016–3020.
- [22] J.-J. Lagref, M. K. Nazeeruddin, and M. Grätzel, *Inorg. Chim. Acta*, **2008**, *361*, 735–745.
- [23] P. Qin, J. Wiberg, E. A. Gibson, M. Linder, L. Li, T. Brinck, A. Hagfeldt, B. Albinsson, and L. Sun, *J. Phys. Chem. C*, **2010**, *114*, 4738–4748.
- [24] J. R. Jennings, Y. Liu, and Q. Wang, *J. Phys. Chem. C*, **2011**, *115*, 15109–15120.
- [25] Y. Pellegrin, L. L. Pleux, E. Blart, A. Renaud, B. Chavillon, N. Szuwarski, M. Boujtita, L. Cario, S. Jovic, D. Jacquemin, and F. Odobel, *J. Photoch. Photobio. A*, **2011**, *219*, 235–242.
- [26] M. Borgstrom, E. Blart, G. Boschloo, E. Mukhtar, A. Hagfeldt, L. Hammarstrom, and F. Odobel, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, 22928–22934.

- [27] A. Morandeira, G. Boschloo, A. Hagfeldt, and L. Hammarström, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, 19403–19410.
- [28] A. Morandeira, J. Fortage, T. Edvinsson, L. Le Pleux, E. Blart, G. Boschloo, A. Hagfeldt, L. Hammarstrom, and F. Odobel, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, *112*, 1721–1728.
- [29] Z. Huang, G. Natu, Z. Ji, M. He, M. Yu, and Y. Wu, *J. Phys. Chem. C*, **2012**, *116*, 26239–26246.
- [30] P. Qin, H. Zhu, Edvinsson T., G. Boschloo, A. Hagfeldt, and L. Sun, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 8570–8571.
- [31] Z. Ji, G. Natu, Z. Huang, O. Kokhan, X. Zhang, and Y. Wu, *J. Phys. Chem. C*, **2012**, *116*, 16854–16863.
- [32] E. A. Gibson, A. L. Smeigh, L. L. Pleux, L. Hammarström, F. Odobel, G. Boschloo, and A. Hagfeldt, *J. Phys. Chem. C*, **2011**, *115*, 9772–9779.
- [33] L. Lepleux, A. L. Smeigh, E. A. Gibson, Y. Pellegrin, E. Blart, G. Boschloo, A. Hagfeldt, L. Hammarström, and F. Odobel, *Energy Environ. Sci.*, **2011**, *4*, 2075–2084.
- [34] J. He, H. Lindström, A. Hagfeldt, and S.-E. Lindquist, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, *103*, 8940–8943.
- [35] X. L. Zhang, F. Huang, A. Nattestad, K. Wang, D. Fu, A. Mishra, P. Bauerle, U. Bach, and Y.-B. Cheng, *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 4808–4810.
- [36] S. Sumikura, S. Mori, S. Shimizu, H. Usami, and E. Suzuki, *J. Photoch. Photobio. A*, **2008**, *194*, 143–147.
- [37] H. Yang, G. H. Guai, C. Guo, Q. Song, S. P. Jiang, Y. Wang, W. Zhang, and C. M. Li, *J. Phys. Chem. C*, **2011**, *115*, 12209–12215.
- [38] T. Prakash and S. Ramasamy, *Sci. Adv. Mat.*, **2012**, *4*, 29–34.
- [39] D. Xiong, Z. Xu, X. Zeng, W. Zhang, W. Chen, X. Xu, M. Wang, and Y.-B. Cheng, *J. Mater. Chem.*, **2012**, *22*, 24760–24768.
- [40] M. Yu, G. Natu, Z. Ji, and Y. Wu, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2012**, *3*, 1074–1078.
- [41] J. Warnan, V.-M. Guerin, F. B. Anne, Y. Pellegrin, E. Blart, D. Jacquemin, T. Pauporté, and F. Odobel, *J. Phys. Chem. C*, **2013**, *117*, 8652–8660.
- [42] A. Mishra, M. K. R. Fischer, and P. Bäuerle, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, 2474–2499.
- [43] J. Jortner and M. Ratner, *Molecular Electronics*; Blackwell Science, London, 1997.

- [44] P. Bonhôte, J.-E. Moser, R. Humphry-Baker, N. Vlachopoulos, S. M. Zakeeruddin, L. Walder, and M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 1324–1336.
- [45] S. Uehara, S. Sumikura, E. Suzuki, and S. Mori, *Energy Environ. Sci.*, **2010**, *3*, 641–644.
- [46] G. Natu, Z. Huang, Z. Ji, and Y. Wu, *Langmuir*, **2012**, *28*, 950–956.
- [47] F. Vera, R. Schrebler, E. Munoz, C. Suarez, P. Cury, H. Gomez, R. Cordova, R. E. Marotti, and E. A. Dalchiele, *Thin Solid Films*, **2005**, *490*, 182–188.
- [48] A. Ceulemans, W. Oldenhof, C. Görller-Walrand, and L. G. Vanquickenborn, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108*, 1155–1163.
- [49] A. Nattestad, M. Ferguson, R. Kerr, Y.-B. Cheng, and U. Bach, *Nanotechnology*, **2008**, *19*, 295304.
- [50] D. Gosztola, M. P. Niemczyk, W. Svec, A. S. Lukas, and M. R. Wasielewski, *J. Phys. Chem. A*, **2000**, *104*, 6545–6551.
- [51] A. L. Smeigh, L. L. Pleux, J. Fortage, Y. Pellegrin, E. Blart, F. Odobel, and L. Hammarström, *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 678–680.
- [52] E. A. Gibson, L. L. Pleux, J. Fortage, Y. Pellegrin, E. Blart, F. Odobel, A. Hagfeldt, and G. Boschloo, *Langmuir*, **2012**, *28*, 6485–6493.
- [53] S. Feihl, R. D. Costa, S. Pflock, C. Schmidt, J. Schönamsgruber, S. Backes, A. Hirsch, and D. M. Guldi, *RSC Advances*, **2012**, *2*, 11495–11503.
- [54] Z. Bian, T. Tachikawa, S.-C. Cui, M. Fujitsuka, and T. Majima, *Chem. Sci.*, **2012**, *3*, 370–379.
- [55] A. Mishra, R. K. Behera, P. K. Behera, B. K. Mishra, and G. B. Behera, *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, 1973–2011.
- [56] S. Mori, S. Fukuda, S. Sumikura, Y. Takeda, Y. Tamaki, E. Suzuki, and T. Abe, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, *112*, 16134–16139.
- [57] L. Li, E. A. Gibson, P. Qin, G. Boschloo, M. Gorlov, A. Hagfeldt, and L. Sun, *Adv. Mater.*, **2010**, *22*, 1759–1762.
- [58] P. Qin, M. Linder, T. Brinck, G. Boschloo, A. Hagfeldt, and L. Sun, *Adv. Mater.*, **2009**, *21*, 2993–2996.
- [59] L. Zhu, H. Yang, C. Zhong, and C. M. Li, *Chem. Asian J.*, **2012**, *7*, 2791–2795.
- [60] Y.-S. Yen, W.-T. Chen, C.-Y. Hsu, H.-H. Chou, J. T. Lin, and M.-C. P. Yeh, *Org. Lett.*, **2011**, *13*, 4930–4933.

- [61] C.-Y. Hsu, W.-T. Chen, Y.-C. Chen, H.-Y. Wei, Y.-S. Yen, K.-C. Huang, K.-C. Ho, C.-W. Chu, and J. T. Lin, *Electrochim. Acta*, **2012**, *66*, 210–215.
- [62] G. Natu, P. Hasin, Z. Huang, J. Zhiqiang, M. He, and Y. Wu, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2012**, *4*, 5922–5929.
- [63] J. Ahmed, C. K. Blakely, J. Prakash, S. R. Bruno, M. Yu, Y. Wu, and V. V. Poltavets, *J. Alloy. Compd.*, **2014**, *591*, 275–279.
- [64] A. Nattestad, X. Zhang, U. Bach, and Y.-B. Cheng, *J. Photonics Energy*, **2011**, *1*, 011103.
- [65] J. Bandara and J. P. Yasomanee, *Semicond. Sci. Technol.*, **2007**, *22*, 20–.
- [66] A. Renaud, L. L. Chavillon, B. Pleux, Y. Pellegrin, E. Blart, M. Boujtita, T. Pauporté, L. Cario, S. Jobic, and F. Odobel, *J. Mater. Chem.*, **2012**, *22*, 14353–14356.
- [67] C.-H. Chang, Y.-C. Chen, C.-Y. Hsu, H.-H. Chou, and J. T. Lin, *Org. Lett.*, **2012**, *14*, 4726–4729.
- [68] V. Balzani, A. Juris, and M. Venturi, *Chem. Rev.*, **1996**, *96*, 759–833.
- [69] S. Campagna, F. Puntoriero, F. Nastasi, G. Bergamini, and V. Balzani, *Top. Curr. Chem.*, **2007**, *280*, 117–214.
- [70] J. C. Freys, J. M. Gardner, L. D’Amario, A. M. Brown, and L. Hammarström, *Dalton Trans.*, **2012**, *41*, 13105–13111.
- [71] M. Weidener, A. Mishra, A. Nattestad, S. Powar, A. J. Mozer, E. Mena-Osteritz, Y.-B. Cheng, U. Bach, and P. Bäuerle, *J. Mater. Chem.*, **2012**, *22*, 7366–7379.
- [72] X. L. Zhang, Z. Zhang, D. Chen, P. Bäuerle, U. Bach, and Y.-B. Cheng, *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 9885–9887.
- [73] X. L. Zhang, Z. Zhang, F. Huang, P. Bäuerle, U. Bach, and Y.-B. Cheng, *J. Mater. Chem.*, **2012**, *22*, 7005–7009.
- [74] S. Powar, T. Daeneke, M. T. Ma, D. Fu, N. W. Duffy, G. Götz, M. Weidener, A. Mishra, P. Bäuerle, L. Spiccia, and U. Bach, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, *52*, 602–605.
- [75] J. Wang, S. Cong, S. Wen, L. Yan, and Z. Su, *J. Phys. Chem. C*, **2013**, *117*, 2245–2251.
- [76] S. D. Chavhan, R. D. Abellon, A. J. J. M. van Breemen, M. M. Koetse, J. Sweelssen, and T. J. Savenije, *J. Phys. Chem. C*, **2010**, *114*, 19496–19502.
- [77] Z. Ji, G. Natu, Z. Huang, and Y. Wu, *Energy Environ. Sci.*, **2011**, *4*, 2818–2821.

- [78] X.-H. Chan, J. R. Jennings, M. A. Hossain, K. K. Z. Yu, and Q. Wang, *J. Electrochem. Soc.*, **2011**, *158*, H733–H740.
- [79] F. Safari-Alamuti, J. R. Jennings, M. A. Hossain, L. Y. L. Yung, and Q. Wang, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2013**, *15*, 4767–4774.
- [80] Y.-Q. Mao, Z.-J. Zhou, T. Ling, and X.-W. Du, *RSC Advances*, **2013**, *3*, 1217–1221.
- [81] S. H. Kang, K. Zhu, N. R. Neale, and A. J. Frank, *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 10419–10421.
- [82] X. Wu and E. K. L. Yeow, *Chem. Commun.*, **2010**, *46*, 4390–4392.
- [83] C. A. Guido, P. Cortona, B. Mennucci, and C. Adamo, *J. Chem. Theory Comput.*, **2013**, *9*, 3118–3126.
- [84] M. J. G. Peach, C. R. Le Sueur, K. Ruud, M. Guillaume, and D. J. Tozer, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2009**, *11*, 4465–4470.
- [85] A. Dreuw and M. Head-Gordon, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 4007–4016.
- [86] I. Ciofini, T. Le Bahers, C. Adamo, F. Odobel, and D. Jacquemin, *J. Phys. Chem. C*, **2012**, *116*, 11946–11955, Err., *ibidem*, 14736.
- [87] T. Le Bahers, C. Adamo, and I. Ciofini, *J. Chem. Theory Comput.*, **2011**, *7*, 2498–2506.
- [88] D. Jacquemin, T. Le Bahers, C. Adamo, and I. Ciofini, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012**, *14*, 5383–5388.
- [89] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, **1955**, *23*, 1833–1840.
- [90] A. E. Reed, L. A. Curtiss, and F. Weinhold, *Chem. Rev.*, **1988**, *88*, 899–926.
- [91] R. F. W. Bader and C. F. Matta, *J. Phys. Chem. A*, **2004**, *108*, 8385–8394.
- [92] R. F. W. Bader, *Chem. Rev.*, **1991**, *91*, 893–928.
- [93] F. L. Hirshfeld, *Theoret. Chim. Acta (Berl.)*, **1977**, *44*, 129–138.
- [94] B. H. Besler, J. K. M. Merz, and P. A. Kollman, *J. Comput. Chem.*, **1990**, *11*, 431–439.
- [95] C. M. Breneman and K. B. Wiberg, *J. Comput. Chem.*, **1990**, *11*, 361–373.
- [96] M. E. Casida, *Recent advances in density functional methods - Time-Dependent Density Functional Response Theory for Molecules*; Vol. 1; World Scientific : Singapore, 1995.
- [97] M. J. G. Peach, P. Benfield, T. Helgaker, and D. J. Tozer, *J. Chem. Phys.*, **2008**, *128*, 044118.

- [98] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, *77*, 3865–3868.
- [99] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **1993**, *98*, 5648–5652.
- [100] P. J. Stephens, F. J. Devlin, and C. F. Chabalowski, *J. Phys. Chem.*, **1994**, *98*, 11623–11627.
- [101] T. Yanai, D. P. Tew, and N. C. Handy, *Chem. Phys. Lett.*, **2004**, *393*, 51–57.
- [102] H. Iikura, T. Tsuneda, T. Yanai, and K. Hirao, *J. Chem. Phys.*, **2001**, *115*, 3540–3544.
- [103] D. Jacquemin, E. A. Perpète, G. E. Scuseria, I. Ciofini, and C. Adamo, *J. Chem. Theory Comput.*, **2008**, *4*, 123–135.
- [104] J. Warnan, L. Favereau, Y. Pellegrin, E. Blart, D. Jacquemin, and F. Odobel, *J. Photoch. Photobio. A : Chem.*, **2011**, *226*, 9–15.
- [105] J. Warnan, L. Favereau, F. Meslin, M. Severac, E. Blart, Y. Pellegrin, D. Jacquemin, and F. Odobel, *ChemSusChem*, **2012**, *5*, 1568–1577.
- [106] S. Chibani, B. Le Guennic, A. Charaf-Eddin, O. Maury, C. Andraud, and D. Jacquemin, *J. Chem. Theory Comput.*, **2012**, *8*, 3303–3313.
- [107] S. Chibani, B. Le Guennic, A. Charaf-Eddin, A. D. Laurent, and D. Jacquemin, *Chem. Sci.*, **2013**, *4*, 1950–1963.
- [108] J.-L. Jin, H.-B. Li, Y. Geng, Y. Wu, Y.-A. Duan, and Z.-M. Su, *ChemPhysChem*, **2012**, *13*, 3714–3722.
- [109] F. B. Anne, F. D. Purpan, and D. Jacquemin, *Chem. Phys. Lett.*, **2013**, *581*, 52–56.
- [110] M. J. G. Peach, E. I. Tellgren, P. Salek, T. Helgaker, and D. J. Tozer, *J. Phys. Chem. A*, **2007**, *111*, 11930–11935.
- [111] D. Jacquemin and C. Adamo, *J. Chem. Theory Comput.*, **2011**, *7*, 369–376.
- [112] J.-D. Chai and M. Head-Gordon, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2008**, *10*, 6615–6620.
- [113] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene,

- J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox; Gaussian 09 Revision A.1; Gaussian Inc. Wallingford CT 2009.
- [114] B. Champagne, E. A. Perpète, D. Jacquemin, S. J. A. van Gisbergen, and E.-J. Baerends, *J. Phys. Chem. A*, **2000**, *104*, 4755–4763.
- [115] D. J. Tozer, *J. Chem. Phys.*, **2003**, *119*, 12697–12699.
- [116] L. Favereau, J. Warnan, F. B. Anne, Y. Pellegrin, E. Blart, D. Jacquemin, and F. Odobel, *J. Mater. Chem. A*, **2013**, *1*, 7572–7575.
- [117] T. Yoshida, J. Zhang, D. Komatsu, S. Sawatani, H. Minoura, T. Pauporté, D. Lincot, T. Oekermann, D. Schlettwein, H. Tada, D. Wöhrle, K. Funabiki, M. Matsui, H. Miura, and H. Yanagi, *Adv. Funct. Mater.*, **2009**, *19*, 17–43.
- [118] Q. Zhang, C. S. Dandeneau, X. Zhou, and G. Cao, *Adv. Mater.*, **2009**, *21*, 4087–4108.
- [119] O. Lupan, V. M. Guérin, I. M. Tiginyanu, V. V. Ursaki, L. Chow, H. Heinrich, and T. Pauporté, *J. Photoch. Photobio. A : Chem.*, **2010**, *211*, 65–73.
- [120] T. P. Chou, Q. Zhang, and G. Cao, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*, 18804–18811.
- [121] C. Magne, T. Moehl, M. Urien, M. Grätzel, and T. Pauporté, *J. Mater. Chem. A*, **2013**, *1*, 2079–2088.
- [122] G. Redmond, A. O’Keeffe, C. Burgess, C. MacHale, and D. Fitzmaurice, *J. Phys. Chem.*, **1993**, *97*, 11081–11086.
- [123] N. Memarian, I. Concina, A. Braga, S. M. Rozati, A. Vomiero, and G. Sberveglieri, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, 12321–12325.
- [124] M. K. Nazeeruddin, F. De Angelis, S. Fantacci, A. Selloni, G. Viscardi, P. Liska, S. Ito, B. Takeru, and M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 16835–16847.
- [125] J. A. Anta, E. Guillen, and R. Tena-Zaera, *J. Phys. Chem. C*, **2012**, *116*, 11413–11425.
- [126] P. Tiwana, P. Docampo, M. B. Johnston, H. J. Snaith, and L. M. Herz, *ACS Nano*, **2011**, *5*, 5158–5166.
- [127] E. Guillén, L. M. Peter, and J. A. Anta, *J. Phys. Chem. C*, **2011**, *115*, 22622–22632.
- [128] J. B. Asbury, Y.Q. Wang, and T. Lian, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, *103*, 6643–6647.

- [129] A. Furube, R. Katoh, K. Hara, S. Murata, H. Arakawa, and M. Tachiya, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, *107*, 4162–4166.
- [130] H. Nemeč, P. Kuzel, F. Kadlec, D. Fattakhova-Rohlfing, J. Szeifert, T. Bein, V. Kalousek, and J. Rathouský, *Appl. Phys. Lett.*, **2010**, *96*, 062103.
- [131] H. Nemeč, P. Kuzel, and V. Sundström, *J. Photoch. Photobio. A : Chem.*, **2010**, *215*, 123–139.
- [132] C. Magne, M. Urien, I. Ciofini, T. Tugsuz, and T. Pauporté, *RSC Advances*, **2012**, *2*, 11836–11842.
- [133] K. Keis, J. Lindgren, S.-E. Lindquist, and A. Hagfeldt, *Langmuir*, **2000**, *16*, 4688–4694.
- [134] H. Horiuchi, R. Katoh, K. Hara, M. Yanagida, S. Murata, H. Arakawa, and M. Tachiya, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, *107*, 2570–2574.
- [135] F. Yan, L. Huang, J. Zheng, J. Huang, Z. Lin, F. Huang, and M. Wei, *Langmuir*, **2010**, *26*, 7153–7156.
- [136] V.-M. Guerin, C. Magne, T. Pauporté, T. Le Bahers, and J. Rathousky, *Appl. Mater. Interfaces*, **2010**, *2*, 3677–3685.
- [137] M. Saito and S. Fujihara, *Energy Environ. Sci.*, **2008**, *1*, 280–283.
- [138] F. A. Cotton and Fackler J. J. P., *Progress in Inorganic Chemistry*; Vol. 7; John Wiley & Sons, Inc., 1966.
- [139] T. Le Bahers, T. Pauporté, F. Odobel, F. Labat, and I. Ciofini, *Int. J. Quantum Chem.*, **2012**, *112*, 2062–2071.
- [140] T. Le Bahers, F. Labat, T. Pauporté, P. P. Lainé, and I. Ciofini, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 8005–8013.
- [141] T. A. Heimer, S. T. D’Arcangelis, F. Farzad, J. M. Stipkala, and G. J. Meyer, *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 5319–5324.
- [142] H. He, M. Dubey, Y. Zhong, M. Shrestha, and A. G. Sykes, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2011**, pages 3731–3738.
- [143] J.-H. Olivier, A. Haefele, P. Retailleau, and R. Ziessel, *Org. Lett.*, **2010**, *12*, 408–411.
- [144] D. Xiao, L. A. Martini, R. C. Snoberger, R. H. Crabtree, and V. S. Batista, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 9014–9022.
- [145] S. M. Zakeeruddin, M. K. Nazeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Péchy, P. Quagliotto, C. Barolo, G. Viscardi, and M. Grätzel, *Langmuir*, **2002**, *18*, 952–954.

- [146] Q. Yu, S. Liu, M. Zhang, N. Cai, Y. Wang, and P. Wang, *J. Phys. Chem. C*, **2009**, *113*, 14559–14566.
- [147] J.-F. Guillemoles, V. Barone, L. Joubert, and C. Adamo, *J. Phys. Chem. A*, **2002**, *106*, 11354–11360.
- [148] C. Adamo and V. Barone, *J. Chem. Phys.*, **1999**, *110*, 6158–6170.
- [149] J. Tomasi, B. Mennucci, and R. Cammi, *Chem. Rev.*, **2005**, *105*, 2999–3093.
- [150] J.-H. Olivier, J. Harrowfield, and R. Ziessel, *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 11176–11188.
- [151] F. Odobel, Y. Pellegrin, and J. Warnan, *Energy Environ. Sci.*, **2013**, *6*, 2041–2052.
- [152] R. Amadelli, R. Argazzi, C. A. Bignozzi, and F. Scandola, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 7099–7103.
- [153] B. E. Hardin, E. T. Hoke, P. B. Armstrong, J.-H. Yum, P. Comte, T. Torres, J. M. J. Fréchet, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, and M. D. McGehee, *Nat. Photonics*, **2009**, *3*, 406–411.
- [154] Y. Liu, H. Lin, J. T. Dy, K. Tamaki, J. Nakazaki, D. Nakayama, S. Uchida, T. Kubo, and H. Segawa, *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 4010–4012.
- [155] H. Hayashi, A. S. Touchy, Y. Kinjo, K. Kurotobi, Y. Toude, S. Ito, H. Saarenpää, N. V. Tkachenko, H. Lemmetyinen, and H. Imahori, *ChemSusChem*, **2013**, *6*, 508–517.
- [156] L. Li, Y. Huang, J. Peng, Y. Cao, and X. Peng, *J. Mater. Chem. A*, **2013**, *1*, 2144–2150.
- [157] L.-L. Li and E. W.-G. Diau, *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, *42*, 291–304.
- [158] Z. Hao and A. Iqbal, *Chem. Soc. Rev.*, **1997**, *26*, 203–213.
- [159] S. Qu and H. Tian, *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 3039–3051.
- [160] P. M. Beaujuge and J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 20009–20029.
- [161] J.-H. Yum, T. W. Holcombe, Y. Kim, J. Yoon, K. Rakstys, M. K. Nazeeruddin, and M. Grätzel, *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 10727–10729.
- [162] S. Qu, C. Qin, A. Islam, Y. Wu, W. Zhu, J. Hua, H. Tian, and L. Han, *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 6972–6974.
- [163] S. Qu, W. Wu, J. Hua, C. Kong, Y. Long, and H. Tian, *J. Phys. Chem. C*, **2010**, *114*, 1343–1349.

- [164] F. Guo, S. Qu, W. Wu, J. Li, W. Ying, and J. Hua, *Synth. Met.*, **2010**, *160*, 1767–1773.
- [165] D. Hablot, A. Islam, L. Han, and R. Ziessel, *ChemPlusChem*, **2012**, *77*, 462–469.
- [166] S. Qu, C. Qin, A. Islam, J. Hua, H. Chen, H. Tian, and L. Han, *Chem. Asian J.*, **2012**, *7*, 2895–2903.
- [167] S. Qu, B. Wang, F. Guo, J. Li, W. Wu, C. Kong, Y. Long, and J. Hua, *Dyes and Pigments*, **2012**, *92*, 1384–1393.
- [168] T. W. Holcombe, J.-H. Yum, J. Yoon, P. Gao, M. Marszalek, D. D. Censo, K. Raksytys, M. K. Nazeeruddin, and M. Grätzel, *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 10724–10726.
- [169] Y.-C. Chang, C.-L. Wang, T.-Y. Pan, S.-H. Hong, C.-M. Lan, H.-H. Kuo, C.-F. Lo, H.-Y. Hsu, C.-Y. Lin, and E. W.-G. Diau, *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 8910–8912.
- [170] K. E. Splan, A. M. Massari, and J. T. Hupp, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*, 4111–4115.
- [171] A. J. Mozer, P. Wagner, D. L. Officer, G. G. Wallace, W. M. Campbell, M. Miyashita, K. Sunahara, and S. Mori, *Chem. Commun.*, **2008**, pages 4741–4743.
- [172] P. J. Hay and W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.*, **1985**, *82*, 270–283.
- [173] P. J. Hay and W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.*, **1985**, *82*, 284–298.
- [174] P. J. Hay and W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.*, **1985**, *85*, 299–310.
- [175] M. Ernzerhof and G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.*, **1999**, *110*, 5029–5036.

ANNEXE A

SCRIPT GÉNÉRANT LA STATISTIQUE DES PROPRIÉTÉS DE TRANSFERT DE CHARGE DES COLORANTS

```
1 #!/usr/bin/python
#
# statct.py v2.3
#
# open all the folder .log files
6 # select CT properties with respect to Physics variables
# select dipole moment, HOMO, LUMO and HOMO-LUMO difference
# make several style of Statistics
# determine which are the best dyes
# print in LaTeX with images, or not
11 # make correlation curves for all property tuples
# make correlation curves for all property tuples with different colors in function of
# chemistry
#
# need different files and folders: *log, tdrrr/*res, correlation1/, correlation2/,
# dyenio-cubes/,
#
16 # works for different lists of dyes: 'xp', 'dpa', 'porph', 'dyenio'
#
# F. B. ANNE, July 2014
#
import sys, glob
21 import numpy
from optparse import OptionParser
import math
```

```

import matplotlib
import matplotlib.pyplot as plt
26
from PIL import Image
import time

#####
31 #####          OPTIONS          #####
#####

parser = OptionParser()
# physics variables
parser.add_option("--fmin",# change the variables with NUMBER
36             action="store_const", const=0.2, dest="fmin", default=0.2,
             help="minimum oscillator strenght")
parser.add_option("--wlmin",
             action="store_const", const=300, dest="wlmin", default=300,
             help="minimum visible wavelength")
41 parser.add_option("--wlmax",
             action="store_const", const=800, dest="wlmax", default=800,
             help="maximum visible wavelength")
parser.add_option("--lvis",
46             action="store_const", const=550, dest="lvis", default=550,
             help="visible wavelength with the better sunlight")
# selected roots
parser.add_option("--lmax",
             action="store_const", const="LMAX", dest="rootstat", default='',
             help="select the max lambda states for each dye")
51 parser.add_option("--fmax",
             action="store_const", const="FMAX", dest="rootstat", default='',
             help="select the max oscillator strenght states for each dye")
parser.add_option("--vmax",
             action="store_const", const="VMAX", dest="rootstat", default='',
56             help="select the lambda nearest from 550 nm for each dye")
parser.add_option("--ru", "--rootuniq",
             action="store_true", dest="rootuniq", default=False,
             help="if only first excited state CT properties are calculated")
# statistics
61 parser.add_option("--stperc",
             action="store_true", dest="stat_perc", default=False,
             help="print statistics with percentiles")
parser.add_option("--corr",
             action="store_true", dest="corr", default=False,

```

```

66         help="print correlation curves")
parser.add_option("--cocorr",
                 action="store_true", dest="corr_color", default=False,
                 help="print correlation curves of a maingroup containing colored-
                 separated subgroups")
parser.add_option("--selcocorr",
71         action="store_true", dest="sel_corr_color", default=False,
                 help="select the correlation curves of a maingroup containing
                 colored-separated subgroups during the script")
parser.add_option("--corrduo",
                 action="store_true", dest="corrduo", default=False,
                 help="print correlation curves of --corr and --cocorr")
76 # output file
# for LaTeX, I would have to create a file and to put print directly in it
parser.add_option("-l", "--latex",
                 action="store_true", dest="latex", default=False,
                 help="print LaTeX file output")
81 parser.add_option("--lp", "--latex-pics",
                 action="store_true", dest="latexpics", default=False,
                 help="print LaTeX file output with pictures")
parser.add_option("-f", "--french",
                 action="store_true", dest="french", default=False,
86         help="print captions in french in LaTeX mode")
# what is printed
parser.add_option("--dhl",
                 action="store_true", dest="dphl", default=False,
                 help="print dipole, homo, lumo")
91 parser.add_option("-b", "--best",
                 action="store_true", dest="best", default=False,
                 help="print the best dyes")
parser.add_option("--dctmin",
                 action="store", dest="dctmin", default=4.0,
96         help="minimum visible wavelength")
parser.add_option("--qctmin",
                 action="store", dest="qctmin", default=0.7,
                 help="minimum visible wavelength")
# debug
101 parser.add_option("-d", "--debug",
                 action="store_true", dest="debug", default=False,
                 help="determine which root you need to perform")

#Options are the flags dictionary, args are the filenames

```

```

106 (options, args) = parser.parse_args()

#####
#####          VARIABLES          #####
#####

111 ## Usage and selection of the group list
if len(sys.argv) < 2:
    print "Usage: python %s %s" % (sys.argv[0], ["'xp','dpa','dyenio','porph'"])
    sys.exit(2)
else:
116     if args[0] == 'xp':
        #aram: arylamine #c: coumarines #e: erythrosines #ndipi: NDIPI #nk: nk-series #p10
        : PI-10 #pi: Gibson PI #porph: porphyrines #pq: Sun Qin P series #pqt: Zhu Sun T
        series #psq: squaraines #pt: UdoBach PI
            GROUPS = ['aram', 'c', 'e', 'ndipi', 'nk', 'p10', 'pi', 'porph', 'pq', 'pqt',
            'psq', 'pt']
        elif args[0] == 'dpa':
            GROUPS = ['d1', 'd2', 'd3', 'l1', 'l2', 'l3', 'p1', 'p2', 'p3', 'p4', 'n1', '
            n2', 'n3', 'a1', 'a2', 'a3', 'a4', 'a5', 'a7']
121     elif args[0] == 'porph':
            GROUPS = ['n', 't']
        elif args[0] == 'dyenio':
            GROUPS = ['ag1', 'ag2', 'ag3', 'pi1', 'pi2', 'pi3-1', 'pi3-2', 'pi4-1', 'pi4-2', 'pi5
            ', 'a1a', 'a1b', 'a1c', 'a1d', 'a1e', 'a1f', 'a1g', 'a1h']

126 ## Physics variables:
# FMIN: minimum oscillator strenght, default=0.2,
# WLMIN: minimum visible wavelength, default=300
# WLMAX: maximum visible wavelength, default=800
# LVIS: visible wavelength with the better performances for DSSCs, default=550
131 FMIN = options.fmin
WLMIN = options.wlmin
WLMAX = options.wlmax
LVIS = options.lvis

136 ## Statistics:
## ROOTSTAT: selected roots for statistics
# "LMAX": the max lambda states are chosen
# "FMAX": the max oscillator strenght states are chosen
# "VMAX": the lambda nearest from 550nm are chosen
141 ROOTSTAT = options.rootstat
## STAT_PERC: if you want to get statistics with percentiles

```

```

STAT_PERC = options.stat_perc
CORRELATION_ONECOLOR = options.corr
CORRELATION_DIFFERENTCOLOR = options.corr_color
146 CORRELATION_SELECT_DIFFERENTCOLOR = options.sel_corr_color
CORRELATION_DUO = options.corrduo
if CORRELATION_SELECT_DIFFERENTCOLOR == True:
    CORRELATION_ONECOLOR = False
    CORRELATION_DIFFERENTCOLOR = True
151 if CORRELATION_DUO == True:
    CORRELATION_ONECOLOR = True
    CORRELATION_DIFFERENTCOLOR = True

## Print Modes:
156 # ROOTUNIQ: if CT properties are calculated only for the first excited state (used to
    pass through the debug option)
# ONETABLE: if you want only one table for CT and dipole-homo-lumo
# LOGTABLE: if you want only none CT values
# LATEX: if you want to get LaTeX code
# FRENCH: if you want caption in French version
161 # IMG: if you want to get LaTeX code with images
# DPHL: if you want dipole moment and HOMO-LUMO levels
# EXCEL: if you want an excel readable table csv file
ROOTUNIQ = options.rootuniq
DPHL = options.dphl
166 #if ROOTUNIQ == True:
#    LOGTABLE = False
#    ONETABLE = True
#    DPHL = True
#else:
171 #    LOGTABLE = True
#    ONETABLE = False
#    DPHL = options.dphl
FRENCH = False
if options.latexpics == True:
176     LATEX = True
     IMG = True
     if options.french == True:
         FRENCH = True
elif options.latex == True:
181     LATEX = True
     IMG = False
     if options.french == True:

```

```

        FRENCH = True
else:
186     LATEX = False
        IMG = False
EXCEL = options.excel

## Selection of the best dyes
191 # BEST: if you want a selection of the best dyes
    # DCTMIN: the minimum distance in angstrom
    # QCTMIN: the minimum quantity of charge transferred
    # UCTMIN: the minimum CT dipole moment
    BEST = options.best
196 if BEST == True:
        DCTMIN = float(options.dctmin)
        QCTMIN = float(options.qctmin)
        UCTMIN = DCTMIN*QCTMIN

201 ## DEBUG
    DEBUG = options.debug
    ct_debug = list()
    ct_debug_name = list()
    ct_debug_nbes = list()

206 ## LIST
    log_list = list()
    res_list = list()
    ct_list = list()
211 total_list = list()
    column_list = list()
    columnc = list()
    img_list = list()
    best_list = list()
216 corr_list = list()

#####
#####          FUNCTIONS          #####
#####

221 ## frange: a range function that can accept float increments
    # frange function written by Luke Endres (fallopiano)
    # If your going to use it, please give credit!
    def frange(start,end=None,step=None):
        if end==None:

```

```

226     end=start
        start=0.0
    if step==None:step=1.0
    L=[]
    n=float(start)
231    if end>start:
        while n<end:
            L.append(n)
            n+=step
            return L
236    elif end<start:
        while n>end:
            L.append(n)
            n-=step
            return L
241
    ## getvalue: get a value in a selected line of a file
    # string: string for the selection of lines
    # linenb: line number in the selected lines
    # place: word place in the searched line
246 def getvalue(in_file,string,linenb,place):
    filelines = open(in_file).readlines()
    line = map(str.split,filter(lambda line: string in line, filelines))
    value = line[linenb][place]
    return value
251
    ## getvalueinlist: get a value in a selected line of a list
    # string: string for the selection of lines
    # linenb: line number in the selected lines
    # place: word place in the searched line
256 #
    # enumerate the list and create the list of lines with string
    # split the linenb line
    # return the place value
    def getvalueinlist(in_list,string,linenb,place):
261     line_list = list()
        for i, line in enumerate(in_list):
            if line.find(string) > -1:
                line_list.append(line)
        line_split = map(str.split,[line_list[linenb]])
266     return line_split[0][place]

```

```

271  ## print_latex_longtable: print the beginning of the longtable latex format
    # does not contain \begin{longtable} and \end{longtable}
    def print_latex_longtable(caption,label,firsthead,head,foot,lastfoot):
        caption_label = "\\caption{"+caption+"}\\label{"+label+"}\\\\"
        print caption_label
        print "%"
        print "\\hline"
        print firsthead
276     print "\\hline"
        print "\\endfirsthead"
        print "%"
        print "\\hline"
        print head
281     print "\\hline"
        print "\\endhead"
        print "%"
        print "\\hline"
        print foot
286     print "\\hline"
        print "\\endfoot"
        print "%"
        print "\\hline"
        print lastfoot
291     print "\\hline"
        print "\\endlastfoot"
        print "%"

    ## average: return the average value of a list
296     def average(x):
        assert len(x) > 0
        return float(sum(x)) / len(x)

    ## pearson_def: return the pearson correlation coefficient
301     # http://stackoverflow.com/questions/3949226/calculating-pearson-correlation-and-significance-in-python/7939259#7939259
    def pearson_def(x, y):
        assert len(x) == len(y)
        n = len(x)
        assert n > 0
306     avg_x = average(x)
        avg_y = average(y)
        diffprod = 0

```

```

xdiff2 = 0
ydiff2 = 0
311 for idx in range(n):
    xdiff = x[idx] - avg_x
    ydiff = y[idx] - avg_y
    diffprod += xdiff * ydiff
    xdiff2 += xdiff * xdiff
316 ydiff2 += ydiff * ydiff
    #
    if xdiff == 0 or ydiff == 0:
        return 0
    else:
321     #print n, avg_x, avg_y, xdiff, ydiff, diffprod, xdiff2, ydiff2
        return diffprod / math.sqrt(xdiff2 * ydiff2)

## ptystats: make statistics
# select all dye states in ct_list where choice is in name
326 # put all these dye states in dyepty_list
# select the list of the choosen dye property
# make statistics
#
# COLUMN = properties
331 # ct_list = list of all dye states properties: [[['name', 'nbes', 'wl', 'eV', 'f', '
    dct', 'qct', 'uct']...]]
# choice = choosen group of molecule: d1, d2, d3, ...
# dyepty_list = list of choosen dye state properties in ct_list
# pty = choosen property: name, nbes, wl, eV, f, dct, qct, uct
# pty_list = list of the choosen property for all dyes in dyepty_list
336 def ptystats(ct_list, choice, pty):
    if DPHL == False:
        # if ONETABLE == False:
            COLUMN = ['name', 'nbes', 'nm', 'eV', 'f', 'dct', 'qct', 'uct']
        else:
341         COLUMN = ['name', 'nbes', 'nm', 'eV', 'f', 'dct', 'qct', 'uct', 'GSdipole',
            homo', 'lumo', 'DeltaHL']
        dyepty_list = list()
        pty_list = list()
        #
        ## CREATION OF THE PROPERTY LIST
346 # select dye states in ct_list (with choice)
# add them in dyepty_list
for nb in range(len(ct_list)):

```

```

        if choice in ct_list[nb][0]:
            dyepty_list.append(ct_list[nb])
351 #
# select a dye property in dyepty_list (with pty)
# add them in pty_list
for nb in range(len(dyepty_list)):
    pty_list.append(dyepty_list[nb][COLUMN.index(pty)])
356 #
# change the pty_list in float for statistics
ptyfllist = map(float,pty_list)
#
## STATISTICS
361 # default assignments
n = mean = 0
sse = var_data = varct = var_pop = sd_data = sd_pop = se = 0
sum_mse = sum_mae = sum_rms = 0
mse = mae = rms = 0
366 std = average = perc0 = perc25 = perc50 = perc75 = perc100 =0
#
# n = number of term in the ptyfllist
n = len(ptyfllist)
if n !=0:
371 # mean = mean
## mse, mae, rms / exp_value
# mse = mean signed error = 1/n sum (exp_i - theo)
#(mse = mean squared error = sse/n)
# mae = mean absolute error = 1/n sum abs(exp_i - theo)
376 # rms = root mean squared = sqrt(1/n sum (exp_i - theo)**2)
    mean = numpy.mean(ptyfllist)
    exp_value = mean
    for nb in range(n):
        diff_mse = (ptyfllist[nb]-exp_value)
381 diff_mae = numpy.absolute(ptyfllist[nb]-exp_value)
        diff_rms = (ptyfllist[nb]-exp_value)**2
        sum_mse = sum_mse + diff_mse
        sum_mae = sum_mae + diff_mae
        sum_rms = sum_rms + diff_rms
386 mse = sum_mse / n
mae = sum_mae / n
rms = numpy.sqrt(sum_rms / n)
#
#sse = sum of squared error

```

```

391 #var_data = variance of data = varct
#var_pop = estimated variance of population
#sd_data = standard deviation of data
#sd_pop = estimated standard deviation of population
#se = standart error
396     sse = sum_rms
        var_data = sse/n
        #varct = numpy.var(ptyfclist)
        sd_data = numpy.sqrt(var_data)
        if n > 1:
401         var_pop = sse/(n-1)
            sd_pop = numpy.sqrt(var_pop)
            se = numpy.sqrt(var_pop/n)

#
#std:      Compute the standard deviation along the specified axis.
406 #average: Compute the weighted average along the specified axis.
#median:  Compute the median along the specified axis.
        std = numpy.std(ptyfclist)
        average = numpy.average(ptyfclist)
#
411     perc0   = numpy.percentile(ptyfclist,0)
        perc25 = numpy.percentile(ptyfclist,25)
        perc50 = numpy.percentile(ptyfclist,50)
        perc75 = numpy.percentile(ptyfclist,75)
        perc100 = numpy.percentile(ptyfclist,100)
416 #
## RETURN
#return [n, mean, var_data, sd_data, var_pop, sd_pop, se]
if STAT_PERC == False:
    return [n, mean, sd_data, sd_pop, se, mse, mae, rms]
421 else:
    return [n, mean, std, perc0, perc25, perc50, perc75, perc100]

## printstats: print the statistics of each property
# ct_list = list of all dye states properties
426 # GROUPS = list of molecule groups
# pty = property
def printstats(ct_list, GROUPS, pty):
    if STAT_PERC == False:
        print str(pty),"\tn \tmean \tssdata \tsdpop \tse \tmse \tmae \trms"
431     else:
        print str(pty),"\tn \tmean \tstd \tmin \tperc25 \tmedian \tperc75 \tmax"

```

```

for choice in GROUPS:
    pty_stats = list()
    pty_stats = map(lambda c: round(c,2), pystats(ct_list,choice,str(pty)))
436     #print pty_stats
    print choice,"\t","\t".join(map(str, pty_stats))
print "\n"

## printstatstex: print the statistics of each property in LaTeX mode
441 # ct_list = list of all dye states properties
# GROUPS = list of molecule groups
# pty = property
def printstatstex(ct_list, GROUPS, pty):
    print "\\begin{longtable}[l|ccccccc]"
446 #   print "\\caption{\\label{Statistics for charge transfer properties of "+ sys.argv
    [1]+" dyes.}}
    if STAT_PERC == False:
        print str(pty),"\t&\tn \t&\tmean \t&\tsddata \t&\tsdpop \t&\tse \t&\tmse \t&\
tmae \t&\trms \\\\"
    else:
        print str(pty),"\t&\tn \t&\tmean \t&\tstd \t&\tmin \t&\tperc25 \t&\tmedian \t
&\tperc75 \t&\tmax \\\\"
451 print "\\hline"
    for choice in GROUPS:
        pty_stats = list()
        pty_stats = map(lambda c: round(c,2), pystats(ct_list,choice,str(pty)))
        #print pty_stats
456     print choice,"\t&\t","\t&\t".join(map(str, pty_stats[0:])), "\\\"
    print "\\end{longtable}\n"

#####
#####          SELECTION OF ROOTS          #####
461 #####
## MAKE A ct_list

## SELECTION OF STATES IN LOG FILES
# loop on all log files in the folder
466 for in_file in sorted(glob.glob("*.log")):
    #
    if args[0] == 'xp':
        name = in_file[:-7]
    elif args[0] == 'dpa' or args[0] == 'porph' or args[0] == 'dyenio':
471     name = in_file[:-4]

```

```

#
# select (eV and State) lines in log
states = map(str.split,filter(lambda line: 'eV' in line and 'State' in line, open(
in_file).readlines()))
#
476 # select columns: 2 nbes, 6 nm, 4 eV, 8 f => 1 name, 2 nbes, 3 nm, 4 eV, 5 f
parsed = map(lambda l: [name] + [str(l[2]).rstrip(':')] + [l[6]] + [l[4]] + [str(l
[8]).rstrip('f=')], states)
#
# select lines: between LMIN and LMAX and with f > FMIN
check = lambda l: float(l[2]) > WLMIN and float(l[2]) < WLMAX and float(l[4]) >
FMIN
481 selected = filter(check, parsed)

## SELECTION OF ROOTS
# MAX LAMBDA
if ROOTSTAT == "LMAX":
486     lmaxcheck = max(map(lambda l: float(l[2]), selected))
     roots = filter(lambda l: float(l[2]) == lmaxcheck,selected)
# MAX OSCILLATOR STRENGHT
elif ROOTSTAT == "FMAX":
491     fmaxcheck = max(map(lambda l: float(l[4]), selected))
     roots = filter(lambda l: float(l[4]) == fmaxcheck,selected)
# THE NEAREST FROM LVIS
elif ROOTSTAT == "VMAX":
# create a list of all wavelengths
selectednm = list()
496 for nb in range(len(selected)):
     selectednm.append(selected[nb][2])
# select the nearest root from LVIS nm
selectednmidx = min(range(len(selectednm)), key=lambda i: abs(round(float(
selectednm[i]),0)-LVIS))
     roots = filter(lambda l: float(l[2]) == float(selectednm[selectednmidx]),
selected)
501 # JUST THE ROOT 1
elif ROOTUNIQU == True:
     roots = filter(lambda l: float(l[1]) == 1,selected)
# ALL THE ROOTS
else:
506     roots = selected

# fill roots if roots is empty in order to not stop the script

```

```

if len(roots) == 0:
    roots = [[name, '0', '1', '1', '1']]
511
## ADDITION OF CT PROPERTIES : on the excited state number found in tdrrr/*res files
for nb in range(len(roots)):
    # name, nbes, nm, eV, f
    name = str(roots[nb][0])
516
    nbes = int(roots[nb][1])
    wl = float(roots[nb][2])
    eV = float(roots[nb][3])
    f = float(roots[nb][4])

521
    # loop on res file which correspond to name and nbes
    if args[0] == 'xp':
        tdr = '-cn-tdr'
        resname = name+tdr+str(nbes)
    elif args[0] == 'dpa' or args[0] == 'porph':
526
        tdr = '-tdr'
        resname = name+tdr+str(nbes)
    elif args[0] == 'dyenio':
        resname = name

531
    # DEBUG
    # add a 1 if a res file exists for the root, a 0 if not
    ##if resname+'.res' not in glob.glob('tdrrr/'+resname+'.res'):
    if glob.glob('tdrrr/'+resname+'.res') != []:
        ct_debug.append(1)
536
    else:
        ct_debug.append(0)

    # add dct, qct, uct to the list
    for res_file in glob.glob('tdrrr/'+resname+'.res'):
541
        # append dct, qct, uct to roots
        dct = map(lambda a: a[3],map(str.split,filter(lambda line: 'distance' in
line, open(res_file).readlines()))))
        qct = map(lambda a: a[5],map(str.split,filter(lambda line: 'transferred'
in line, open(res_file).readlines()))))
        uct = map(lambda a: a[6],map(str.split,filter(lambda line: 'qxr' in line,
open(res_file).readlines()))))

546
        roots[nb].append(dct[0])
        roots[nb].append(qct[0])

```

```

        roots[nb].append(uct[0])

        # append the whole root to lists
551 ct_list.append(roots[nb])

#####
#####          DIPOLE / HOMO-LUMO          #####
#####
556 ## DIPOLE HOMO LUMO
# make a dphl_list
    if DPHL == True:
        dphl_list = list()
        # get dipole moments
561     if args[0] == 'xp' or args[0] == 'dpa':
            dipole_gs = getvalue(in_file,'Tot=',-3,7)
            dipole_es = getvalue(in_file,'Tot=',-1,7)
        elif args[0] == 'dyenio':
            dipole_gs = getvalue(in_file,'Tot=',-6,7)
566             dipole_es = getvalue(in_file,'Tot=',-4,7)

        # get homo and lumo
        # list lines after the last "SCF Population" in pop_lines
        filelines = open(in_file).readlines()
571     for i, line in enumerate(filelines):
            if line.find('Population analysis using the SCF density.') > -1:
                pop_line = i
        pop_lines = filelines[pop_line:]
        #
576     homo_ua = getvalueinlist(pop_lines,'Alpha occ. eigenvalues',-1,-1)
        lumo_ua = getvalueinlist(pop_lines,'Alpha virt. eigenvalues',0,4)
        homo_ev = float(homo_ua)*27.2107
        lumo_ev = float(lumo_ua)*27.2107

581     # calculate homo-lumo energy difference
        deltahl_ua = float(lumo_ua) - float(homo_ua)
        deltahl_ev = float(deltahl_ua)*27.2107

        # fill dphl
586     dphl = list()
        dphl.append(name)
        dphl.append(dipole_gs)
        #dphl.append(homo_ua)

```

```

        #dphl.append(lumo_ua)
591     dphl.append(round(homo_ev,2))
        dphl.append(round(lumo_ev,2))
        #dphl.append(deltahl_ua)
        dphl.append(round(deltahl_ev,2))

596     # fill dphl_list: name, dipole_gs, homo, lumo, deltahl
        dphl_list.append(dphl)
    #print dphl_list

#####
601     #####          DEBUG          #####
#####
if DEBUG == True or ROOTUNIQU == False:
    # create a list of the name
    for nb in range(len(ct_list)):
606         ct_debug_name.append(ct_list[nb][0])
            ct_debug_nbes.append(ct_list[nb][1])

    #print ct_debug
    #print ct_debug_name
    # print all lacking res file name
611     if 0 in ct_debug:
        print "no res file for:"
        for nb in range(len(ct_debug_name)):
            if ct_debug[nb] == 0:
                print ct_debug_name[nb]+' root '+ct_debug_nbes[nb]

616     #print ct_debug
        sys.exit(2)

#####
#####          PRINT and total_list creation          #####
621     #####
    ## make the img_list before starting
    # fill the img_list with ct_list names
    for nb in range(len(ct_list)):
        img_list.append([ct_list[nb][0]])
626 if IMG == True:
    # add image name to img_list
    for nb in range(len(ct_list)):
        if args[0] == 'xp' or args[0] == 'dpa':
            image = str("\includegraphics[width=0.2\\textwidth]{xpdpa-cubes/"+str(
                ct_list[nb][0])+"-tdr"+str(ct_list[nb][1])+".png}")

```

```

631     if args[0] == 'dyenio':
        image = str("\includegraphics[width=0.2\textwidth]{dyenio-cubes/"+str(
ct_list[nb][0])+"-tdr"+str(ct_list[nb][1])+".png}")
        img_list[nb].append(image)

## select what will be printed : ct_list, dphl_list, img_list
636 # total_list: the list which will be finally print
#   ct_list: list of all optical and CT properties
#   dphl_list: list of GS dipole and homo-lumo properties
#   img_list: list of CT pictures
# column_list: list of column keyword in the table
641 # label: label of the table for LaTeX
# caption: caption of the table

# ct_list
if DPHL == False and IMG == False:
646     total_list = ct_list
     column_list = ['name', 'nbes', 'nm', 'eV', 'f', 'dct', 'qct', 'uct']
     label = "Tab-OptCT"
     caption = "Optical and charge transfer properties of "+args[0]+" dyes. nm, eV and
f are respectively the wavelenght in nm, in eV and the oscillator strenght; dct,
qct, uct are respectively the charge transfer distance, the quantity of
transferred charge and the charge transfer dipole moment."

651 # ct_list + pictures
elif DPHL == False and IMG == True:
     for nb in range(len(ct_list)):
         total_list.append(ct_list[nb]+img_list[nb][1:])
         column_list = ['name', 'nbes', 'nm', 'eV', 'f', 'dct', 'qct', 'uct', 'picture']
656     label = "Tab-OptCTIMG"
     caption = "Optical and charge transfer properties of "+args[0]+" dyes. nm, eV and
f are respectively the wavelenght in nm, in eV and the oscillator strenght; dct,
qct, uct are respectively the charge transfer distance, the quantity of
transferred charge and the charge transfer dipole moment. Pictures represent the
charge transfer in the dye: red (blue) regions correspond to increase (dcrease)
of density during the transition."

# ct_list + dipole
elif DPHL == True and IMG == False:
661     for nb1 in range(len(ct_list)):
         for nb2 in range(len(dphl_list)):
             if ct_list[nb1][0] == dphl_list[nb2][0]:

```

```

        total_list.append(ct_list[nb1]+dphl_list[nb2][1:])
column_list = ['name', 'nbes', 'nm', 'eV', 'f', 'dct', 'qct', 'uct', 'GSdipole', 'homo', '
lumo', 'DeltaHL']
666 label = "Tab-OptCTDPHL"
caption = "Optical and charge transfer properties of "+args[0]+" dyes. nm, eV and
f are respectively the wavelenght in nm, in eV and the oscillator strenght; dct,
qct, uct are respectively the charge transfer distance, the quantity of
transferred charge and the charge transfer dipole moment. GSdipole is in debye,
homo, lumo and  $\Delta_{\text{HL}}$  in eV."

# ct_list + dipole + pictures
elif DPHL == True and IMG == True:
671 for nb1 in range(len(ct_list)):
    for nb2 in range(len(dphl_list)):
        if ct_list[nb1][0] == dphl_list[nb2][0]:
            total_list.append(ct_list[nb1]+dphl_list[nb2][1:]+img_list[nb1][1:])
column_list = ['name', 'nbes', 'nm', 'eV', 'f', 'dct', 'qct', 'uct', 'GSdipole', 'homo', '
lumo', 'DeltaHL', 'picture']
676 label = "Tab-OptCTDPHLIMG"
caption = "Optical and charge transfer properties of "+args[0]+" dyes. nm, eV and
f are respectively the wavelenght in nm, in eV and the oscillator strenght; dct,
qct, uct are respectively the charge transfer distance, the quantity of
transferred charge and the charge transfer dipole moment. GS dipole is in debye,
homo, lumo and  $\Delta_{\text{HL}}$  in eV. Pictures represent the charge
transfer in the dye, red (blue) is the increase (dicrease) of density between the
ground state and the given excited state."

## select the format of output: LaTeX or just Terminal,
## and print the total_list
681 if LATEX == True:
    if IMG == True:
        print "\\documentclass[a4paper,doublespacing,10pt,landscape]{article}"
    else:
        print "\\documentclass[a4paper,doublespacing,10pt]{article}"
686 print "\\input{preamble}"
print "\\begin{document}\n"
#
columnnb = len(column_list)-2
for i in range(columnnb):
691     columnc.append('c')
print "\\begin{longtable}{l|"+''.join(columnc)+"}"
firsthead = "\t&\t".join(column_list)+"\\\\"

```

```

print_latex_longtable(caption,label,firsthead,firsthead,'','')
print "\\\n".join(map(lambda line: "\t&\t".join(map(str, line)), total_list))
+""
696 print "\\end{longtable}"
print "\\clearpage\n"
#
else:
    #print "\t".join(lambda line: map(str,line), column_list)
701 print "\t".join(column_list)
print "\n".join(map(lambda line: "\t".join(map(str, line)), total_list))
print "\n"

## select the format of output: LaTeX, CSV (Excel), or just Terminal,
706 ## and print the statistics
if LATEX == True:
    printstatstex(ct_list, GROUPS, 'nm')
    printstatstex(ct_list, GROUPS, 'eV')
    printstatstex(ct_list, GROUPS, 'f')
711 printstatstex(ct_list, GROUPS, 'dct')
    printstatstex(ct_list, GROUPS, 'qct')
    printstatstex(ct_list, GROUPS, 'uct')
    if DPHL == True:
        printstatstex(total_list, GROUPS, 'GSdipole')
716 printstatstex(total_list, GROUPS, 'homo')
        printstatstex(total_list, GROUPS, 'lumo')
        printstatstex(total_list, GROUPS, 'DeltaHL')

    if BEST == True or CORRELATION_ONECOLOR == True or CORRELATION_DIFFERENTCOLOR ==
True:
721 print "\\clearpage\n"
    else:
        print "\\end{document}"

#
else:
726 printstats(ct_list, GROUPS, 'nm')
    printstats(ct_list, GROUPS, 'eV')
    printstats(ct_list, GROUPS, 'f')
    printstats(ct_list, GROUPS, 'dct')
    printstats(ct_list, GROUPS, 'qct')
731 printstats(ct_list, GROUPS, 'uct')
    if DPHL == True:
        printstats(total_list, GROUPS, 'GSdipole')

```

```

    printstats(total_list, GROUPS, 'homo')
    printstats(total_list, GROUPS, 'lumo')
736    printstats(total_list, GROUPS, 'DeltaHL')

#####
#####          WHICH ARE THE BEST DYES ?          #####
#####

741 ## Selection of the best dyes => best_list
    # BEST: if you want a selection of the best dyes
    # DCTMIN: the minimum distance in angstrom
    # QCTMIN: the minimum quantity of charge transferred
    # UCTMIN: the minimum CT dipole moment
746 # Default value
    # if BEST == True:
    #     DCTMIN = 4
    #     QCTMIN = 0.7
    #     UCTMIN = DCTMIN*QCTMIN

751 #print ct_list
if BEST == True:
    #print total_list
    #print map(lambda l: float(l[2]) , total_list)
756    best_list = filter(lambda l: float(l[5]) > DCTMIN and float(l[6]) > QCTMIN ,
        total_list)
    best_label = "Tab-BestDyes-"+str(DCTMIN)+'-'+str(QCTMIN)
    best_caption = "Best dyes: d$_{\text{CT}}$ and q$_{\text{CT}}$ are respectively
        superior to "+str(DCTMIN)+" \AA{} and "+str(QCTMIN)+" e$."

#####
761 #####          CORRELATION          #####
#####

    ## define the range of column_list which will be use for the correlation functions
    column = range(1,len(column_list))

766 dictionarycorrelationcurves = {}
if CORRELATION_ONECOLOR == True:
    corr_list = list()
    if LATEX == False:
        print "1. one color correlation"
771 # i and j loops on each columns in total_list, except for the name
    # in order to create the correlation plot of j in function of i

```

```

# list1 and list2 are used to store all values, respectively for i and j, in
total_list
for i in column:
    column1 = str(column_list[i])
776     for j in column[i:]:
        column2 = str(column_list[j])

        list1 = list()
        list2 = list()
781     # fill the lists with all the lines
        for nb in range(len(total_list)):
            list1.append(total_list[nb][i])
            list2.append(total_list[nb][j])

786     if LATEX == False:
        print '('+str(column_list[i])+','+str(column_list[j])+')', list1,
list2

        # plot the list2 in function of list1 for all combinations
        plt.plot(list1,list2, 'o')
791     plt.xlabel(column1)
        plt.ylabel(column2)
        plt.title("Correlation curve between "+column1+" and "+column2)

        # path and name of the png file
796     pngfile_correlation_name = "correlation1/complete_"+column1+"_"+column2+".
png"

        # save the file
        plt.savefig(pngfile_correlation_name)

        plt.show()
801     plt.close()

        corr_list_temp = list()
        # add the name of variables
        corr_list_temp.append("("+column1+", "+column2+")")
806     # add the picture of correlation curve
        corr_list_temp.append("\includegraphics[width=0.4\\textwidth]{"+
pngfile_correlation_name+"}")

        # compute and add correlation coefficient to corr_list_temp
        list1float = map(float,list1)
        list2float = map(float,list2)

```

```

811         pearson_corr_coefficient = pearson_def(list1float,list2float)
            corr_list_temp.append(round(pearson_corr_coefficient,2))
            corr_list_temp.append(round(pearson_corr_coefficient*
pearson_corr_coefficient,2))

816         # add the current list of to the main list corr_list
            # add (column1,column2), correlation image, pearson correlation
coefficient
            corr_list.append(corr_list_temp)

if CORRELATION_DIFFERENTCOLOR == True:
821     if LATEX == False:
        print "2. correlation with colored subgroups"
## Do the same than previous plots but filter dyes with maingroup and put a different
color for each subgroup

## Definition of maingroups, subgroups and colors for each case
826 # maingroups GROUPS_donor, GROUPS_bridge, GROUPS_acceptor are list of subgroups
# colorgrpdict is the dictionary for plot colors of the subgroups
colorgrpdict = {'d1':'b','d2':'g','d3':'r','l1':'b','l2':'g','l3':'r','p1':'c','p2
':'m','p3':'y','p4':'k','n1':'#47db3a','n2':'#d3dc23','n3':'#23c9dc','a1':'b','a2
':'g','a3':'r','a4':'c','a5':'m','a7':'y','ag1':'b','ag2':'g','ag3':'r','pi1':'b
','pi2':'g','pi3-1':'r','pi3-2':'c','pi4-1':'m','pi4-2':'y','pi5':'k','a1a':'b','
a1b':'g','a1c':'r','a1d':'c','a1e':'m','a1f':'y','a1g':'k','a1h':'#47db3a'}
if args[0] == 'xp':
    GROUPS_donor = []
831     GROUPS_bridge = []
    GROUPS_acceptor = []
elif args[0] == 'dpa':
    GROUPS_donor = ['d1', 'd2', 'd3']
    GROUPS_bridge = ['l1', 'l2', 'l3', 'p1', 'p2', 'p3', 'p4', 'n1', 'n2', 'n3']
836     GROUPS_acceptor = ['a1', 'a2', 'a3', 'a4', 'a5', 'a7']
elif args[0] == 'porph':
    GROUPS_donor = []
    GROUPS_bridge = []
    GROUPS_acceptor = []
841 elif args[0] == 'dyenio':
    GROUPS_donor = ['ag1','ag2','ag3']
    GROUPS_bridge = ['pi1','pi2','pi3-1','pi3-2','pi4-1','pi4-2','pi5']
    GROUPS_acceptor = ['a1a','a1b','a1c','a1d','a1e','a1f','a1g','a1h']

```

```

846 # GROUPS_GR is the list of maingroups
GROUPS_GR = [GROUPS_donor, GROUPS_bridge, GROUPS_acceptor]
GROUPS_GR_names = ["donors","bridges","acceptors"]

## filling of a dictionary with all data
851 # in order to create the correlation plot of j in function of i
# i and j loops on each columns in total_list, except for the name
# listgrp1 and listgrp2 are used to store all values, respectively for i and j, in
total_list

dictmaingroupcorrelationcurves = {}
856 dictionarylatexable = {}
coloredcorr_list = list()
for i in column:
    column1 = str(column_list[i])
    for j in column[i:]:
861         column2 = str(column_list[j])

        # the list to store plot for LaTeX for a (column1, column2) tuple
coloredcorr_list_temp = list()
coloredcorr_list_temp.append(("+"column1+"","+"column2+""))
866

        # maingroup and subgroup loops are used to filter the total_list
        # listgrp1 and listgrp2 will store the values for each dye which is in the
selected subgroup
        for maingroup in GROUPS_GR:
            maingroup_labelcolor = list()
871             #
            # string of the current maingroup name
            maingroup_name = str(GROUPS_GR_names[GROUPS_GR.index(maingroup)])
            for subgroup in maingroup:
                listgrp1 = list()
276                listgrp2 = list()
                # the filter to get the nb lines in total_list
                for nb in range(len(total_list)):
                    if subgroup in total_list[nb][0]:
                        # fill the lists with all the filtered lines
881                            listgrp1.append(total_list[nb][i])
                            listgrp2.append(total_list[nb][j])
                        # plot the current subgroup plot in the correct color
                        plt.plot(listgrp1,listgrp2,str(colorgrpdict[subgroup]),label=str(
subgroup),linestyle='',marker='o')

```

```

#
886     # stock the list of colors in a list to show it in the terminal
during the plt.show
        maingroup_labelcolor.append(str(colorgrpdict[subgroup]))

# show all the subgroup plots of a maingroup in the same plot
#plt.show()
891     # label of axis in the plot, legend and title
plt.xlabel(column1)
plt.ylabel(column2)
plt.legend()
plt.title("Correlation curve between "+column1+" and "+column2+" for
"+maingroup_name)
896

# path and name of the png file
pngfile_maingroupcoloredcorrelation_name = "correlation2/"+str(
maingroup_name)+"_"+column1+"_"+column2+".png"

#### Selection or not of plots:
901     if LATEX == False:
        # print in the terminal information of the current plot
        print '('+column1+', '+column2+')', maingroup_name, str(maingroup),
str(maingroup_labelcolor)
#
# Select and save only the wanted plot
906     if CORRELATION_SELECT_DIFFERENTCOLOR == True and maingroup != []:
        # show the maingroup plot but without blocking the script
        # the savefig has to be call before plt.show() but it is not
possible so we use plt.gcf() first
        currentfig = plt.gcf()
        plt.show(block=False)
911     # ask for keeping the showed plot ?
        solution = raw_input("keep the file ?")
        if solution == True or solution == 'ok':
            # save the file
            currentfig.savefig(pngfile_maingroupcoloredcorrelation_name)
916     #
            # add the maingroup plot in the temp list for LaTeX
            coloredcorr_list_temp.append("\includegraphics[width=0.28\
textwidth]{"+pngfile_maingroupcoloredcorrelation_name+"}")
#
plt.close()

```

```

921         #
           # No selection: save all the plots in files
           else:
               # save the file
               plt.savefig(pngfile_maingroupcoloredcorrelation_name)
926         # show the plot then close it
               plt.show()
               plt.close()
               #
               # add the maingroup plot in the temp list for LaTeX
931         coloredcorr_list_temp.append("\includegraphics[width=0.25\\
textwidth]{"+pngfile_maingroupcoloredcorrelation_name+"}")

           # add the column1, column2, Donors.png, Bridges.png, Acceptors.png in the
           complete correlation list for LaTeX
           coloredcorr_list.append(coloredcorr_list_temp)

936 #####
##### PRINT BEST DYES AND CORRELATION #####
#####
if LATEX == True:
    if BEST == True:
941         print "\\begin{longtable}{lc|'+'.join(columnc)+'}"
           firsthead = "\t&\t".join(column_list)+"\\\\"
           print_latex_longtable(best_caption,best_label,firsthead,firsthead,'','')
           print "\\\\n".join(map(lambda line: "\t&\t".join(map(str, line)), best_list))
           +"\\\\"
           print "\\end{longtable}"
946 if CORRELATION_ONECOLOR == True:
           print "\\clearpage\n"
           print "\\begin{longtable}{c|ccc}"
           firsthead = "(1,2) \t&\t Correlation curve \t&\t R \t&\t R2$ \\\\"
           corrcaption = 'List of correlation curves between all selected properties.'
951         print_latex_longtable(corrcaption,'Tab-CorrList',firsthead,firsthead,'','')
           print "\\\\n".join(map(lambda line: "\t&\t".join(map(str, line)), corr_list))
           +"\\\\"
           print "\\end{longtable}"

           #
           if CORRELATION_DIFFERENTCOLOR == True:
956         print "\\clearpage\n"
           print "\\begin{longtable}{c|ccc}"
           firsthead = "(1,2) \t&\t"+'\t&\t'.join(GROUPS_GR_names)+"\\\\"

```

961

```
    corrcaption = 'List of correlation curves between all selected properties with
specific colors for each subgroups.'
    print_latex_longtable(corrcaption,'Tab-ColoredCorrList',firsthead,firsthead
,','')
    print "\\\n".join(map(lambda line: "\t\t".join(map(str, line)),
coloredcorr_list))+"\n"
    print "\\end{longtable}"

print "\\end{document}"
```

MODÉLISATION DE CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES À COLORANTS

Cette thèse porte sur la modélisation des caractéristiques structurales et spectroscopiques de colorants utilisés dans les cellules photovoltaïques à colorants de type p , en appliquant la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité et son équivalente dépendante du temps. Ces cellules, composées d'un colorant greffé sur un semiconducteur et plongé dans un solvant contenant un électrolyte, sont, en effet, une alternative intéressante aux cellules au silicium car, malgré des rendements encore faibles, elles offrent des coûts de production très bas. De nombreux processus fondamentaux entrent en jeu et influencent le rendement de photoconversion de ces cellules : absorption, transfert de charge (CT), injection, régénération, diffusion et recombinaison. Le colorant joue un rôle central dans les performances de ces cellules. En orientant principalement notre travail sur le calcul des propriétés de CT, nous montrons comment il est possible d'améliorer les cellules par la recherche de nouvelles molécules aptes à générer un CT photo-induit intense sur une plus grande distance, ce CT devant s'orienter de sorte que le colorant arrache un électron de la surface semiconductrice. D'autre part, nous avons cherché à déterminer l'influence des propriétés des états fondamentaux et des signatures spectroscopiques de ces molécules sur les propriétés de CT. Cette thèse illustre ainsi que la chimie quantique peut être vue comme un outil de caractérisation efficace des propriétés spectroscopiques des colorants, via l'étude de leurs états électroniques excités.

Mots clés : Cellules photovoltaïques à colorants, Chimie quantique, Calcul *ab-initio*, Théorie de la Fonctionnelle de la Densité Dépendante du Temps (TD-DFT), Transfert de charge.

MODELLING OF DYE-SENSITIZED SOLAR CELLS

This thesis focuses on modeling the structural and spectroscopic features of dyes used in p -type Dye-Sensitized Solar Cells (p -DSSC) by both using the Density Functional Theory (DFT) and its time-dependent equivalent (TD-DFT). DSSCs are constituted of a dye grafted on a semiconductor and immersed in a solvent containing an electrolyte. Despite low yields, they are in fact an interesting alternative to silicon cells because they offer very low production costs. Several fundamental processes take place in these cells and are responsible for the overall photoconversion: absorption, charge transfer (CT), injection, regeneration, diffusion and recombination. The dye plays a central role in the initiation of the process and can be engineered to be ideal for p -type DSSCs. By mainly focussing our work on the calculation of CT properties, we show how it is possible to improve p -DSSC through the research of new molecules able of generating an intense CT over a longer distance, the CT being oriented so that the dye pulls electron density from the semiconductor surface towards the electrolyte. In addition, we determined the influence of both ground-state and spectroscopic properties of these molecules on the CT. This thesis illustrates that quantum chemistry can be seen as an effective tool for characterizing the spectroscopic properties of dyes through the study of their electronically excited states.

Keywords : Dye-Sensitized Solar Cells, Quantum chemistry, Time-Dependent Density Functional Theory, *Ab initio* calculation, Charge Transfer.

Discipline : Chimie