

THÈSE

PRÉSENTÉE À

**L'UNIVERSITÉ DE PAU
ET DES PAYS DE L'ADOUR**

**ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES EXACTES
ET LEURS APPLICATIONS**

PAR

Marc-Alexandre ARNAUD

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

Spécialité

CHIMIE PHYSIQUE

**Modélisation multi-échelle de polymères conjugués
pour le photovoltaïque organique :
Confrontation expérience/théorie**

Soutenue le 11 septembre 2013

Rapporteurs :

M. FRITSCH Alain

Professeur à l'Université de Bordeaux 1

M. POTEAU Romuald

Professeur à l'Université de Toulouse

Jury :

M. FRITSCH Alain

Professeur à l'Université de Bordeaux 1

M. POTEAU Romuald

Professeur à l'Université de Toulouse

Mme BARAILLE Isabelle

Professeur à l'Université de Pau et des Pays de l'Adour

M. BÉGUÉ Didier (Directeur)

Professeur à l'Université de Pau et des Pays de l'Adour

Papy,

Le cours de la vie a fait que je n'ai pas eu le plaisir de t'annoncer que je suis enfin Docteur. Je n'ai malheureusement pas la chance de prendre une énième fois le temps de t'expliquer que ce titre ne concerne pas que le domaine de la médecine, tout cela pour finalement te concéder, encore une fois, le sourire aux lèvres mais toujours dans le plus grand des respects, que oui, je pratiquerai la médecine à la campagne car c'est important de prendre soin de ceux qui – comme toi –, dans l'ombre de nos quotidiens mouvementés, nous font vivre.

Remerciement

Il est un exercice bien difficile que celui de prendre la plume pour remercier les gens qui nous entourent, ou qui nous ont entourés. En effet, l'immuable stoïcisme qui vient enrober les mots une fois couchés sur le papier leur fait inmanquablement perdre de leur valeur, de leur éclat, de leur intensité... mais il m'est très important de le faire.

En tout premier lieu, je tiens à remercier Madame le Professeur Isabelle BARRILLE pour m'avoir accueilli au sein de son équipe durant mes trois années de thèse ainsi que durant mon poste d'ATER. Qu'elle trouve ici l'expression de tout mon respect et de ma gratitude pour sa gestion cohérente, juste mais aussi humaine de l'équipe.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude au professeur Didier BÉGUÉ pour son soutien, son implication, sa bonté d'âme, sa confiance, sa pugnacité et pour tous les à-côtés. Même si tu prenais un malin plaisir à me faire manger des légumes à la moindre occasion, je suis sincèrement heureux de t'avoir eu en directeur de thèse.

Qu'il me soit permis d'exprimer ici ma plus profonde reconnaissance aux professeurs Alain FRITSCH et Romuald POTEAU pour l'immense honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de juger ce travail.

Naturellement, je ne peux oublier Christine DAGRON-LARTIGAU, Roger HIORNS et Pierre IRATÇABAL pour avoir grandement contribué à ce travail mais aussi pour la bonne ambiance durant les réunions de travail.

Merci aussi à MM. Jacques Hertzberg et Jean-Pierre Campillo pour leurs précieuses aides en informatique ainsi que pour avoir mis à ma disposition les outils et ressources informatiques qui ont rendu une telle étude possible.

J'aimerais aussi remercier l'ensemble des membres de l'ECP et de l'IPREM en général avec qui j'ai pu échanger de bons moments.

J'aimerais exprimer toute ma gratitude à Émilie GUILLE, A.K.A. Hustst, pour tous nos délires et pour son soutien implacable depuis que nos routes se sont croisées au détour d'un tiroir plein de bonbons qui s'ouvrait comme par magie à chacun de ses passages. Je te serais éternellement reconnaissant pour toutes les fois où nous avons discuté ensemble, dans les bons comme dans les mauvais moments, pour ne t'être jamais lassée de mes mails « Ma Life... », pour avoir pris le temps de me connaître et de me comprendre. D'une façon plus légère, je tiens à t'avouer que je ne suis pas du tout vexé d'avoir enchaîné les défaites lors de nos derniers concours « musiques de m**de » tant l'élève a dépassé le maître. C'est publiquement que je m'incline devant toi.

Une pensée pour Sandrine THICOÏPÉ, ma fidèle co-bureau, qui a toujours cru en notre plan B. Mais aussi Alain, Alex, Armoule, Anne-Claude, Benoit, Bertrand, Bobby, Coralie, Fannouchita, Germain, Guigui, Hind, Juliette, Lilie (x2), Lulu, Magali, Marie (x2), Mathieu, Oihan, Pamela, Pierre, Piou, Sébastien, Sokha, Stéphanie, Vanessa (x2), Vincent, Yepa et tous les ceux qui ont partagé un bout de ma vie à cette période.

Je voudrais finalement remercier ma famille ainsi que Sandra qui ont toujours cru en moi même s'ils ne comprenaient que le dixième de mon travail. Leur soutien inconditionnel m'a été d'une grande importance.

C'est donc le cœur chargé d'émotions que je vous dis à tous, le plus simplement du monde : merci...

Sommaire

Remerciement	5
Sommaire	7
Introduction générale	13
I Généralités OPV	17
I.1 Les cellules photovoltaïques organiques	22
I.1.A Principe de fonctionnement	22
I.1.B Rendement de conversion énergétique	23
I.1.B.a Densité de courant de court-circuit J_{sc}	25
I.1.B.b Tension de circuit ouvert V_{oc}	26
I.1.B.c Facteur de forme FF	27
I.1.C Principaux mécanismes de dégradation de la cellule	28
I.1.C.a Photo-oxydation et modification de la morphologie de la couche active	30
I.1.C.a.i Donneur	30
I.1.C.a.ii Accepteur	31
I.1.C.a.iii Stabilité de la morphologie des polymères	31
I.1.C.b Dégradation chimique des couches d'interface	32
I.1.C.c Attaque chimique, oxydation et migration des électrodes	33
I.1.C.c.i Cathode	33
I.1.C.c.ii Anode	34
I.1.C.d Vieillessement du support optique et de l'encapsulation	34
I.2 Verrous à lever et diverses voies d'optimisation	35

I.2.A	Mise en forme de la couche active	35
I.2.A.a	Différentes morphologies envisagées	35
I.2.A.b	Mise en œuvre des « bulk heterojunction »	39
I.2.A.c	Pérennité de la morphologie de la couche active	39
I.2.B	Vers de nouvelles électrodes	40
I.2.B.a	Cathode	40
I.2.B.b	Anode	41
I.2.C	Couche d'interface entre la couche active et les électrodes	42
I.2.D	Support et encapsulation : propriétés mécaniques et optiques	43
I.2.E	Optimisation des propriétés optoélectroniques de la couche active . .	45
I.2.E.a	Polymère « low band gap »	48
I.2.E.b	Le graphène : un accepteur prometteur	50
II	Rappels théoriques : DFT	55
II.1	Les fondements de la DFT	59
II.1.A	Modèle de THOMAS-FERMI	59
II.1.B	Modèle de THOMAS-FERMI-DIRAC	59
II.1.C	Modèle de SLATER	60
II.2	Les théorèmes de HOHENBERG et KOHN	60
II.2.A	Premier théorème : preuve d'existence	61
II.2.B	Second théorème : théorème variationnel	61
II.3	Approche KOHN-SHAM	62
II.4	Les différentes classes de fonctionnelle	63
II.4.A	Local Density approximation (LDA)	65
II.4.B	Generalized Gradient Approximation (GGA)	65
II.4.C	Fonctionnelles hybrides	66
II.4.D	Nécessité d'une fonctionnelle « longue portée »	67
II.4.D.a	Mise en évidence des forces de VAN DER WAALS	67
II.4.D.b	Natures des interactions à modéliser	68
II.5	LC-DFT-D hybride : ω B97X-D	73
II.5.A	B88	74
II.5.B	B97	74
II.5.C	ω B97	75

II.5.D ω B97X	78
II.5.E ω B97X-D	78
III Partie vibrationnelle	81
III.1 Généralités	85
III.2 Séparation des mouvements	87
III.3 Energie cinétique de vibration	90
III.4 Energie potentielle harmonique	91
III.5 Équations de LAGRANGE	91
III.5.A Espace des coordonnées cartésiennes pondérées par les masses	91
III.5.B Espace des coordonnées internes : résolution par la méthode de WILSON	93
III.5.C Espace des coordonnées internes de symétrie	94
III.6 Traitement quantique de la vibration	94
III.6.A Cas de l'oscillateur non dégénéré	95
III.6.B Cas de l'oscillateur doublement dégénéré	96
III.7 La fonction potentielle anharmonique	98
III.8 Représentation matricielle du Hamiltonien	101
III.9 Méthodes Perturbationnelles	103
III.10 Méthodes Variationnelles	105
III.10.A Les méthodes Uncoupled Anharmonic Oscillator	108
III.10.A.a Principe	109
III.10.A.b Les méthodes VSCF-VCI	110
III.10.B Les méthodes directes	111
III.10.B.a Troncature de la fonction potentielle	111
III.10.B.b Troncature de la base	112
III.10.B.c Dimension du problème	112
IV Résultats et discussion	117
IV.1 Donneur	123
IV.1.A Historique : point de départ du travail	123
IV.1.A.a Etude de l'influence des paramètres physico-chimiques de dé-	
rivés du polythiophène sur les caractéristiques photovoltaïques.	125
IV.1.A.a.i Poly(3-butylthiophène) (P3BT)	125

IV.1.A.a.ii Poly(3-hexylthiophène) (P3HT)	128
IV.1.A.b Elaboration de dérivés du polythiophène pour améliorer le spectre d'absorption.	132
IV.1.A.c Elaboration de copolymères donneur/accepteur : systèmes alternés et systèmes double-câble	137
IV.1.A.c.i Systèmes alternés	138
IV.1.A.c.i.1 P(P3HT-PyC60)	139
IV.1.A.c.i.2 P(P3HT-CH ₂ C60)	141
IV.1.A.d Influences conformationnelles et électroniques	145
IV.1.B Theoretical modeling of the effect of chemical modifications on the elec- tronic structure, chemical stability and solubility of poly(3-hexylthiophene) 149	
IV.1.B.a Introduction	151
IV.1.B.b Caractéristiques structurales et électroniques	153
IV.1.B.b.i Préambule	153
IV.1.B.b.ii Résultats	154
IV.1.B.b.ii.1 Surface d'énergie potentielle	156
IV.1.B.b.ii.1.1 Monomères	158
IV.1.B.b.ii.1.2 Dimères	160
IV.1.B.b.ii.1.3 Trimères	167
IV.1.B.b.ii.2 Band gap - 1/N relationship	169
IV.1.B.b.ii.3 Dimères – interactions intermoléculaires . . .	171
IV.1.B.c Interprétation théorique de la stabilité chimique	175
IV.1.B.c.i Position du problème	175
IV.1.B.c.ii Résultats	179
IV.1.B.d Conclusions	185
IV.1.B.e Informations supplémentaires	186
IV.1.C Comportement au stress ambiant : oxydation	194
III.1.D Is it possible to design stable conjugated polymers for efficient solar cells ?	198
III.1.D.a Introduction	200
III.1.D.b Results and discussion	202
III.1.D.b.i Chemical reactivity	204
III.1.D.b.ii Morphology of PBDTTPD films	212

III.1.D.c Conclusion	217
III.1.D.d Experimental	218
III.1.D.d.i Model polymers synthesis	218
III.1.D.d.i.1 Materials	218
III.1.D.d.i.2 Classical radical polymerisation of p-PSOEt	218
III.1.D.d.i.3 Nitroxide Mediated radical Polymerisation (NMP) of para-ethoxystyrene (P1)	218
III.1.D.d.i.4 Measurements and Characterization	219
III.1.D.d.ii PBDTTPD photoageing ageing study	219
III.1.D.d.ii.1 Materials	219
III.1.D.d.ii.2 Photoaging	219
III.1.D.d.ii.3 Characterization	220
III.1.D.d.ii.3.1 Spectroscopy Measurements	220
III.1.D.d.ii.3.2 Attribution of Photoproducts	220
III.1.D.d.ii.3.3 XRD analysis	220
III.1.D.e Computational details	220
III.1.D.f Supplementary files	222
III.2 Accepteur	227
III.2.A Introduction	227
III.2.B Graphene based acceptor molecules for organic photovoltaic cells	231
III.2.B.a Introduction	232
III.2.B.b Position du problème	234
III.2.B.c Investigations théoriques	236
III.2.B.c.i Conditions de calcul	236
III.2.B.c.ii Propriétés structurales	237
III.2.B.c.iii Propriétés électroniques	239
III.2.B.c.iv Modélisation du π -stacking de HBC	242
III.2.B.d Investigations expérimentales	244
III.2.B.d.i Synthèse d'HBC non-substitués	244
III.2.B.d.ii Synthèse de l'hexabenzocoronene hexa-substitué	249

Glossaire	255
Table des figures	259
Liste des tableaux	265
Annexes	267
A Topologie : Application au calcul des indices de réfraction de mélanges binaires	268
B Méthodes HARTREE-FOCK	278
C Méthodes <i>ab initio</i>	283
D Méthode post-HARTREE-FOCK : MP2	286
E Méthode semi-empirique : PM6	288
Références bibliographiques	289

Introduction générale

Le développement d'énergies renouvelables, non polluantes et inépuisables, telles que l'énergie éolienne, solaire ou la géothermie, constitue le défi engagé par les chercheurs de par le monde depuis plusieurs décennies. Dans cette course à l'énergie « verte », le photovoltaïque suscite notamment un engouement particulier et a connu jusqu'à l'heure actuelle de nombreuses phases de développement. Les panneaux inorganiques, qui constituent aujourd'hui la majeure partie des solutions photovoltaïques commercialisées, font cependant face à de nombreuses critiques, parmi lesquelles i) l'emploi de produits hautement toxiques lors de la fabrication des cellules (bains d'acides, de soude, composés fluorés, . . .), ii) un coût élevé impliquant un prix de revient du kWh environ 10 fois supérieur au coût de l'électricité nucléaire, iii) une durée d'amortissement du coût de l'installation relativement longue. Face à cet état actuel de faits, le photovoltaïque organique constitue désormais une alternative, étant développé de sorte à fournir une réponse complémentaire aux solutions inorganiques. L'exemple le plus concret de cette volonté de complémentarité réside dans l'éventail des applications potentielles offertes par les panneaux organiques, l'emploi de substrats souples au sein de ces cellules rendant possible une exploitation nomade de l'énergie solaire.

Depuis la découverte du transfert d'électrons ultra-rapide, lors de l'illumination, entre le polymère MDMO-PPV (poly [2-méthoxy-5-(3',7'-diméthyl-octyloxy)-1,4-phénylènevinylène]) et le fullerène (C60), l'intérêt pour le développement de nouveaux matériaux polymères conjugués pour les applications photovoltaïques organiques (OPV) a augmenté de façon quasi exponentielle. Le développement de nouveaux matériaux a conduit à l'amélioration des performances. Les composés de la famille des poly(p-phénylènevinylène) (PPVs) constituent la première génération

de polymères semi-conducteurs utilisés dans le domaine de l'OPV. Une deuxième génération de polymères, principalement représentée par le poly(3-hexylthiophène) (P3HT), et montrant de meilleures propriétés d'organisation cristalline, a été développée par la suite. Le P3HT a constitué le matériau de référence au cours de la dernière décennie, mais les performances de ce matériau ont très vite été atteintes, l'efficacité limite des cellules étant de l'ordre de 5 %. La conception et la synthèse d'une troisième génération de polymères conjugués, de faible bande interdite (inférieure à 1,6 eV), conduit désormais à des rendements de l'ordre de 10 %. Ces matériaux sont fondés sur l'alternance d'unités pauvres (accepteur d'électrons) et riches (donneur d'électrons) en électrons le long du squelette polymère. Cette méthode, dite « push-pull », permet une augmentation de la délocalisation électronique le long de la chaîne polymère en même temps qu'une réduction de la largeur de bande interdite du matériau. En conséquence, un décalage vers le rouge de la fenêtre d'absorption, précisément vers la région NIR¹, permet un meilleur chevauchement avec le flux de photons incident.

La génération actuelle de cellules présente donc une organisation structurale de type hétérojonction en volume, dans laquelle les matériaux donneur (D) et accepteur (A) sont intimement mélangés, cette organisation devant idéalement favoriser une plus grande surface de contact entre les composés D et A, de telle sorte à rendre optimal le transfert des charges aux électrodes. Toutefois, la complexité des cellules actuelles implique l'apparition de phénomènes limitants, ce à tous les étages de la cellule, donc à tous les niveaux du processus de conversion de la lumière en courant électrique. Parmi les nombreuses problématiques ainsi à l'étude, nous nous sommes concentrés, dans ce travail de thèse, sur l'amélioration des propriétés des polymères conducteurs de la couche active, particulièrement responsables de limitations du point de vue de la diffusion des charges aux électrodes.

La couche active étant constituée par l'hétérojonction en volume, il est bien évident que l'optimisation des matériaux qui la constituent concerne tout autant le polymère donneur que le polymère accepteur. Notre travail a donc porté successivement sur ces deux types de systèmes, le but étant de caractériser ces matériaux

1. « Near InfraRed » (proche infrarouge).

(la majeure partie du temps par le biais des spectroscopies vibrationnelles) et de moduler leurs propriétés électroniques afin de tendre vers l'adéquation électronique supposée optimale et de fait dépasser les rendements actuels des cellules organiques. Cette adéquation doit répondre simultanément à trois critères que sont i) le gap HOMO-LUMO E_g intrinsèque du composé donneur, ii) la différence d'énergie entre les orbitales LUMO respectives du donneur et de l'accepteur, notée ΔE^{LUMO} , iii) enfin, la différence d'énergie entre l'orbitale HOMO du donneur et l'orbitale LUMO de l'accepteur, correspondant à la tension de circuit ouvert V_{oc} .

Concernant l'étude du système donneur, nous avons fait le choix de concentrer nos recherches sur l'amélioration des propriétés du polymère poly-(3-hexylthiophène) P3HT, matériau donneur du couple P3HT:PCBM (6,6-phenyl-C61-butanolate de méthyle), système encore considéré comme référence au sein des cellules actuellement commercialisées. L'étude du P3HT réalisée dans ce travail de thèse consiste en premier lieu en une rationalisation de ses propriétés électroniques intrinsèques. Au-delà de la connaissance du matériau, les calculs réalisés nous permettront de mettre à l'épreuve les outils calculatoires choisis pour l'étude conjointe des systèmes donneur et accepteur. La finalité du travail réside dans les essais successifs de fonctionnalisation du P3HT, réalisés dans un but de prédiction théorique de la modulation des caractéristiques électroniques par suite du greffage du matériau. L'un des intérêts majeurs de cette étude prédictive est donc d'éprouver les capacités des outils théoriques pour la prédiction de structures fonctionnalisées pertinentes en regard des propriétés électroniques recherchées. Dans le cas du P3HT, ces tentatives de fonctionnalisation sont à lier aux problèmes de stabilité chimique intrinsèque à ce composé, qui s'avère extrêmement sensible à l'oxydation. Cette dernière propriété sera donc systématiquement prise en compte en tant que contrainte, au même titre que les caractéristiques électroniques visées.

L'étude du système accepteur s'inscrit dans une démarche similaire. Toutefois, une contrainte supplémentaire réside dans la dépendance des propriétés de l'accepteur avec celles du donneur, pour viser à l'adéquation électronique évoquée dans les paragraphes ci-dessus. Le matériau donneur étant investigué en premier lieu, il nous incombe donc de chercher à moduler les propriétés électroniques de l'accepteur

en fonction des caractéristiques acquises par le donneur. Le matériau accepteur de référence est à l'heure actuelle constitué par le système PCBM. Toutefois, de nombreuses limitations – parmi lesquelles i) une forte tendance à l'agrégation, entraînant des contraintes structurales qui diminuent la surface globale de contact entre les systèmes D et A, ii) des propriétés électroniques non optimales vis-à-vis du matériau P3HT avec lequel il est majoritairement associé au sein des cellules – conduisent à envisager son remplacement. Dans cette optique, le graphène s'est imposé à nous comme matériau potentiel attractif, du fait de ses remarquables propriétés mécaniques et semi-conductrices. Dans une démarche similaire à celle poursuivie dans le cas du P3HT, une investigation théorique du graphène passe par la simulation, et de fait par la maîtrise, de ses caractéristiques électroniques intrinsèques. Ce travail doit intervenir préalablement aux tentatives de fonctionnalisation de ce système accepteur, qui viseront à moduler ses propriétés électroniques en regard de celles du composé donneur, greffé ou non. Ce travail théorique de fonctionnalisation du graphène sera doublé d'essais expérimentaux, suivant les résultats des calculs prédictifs : nous cherchons en effet, dans la mesure des résultats théoriques obtenus, à amorcer la synthèse du composé accepteur annoncé par le calcul pour être le plus proche des propriétés électroniques recherchées.

Chapitre I

Généralités OPV

Sommaire

I.1	Les cellules photovoltaïques organiques	22
I.1.A	Principe de fonctionnement	22
I.1.B	Rendement de conversion énergétique	23
I.1.B.a	Densité de courant de court-circuit J_{sc}	25
I.1.B.b	Tension de circuit ouvert V_{oc}	26
I.1.B.c	Facteur de forme FF	27
I.1.C	Principaux mécanismes de dégradation de la cellule	28
I.1.C.a	Photo-oxydation et modification de la morphologie de la couche active	30
I.1.C.a.i	Donneur	30
I.1.C.a.ii	Accepteur	31
I.1.C.a.iii	Stabilité de la morphologie des polymères	31
I.1.C.b	Dégradation chimique des couches d'interface	32
I.1.C.c	Attaque chimique, oxydation et migration des électrodes	33
I.1.C.c.i	Cathode	33
I.1.C.c.ii	Anode	34
I.1.C.d	Vieillessement du support optique et de l'encapsulation	34
I.2	Verrous à lever et diverses voies d'optimisation	35
I.2.A	Mise en forme de la couche active	35
I.2.A.a	Différentes morphologies envisagées	35

I.2.A.b	Mise en œuvre des « bulk heterojunction »	39
I.2.A.c	Pérennité de la morphologie de la couche active	39
I.2.B	Vers de nouvelles électrodes	40
I.2.B.a	Cathode	40
I.2.B.b	Anode	41
I.2.C	Couche d'interface entre la couche active et les électrodes	42
I.2.D	Support et encapsulation : propriétés mécaniques et optiques . .	43
I.2.E	Optimisation des propriétés optoélectroniques de la couche active	45
I.2.E.a	Polymère « low band gap »	48
I.2.E.b	Le graphène : un accepteur prometteur	50

Introduction

Dans le contexte environnemental de réchauffement climatique, lié aux émissions de gaz à effet de serre (en particulier le CO_2), et de crise énergétique, il est primordial de développer différentes sources de production d'électricité dites « propres ». Actuellement, le marché photovoltaïque, encore dominé par les cellules à base de silicium massif, commence à évoluer vers les couches minces à moindre coût (silicium amorphe, ou à base d'alliages). Cependant, ces dernières filières posent, en particulier, des problèmes de toxicité et de recyclage. La dernière génération de cellules à base de polymères ou d'autres matériaux, organiques ou hybrides, présente de nouveaux avantages qui pourraient avoir leur importance dans un très proche avenir où la notion d'indépendance énergétique sera cruciale. Ces avantages sont principalement la légèreté, une très faible épaisseur, la conformabilité, la modularité des propriétés, la possibilité de réaliser des dispositifs de grande surface par des techniques d'impression à « bas coût » ainsi qu'un retour sur investissement faible estimé à 18 mois. Cependant, il est nécessaire d'améliorer le rendement de conversion photovoltaïque (figure I.1 page suivante) et plus encore la stabilité.

L'objectif de notre projet de recherche est d'étudier l'adsorption ou le greffage de polymères semi-conducteurs, principalement absorbeurs de photons, sur des supports de type accepteur tel que le graphène, le fullerène ou encore des nanoparticules, menant à de nouveaux matériaux qui devraient permettre d'améliorer la stabilité des performances dans le temps. Cette amélioration est favorisée par le contact entre ces deux composantes, qui participent à la fois à la conversion photovoltaïque et au transport des charges. L'amélioration des performances est généralement appréhendée par le développement de nouveaux polymères présentant une meilleure adéquation entre absorption et émission de photons du soleil, mais aussi en réalisant des cellules aux architectures complexes (multi-jonctions), ce qui permet aujourd'hui d'atteindre des rendements proches de 9 %. Le couple donneur/accepteur de référence dans ce domaine est le P3HT:PCBM² [1]. Sur la problématique de la stabilité, les études reconnues dans le domaine montrent qu'il

2. poly(3-hexythiophène):[6,6]-phényl-C61-butyrate de méthyle

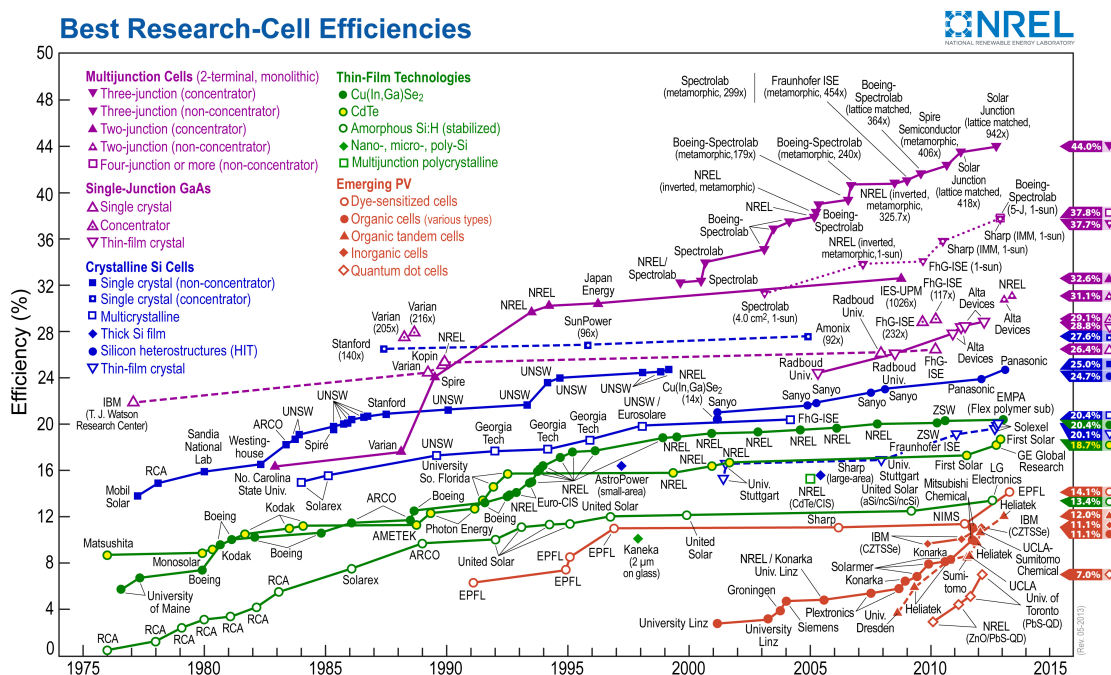


FIGURE I.1 – Récapitulatif chronologique des rendements atteints pour les différents types de cellules photovoltaïques.

s'agit avant tout de problèmes aux interfaces, qu'elles soient tout organique ou hybrides organique/inorganique. En particulier, les deux matériaux donneur³, *i.e.* de type n , et accepteur⁴, *i.e.* de type p , nécessaires dans la couche active, présentent inéluctablement une séparation de phases qui est susceptible d'évoluer dans le temps. Pour s'affranchir de cette évolution vers une séparation de phases, l'idéal est d'avoir les deux matériaux liés entre eux de manière à disperser, distribuer, et surtout « figer » cette séparation de phases.

L'approche que nous avons souhaité développer dans ce travail consiste principalement en la fonctionnalisation de surface de ces nano-objets. En effet, la gestion de l'interface entre les deux matériaux (A/D) permet à la fois la conversion photovoltaïque et le transport des charges, mais aussi l'interpénétration des chaînes

3. Un donneur est défini comme étant une molécule capable de céder un ou plusieurs électrons.

4. Un accepteur est, par opposition, une espèce chimique pouvant capter un ou plusieurs électrons.

de polymères greffées et celles de la couche active. Il s'agit donc ici d'un travail fondamental de chimie de modification de surface, par adsorption ou par greffage. Nous allons dans ce premier chapitre présenter la composition et le fonctionnement de ces cellules afin de mieux comprendre, dans un second temps, le bilan des connaissances actuelles dans ce domaine et nous attacher à présenter tous les verrous qu'il reste à lever pour optimiser le rendement de ces matériaux du futur.

I.1 Les cellules photovoltaïques organiques

La figure I.2 représente une vue schématique d'une cellule photovoltaïque organique. Le substrat, flexible et transparent, joue à la fois le rôle de support aux autres couches et de barrière à l'oxydation induite par l'oxygène et l'humidité de l'air ambiant. L'anode, elle aussi transparente, y est déposée. Cette électrode, généralement constituée d'oxyde(s) métallique(s), est souvent complétée par une couche perméable aux trous qui permet en même temps de répondre à des problèmes de rugosité de surface. Cette interface joue un rôle important entre l'électrode et la couche active. Cette dernière, épaisse de quelques centaines de nanomètres, contient sous différentes formes le donneur et l'accepteur. La cathode métallique, fréquemment en aluminium, calcium ou magnésium, peut faire l'objet d'une couche imperméable aux trous afin d'améliorer le rendement de la cellule.

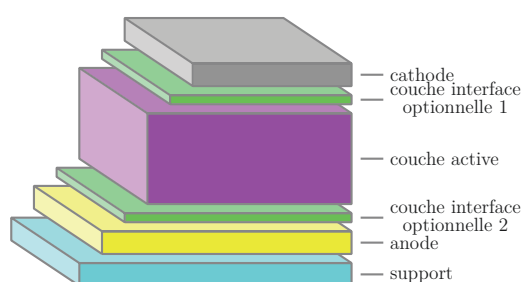


FIGURE I.2 – Structure classique.

I.1.A Principe de fonctionnement

Afin d'explicitier le principe de fonctionnement général des cellules photovoltaïques organiques, nous nous baserons sur l'étude d'une cellule organique classique, *i.e.* lorsqu'un donneur est couplé à un accepteur.

Comme nous pouvons le voir dans la figure I.3 page ci-contre, l'absorption d'un photon (i) par le donneur conduit à la formation d'un état excité appelé « exciton ». Celui-ci diffuse le long des chaînes polymères donneur (ii) jusqu'à atteindre l'interface donneur/accepteur. La dissociation de l'exciton par transfert

photo-électronique ultra-rapide [2, 3, 4] (iii) engendre la formation d'une paire électron/trou à l'interface. Le trou ainsi formé migre alors dans la phase donneur (iv) jusqu'à l'anode – électrode à haut travail de sortie – en passant généralement par une interface améliorant ce transfert. De la même façon, l'électron diffuse dans la phase accepteur (iv) jusqu'à la cathode – électrode à bas travail de sortie –.

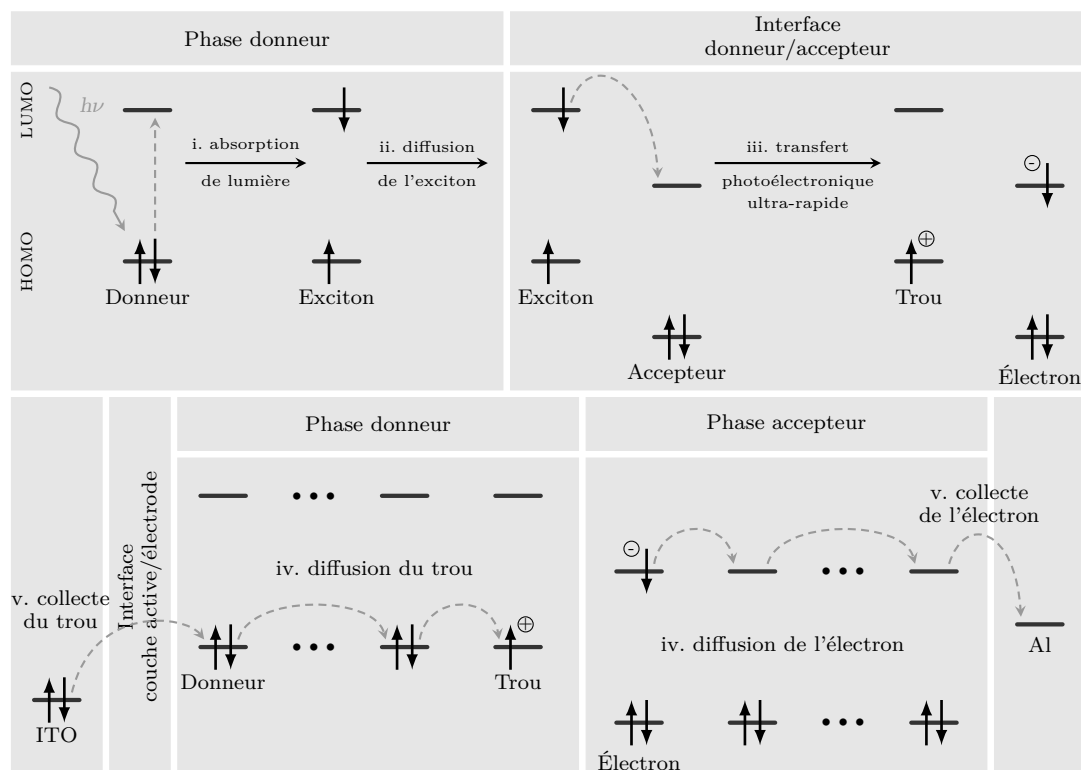


FIGURE I.3 – Génération de courant dans une cellule photovoltaïque organique.

I.1.B Rendement de conversion énergétique

Il est important de noter dans un premier temps qu'afin de pouvoir comparer toutes les études liées à l'absorption des rayonnements solaires à la surface de la Terre, deux standards ont été proposés par l'« American Society for Testing and Materials » (ASTM) [5], en collaboration avec les chercheurs et industriels du domaine du photovoltaïque. Les « Standard Tables for Reference Solar Spectral

Irradiance at Air Mass 1.5 : Direct Normal and Hemispherical for a 37 Degree Tilted Surface » (ASTM G173) [6] sont le résultat de cette collaboration. Ces deux standards, calculés à partir du logiciel SMARTS (« Simple Model of the Atmospheric Radiative Transfert of Sunshine ») [7], représentent le spectre d'émission solaire, après passage dans une atmosphère modèle de référence relative à celle des États-Unis en 1976 [8]. Dans ce standard, la surface réceptrice doit être positionnée à 37° par rapport à l'équateur et être face au soleil, *i.e.* décrire un angle de $41,81^\circ$ par rapport à l'horizon. Ces standards sont représentés en figure I.4.

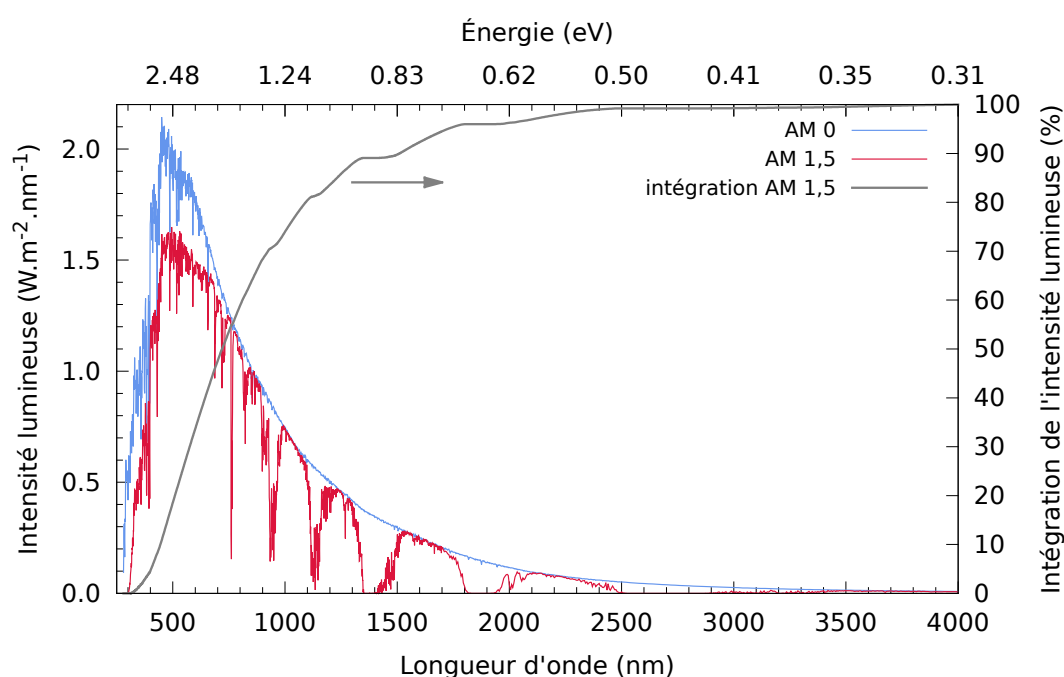


FIGURE I.4 – AM1,5 Global (ASTM G-173-03).

À cette répartition spectrale modèle s'ajoutant, par convention, des conditions standards (STC) et conditions normales (NOCT), afin d'homogénéiser les mesures de rendement des panneaux solaires de différentes fabrications. Même si les premières imposent une intensité lumineuse d'une puissance P_{in} égale à $1\,000\text{ W.m}^{-2}$ et une température de cellule de 25°C – les dispositifs soumis à l'ensoleillement fonctionnant à une température plus élevée que la température ambiante – les conditions normales préconisent un ensoleillement de 800 W.m^{-2} , une température ambiante

de 20 °C et une vitesse de vent de 1 m.s⁻¹.

Le rendement de conversion énergétique d'une cellule photovoltaïque (noté PCE, pour « Power Conversion Efficiency ») s'exprime comme suit :

$$PCE = \frac{J_{sc} \times V_{oc} \times FF}{P_{in}} \quad (I-1)$$

avec J_{sc} : densité de courant de court-circuit,

V_{oc} : tension de circuit ouvert,

FF : facteur de forme,

P_{in} : puissance incidente.

I.1.B.a Densité de courant de court-circuit J_{sc}

La densité de courant de court-circuit est la densité de photocourant que peut produire la cellule en condition de court-circuit. Sa valeur est intrinsèquement liée au rendement quantique externe (EQE, pour « External Quantum Efficiency ») et est définie comme suit :

$$J_{sc} = \frac{q}{hc} \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} EQE \times P_{in}(\lambda) \lambda d\lambda \quad (I-2)$$

Le EQE est le rapport entre le nombre d'électrons photogénérés captés par la cathode et le nombre de photons incidents, pour une longueur d'onde donnée. Il est composé de cinq termes correspondants au rendement de chaque étape, comme nous pouvons le voir dans le détail de l'équation suivante :

$$EQE = \eta_{abs} \times \eta_{diff} \times \eta_{diss} \times \eta_{tr} \times \eta_{cc} \quad (I-3)$$

Le paramètre η_{abs} correspond au rendement d'absorption des photons par la cellule (étape (i) de la figure I.3 page 23). Il s'agit du paramètre offrant la plus grande marge de progression pour accroître la densité de courant de court-circuit J_{sc} .

La capacité d'un exciton à percoller jusqu'à l'interface donneur/accepteur (étape (ii) de la figure I.3 page 23) est traduite par le paramètre η_{diff} . Naturellement, il est intrinsèquement assujéti au libre parcours moyen de l'exciton, qui reste assez

faible dans le cas des polymères organiques, et donc à la morphologie même de l'hétérojonction. L'optimisation de ce paramètre justifie totalement l'épaisseur des couches actives dans les différentes morphologies que nous détaillerons par la suite, dans la partie I.2.A page 35.

Le paramètre η_{diss} est associé au rendement de dissociation de l'exciton. Le transfert photoélectronique ultra-rapide (étape (iii) de la figure I.3 page 23) nécessite en effet une certaine énergie afin de compenser celle de l'électron encore lié dans l'exciton. Il a été démontré par SCHARBER *et al.* que 0,3 eV est une valeur optimale dans le cas des polymères donneurs/PCBM [9].

De la même manière que le paramètre η_{diff} est lié à la percolation de l'exciton, η_{tr} concerne celle des charges, *i.e.* électron et trou, respectivement dans les phases accepteur et donneur. Comme nous pouvons le voir dans l'étape (iv) de la figure I.3 page 23, le transport des charges se fait par un processus de transition entre les orbitales électroniques dans le cas des composés organiques. Il est aisé de comprendre que le phénomène de recombinaison lors de cette étape est un facteur limitant le rendement.

Finalement, le paramètre η_{cc} s'attache à décrire la collecte des charges au niveau des électrodes (étape (v) de la figure I.3 page 23). L'application d'une interface entre la phase active et l'électrode se révèle être améliorative dans certains cas. En effet, en compensant d'une part la rugosité de l'électrode d'ITO et en présentant un caractère imperméable aux trous d'autre part, une fine couche de PEDOT:PSS permet d'accroître η_{cc} .

I.1.B.b Tension de circuit ouvert V_{oc}

Le lien entre la tension de circuit ouvert et les niveaux énergétiques des composés organiques présents dans la phase active de la cellule est longtemps resté incompris. Ce n'est qu'en 2001 que BRABEC *et al.* ont réussi à faire le lien entre la valeur maximale de V_{oc} et la différence d'énergie entre la HOMO⁵ du donneur et la LUMO⁶ de l'accepteur considéré, le fullerène [10]. Cette relation linéaire a été éprouvée avec succès par confrontation avec un jeu de données expérimentales. Il a

5. « Higher Occupied Molecular Orbital » (plus haute orbitale moléculaire occupée).

6. « Lower Unoccupied Molecular Orbital » (plus basse orbitale moléculaire inoccupée).

aussi été démontré que la tension de circuit ouvert était fortement dépendante du type de cathode utilisé.

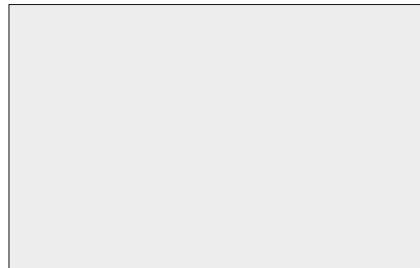
Ce travail a été complété par SCHARBER *et al.* en 2006 et a conduit à l'équation suivante, qui relie la tension de circuit ouvert V_{oc} – exprimée en volt – à la valeur du gap transversal de la couche active lorsque la phase accepteur, qui reste constante, est constituée de PCBM [11] :

$$V_{oc} = \frac{1}{e} \left(|E_{HOMO}^{donneur}| - |E_{LUMO}^{PCBM}| \right) - 0,3V \quad (I-4)$$

Cette relation empirique a été déterminée à partir de l'étude de 26 cellules de type « bulk heterojonction » différentes.

I.1.B.c Facteur de forme FF

Le tracé $J - V$ d'une cellule sous éclairnement, présentée en figure I.5, permet de bien comprendre l'importance de chacun des termes concernant le rendement d'une cellule photovoltaïque.



Power Point Tracking »), c'est-à-dire lorsque la surface $J \times V$ est la plus grande possible, et il suffit ensuite de calculer le rapport des surfaces. En toute logique, le facteur de forme doit tendre vers 1 pour être idéal.

L'augmentation du rendement photoélectrique n'est pas le seul aspect à prendre en compte pour rendre la cellule commercialisable. En effet, la cellule doit avoir une durée de vie adaptée à son utilisation, et ainsi connaître une dégradation faible, sinon maîtrisée. Nous allons donc, dans la partie qui suit, nous attacher à comprendre les principaux mécanismes de dégradation, réels talon d'Achille des cellules actuelles, qui ont lieu au cours de l'usage de ces dispositifs.

I.1.C Principaux mécanismes de dégradation de la cellule

Comme nous pouvons le voir dans la coupe d'une cellule de référence, *i.e.* ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al⁷, représentée en figure I.6 page 30, différents mécanismes de dégradation opèrent de façon concomitante à tous les niveaux [12] :

- (i.) photo-oxydation de la couche active, conduisant progressivement à la perte partielle de la conjugaison et donc réduisant considérablement l'absorbance (η_{abs}) et le transport de charges (η_{diff} et η_{tr}),
- (ii.) dégradation chimique des couches d'interface, limitant la collecte des charges (η_{cc}),
- (iii.) attaque chimique, oxydation et phénomènes de migration des électrodes (η_{cc}),
- (iv.) décollement aux interfaces (η_{diff} , η_{diss} , η_{tr} et η_{cc}),
- (v.) vieillissement du support optique (η_{abs}) et de l'encapsulation.

Il est à noter dans un premier temps qu'une importante chute de rendement intervient de façon rapide et succincte lors de la première utilisation de la photocellule, avant que celle-ci ne se stabilise partiellement voire totalement dans le meilleur des cas. Ce phénomène, qui s'apparente à un « rodage », est expliqué par une première dégradation de l'interface couche active/cathode [13, 14, 15].

De nombreuses études, faites dans des conditions d'ensoleillement ou d'obscurité, ont montré à l'unanimité l'impact hautement néfaste, sur le rendement et la durée

7. oxyde d'indium-étain/poly(3-hexylthiophène):[6,6]-phényl-C61-butyrate de méthyle/ aluminium

de vie, de l'absorption par la cellule de molécules d'eau et d'oxygène ambiantes [16]. Elles sont en effet les principales responsables de la dégradation prématurée de la couche active, de la couche d'interface et de l'altération des électrodes. Il est donc très important de comprendre comment se déroulent les phénomènes d'absorption et de migration de H_2O et O_2 dans la cellule. Ce travail a été grandement initié par HENRY *et al.* dès 1999 [17]. Afin de faciliter la compréhension de chaque phénomène distinct, ces études portent généralement sur des comparaisons de cellules complètes et incomplètes, *i.e.* sans l'une des couches du dispositif photovoltaïque.

Même si des traces d'eau et d'oxygène peuvent être incluses dans la cellule lors du processus de fabrication, cette quantité reste toutefois négligeable face au phénomène de sorption. Il est maintenant connu de façon certaine que l'eau et l'oxygène diffusent à travers les aspérités de l'électrode d'aluminium. En effet, NORRMAN *et al.* ont mis au point un protocole analytique [18] afin de suivre ces molécules issues de l'air ambiant au sein de la cellule et d'analyser les produits de dégradation engendrés. La cellule – en fonctionnement ou stockée dans l'obscurité – est placée dans une atmosphère fictive dont les molécules d'eau et d'oxygène sont marquées isotopiquement, soit respectivement H_2^{18}O et $^{18}\text{O}_2$. Il s'en suit une analyse dans le temps par spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS⁸), permettant de connaître le passage emprunté par ce « produit de contraste ». La spectroscopie de masse permet de localiser et de caractériser les produits de dégradation lors de chaque analyse. Afin d'améliorer la compréhension du phénomène, des techniques telles que la microscopie à force atomique (AFM⁹), la microscopie électronique à balayage (SEM¹⁰), la microscopie d'interférence¹¹ et la microscopie de fluorescence¹² ont aussi été utilisées [19]. La spectroscopie infrarouge (IR) est aussi une technique permettant la collecte d'informations précieuses quant au suivi de la dégradation d'une cellule comme en témoignent les travaux de RIVATON et GARDETTE [20] Nous reviendrons sur cet aspect dans les parties IV.1.B et III.1.D lors de la présentation des résultats.

8. « Couplage Time of Flight - Secondary Ion Mass Spectrometry ».

9. « Atomic Force Microscopy ».

10. « Scanning Electron Microscopy ».

11. « Interference Microscopy ».

12. « Fluorescence Microscopy ».

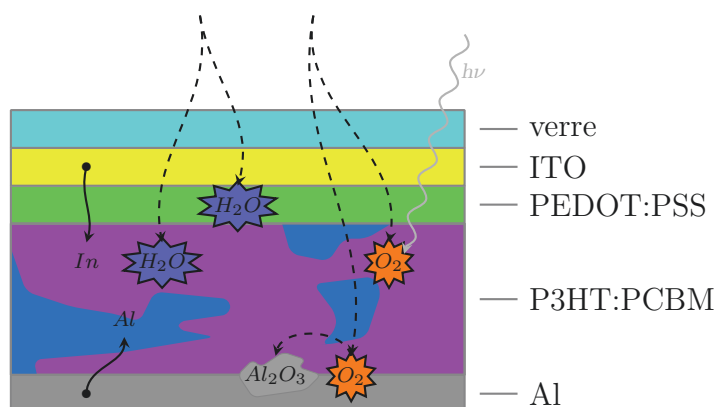


FIGURE I.6 – Principaux mécanismes de dégradation des cellules photovoltaïques organiques.

I.1.C.a Photo-oxydation et modification de la morphologie de la couche active

I.1.C.a.i Donneur

L'absorption de photons et le transport des charges par les chaînes de dérivés polythiophéniques donneurs sont dus à un enchaînement très caractéristique de liaisons simple, double, simple (BLA, pour « Bond Length Alternation » [21, 22]). Le nuage électronique π est alors largement délocalisé, avec une grande polarisabilité électronique. La rupture de cette délocalisation ou de la chaîne elle-même conduit nécessairement à une diminution de la bande d'absorption – photo-décoloration – et du transport de charge de la couche active et donc du rendement.

Dans les années 1990, des premiers mécanismes de photo- et de thermo-oxydation des polymères ont été proposés, impliquant ou non une photosensibilisation par l'oxygène singulet. La figure I.7 page ci-contre présente le cas d'un polymère en interaction avec l'oxygène activé par les rayonnements ultra-violet. ABDON *et al.* suggèrent que l'oxygène singulet induirait une réaction de cyclo-addition de type Diels-Alder du cycle thiophénique du P3HT pour former un hydroperoxyde instable. Ce dernier se décomposerait alors en dérivés sulfoniques ou en cétone, ce qui conduirait à une diminution de la longueur de conjugaison [23].

De plus, une oxydation de type radicalaire des chaînes alkyles par l'oxygène à l'état fondamental peut conduire à la formation de composés hydroxylés et

carbonylés. La présence d'une insaturation en α d'un groupement méthylène réduisant significativement l'énergie des liaisons C-H de ce groupement, il représente un site d'attaque privilégié pour une oxydation radicalaire après le départ de l'un des atomes d'hydrogène [24]. D'une manière générale, les ruptures de chaînes latérales au niveau du C α -H et des fonctions sensibles, comme les esters, sont très probables.

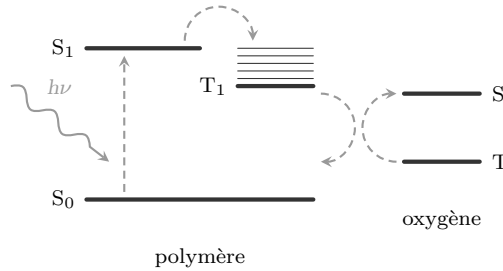


FIGURE I.7 – Diagramme énergétique du polymère et de l'oxygène.

Il est important de noter que certains polymères, comme le P3HT, sont stabilisés par la présence de dérivés de fullerène, qui jouent ici le rôle de pièges à radicaux et permettent en plus de désactiver l'état singulet du polymère par transfert électronique [25, 26, 27, 28].

I.1.C.a.ii Accepteur

Comme nous venons de le voir, la capacité des dérivés de C₆₀ à capter les radicaux est bénéfique pour la stabilité du polymère donneur, mais elle peut aussi initier leur propre dégradation radicalaire [29, 30]. À l'heure actuelle, le mode d'altération général du PCBM n'est pas encore réellement bien défini. La caractérisation de certains produits de dégradation permet néanmoins de retrouver ceux caractéristiques du C₆₀, *i.e.* époxydes de fullerène [31, 32] et groupes carbonylés après formation d'un endoperoxyde [33, 34], mais aussi des dérivés de type anhydrides, esters et acides carboxyliques saturés [35], dus à la fonctionnalisation du C₆₀.

I.1.C.a.iii Stabilité de la morphologie des polymères

Comme nous allons le voir dans la partie I.2.A page 35, la couche active doit être structurée selon des contraintes strictes liées aux libres parcours moyens des

charges, aux coefficients d'absorption molaire, *etc.*... Une fois mise en place, les chaînes polymères ne doivent pas migrer afin de préserver l'interface D/A et la répartition des zones cristallines et amorphes de chacun des matériaux.

I.1.C.b Dégradation chimique des couches d'interface

Prenons ici le cas du PEDOT:PSS qui est la couche d'interface la plus utilisée actuellement, et donc la plus étudiée. Il s'agit d'un mélange de deux polymères : le poly(3,4-éthylènedioxythiophène), noté PEDOT, et le poly(styrène sulfonate de sodium), noté PSS. Comme nous pouvons le voir sur la figure I.8, certains atomes de soufre de la chaîne polythiophénique présente une charge partielle positive due à la mésomérie, et le PSS négativement par la nature même de ses groupements sulfonates.

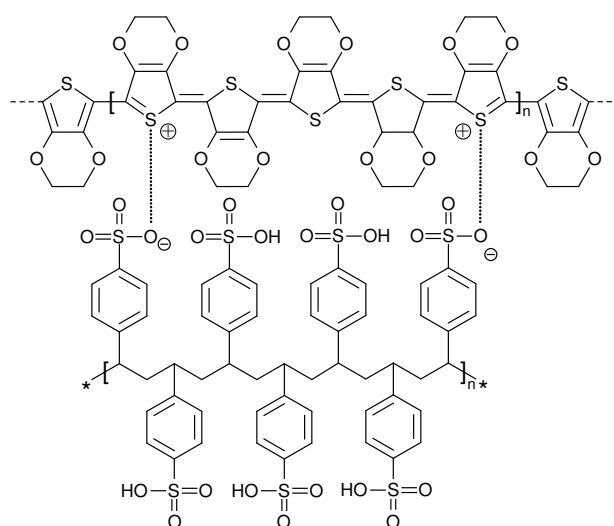


FIGURE I.8 – PEDOT:PSS

Ce mélange de polymères, qui est hygroscopique [36], se dégrade sous l'effet d'une humidité trop élevée en présence d'un rayonnement ultraviolet. L'absorption d'eau par le PEDOT:PSS peut mener à la formation d'espaces isolants distribués de manière inhomogène à l'interface PEDOT:PSS/couche active. Cette réaction, catalysée par la lumière [37], résulte probablement de la réaction des espèces acides PSS avec l'eau. Il peut réagir avec les composés organiques partiellement oxydés de

la couche active ou sur lui-même après une désulfonation [19]. Ceci provoque une diminution de la zone de contact entre la couche active et l'électrode et donc une diminution proportionnelle du photo-courant et du facteur de forme FF [16, 38]. MANCEAU *et al.* ont également mis en évidence la diffusion et l'agglomération de chaînes PSS dans la couche active par microscopie électronique en transmission (TEM) [39]. Une à deux heures d'utilisation dans des conditions défavorables, *i.e.* en milieu humide, suffisent à faire chuter le rendement de 50% [40, 41].

I.1.C.c Attaque chimique, oxydation et migration des électrodes

I.1.C.c.i Cathode

Les cathodes sont généralement de type métallique, *i.e.* Al, Ca, Ag, Au, avec une préférence commerciale pour l'aluminium qui se révèle être peu coûteux et efficace. De part leur nature, elles sont sujettes à l'oxydation, surtout dans le cas du calcium [42, 43]. Comme nous l'avons vu, les molécules d'eau et d'oxygène provenant de l'extérieur sont capable de percoler dans les microcavités de l'électrode [19], induisant une modification chimique, en épaisseur comme en surface [44, 45]. Cette oxydation conduit à la formation d'espaces isolants, qui réduisent l'efficacité de la collecte des charges. La formation d'oxyde métallique a tendance à augmenter le travail de sortie de l'électrode, diminuant ainsi sa capacité à extraire les électrons.

De plus, des réactions sont possibles avec des espèces radicalaires issues de l'altération de la couche active tandis que la migration d'atomes métalliques au sein de la cellule n'est pas un fait à négliger [46]. Des interactions liantes avec les matériaux de la couche active – Al-C(PPV) – ont même été expérimentalement démontrées par LÖGDLUND *et al.* [47]. Il reste tout de même à savoir, dans ces derniers cas, l'impact que peuvent avoir ces dégradations de l'électrode sur le reste de la cellule.

Ces altérations chimiques à l'interface entre l'électrode et la couche active peuvent conduire à une délamélisation partielle, notamment lors d'une longue exposition aux rayonnements (de l'ordre du mois).

I.1.C.c.ii Anode

L'anode en ITO est très souvent couplée à une interface de type PEDOT:PSS présentée précédemment. Cette dernière, bien qu'elle ait un impact très favorable sur le rendement de la cellule, est malheureusement en grande partie responsable de la dégradation de l'anode. Il s'en suit la migration d'ions indium dans toute la cellule [48].

Parallèlement à cela, cette électrode connaît des problèmes de stabilité qui lui sont propres et qui se traduisent par la migration d'atomes d'indium au sein des différentes couches jusqu'à la surface extérieure de la cathode.

Enfin, l'ITO est un matériau cassant ce qui peut donc engendrer un problème de transport de charge avec l'usure mécanique de la cellule [49].

I.1.C.d Vieillissement du support optique et de l'encapsulation

Concernant les dispositifs souples, le substrat étant le plus souvent lui aussi organique, il est fréquent de rencontrer les mêmes soucis de stabilité dans le temps que pour les autres constituants de la cellule. En effet, sa dégradation – principalement due à l'exposition à la lumière – conduit le plus souvent à une coloration du matériau qui traduit l'apparition de bande(s) d'absorption dans le domaine du visible. L'absorption des photons par la couche active s'en trouve donc limitée et une baisse de l'efficacité générale en découle implacablement. Les différentes parties de l'encapsulation sont aussi sujettes aux disjointements du fait de la baisse, dans le temps, des propriétés d'adhésion des colles utilisées.

En plus de ces détériorations chimiques, les cellules souffrent des conditions climatiques, comme la grêle dans un cas extrême, et autres contraintes mécaniques, comme les tensions au niveau des fixations durant les périodes de dilatation/rétraction avec la température, pour ne citer que cela.

I.2 Verrous à lever et diverses voies d’optimisation

Afin de se placer comme une solution viable et ainsi proposer une réelle autonomie énergétique aux usagers, le rendement encore limité et la durée de vie de ce type de cellules photovoltaïques, *i.e.* organiques, doivent encore être améliorés. Pour cela, de nombreuses possibilités d’optimisation sont possibles, en partie grâce à la multitude de paramètres offerts par la richesse de la chimie organique, en partie par les propriétés physiques à l’échelle macroscopique et microscopique des matériaux.

I.2.A Mise en forme de la couche active

De nombreuses propriétés intrinsèques aux couples donneur/accepteur, telles que l’absorption de photons, la diffusion de l’exciton, celle des charges, mais aussi la collecte de ces dernières aux électrodes, ont conduit à l’élaboration de diverses mises en forme de la couche active. L’une des règles communes à respecter concerne l’épaisseur de la cellule. En effet, elle nécessite d’être assez grande afin de capter l’ensemble des photons (confère η_{abs}) [50, 51, 52] mais les chemins de percolation des charges se doivent de ne pas dépasser la valeur du libre parcours moyen l des charges. Celle-ci est de l’ordre de 10 à 15 nm pour les excitons dans les matériaux organiques [53, 54]. Les dispositifs ont alors une épaisseur totale de l’ordre de 300 nm et nous parlons alors de cellule photovoltaïque de type couche mince. Les couches d’interfaces optionnelles entre la couche active et les électrodes ne seront pas représentées ici afin de se concentrer sur la morphologie de la couche active.

I.2.A.a Différentes morphologies envisagées

Historiquement, les premières cellules, représentées en figure I.9.a étaient dites bicouches. La phase cristalline d’accepteur est déposée sur celle du donneur à l’aide d’un procédé par voie humide. Afin de privilégier une bonne ségrégation de phases et ainsi obtenir une interface nette, le solvant lors du second dépôt ne doit pas

solubiliser le polymère donneur déjà en place. La surface de jonction est ici réduite au minimum, *i.e.* la surface de la cellule. Ceci présente le défaut majeur de ne pas optimiser l'étape de dissociation de l'exciton (η_{diss} faible).

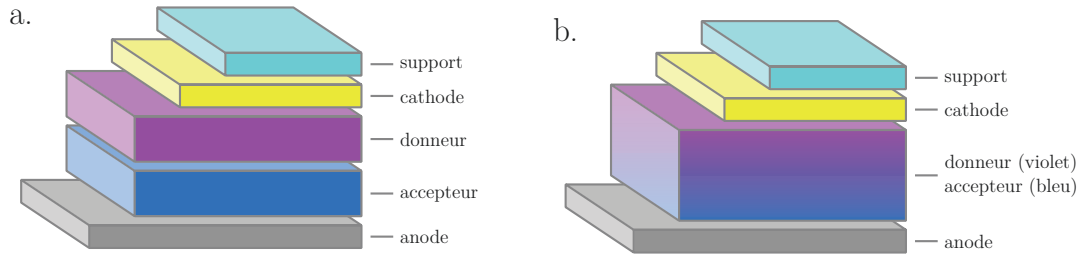


FIGURE I.9 – Cellules de type bicouche (a) et à gradient (b).

Une première solution a été apportée par la création de cellule à gradient, explicitée en figure I.9.b. Les dépôts des deux couches actives sont réalisés à la suite dans le même solvant. Il y a donc une mixtion progressive des deux phases à la jonction, ce qui en augmente considérablement la surface de contact. Un meilleur rendement de dissociation de l'excitation η_{diss} est alors bénéfique au rendement global de la cellule mais un nombre plus important de recombinaisons de charges s'y produit de part la nature mal définie de cette zone.

Afin de garder le bénéfice d'une grande surface de contact entre les phases donneur et accepteur, un procédé de mélange en volume a été mis en place par HEEGER *et al.* [55]. L'hétérojonction en volume (« bulk heterojunction ») est schématisée dans la figure I.10.a. Cela consiste en l'interpénétration des réseaux de donneur et d'accepteur. L'interface étant plus grande et mieux définie que pour les gradients, la dissociation de l'exciton est plus efficace. De plus, les zones cristallines de donneur et d'accepteur permettent la migration des charges en leur sein puis, par sauts, thermodynamiquement possibles entre elles jusqu'aux électrodes ; les problèmes de recombinaisons de charges sont donc moindres. Les surfaces de contact donneur/cathode et accepteur/anode, déterminantes pour la collecte des charges, restent toutefois difficiles à maîtriser. La gestion de la ségrégation de phases passe par une multitude de paramètres à optimiser pour chaque couple donneur/accepteur : le choix du solvant, la concentration, le rapport massique donneur/accepteur, la température et le temps de recuit, la masse molaire du

polymère, *etc.*... Cette morphologie est à l'heure actuelle le meilleur compromis qui existe.

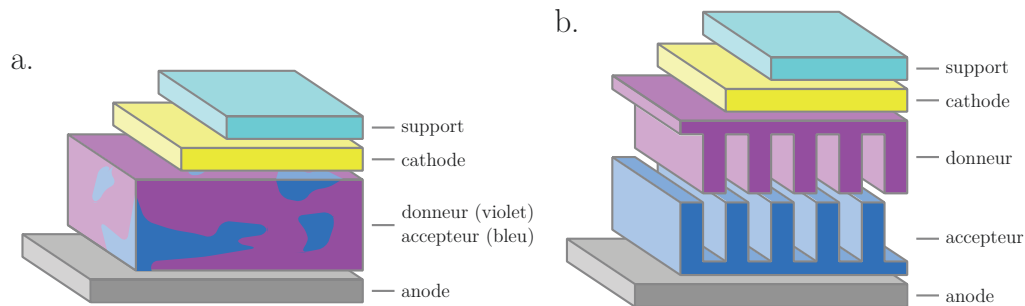


FIGURE I.10 – Cellule de type « bulk hétérojonction » (a) et en peigne (b).

Néanmoins, des motifs plus complexes à maîtriser trônent dans l'imaginaire de certains chercheurs comme par exemple la cellule en peigne [56], représentée en figure I.10.b. La surface de jonction dans la couche active y est entièrement optimisée en fonction des libres parcours moyens, mais la fabrication de telles structures de cellules reste encore pour le moment compliquée à réaliser.

Une autre voie pour améliorer le rendement des cellules photovoltaïques organiques est la combinaison de deux cellules aux propriétés d'absorption complémentaires. Celles-ci peuvent avoir une électrode en commun, comme dans le cas des cellules couplées à trois électrodes représentée dans la figure I.11.a, ou bien se trouver dissociées à 4 électrodes, comme schématisé en figure I.11.b. Ces deux types de cellules permettent en effet de cumuler les qualités d'absorption d'un donneur captant les photons de faibles longueurs d'onde et d'un second donneur dans les grandes longueurs d'onde. Alors que les cellules couplées présentent l'avantage d'un plus faible coût et d'un impact moins important sur l'environnement grâce à la suppression de l'une des électrodes centrales, les cellules découplées peuvent plus facilement être mises en œuvre dans des doubles vitrages par exemple. L'inconvénient majeur des deux reste toutefois l'optimisation de la demi-cellule supérieure, qui ne doit pas absorber dans la gamme de fréquences utiles de la couche inférieure.

Afin de pallier à ce problème, une architecture à deux cellules découplées, positionnées en V comme le montre la figure I.12 page suivante, a été élaborée. En

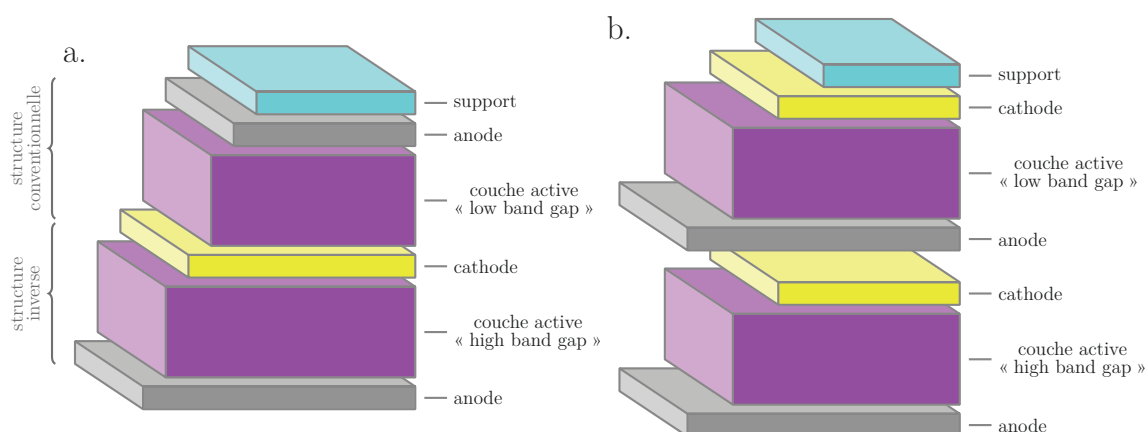


FIGURE I.11 – Cellule couplée à 3 électrodes (a) et découplée à 4 électrodes (b).

effet, les gammes d'absorption des photons étant complémentaires – grande longueur d'onde/faible longueur d'onde – la partie de la lumière qui n'est pas retenue par l'une des cellules est réfléctée – réflexion spéculaire – vers l'autre grâce à l'angle qui existe entre elles.

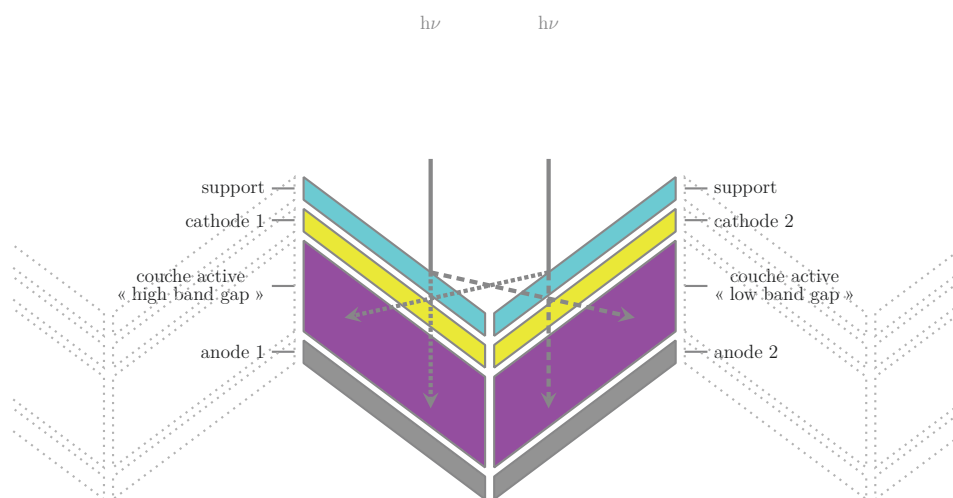


FIGURE I.12 – Cellule découplée en V

Parallèlement à ces morphologies exotiques sont développées les cellules à structure inverse où, comme leur nom l'indique, l'ordre des couches est inversé (cf partie « structure inverse » de la figure I.11.a) par rapport aux structures conventionnelles ; les électrons sont alors extraits en face avant. Malgré un rendement actuellement

plus faible que les cellules classiques, elles ont l'avantage d'être plus stables dans le temps [57, 58] et sont donc devenues un axe important de recherche.

I.2.A.b Mise en œuvre des « bulk heterojunction »

Le dépôt de la phase active se faisant généralement par « spin-coating¹³ », la rapidité de l'évaporation du solvant ne permet pas une bonne mise en œuvre du matériau. En effet, la ségrégation de phases engendrant l'hétérojonction en volume n'a pas le temps d'être optimale ; les zones de donneurs et d'accepteurs ne sont pas très bien définies et peu cristallisées. Un recuit *a posteriori* permet d'optimiser la phase active à l'échelle nanoscopique. Placées au-delà de la température de transition vitreuse, les chaînes de polymères, devenues plus labiles, viennent former des zones cristallines dans une matrice plus ou moins amorphe. Cette mobilité des chaînes polymères est aussi bénéfique au PCBM, qui vient former des zones très concentrées. De fait, les phases et jonctions du mélange en volume deviennent mieux définies. L'étape du recuit, qui est loin d'être triviale, est sujette à l'optimisation de plusieurs facteurs déterminants comme la température, le temps et, en amont, la masse molaire et l'indice de polymolécularité. Il faut, par exemple, trouver un juste équilibre entre des chaînes trop courtes, qui vont former des zones très cristallines mais indépendantes, et des longueurs de chaîne excessives conduisant à une phase presque totalement amorphe. La régiorégularité du polymère est aussi un facteur important pour le rendement de la cellule car ces défauts nuisent au transport de charges. [59, 60]

I.2.A.c Pérennité de la morphologie de la couche active

Afin de préserver la morphologie de la couche active, plusieurs voies sont possibles :

- augmenter la température de transition vitreuse T_g pour limiter la labilité des chaînes polymères [61, 62],
- réticuler les chaînes entre elles afin de les figer [63, 64, 65],

13. Dépôt par centrifugation.

- utiliser des copolymères blocs dans le cas des cellules en peigne par exemple, afin de maintenir la structure en place par le biais des interactions attractives non-liantes interchaînes [66, 67, 68].

I.2.B Vers de nouvelles électrodes

I.2.B.a Cathode

Concernant les améliorations possibles de la cathode, les recherches se concentrent principalement sur deux aspects : l'un chimique, l'autre physique. Afin de préserver l'intégrité de l'électrode durant la durée de vie de la cellule, les chercheurs se tournent vers les métaux offrant un haut travail de sortie – permettant tout de même la collecte des électrons – afin de limiter les phénomènes d'oxydation. Le dépôt physique de l'électrode est aussi une étape clé lors de l'élaboration de la cellule. En effet, la diminution de conductivité de films minces métalliques (~ 100 nm) peut être due à des diffusions de surface, des joints de grain, des diffusions d'impuretés ou à des défauts morphologiques [69, 70]. Les matériaux doivent avoir une grande pureté et la technique de dépôt doit être améliorée, afin d'obtenir des surfaces très lisses tout en permettant une facilité de mise en œuvre par impression « roll-to-roll »¹⁴. Les techniques de laboratoire, telles que l'ablation laser, sont donc à proscrire en vue d'une commercialisation à bas coût. L'utilisation de couches d'interface à base d'alcalins ou d'alcalino-terreux (LiF, Ca, Ba, ...) ou à base d'oxydes métalliques conducteurs transparents (ZnO, TiO_x , ...) apporte déjà certaines réponses.

Notons tout de même l'existence des cellules inversées comme illustré dans la partie inférieure de la cellule couplée à 3 électrodes représenté en figure I.11.a qui résout les problèmes connus de stabilité de l'électrode [57, 58]. En effet, l'ITO jouant le rôle de la cathode n'y est plus couplé avec le PEDOT:PSS (problème de dégradation) et une électrode à fort travail de sortie (Ag, Au) – qui limite la réaction avec l'oxygène et l'eau – en guise d'anode permet la collecte des charges en face avant. Le développement de ce type de cellules étant encore relativement récent, le rendement reste donc plus faible que celui des cellules possédant une

14. Processus rouleau à rouleau.

architecture classique. De plus, le problème de préconditionnement de la surface de l'ITO avant le dépôt de la couche active reste problématique. Des exemples de passivation par traitement plasma [71], traitement thermique à haute température pour empêcher la contamination par l'oxygène [72] ou d'adsorption chimique de petites molécules à la surface de l'ITO [73], sont à noter dans la littérature, mais leur mise en application dans un contexte commercial n'est pas toujours envisageable.

I.2.B.b Anode

Les anodes en oxyde d'indium-étain (ITO : $(\text{In}_2\text{O}_3)_{90}(\text{SnO}_2)_{10}$) sont les plus utilisées actuellement mais elles sont vouées à être rapidement remplacées. En effet, la rareté de l'indium, d'une part, et les problèmes mécaniques et de stabilité chimique, d'autre part, posent des problèmes évidents pour l'avenir. En effet, celle-ci présente, par exemple, un angle de courbure trop faible limitant celui de la cellule [49] et une surface chimiquement mal définie ayant une rugosité sensiblement élevée rendant le dépôt du PEDOT:PSS difficile à maîtriser.

Proposer de nouvelles solutions pour l'anode est un domaine relativement complexe lorsque nous détaillons un tant soit peu le cahier des charges. Effectivement, elle doit laisser passer au moins 80% de la lumière visible et du proche infrarouge ($\text{gap} > 3 \text{ eV}$) – selon l'absorbance de la couche active – du fait de sa position haute dans la cellule, et connaître une flexibilité permettant une courbure de l'ordre de 1,5 cm sans entraîner une trop grande dégradation des performances ni un décollement des interfaces. Sa stabilité chimique face à l'oxydation et à la migration atomique doit être vérifiée dans le temps et sa composition doit être respectueuse de l'environnement, c'est-à-dire qu'il ne faut utiliser que des composés non-toxiques et abondants. C'est pourquoi l'indium est désormais à proscrire. Finalement, en vue de sa production à grande échelle, elle se doit d'être compatible avec un procédé de dépôt de type « roll-to-roll » – rugosité contrôlée avec un RMS¹⁵ maximum de 5 nm – avec une température d'application assez faible pour ne pas dégrader les composés organiques.

15. « Roughness Mean Square »

Des premiers résultats encourageants sont à noter du côté des électrodes sans indium de type oxyde/métal/oxyde, comme les systèmes $\text{MoO}_3/\text{Ag}/\text{MoO}_3$ et $\text{ZnO}/\text{Ag}/\text{ZnO}$, obtenus par dépôt par effet Joule simple et présentant une faible rugosité de surface de l'ordre de 0,5 nm (RMS max). Des oxydes de métaux de transition comme V_2O_5 ou MoO_3 [74] sont aussi à l'étude. De plus, les dépôts par « spin coating » de dispersions de nanofils d'argent, de graphènes, de nanotubes de carbone ou d'autres matériaux transparents, comme des polymères conjugués hautement conducteurs tels que la poly(aniline) (PANI) [75, 76] dans des matrices de polymère, se placent comme de bons prétendants, pour ne citer qu'eux.

I.2.C Couche d'interface entre la couche active et les électrodes

Les interfaces entre la couche active et les électrodes ont ici plusieurs rôles qui peuvent se cumuler. Elles permettent en effet dans certains cas de venir lisser la surface d'une électrode trop rugueuse afin d'améliorer la surface d'échange mais aussi l'adhésion de la phase active sur celle-ci. Cela permet aussi de minimiser la résistance de contact au niveau de l'interface entre la couche active et l'électrode, réduisant par la même occasion la résistance de série des cellules. Placée en amont de la couche active, elle doit naturellement être transparente, ou du moins ne pas absorber dans la gamme spectrale utile. La ductilité, qui désigne la capacité d'un matériau à se déformer plastiquement sans se rompre, fait aussi partie des critères importants de cette couche, afin de ne pas limiter le rayon de courbure de la cellule. En plus des propriétés mécaniques, elles sont capables de jouer le rôle de bloqueur de trou ou d'électron selon l'électrode, afin d'accroître le paramètre η_{cc} et ainsi le rendement général de la cellule.

Finalement, les niveaux énergétiques de leurs orbitales électroniques facilitent dans certains cas les transferts électroniques à la jonction en agissant similairement à un dopage p ou n localisé. Elles donnent ainsi la possibilité de diminuer ou d'augmenter la fonction de travail de l'électrode.

La couche d'interface la plus utilisée actuellement est constituée de PEDOT:PSS. Une fois déposé en film mince, ce mélange de polymères est ductile, transparent

et présente une bonne conductivité. De plus, son niveau de Fermi, à $-5,0$ eV, le rend compatible avec un grand nombre de polymères différents [77]. Malgré toutes ses qualités, elle a tendance à attaquer l'électrode d'ITO par son caractère acide et est sujette à une dégradation prématurée sous l'effet du rayonnement ultraviolet, comme d'une température ou d'une humidité trop élevées. MOUJOURD *et al.* ont récemment montré qu'un traitement UV (10 min, $4\text{W}/\text{cm}^2$) suivi d'un recuit (10 min, 150°C) du dépôt de PEDOT:PSS durant la fabrication offrait une bien meilleure stabilité de cette couche dans le temps [12]. Il existe aussi des stabilisateurs UV mais il serait intéressant de trouver une interface moins sensible, voire idéalement insensible, à l'humidité afin de faciliter le travail d'encapsulation et ainsi réduire le coût des cellules [37].

I.2.D Support et encapsulation : propriétés mécaniques et optiques

Comme son nom l'indique, le support va servir de maintien à la phot cellule, en plus, évidemment, du reste de l'encapsulation. Ses propriétés mécaniques, sa résistance aux chocs par exemple, sont donc très importantes, car il s'agit de la partie qui sera exposée à la rigueur des conditions extérieures. Elle doit, tout comme le reste de l'encapsulation, présenter une bonne flexibilité sans risque de déchirement dans le cas de panneaux souples nomades. De plus, l'ensemble se doit d'être le plus étanche possible vis-à-vis de l'air extérieur, et plus précisément de l'oxygène et de l'eau qui sont responsables de la dégradation prématurée de la cellule, comme nous avons pu le voir dans la partie I.1.C page 28. Dans le domaine du photovoltaïque organique, il faut atteindre des valeurs de perméabilité (H_2O et O_2) de l'ordre de $10^{-6} \text{ cm}^3.\text{m}^{-2}.\text{dbar}$, contre 10^{-1} pour l'inorganique, afin de garantir l'intégrité de la cellule.

Étant la première épaisseur traversée par les photons, le support optique doit en plus disposer d'une absorbance limitée, voire nulle, dans la gamme spectrale utile de la couche active et une faible réflexion spéculaire, afin d'obtenir un bon rendement d'absorption des photons J_{sc} . Un traitement de surface permet, certes, dans un premier temps de limiter assez simplement la réflectance de sa surface,

mais les plus grandes avancées se situent dans le contrôle du trajet optique dans la cellule. En effet, PEUMANS a démontré qu'il était possible de piéger la lumière dans la couche active par le biais de réflexions multiples. Le principe schématisé dans la figure I.13 est assez simple mais permet des gains de rendement considérables, de l'ordre de 50 % [78].

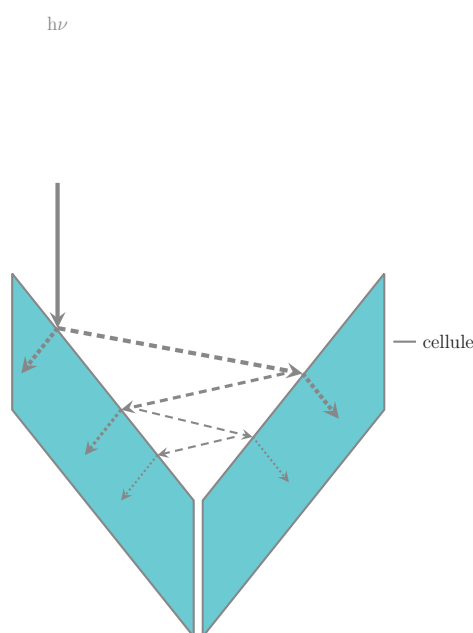


FIGURE I.13 – Principe optique de la réflexion multiple.

En ce qui concerne les cellules dites rigides, des solutions assez simples et performantes existent déjà. En effet, KREBS *et al.* ont prouvé dès 2006 l'efficacité de leur assemblage : une couche de verre au dessus, une d'aluminium rigide en dessous et de la colle époxy pour joindre l'ensemble [79].

Le vrai problème réside dans l'encapsulation des cellules souples, qui nécessite encore une fois l'emploi de polymère(s) organique(s). Le poly(téréphtalate d'éthylène), noté PET, et le poly(naphtalate d'éthylène), noté PEN, font partie des meilleures solutions connues actuellement. Un revêtement « ultra-barrière » est obtenu par l'alternance de couches inorganiques et de couches organiques nanochargées. Citons en exemple le système $\text{SiO}_x/\text{PVA}/\text{SiO}_x$ déposé sur une couche de PET en cours d'étude (GAUME LPMM/LMPV INES). Bien que ces couches soient extrêmement fines, la superposition de matériaux ayant des coefficients de dilatation thermique

trop différents pourrait engendrer un phénomène de délamélisation suite à de grandes variations de température. Finalement, le problème de photo-coloration du polymère, intrinsèquement lié à sa dégradation par l'absorption des rayonnements UV, doit être limité. Pour cela, le substrat organique peut être chargé de composés très absorbants dans ce domaine de radiation ($\epsilon_{\lambda_{UV}}$ élevé) et ayant un processus de désactivation non radiatif de très forte probabilité. Mieux encore, un phénomène de fluorescence émettant dans le visible serait un atout non négligeable pour le rendement de la cellule. D'un point de vue pratique, la fabrication industrielle du substrat doit elle aussi pouvoir se faire par la technique « roll-to-roll ».

I.2.E Optimisation des propriétés optoélectroniques de la couche active

Les matériaux à l'étude doivent être idéalement adaptés et optimisés pour garantir une efficacité maximale lors de chacune des étapes de conversion de l'énergie solaire en courant électrique (confère η_{abs} , η_{diff} , η_{diss} et η_{tr} de la partie I.1.B page 23). Parmi les systèmes particulièrement étudiés, citons notamment le P3HT/PCBM (poly(3-hexylthiophène)/[6,6]-phényl-C61-butyrate de méthyle). Ce système a d'ores et déjà montré ses limites, qu'un diagramme énergétique peut aisément expliquer. Le schéma I.14 page suivante présente les niveaux énergétiques relatifs au P3HT et au PCBM, tandis que sont figurés les niveaux théoriques optimaux relatifs à un composé donneur idéal. Comme le montre ce schéma [80], les niveaux énergétiques du P3HT et du PCBM ne sont pas optimum. En premier lieu, la différence d'énergie évaluée entre la LUMO du donneur (ici le P3HT) et la LUMO de l'accepteur (ici le PCBM) devrait idéalement être de l'ordre de 0,3 eV [9]. Cette valeur est suffisante pour provoquer des transferts de charges ultra-rapides entre le donneur et l'accepteur (bon paramètre η_{diss}) et ne doit pas être abaissée pour éviter le transfert inverse des charges de l'accepteur vers le donneur (étape (iii) de la figure I.3 page 23). Ensuite, la HOMO du donneur devrait être placée à -5,4 eV afin d'obtenir un juste équilibre entre la tension de circuit ouvert J_{sc} , qui doit rester exploitable, et une valeur de gap énergétique plus faible, qui limitait avant l'absorption du polymère dans le domaine de l'infrarouge, comme le montre la figure I.15 page 47.

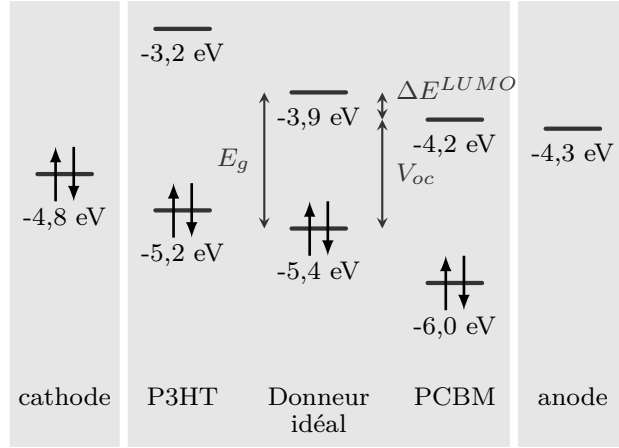


FIGURE I.14 – Caractéristiques énergétiques du système P3HT/PCBM mises en regard du composé donneur idéal.

Les photons d'énergie inférieure à E_g ne contribuent pas à la formation d'excitons car ils sont de trop faible énergie et sont inefficaces. Seuls ceux ayant une énergie supérieure ou égale à E_g sont captés par la cellule, en sachant que l'énergie excédentaire sera convertie sous forme de chaleur, un photon ne pouvant créer qu'un seul exciton. Ce gap ($E_g^{P3HT} = 1,9$ eV) doit donc être réduit, mais en veillant au positionnement de la HOMO du donneur. En effet, la différence d'énergie entre la HOMO du donneur et la LUMO de l'accepteur est linéairement liée à la tension de circuit ouvert V_{oc} , soit la tension parcourant effectivement la cellule photovoltaïque. Trop faible dans le couple P3HT/PCBM, elle doit être judicieusement ajustée de telle sorte à ne pas être trop élevée, ce qui entraînerait de nombreuses pertes d'énergie, ni trop faible si l'on veut que la tension générée reste efficace. Il est donc évident, après analyse rapide des caractéristiques énergétiques du système P3HT/PCBM, que celui-ci atteint ses limites du fait de niveaux énergétiques éloignés des conditions théoriquement optimales. Les recherches s'orientent donc vers des matériaux tendant à présenter les propriétés énergétiques jugées idéales, *i.e.* des polymères de type « low band gap » ($E_g \leq 2$ eV).

SCHARBER *et al.* ont démontré en 2006 que le rendement des cellules basées sur les couples « low band gap »/PCBM ne peut pas dépasser, en théorie, les 10% [11]. Comme hypothèses de départ, le rendement quantique externe EQE est supérieur ou égal à la valeur de la bande interdite E_g du donneur ($|E_{HOMO}^{donneur}| - |E_{LUMO}^{PCBM}|$)

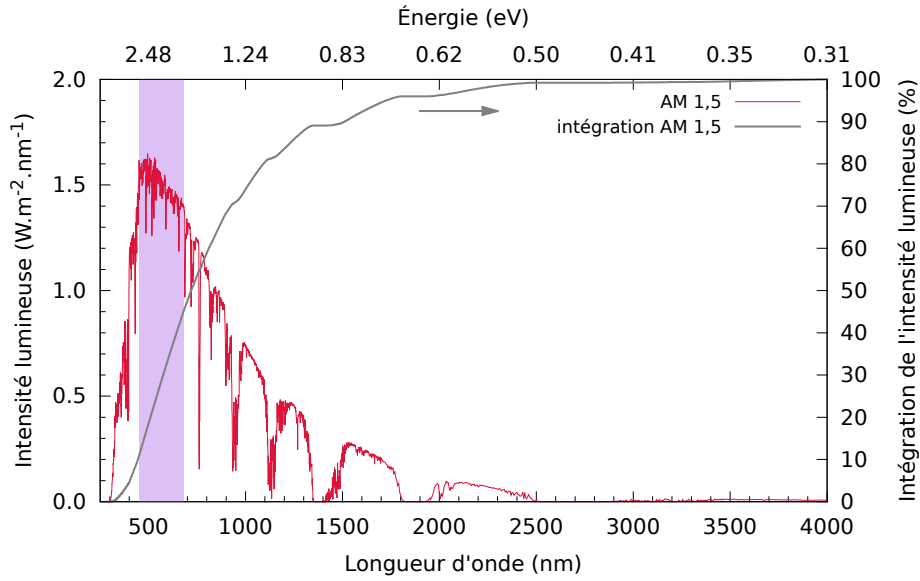


FIGURE I.15 – Zone d'absorption du P3HT superposée au spectre AM1.5.

et le facteur de forme tend expérimentalement vers 65% [81, 82]. De plus, toutes les contributions à la tension de circuit ouvert V_{oc} par les photons absorbés par le fullerène sont négligées. Dans ces conditions, le calcul du rendement se fait alors par simple intégration du spectre AM1.5 fois la constante EQE pour la densité de courant de court-circuit J_{sc} et par l'équation I-4 page 27 pour la V_{oc} . Le résultat est présenté en figure I.16 page suivante. Le schéma représente la valeur du rendement en fonction du niveau de la LUMO du donneur (axe y) et de la valeur de sa bande interdite E_g (axe x). À titre indicatif, les lignes partant de 2,7 et 1,8 eV représentent respectivement des valeurs de -5,7 et -4,8 eV pour l'énergie de la HOMO du donneur. À titre d'exemple, afin de bien comprendre comment lire ce graphique, nous pouvons voir qu'en imposant une HOMO à -5,7 eV, il faudrait avoir la LUMO à -4,0 eV, *i.e.* $E_g = 1,7$ eV, afin d'obtenir un rendement de 10%. La LUMO ne pouvant être plus basse en énergie que -4,0 eV afin de ne pas défavoriser le transfert photoélectronique ultra-rapide entre le donneur et l'accepteur, E_g et $E_{LUMO}^{donneur}$ doivent prendre des valeurs respectivement inférieures à 1,74 et -3,92 eV afin d'obtenir un rendement légèrement supérieur à 10%.

Conscient de ces limites, il peut être envisagé de remplacer aussi bien le donneur que l'accepteur, dans le but de trouver un matériau complémentaire plus adéquat

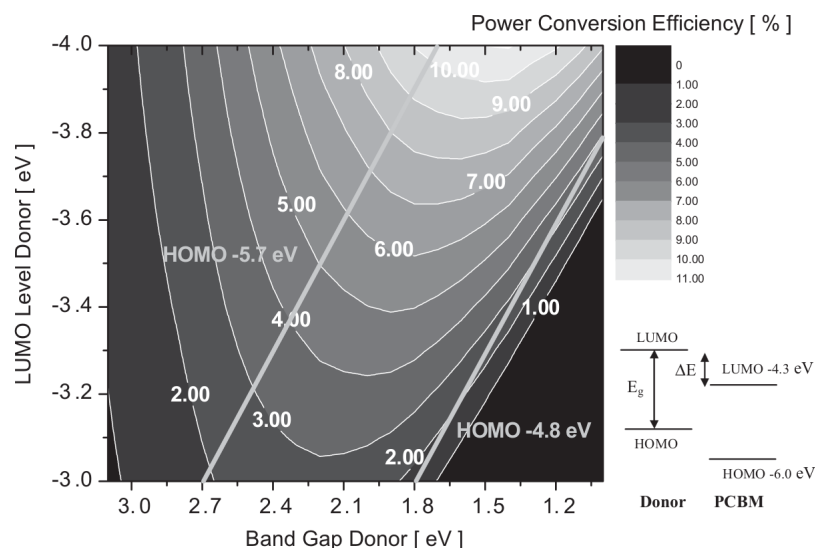


FIGURE I.16 – Rendement théorique en fonction du niveau de la LUMO du donneur $E_{LUMO}^{donneur}$ et de la valeur de sa bande interdite E_g pour les systèmes polymère/PCBM [11].

du point de vue énergétique.

I.2.E.a Polymère « low band gap »

Comme nous venons de le voir, le développement de nouveaux polymères « low band gap », non nécessairement couplés au PCBM, reste une voie primordiale pour faire progresser le domaine du photovoltaïque organique. Pour cela, nous pouvons moduler chimiquement les valeurs E_g , $E_{HOMO}^{donneur}$ et $E_{LUMO}^{donneur}$ des dérivés de polythiophènes.

Dans le cas des polymères organiques conjugués, la valeur de la bande interdite est intrinsèquement liée à la conjugaison du système π dans la molécule. Celle-ci est caractérisée, dans les systèmes thiophéniques, par l'alternance de liaisons simples et doubles le long de la chaîne principale (BLA, pour « Bond Length Alternation » [21, 22]) contrairement aux systèmes benzéniques, bien connus pour leur répartition homogène et moyennisée des doubles liaisons ($l_{C-C} < l_{benzène} < l_{C=C}$).

Afin de faire varier la valeur de la bande interdite, plusieurs approches – indépendantes ou complémentaires – sont possibles :

- LUKES *et al.* ont démontré que la polarisabilité et l'hyperpolarisabilité, et donc la conjugaison, sont d'autant plus fortes que la chaîne polythiophénique est plane [83]. La façon la plus robuste pour forcer la planéité de la chaîne est de « ponter » les thiophènes entre eux par des fonctions THF, amine tertiaire ou méthyles par exemple (figure I.18 page suivante). Des interactions non-liantes entre le groupement et le soufre sont aussi possibles.
- Choisir des substituants pour leur caractère inductif donneur +I et/ou mésomère +M et/ou leur système π conjugués.
- Accroître l'énergie de résonance des thiophènes (figure I.18 page suivante : quinoïde).
- Augmenter la délocalisation, c'est-à-dire réduire l'alternance de longueur de liaison le long de la chaîne polythiophénique.

Pour une meilleure vue de l'esprit, ceci est représenté dans la figure I.17.

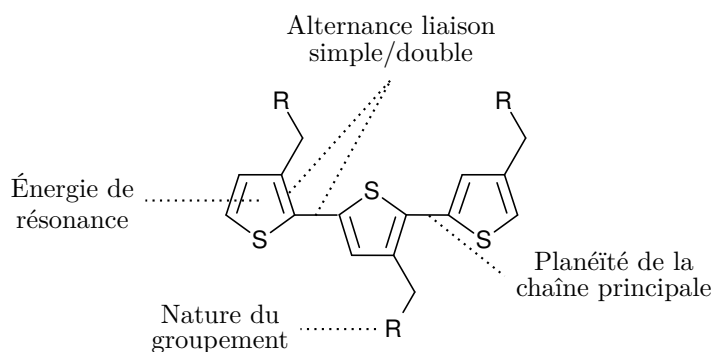
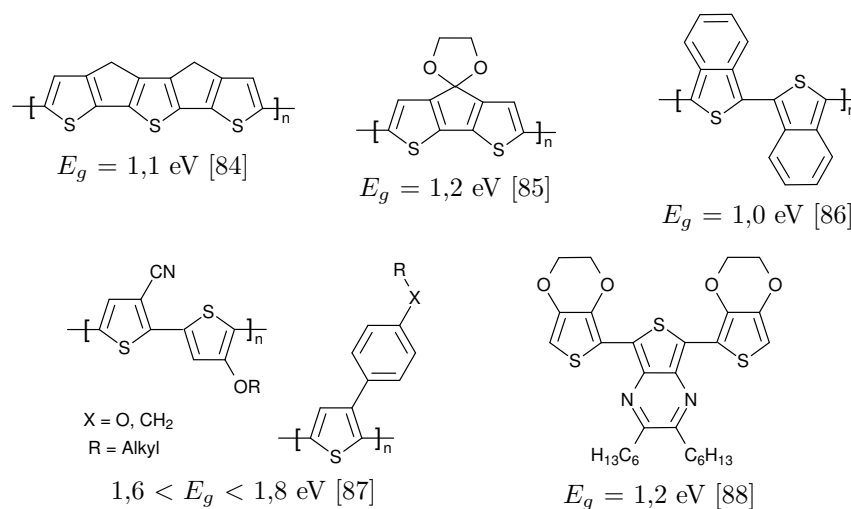


FIGURE I.17 – Différentes approches possibles afin de diminuer le gap des systèmes polythiophéniques.

Nous pouvons citer en exemple, dans la figure I.18 page suivante, quelques rigidifications de chaîne par des ponts méthyles (a) ou THF (b), par des interactions non-liantes (d et e), et la délocalisation par des quinoïdes (c et e).

De plus, depuis quelques années, de nombreux chercheurs se tournent vers l'élaboration de copolymères alternés, afin de moduler plus finement les propriétés optoélectroniques des polymères donneurs de demain. L'utilisation de colorants photostables, comme l'indigo [89] et la mérocyanine [90] est aussi un axe de recherche porteur.

FIGURE I.18 – Impact des modifications chimiques sur la valeur de E_g

Malgré une meilleure compréhension des effets des substituants sur la valeur de E_g , cette méthodologie n'en reste pas moins empirique et fortement basée sur des *a priori*. Une modélisation calculatoire, en amont des synthèses, présente alors un fort intérêt, afin d'anticiper les résultats et ainsi éviter de synthétiser des polymères ne tendant pas vers les propriétés escomptées.

En parallèle du travail de recherche sur de nouveaux polymères « low band gap » stables, qui joueront le rôle de donneurs dans la couche active, des composés monomoléculaires – le donneur et l'accepteur sont liés – se présentent comme une bonne solution quant à leur organisation et leur stabilité physique à l'échelle moléculaire dans la cellule. L'utilisation de copolymères blocs est par exemple la voie privilégiée pour les structures en peigne (figure I.10 page 37).

I.2.E.b Le graphène : un accepteur prometteur

Le succès du PCBM dans le domaine du photovoltaïque est principalement dû au très bon rendement de conversion exciton - charges au niveau de l'hétérojonction [55], grâce au transfert photoélectronique ultrarapide, à la bonne mobilité de charges offerte aux électrons au sein de sa phase [91] et sa bande interdite relativement faible [92], permettant une bonne adéquation avec la plupart des polymères donneurs. En plus de ces propriétés électroniques, les aspects pratiques tels que son dépôt –

couche active –, par différentes méthodes peu contraignantes, et son recuit sont de nos jours très bien maîtrisés. Mais, comme nous avons pu le voir dans la partie I.2.E page 45, le PCBM peut être lui aussi vu comme une limite au développement des cellules photovoltaïques organiques de part les contraintes orbitales qu’il impose aux futurs donneurs. Imaginer le remplacement d’un matériau comme le PCBM n’est pas chose aisée. L’utilisation de la modélisation nous a semblé être un bon moyen de proposer aux expérimentateurs une solution des plus efficaces. Ceci constitue une des originalités de ce travail. Il jette des ponts entre théorie et expérimental pour le design des futures cellules organiques.

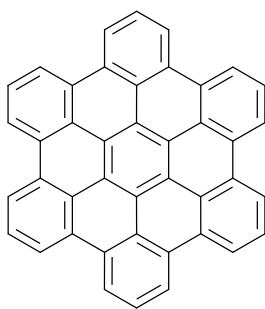


FIGURE I.19 – Représentation de la molécule d’hexabenzocoronène (HBC).

Du fait de ses remarquables propriétés semi-conductrices, qui en font un candidat de choix pour le transport de charges, et considérant ses propriétés mécaniques particulières [93, 94, 95, 96], le graphène¹⁶ fait aujourd’hui figure de matériau potentiellement attractif pour des applications au photovoltaïque organique [97]. La famille des graphènes étant très riche de part la multitude de structures possibles (nombre de cycles et arrangement géométrique), nous nous concentrerons ici sur l’hexabenzocoronène, noté HBC, représenté en figure I.19. Ce choix est justifié par sa taille raisonnable permettant une bonne organisation moléculaire et une synthèse contrôlée assez bien maîtrisée de nos jours [98]. De plus, un système défini et régulier nous permet de nous affranchir des problèmes liés à la polydispersité du matériau, *i.e.* la moyennisation des propriétés. Bien que cette molécule ne présente pas un caractère électroaccepteur marqué, comme tendent à l’indiquer les

16. Le graphène est un feuillet de graphite.

données expérimentales [99], elle pourrait s'avérer, greffée de substituants judicieux, constituer un bon accepteur d'électrons et se poserait alors en candidate potentielle au remplacement du PCBM, dans le système P3HT/PCBM. Si elle s'avère présenter les propriétés électroniques escomptées, elle s'imposerait d'autant plus aisément à son remplacement que son unidimensionnalité permet, contrairement au PCBM, un empilement aisé donc un transport de charges aux électrodes facilité *via* des transferts de charges suivant des colonnes d'hexabenzocoronène. Couplé à une cathode en graphite, cela permettrait de réduire les coûts de production tout en assurant une bonne adéquation, aussi bien électronique que morphologique, entre la couche active et l'électrode.

Finalement, des empilements d'HBC directement greffés par les chaînes de polymères donneurs présenteraient l'avantage d'obtenir, après optimisation, des chemins de transports de charges bien définis mais aussi de « figer » la morphologie de la couche active qui sera ainsi plus stable dans le temps.

Conclusion

Nous avons voulu, à travers ce chapitre, résumer l'ensemble des problèmes techniques existants dans le domaine du photovoltaïque organique. Nous n'avons pas souhaité, volontairement, être exhaustifs, mais plutôt chercher à mettre en lumière chacun des points techniques sur lesquels nos études ont porté. Il s'agit principalement d'un travail fondamental, prédictif, ayant pour principal objectif d'apporter aux expérimentateurs des solutions ou des améliorations au niveau des polymères de type n et p et de leur comportement face à l'oxydation. Ceci sera présenté dans le chapitre IV page 117.

Chapitre II

Rappels théoriques : Méthodes de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Sommaire

II.1	Les fondements de la DFT	59
II.1.A	Modèle de THOMAS-FERMI	59
II.1.B	Modèle de THOMAS-FERMI-DIRAC	59
II.1.C	Modèle de SLATER	60
II.2	Les théorèmes de Hohenberg et Kohn	60
II.2.A	Premier théorème : preuve d'existence	61
II.2.B	Second théorème : théorème variationnel	61
II.3	Approche Kohn-Sham	62
II.4	Les différentes classes de fonctionnelle	63
II.4.A	Local Density approximation (LDA)	65
II.4.B	Generalized Gradient Approximation (GGA)	65
II.4.C	Fonctionnelles hybrides	66
II.4.D	Nécessité d'une fonctionnelle « longue portée »	67
II.4.D.a	Mise en évidence des forces de VAN DER WAALS	67
II.4.D.b	Natures des interactions à modéliser	68
II.5	LC-DFT-D hybride : ωB97X-D	73
II.5.A	B88	74

II.5.B	B97	74
II.5.C	ω B97	75
II.5.D	ω B97X	78
II.5.E	ω B97X-D	78

Introduction

La chimie théorique est une science relativement récente, puisque ce n'est qu'en 1933 que le physicien autrichien Erwin SCHRÖDINGER a reçu le prix NOBEL de physique, en commun avec Paul DIRAC, pour ses travaux représentant, depuis, les fondements de la chimie quantique. En effet, l'équation de SCHRÖDINGER nous prouve que la connaissance de la fonction d'onde du système donne accès, explicitement ou non, à toutes les valeurs caractéristiques du système chimique étudié. Dans l'article *La situation actuelle en mécanique quantique* [100] paru en 1935, la métaphore du « chat de SCHRÖDINGER » a largement contribué à la vulgarisation de cette science auprès du public scientifique. En effet, il y symbolise, à l'aide d'un exemple macroscopique régit par les lois de la physique classique, la philosophie de la mécanique quantique dévolue à l'étude des systèmes microscopiques. Le plus grand défi à relever ici était de faire comprendre qu'une « mesure quantique » est une combinaison linéaire d'une somme d'états de probabilités non-nulles et non une valeur unique. L'expérience fictive consiste à placer un chat dans une boîte contenant un flacon de poison ainsi qu'une source radioactive. Lorsqu'un compteur Geiger détecte un certain seuil de radiation, un mécanisme vient briser le flacon et libère ainsi des vapeurs mortelles. Dans un raisonnement quantique, le chat est donc à la fois vivant et mort dans la boîte tant qu'elle reste close, avec une probabilité de vie de plus en plus faible au cours du temps.

En pratique, le nombre considérable de calculs à réaliser dans le cadre de la chimie théorique lie intrinsèquement cette science au développement de l'informatique, tout aussi récent. Il s'agit même de l'une des plus grandes limites encore rencontrée de nos jours. Même si la loi de MOORE [101]¹⁷, empirique de son état, a commencé à perdre en véracité dès lors que la fréquence des processeurs (CPU) engendrait une déperdition de chaleur trop importante et commercialement non-maîtrisable ($\gtrsim 5$ Ghz), l'apparition des processeurs multicœurs s'est vu être la solution la plus efficace. Après l'adaptation nécessaire des codes séquentiels en version parallèle,

17. La loi de MOORE (1965), renommée première loi de MOORE compte-tenu de l'ajustement ultérieur, énonce que la complexité des semi-conducteurs (et donc de la puissance de calcul) suit une loi exponentielle au cours du temps.

la démocratisation relative des clusters de calcul¹⁸ permet à l'heure actuel le développement de codes hautement parallélisés (> 1000 processeurs). Ceci permet alors de faire moins d'approximations théoriques et donc de tendre vers des valeurs de plus en plus exactes, tout en gardant des temps de calcul raisonnables. Un engouement pour les clusters de cartes graphiques (GPU) est aussi à noter dans les domaines scientifiques où, tel que la dynamique moléculaire, les calculs sont extrêmement fragmentables et peu interdépendants.

Dans ce chapitre, nous rappellerons dans un premier temps les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité, notée DFT, par le biais de l'évolution des différents modèles qui ont été proposés. Nous verrons ensuite comment les théorèmes de HOHENBERG et KOHN prouvent que la seule connaissance de la densité électronique permet de résoudre l'équation de SCHRÖDINGER dans le cadre de la DFT. La fonctionnelle universelle $F_{HK}[\rho]$, qui permettrait une résolution exacte du problème, restant inconnue, nous aborderons dans une troisième partie l'approche KOHN-SHAM qui contourne ce problème et légitime certaines approximations. Ces dernières donnant naissance à différents types de fonctionnelle, elles seront succinctement présentées dans la pénultième partie de ce chapitre. Finalement, le développement de la méthode de calcul utilisée dans ce travail de thèse, *i.e.* ω B97X-D, sera présentée étape par étape en fin de chapitre.

18. Un cluster de calcul, ou grappe de serveurs, est un ensemble de serveurs esclaves, les nœuds, contrôlés par un ou plusieurs serveurs maîtres, le(s) frontal(aux). Ce groupe de serveurs indépendants, fonctionnant comme un seul et même système, permet d'optimiser les ressources (processeur, mémoire vive, stockage...) et une meilleure répartition des tâches sur les différents nœuds.

II.1 Les fondements de la DFT

Contrairement aux méthodes HARTREE-FOCK, noté HF, (cf annexe B page 278), et *a fortiori* post-HF (cf annexe D page 286) qui décrivent le système électronique par une fonction d'onde $\Psi(\vec{r})$, la théorie de la fonctionnelle de la densité le décrit par la densité électronique, notée $\rho(\vec{r})$, qui est liée à la fonction d'onde $\Psi(\vec{r})$ par la relation suivante :

$$\begin{aligned}\rho(\vec{r}) &= \int \Psi_{(\vec{r})}^* \Psi_{(\vec{r})} \\ &= \int |\Psi_{(\vec{r})}|^2\end{aligned}\tag{II-1}$$

avec $\vec{r}$: ensemble des coordonnées électroniques.

L'énergie de l'état fondamental est ainsi une fonctionnelle de la densité électronique, c'est-à-dire que $E_0 = E_{(\rho)}$.

II.1.A Modèle de Thomas-Fermi

Le terme d'énergie cinétique a été exprimé comme une fonctionnelle de la densité pour la première fois en 1927 par THOMAS et FERMI :

$$\hat{T}_{TF}[\rho] = \frac{3}{10}(3\pi)^{2/3} \int \rho_{(\vec{r})}^{5/3} \cdot d\vec{r}\tag{II-2}$$

Cette fonctionnelle est alors combinée aux expressions classiques des interactions électrons-noyaux et électrons-électrons, exprimées elles aussi en fonction de la densité électronique :

$$E_{TH}[\rho] = T_{TH}[\rho] + V_{Ne}[\rho] + V_{ee}[\rho]\tag{II-3}$$

II.1.B Modèle de Thomas-Fermi-Dirac

Le terme d'échange, résultant du principe d'exclusion de PAULI, a ensuite été ajouté par DIRAC en 1930 afin d'affiner le modèle :

$$\begin{aligned}
K[\rho] = E_x[\rho] &= \int \rho_{\vec{r}} \epsilon_x[\rho] \cdot d\vec{r} \\
&= -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int \rho_{(\vec{r})}^{4/3} \cdot d\vec{r}
\end{aligned}
\tag{II-4}$$

avec $\epsilon_x[\rho]$: énergie d'échange par électron.

Le modèle de THOMAS-FERMI-DIRAC est défini par la combinaison de cette expression avec l'équation II-2 page précédente et le potentiel d'interaction électrons-noyaux $V_{Ne}[\rho]$. Notons que la corrélation électronique n'est toujours pas prise en compte dans ce modèle.

II.1.C Modèle de Slater

Partant d'une approche basée sur la méthode HF, SLATER proposa en 1951 de substituer le terme d'énergie d'échange par une fonctionnelle de la densité issue de l'énergie d'échange de DIRAC. Ce terme d'échange dans le formalisme HF peut alors être généralisé en introduisant le paramètre α :

$$E_x[\rho] = -\frac{9\alpha}{8} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int \rho_{(\vec{r})}^{4/3} \cdot d\vec{r} \tag{II-5}$$

Des analyses empiriques basées sur différents types de systèmes chimiques ont conduit à une valeur de 3/4 pour α , offrant une meilleure précision que la valeur originelle de l'expression de DIRAC (2/3).

II.2 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

Tous ces modèles, qui constituent les fondements de la DFT, ne démontrent pas formellement que seul la connaissance de la densité est importante pour atteindre la valeur de l'énergie totale d'un système. C'est ainsi que HOHENBERG et KOHN eurent l'idée en 1965 de démontrer, par le biais de deux théorèmes, que l'équation de SCHRÖDINGER pouvait être résolue de façon exacte, dans le cadre de l'approximation de BORN-OPPENHEIMER uniquement grâce à la densité électronique.

II.2.A Premier théorème : preuve d'existence

Ce premier théorème énonce que l'ensemble des propriétés du système, notamment l'énergie, peuvent être calculées à partir de la seule densité électronique de l'état fondamental. Elles peuvent donc être décrites comme une fonctionnelle de la densité électronique, et l'énergie totale s'écrit alors :

$$E[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) \nu_{ext} \cdot d\vec{r} \quad (\text{II-6})$$

où :

$$\begin{aligned} F_{HK}[\rho] &= T_e[\rho] + V_{ee}[\rho] \\ \nu_{ext} &= V_{Ne}[\rho] \end{aligned} \quad (\text{II-7})$$

Notons que la fonctionnelle universelle $F_{HK}[\rho]$, qui regroupe les termes d'énergie cinétique des électrons et celui d'énergie potentielle d'interaction électron-électron, n'est pas liée au potentiel externe ν_{ext} . L'énergie de l'état fondamental est *a priori* accessible de manière exacte car cette fonctionnelle ne repose sur aucune approximation.

II.2.B Second théorème : théorème variationnel

Basé sur l'équation II-6, HOHENBERG et KOHN ont ensuite construit un principe variationnel pour déterminer la densité électronique de l'état fondamental :

$$E[\rho] \geq E[\rho_0] \quad (\text{II-8})$$

avec ρ_0 : densité électronique de l'état fondamental,
 ρ : densité électronique quelconque.

Dans cette équation, à une densité d'essai ρ correspond une seule énergie potentielle $\int \rho(\vec{r}) \nu_{ext} \cdot d\vec{r}$ et une seule fonction d'onde Ψ_ρ . La méthode de double minimisation, *i.e.* sous contrainte de LEVY, permet de différencier la fonction d'onde Ψ_{ρ_0} , correspondant à l'état fondamental, parmi le jeu infini des fonctions d'ondes Ψ_ρ donnant la même densité. Ainsi, nous pouvons déterminer, parmi toutes les densités, celle qui minimisera l'énergie par la relation suivante :

$$E[\rho_0] = \min_{\rho} (\min_{\Psi \rightarrow \rho} (F[\rho] + \int \rho_{\vec{r}} \nu_{\vec{r}} \cdot d\vec{r})) \quad (\text{II-9})$$

Si les théorèmes de HOHENBERG et KOHN démontrent une correspondance unique entre une densité $\rho_{\vec{r}}$ et la fonction d'onde Ψ du système, la fonctionnelle universelle $F_{HK}[\rho]$ reste cependant inconnue.

II.3 Approche Kohn-Sham

Afin de contourner ce problème, KOHN et SHAM substituèrent au Hamiltonien réel, décrivant un système de n particules en interaction, un Hamiltonien de référence décrivant un système de n particules sans interaction mais ayant la même densité que le système réel. Le problème est ainsi réduit à la résolution de n équations monoélectronique couplées, analogues aux équations de HF. L'opérateur monoélectronique de Kohn-Sham $\hat{K}_{KS}$ s'exprime ainsi :

$$\hat{H}_{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + \nu_H[\rho] + \nu_{xc}[\rho] + \nu_{ext}[\rho] \quad (\text{II-10})$$

où :

$$\nu_H[\rho] = \int \frac{\rho(\vec{r}) - \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \cdot d\vec{r}' \quad (\text{II-11})$$

$$\nu_{xc}[\rho] = \frac{\partial E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (\text{II-12})$$

$\nu_H[\rho]$ et $\nu_{xc}[\rho]$ étant respectivement le potentiel de HARTREE et le potentiel d'échange et de corrélation, dans lequel $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange et de corrélation.

En définissant un potentiel fictif $\nu_{eff}(\vec{r})$ pouvant être appliqué à des systèmes sans interaction de densité ρ :

$$\nu_{eff}(\vec{r}) = \nu_H[\rho] + \nu_{xc}[\rho] + \nu_{ext}[\rho] \quad (\text{II-13})$$

nous introduisons alors un jeu d'orbitales $\psi_{(\vec{r})}$, appelées orbitales de Kohn-Sham, et nous obtenons un jeu d'équations aux valeurs propres :

$$\hat{H}_{KS}\psi_{i(\vec{r})} = \epsilon_i\psi_{i(\vec{r})} \quad (\text{II-14})$$

Comme dans le cas de la méthode HF, l'énergie du système peut être minimisée en résolvant ce jeu d'équations de façon auto-cohérente grâce à l'utilisation des orbitales de KOHN-SHAM. L'énergie du système est alors donnée par :

$$E_{KS}^{tot}[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})\cdot d\vec{r} \quad (\text{II-15})$$

avec

- $T_s[\rho]$: énergie cinétique des électrons sans interaction,
- $J[\rho]$: énergie d'interaction coulombienne entre les électrons,
- $E_{xc}[\rho]$: énergie d'échange et de corrélation,
- $\int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})\cdot d\vec{r}$: énergie d'interaction avec le potentiel externe.

D'après les théorèmes de HOHENBERG et KOHN, $E_{KS}^{tot}[\rho]$ doit être égale à l'énergie totale du système réel $E_{reel}^{tot}[\rho]$, qui peut être décrite comme suit :

$$E_{reel}^{tot}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})\cdot d\vec{r} \quad (\text{II-16})$$

Le terme d'échange corrélation peut ainsi être explicité comme étant la somme de la correction à l'énergie cinétique due à l'interaction entre électrons ($T[\rho] - T_s[\rho]$) et les corrections non classiques à la répulsion électron-électron ($V_{ee}[\rho] - J[\rho]$) :

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho] \quad (\text{II-17})$$

La théorie de la fonctionnelle de la densité de KOHN-SHAM a connu un grand succès parmi les méthodes de calcul appliquées aux grands systèmes dû à son ratio coût calculatoire/performance très intéressant. C'est pour cet avantage indéniable qu'elle sert de base à de nombreuses évolutions de la DFT.

II.4 Les différentes classes de fonctionnelle

Formellement, la DFT est donc une méthode exacte, dans la limite de la connaissance de la fonctionnelle universelle $F_{HK}[\rho]$ ou de sa fonctionnelle exacte d'échange et de corrélation $F_{xc}[\rho]$. Malheureusement, la forme exacte de l'énergie

d'échange et de corrélation est inconnue, si bien qu'il est nécessaire de faire des approximations. Dans la pratique, l'énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho]$ est calculée à l'aide de fonctionnelles d'échange et de corrélation, définies comme suit :

$$\int F_{xc}[\rho(\vec{r})] \cdot d\vec{r} = E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II-18})$$

L'énergie d'échange et de corrélation est généralement séparée en deux termes distincts, l'un d'échange $E_x[\rho]$ et l'autre de corrélation $E_c[\rho]$:

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = E_x[\rho(\vec{r})] + E_c[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II-19})$$

Plusieurs fonctionnelles ont donc été développées pour traiter chacune de ces contributions, de façon simultanée ou indépendante. Nous allons ici donner un bref aperçu – non exhaustif – des différentes familles de fonctionnelles, en suivant le critère de classification donné par PERDEW et couramment dit « échelle de Jacob de PERDEW ». Il a proposé de classer les fonctionnelles en fonction du degré d'information non local contenu dans leur forme analytique. Au premier échelon se trouvent les fonctionnelles qui dépendent uniquement de la densité électronique, dites fonctionnelles LDA (« Local Density Approximation »). Viennent ensuite les fonctionnelles corrigées par gradient GGA (« Generalized Gradient Approximation ») dans lesquelles la non-localité est introduite grâce à leur dépendance par rapport au gradient de la densité. A ce même niveau se trouvent également les fonctionnelles de type méta-GGA, dépendant aussi de l'énergie cinétique (calculée à partir des orbitales moléculaires remplies). Il faut noter que, d'un point de vue mathématique, toutes ces familles de fonctionnelles sont strictement locales. Pour parvenir à des fonctionnelles véritablement non locales il faut encore monter d'un cran dans l'échelle de PERDEW, jusqu'aux fonctionnelles dites hybrides, où la présence d'un pourcentage (variable) d'échange HF calculé en utilisant les orbitales KS, permet d'introduire un véritable terme non local. Plus récemment une autre famille de fonctionnelles hybrides a été développée (dite à longue portée ou encore à séparation de portée) dans laquelle le pourcentage d'échange calculé de façon HF n'est pas constant mais dépend de la distance inter-électronique. Enfin, des fonctionnelles non locales montrant une dépendance explicite des orbitales KS occupées et vacantes représentent le dernier niveau dans l'échelle de PERDEW.

II.4.A Local Density approximation (LDA)

L'approximation locale de la densité est l'approximation la plus grossière, dans laquelle l'énergie d'échange et de corrélation E_{xc} n'est fonction que de la seule densité électronique :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] . d\vec{r} \quad (\text{II-20})$$

où la valeur de ϵ_{xc} à une position $\vec{r}$ est calculée exclusivement à partir de la valeur de la densité électronique ρ à cette position. En pratique, ϵ_{xc} décrit l'énergie d'échange et de corrélation par particule pour un gaz uniforme d'électrons de densité ρ . Le potentiel d'échange et de corrélation correspondant est alors :

$$\nu_{xc}^{LDA} = \epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] + \rho(\vec{r}) \frac{\partial \epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho} \quad (\text{II-21})$$

Malgré le fait que les résultats obtenus soient généralement en bon accord avec les résultats expérimentaux, notamment au niveau de la géométrie et de la structure électronique, cette approximation reste une approximation locale, c'est-à-dire dans laquelle on ne tient pas compte de l'inhomogénéité de la densité électronique.

II.4.B Generalized Gradient Approximation (GGA)

L'idée directrice de l'approximation du gradient généralisé est donc de mieux tenir compte de l'inhomogénéité de la densité du système, en introduisant une dépendance de la densité ρ à son gradient $\nabla \rho$. L'expression générale des fonctionnelles de type GGA est la suivante :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = A_x \int \rho^{4/3}(\vec{r}) E^{GGA}(s) . d\vec{r}^3 \quad (\text{II-22})$$

où s , gradient de la densité réduite, est tel que :

$$s = \frac{|\nabla \rho(\vec{r})|}{2k_F \rho(\vec{r})} \quad (\text{II-23})$$

avec $k_F = (3\pi^2\rho(\vec{r}))^{1/3}$. Ainsi, on fait apparaître avec s un terme quasi-local, dépendant non seulement de la densité électronique mais également de son gradient au voisinage de $\vec{r}$.

Un exemple de fonctionnelle GGA est celle de PERDEW, BURKE et ERNZHOF, notée PBE [102].

II.4.C Fonctionnelles hybrides

La dernière grande famille de fonctionnelles est celle des fonctionnelles hybrides. L'idée consiste à introduire une fraction d'échange calculée de façon exacte (telle qu'utilisée dans la méthode HARTREE-FOCK) dans une fonctionnelle d'échange de type GGA. L'expression de E_{xc} devient alors :

$$E_{xc}^{hybride}[\rho(\vec{r})] = (1 - \alpha)E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] + \alpha E_{xc}^{HF}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II-24})$$

où le coefficient de la combinaison α donne le rapport HF/DFT. PBE0 [103] Celle-ci présente 25% d'échange HF [104] dans une fonctionnelle GGA de type PBE [102] :

$$E_{xc}^{PBE0} = E_{xc}^{PBE} + \frac{1}{4}(E_x^{HF} - E_x^{PBE}) \quad (\text{II-25})$$

Elle a l'avantage d'être non paramétrée (car le pourcentage d'HF inclus n'est pas empirique mais basé sur des arguments de théorie perturbationnelle), et de fournir des résultats très précis, que ce soit au niveau du calcul des structures moléculaires, des structures électroniques ou encore des propriétés spectroscopiques [103].

Nous mentionnerons également la fonctionnelle hybride la plus utilisée pour traiter des systèmes moléculaires, à savoir la fonctionnelle B3LYP [105]. Comme son nom l'indique, elle inclus trois paramètres et est basée sur les fonctionnelles GGA d'échange et de corrélation de BECKE (B) [106] et LEE, YANG et PARR (LYP) [107], suivant l'expression :

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a)E_x^{LSDA} + aE_x^{HF} + b\Delta E_x^B + (1 - c)E_c^{LSDA} + cE_c^{LYP} \quad (\text{II-26})$$

avec a , b et c fixés respectivement à 0,20 , 0,72 et 0,81.

II.4.D Nécessité d'une fonctionnelle « longue portée »

Bien que calculatoirement très pratiques, les méthodes basées sur la fonctionnelle de la densité connaissent des limites évidentes lorsqu'il s'agit de traduire correctement les interactions à longue distance. Ces interactions se révèlent pourtant être à l'origine de nombreuses propriétés chimiques et physiques des matériaux. En effet, elles sont par exemple responsables de la cohésion des cristaux liquides et moléculaires, des propriétés d'adhésion et de physisorption sur des surfaces, de la spécificité de site de l'ADN mais aussi de la cohésion dans les systèmes lamellaires, et plus particulièrement dans le cas des matériaux graphitiques qui nous intéressent présentement. La compréhension et la bonne modélisation de ce type d'interactions est donc naturellement devenu un axe important dans le domaine de la physique et de la chimie quantique.

II.4.D.a Mise en évidence des forces de Van der Waals

L'existence de phases naturellement condensées comme les liquides et les solides moléculaires a permis de démontrer de façon empirique la présence de forces attractives entre les molécules. Avec un raisonnement analogue, des forces répulsives à faibles distances ont été mises en avant grâce aux propriétés d'incompressibilité infinie de ces mêmes systèmes chimiques.

Johannes Diderik VAN DER WAALS fut le premier en 1873 à intégrer cette notion de forces attractives et répulsives dans le modèle du « gaz parfait » (II-27) en introduisant comme suit deux termes correctifs dans sa loi des « gaz réels » (II-28) :

$$PV = nRT \quad (\text{II-27})$$

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \quad (\text{II-28})$$

avec P : pression (Pa),
 V : volume du gaz (m^3),
 n : quantité de matière de gaz (mol),
 R : constante des gaz parfaits,
 T : température (K),
 a et b : constantes ajustables positives.

Cette équation d'état est beaucoup plus proche des valeurs expérimentales, notamment aux fortes pressions. En effet, le volume d'exclusion nb permet de tenir compte du volume propre occupé par les molécules. Nous rappellerons que dans le modèle des gaz parfaits, dans lequel les molécules sont assimilées à des points ponctuels, ce volume est négligé. Notons que la pression est aussi corrigée par le terme $\frac{n^2a}{V^2}$ afin de tenir compte de la diminution de pression au voisinage des parois, du fait de l'existence d'interactions attractives entre les molécules.

L'écriture de la loi des « gaz réels » par VAN DER WAALS a réellement initié la volonté de comprendre la nature de ces interactions et a naturellement conduit à de nombreuses études concernant les différents systèmes chimiques. Des efforts sont particulièrement portés sur la modélisation de forces de cohésions universelles, et non pas liées à une seule problématique.

II.4.D.b Natures des interactions à modéliser

Avant de pouvoir établir une théorie, il faut avant tout comprendre la nature du phénomène. Les atomes et molécules étant composés de particules naturellement chargées, *i.e.* de noyaux et d'électrons, ils interagissent donc par des forces de COULOMB. Celles-ci se décomposent en plusieurs éléments selon leur nature : l'électrostatique, l'induction (ou polarisation), la dispersion et l'échange. L'effet du terme électrostatique représente la répulsion ou l'attraction entre des charges respectivement de même signe ou de signes opposés (figure II.1). Son énergie $E_{Coulomb}$ a été définie par Charles-Augustin COULOMB en 1785 comme suit :

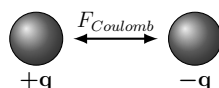


FIGURE II.1 – Interaction électrostatique entre charges.

$$E_{Coulomb} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} * \frac{q_1 q_2}{r} \quad (\text{II-29})$$

avec q_1 et q_2 : charges respectives des particules 1 et 2,
 r : distance entre les particules.

L'induction est quant à elle due à la déformation de la densité électronique d'un atome ou d'une molécule par l'effet du champ électrique d'une molécule voisine. Ces deux contributions sont très bien définies en physique classique, contrairement à la dispersion et l'échange, qui sont liés à des effets quantiques. En effet, ce sont les phénomènes de fluctuations quantiques de la distribution des charges qui sont à l'origine du terme de dispersion, et la contribution d'échange est dûe au principe d'exclusion de PAULI qui impose que deux électrons ne peuvent pas posséder le même état quantique au même moment. Dans le cas d'une paire d'atomes en interaction ayant leurs couches électroniques partiellement occupées, cette contribution est positive et engendre une liaison chimique liante forte. À l'inverse, lorsqu'il s'agit de systèmes électroniques à couche fermée, elle devient un terme de répulsion à courte distance responsable du phénomène d'exclusion stérique. Ce phénomène étant inclu dans la loi des « gaz réels » de VAN DER WAALS (équation II-28 page 67) sous la forme du volume d'exclusion nb .

D'une manière plus générale, c'est-à-dire en dépassant le cadre des gaz, les interactions de VAN DER WAALS sont générées par les fluctuations de distributions de charge des atomes et molécules et conduisent aux équations suivantes, où l'énergie est exprimée en Joules :

$$E_{Keesom} = -\frac{1}{r^6} \left(\frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{3(4\pi\epsilon_0\epsilon)^2 k_B T} \right) \quad (\text{II-30})$$

$$E_{Debye} = -\frac{1}{r^6} \left(\frac{\mu_1^2 \alpha_2 + \mu_2^2 \alpha_1}{(4\pi\epsilon_0\epsilon)^2} \right) \quad (\text{II-31})$$

$$E_{London} = -\frac{1}{r^6} \left(\frac{3}{4} \frac{h\nu \alpha_1 \alpha_2}{(4\pi\epsilon_0)^2} \right) \quad (\text{II-32})$$

avec μ_1 et μ_2 : moments dipolaires respectifs des particules 1 et 2,
 α_1 et α_2 : polarisabilités respectives des particules 1 et 2,
 ϵ_0 : permittivité diélectrique du vide,
 ϵ : permittivité diélectrique du milieu,
 k_B : constante de BOLTZMANN, égale à la constante des gaz parfaits R divisée par le nombre d'AVOGADRO $\mathcal{N}_a$,
 T : température,
 r : distance entre les particules.

L'énergie de KEESOM (effet d'orientation) représente l'énergie d'interaction entre deux dipôles électrostatiques, c'est-à-dire deux molécules ayant un moment dipolaire¹⁹ μ non nul (figure II.2). Il s'agit concrètement de l'attraction mutuelle de deux dipôles permanents qui est d'autant plus forte que les moments dipolaires sont élevés (grande charge et petite taille de la molécule) et que la température est basse.

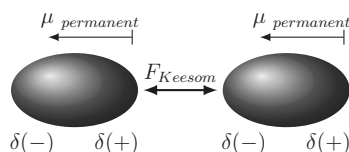


FIGURE II.2 – Interaction entre dipôles électrostatiques.

Celle de DEBYE (effet d'induction) résulte de la déformation du nuage électronique d'une molécule, d'un atome ou d'un ion, par action du champ électrique engendré par le moment dipolaire d'une molécule voisine (figure II.3 page suivante). Il en résulte ainsi un moment dipolaire induit. Elle est souvent nommée interaction dipôle permanent-dipôle induit et fait intervenir le moment dipolaire μ et la polarisabilité²⁰ α des molécules concernées. Le numérateur $\mu_1^2\alpha_2 + \mu_2^2\alpha_1$

19. Le moment dipolaire d'une molécule résulte d'une répartition hétéroclite de charges électriques, telle que le barycentre des charges positives (noyaux) ne coïncide pas avec celui des charges négatives (électrons), les électrons étant en effet attirés par l'atome le plus électronégatif de la liaison.

20. La polarisabilité est la capacité du nuage électronique à se déformer sous l'action d'un champ électrique. Le barycentre des charges négatives (électrons) étant légèrement décalé par rapport à celui des charges positives (noyaux) sous l'effet du champ, un moment électronique induit $\vec{m}_e$ apparaît, engendrant la notion de polarisabilité α .

décrit l'interaction lorsque les deux molécules sont polaires (cas A) mais s'écrit naturellement $\mu_1^2 \alpha_2$ quand la seconde molécule est apolaire (cas B).

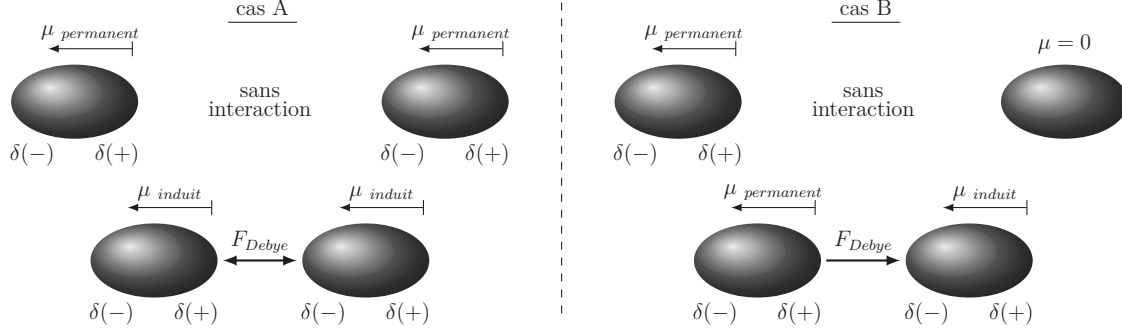


FIGURE II.3 – Interaction entre une molécule polaire et une seconde polarisable.

Finalement, l'énergie de LONDON (effet de dispersion), qui est la plus importante en terme de grandeur, représente l'interaction entre deux dipôles instantanés (figure II.4 page suivante). Par définition, une molécule apolaire possède un moment dipolaire moyen nul mais la combinaison des mouvements des noyaux et des électrons fait qu'il existe malgré tout un moment dipolaire instantané. Cette interaction est d'autant plus forte que les deux molécules sont facilement polarisables, donc d'autant plus forte que leur taille est importante. Les forces de LONDON étant présentes entre toutes les particules, quelle que soit leur nature, ce sont principalement elles qui permettent la cohésion de la matière dans l'univers.

Notons que les énergies de VAN DER WAALS varient en fonction de l'inverse de la distance à l'ordre 6.

Il existe toutefois d'autres types d'interactions électrostatiques que celles décrites par le modèle des forces de VAN DER WAALS. En effet, similaire dans l'esprit à l'énergie de KEESOM, l'énergie d'interaction entre un ion et un dipôle permanent est donné par la formule suivante :

$$E_{\text{ion-dipôle}} = -\frac{1}{r^2} \frac{\mu_1 q_2}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \quad (\text{II-33})$$

Il s'agit là encore de l'interaction positive entre une espèce chargée, anion ou cation, et une molécule possédant un moment dipolaire non-nul (II.5 page suivante). Ce phénomène est notamment à l'origine de la dissolution des espèces ioniques

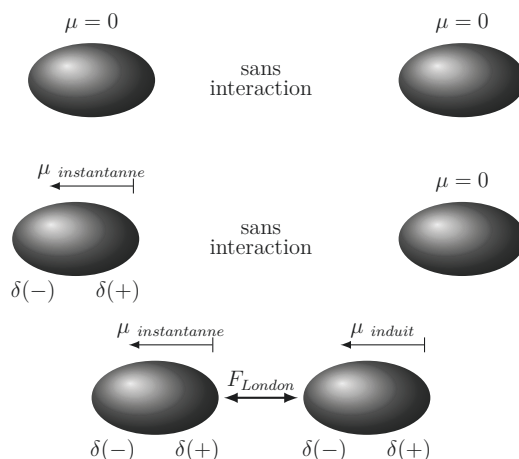


FIGURE II.4 – Interaction entre deux dipôles instantanés.

(ex : NaCl) dans un solvant polaire, de l'étape de solvatation qui suit, puis de la bonne dispersion des charges en solution.

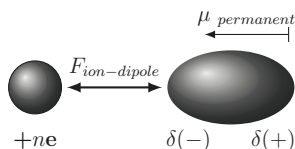


FIGURE II.5 – Interaction entre une espèce chargée et une molécule polaire.

De plus, notons aussi la spécificité de la liaison hydrogène qui est une liaison chimique non covalente, de type dipôle-dipôle. Lorsqu'un hétéroatome possédant au moins une paire libre est suffisamment électronégatif (ex : O, N, F), il vient se positionner aux abords d'un hydrogène acide porté par un autre atome fortement électronégatif afin d'en stabiliser la charge partielle $\delta(+)$ ainsi créée.

Bien que de la même famille que les forces de VAN DER WAALS, *i.e.* électrostatique, les liaisons hydrogènes s'en distinguent par une intensité environ dix fois supérieure. Elles restent toutefois une vingtaine de fois plus faibles qu'une liaison covalente. La distance moyenne entre les deux hétéroatomes est de l'ordre de 2,5 Å.

Dans le cadre de cette thèse, ce sont principalement les interactions entre systèmes conjugués, *i.e.* interactions $\pi - \pi$, qu'il sera nécessaire de traduire. Comme nous pouvons le voir dans le cas simple d'un dimère de benzène représenté en figure II.6 page ci-contre, l'interaction positive se fait entre les liaisons σ et les liai-

sons π alors que les nuages électroniques des liaisons π se repoussent naturellement, dû à leurs charges négatives.

Notons que nous retrouvons ce phénomène sous des aspects intramoléculaires, comme par exemple dans le cas de l'hyperconjugaison $\sigma - \pi$ qui vient stabiliser certaines conformations du toluène.

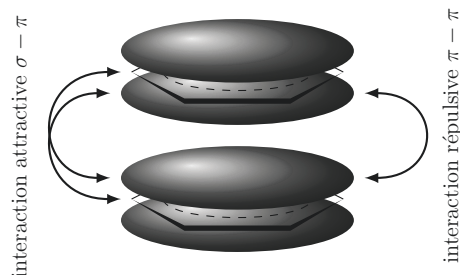


FIGURE II.6 – π -stacking dans le cas d'un dimère de benzène

Même si la théorie de la fonctionnelle de la densité connaît un large succès tant elle arrive désormais bien à traduire les phénomènes de liaisons chimiques, les structures géométriques et même la cohésion des solides moléculaires et cristallins, il reste toujours l'obstacle des systèmes chimiques où les forces de VAN DER WAALS sont prédominantes. En effet, les effets de corrélation électronique des forces de dispersion étant purement non-locaux, l'approximation locale ou non-locale qui fait le fondement de la DFT restera problématique. Se pose alors la question de savoir comment modéliser ces types d'interaction de façon idiomatique. Nous allons voir que l'élaboration d'une fonctionnelle hybride à longue portée est capable de répondre à cette problématique.

II.5 Construction d'une LC-DFT-D hybride : cas de la ω B97X-D

Les DFT hybrides avec correction à longue portée basées sur la théorie KOHN-SHAM ont naturellement rencontré un grand engouement puisque la précision apportée n'accroît pas le coût calculatoire par rapport aux DFT hybrides.

II.5.A B88

Comme nous l'avons vu dans le cadre des approximations de la fonctionnelle de la densité, notées DFAs²¹, la décroissance en exponentielle du potentiel d'échange-corrélation, au lieu d'être en $1/r$, engendre une mauvaise représentation des interactions à longue distance. Cette erreur, nommée erreur d'auto-interaction (SIE, pour « self-interaction error »), est liée au fait que ces approximations, basées sur la densité de spin locale (LSDA, pour « local spin density approximation »), décrivent mal l'état fondamental qui devrait être, dans le cadre de la DFT pure, strictement sans auto-interaction. C'est pourquoi, afin d'introduire un effet non-local de l'échange-corrélation dans le modèle KS-DFT (partie II.3 page 62), BECKE proposa en 1988 d'incorporer dans sa fonctionnelle d'échange B88 [106] une petite part d'échange exact HARTREE-FOCK.

Dans le cadre général des DFAs, l'énergie d'échange-corrélation s'écrit donc :

$$E_{xc} = c_x E_x^{HF} + E_{xc}^{DFA} \quad (\text{II-34})$$

où c_x prend généralement des valeurs comprises entre 0,2 et 0,25 [105] pour les données thermodynamiques et entre 0,4 et 0,6 [108] pour les études cinétiques.

Basée sur ce modèle, la désormais bien connue DFT hybride B3LYP [105] (équation II-26 page 66) donne des résultats comparables à ceux obtenus à partir de la théorie perturbative MØLLER-PLESSET à l'ordre 2 [109], noté MP2 (cf annexe D page 286), souvent utilisée comme référence, dans le cadre de systèmes fortement liés. Depuis, de nombreuses recherches ont porté sur l'amélioration constante de ce potentiel d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho]$.

II.5.B B97

Une avancée significative a de nouveau été faite par BECKE en 1997 dans le domaine des KS-DFT. Par une méthode similaire à la combinaison linéaire d'orbitales atomiques, notée LCAO²², il a proposé un modèle mathématique basé sur l'approximation de densité de spin local (LSDA), sa première dérivée et une

21. « Density Functional Approximations »

22. « Linear Combination of Atomic Orbitals ».

petite fraction d'échange HF pour décrire le potentiel d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho]$. Une optimisation systématique des coefficients linéaires à partir d'un jeu classique de données expérimentales a conduit à l'apparition de la méthode B97 [110]. La base de données contient notamment des valeurs relatives à l'interaction entre systèmes conjugués.

Cette méthodologie a été reprise par F. A. HAMPRECHT *et al.*, P. J. WILSON *et al.* et T. W. KEAL *et al.* pour respectivement conduire à la B97-1 [111] (1998), la B97-2 [112] (2001) et la B97-3 [113] (2005). Il s'agissait alors de réoptimisations des coefficients linéaires par rapport à d'autres bases de données expérimentales plus complètes.

Mais cette reparamétrisation empirique du terme d'échange-corrélation ne résout pas le problème de sa non-décroissance en $1/r$. La prise en compte totale du terme d'échange HF E_x^{HF} ($c_x=1$ dans l'équation II-34 page ci-contre) pourrait résoudre ce problème mais cela serait incompatible avec le terme de corrélation DFA E_c^{DFA} . En effet, il existerait alors une mauvaise compensation des erreurs respectives.

II.5.C ω B97

L'idée de séparer le traitement des interactions courtes (SR, pour « short range ») et longues portées (LR, pour « long range ») s'est alors présentée comme le choix le plus évident, aussi bien au niveau de la compréhension des phénomènes que mathématiquement parlant. Nous pouvons ainsi traiter séparément à l'aide d'une fonction erreur (*erf*) les interactions à courtes distances par une fonctionnelle de la densité et celles longue distance par une fonction d'onde. Ce principe conduit naturellement à l'élaboration d'une fonctionnelle hybride à séparation de portée. L'introduction de la fonction erreur, avec un paramètre libre, permet de contrôler le rayon d'action des interactions de courte-portée.

La première proposition faite par IIKURA *et al.* [114] a été de traiter la partie d'échange LR par la théorie HARTREE-FOCK alors que la partie SR est approximée par une DFA ; le terme de corrélation est quant à lui le même que celui de COULOMB, quelle que soit la distance :

$$E_{xc}^{LC-DFA} = E_x^{LR-HF} + E_x^{SR-DFA} + E_c^{DFA} \quad (\text{II-35})$$

Ce schéma de séparation de portée a l'avantage de conduire à des temps de calcul très proches des DFT hybrides, mais il reste à développer une fonctionnelle d'échange SR précise et une fonctionnelle de corrélation qui soit entièrement compatible entre elles.

Le type d'opérateur de coupure le plus utilisé dans le cadre des LC-DFT hybrides est la fonction d'erreur standard (*erf*) :

$$\frac{1}{r} = \frac{\text{erf}(\omega r_{12})}{r_{12}} + \frac{\text{erfc}(\omega r_{12})}{r_{12}} \quad (\text{II-36})$$

avec $\frac{\text{erf}(\omega r_{12})}{r_{12}}$: interaction de courte portée,
 $\frac{\text{erfc}(\omega r_{12})}{r_{12}}$: interaction complémentaire,
 r_{12} : distance entre les particules 1 et 2,
 ω : paramètre contrôlant la séparation.

Notons que l'introduction du paramètre ω , qui s'exprime comme l'inverse d'une distance, permet de donner un sens physique à cette valeur, en cela qu'il est étroitement lié à une longueur caractéristique de la séparation. Naturellement, il existe différents types de fonctions erreur (*erf*) afin de faciliter son intégration mathématique dans les codes de calculs. Dans le cas de la ω B97 [115] et, par conséquent, des fonctionnelles ω B97X et ω B97X-D, c'est la fonction *erf/erfc* qui a été choisie par Jeng-Da CHAI et Martin HEAD-GORDON dans leurs travaux.

Le choix des auteurs s'est porté sur un terme d'échange exact HF longue portée E_x^{LR-HF} , calculé à partir des spin-orbitales occupées $\phi_{i\sigma}(r)$, et une forme analytique du terme d'échange E_x^{SR-DFA} obtenue par l'intégration du carré de la matrice densité LSDA :

$$E_x^{LR-HF} = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{ij}^{occ.} \iint \phi_{i\sigma}^*(r_1) \phi_{j\sigma}^*(r_1) \frac{\text{erf}(\omega r_{12})}{r_{12}} \phi_{i\sigma}(r_2) \phi_{j\sigma}(r_2) . dr_1 . dr_2, \quad (\text{II-37})$$

$$E_x^{SR-LSDA} = \sum_{\sigma} \int \underbrace{-\frac{3}{2} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \rho_{\sigma}^{4/3}(r) F(a_{\sigma})}_{e_{x\sigma}^{SR-LSDA}(\rho_{\sigma}) . dr} . \quad (\text{II-38})$$

où :

$$k_{F\sigma} = (6\pi^2 \rho_{\sigma}(r))^{1/3},$$

$$F(a_{\sigma}) = 1 - \frac{8}{3} a_{\sigma} \left[\sqrt{\pi} \operatorname{erf} \left(\frac{1}{2a_{\sigma}} \right) - 3a_{\sigma} + 4a_{\sigma}^3 + (2a_{\sigma} - 4a_{\sigma}^3) \exp \left(-\frac{1}{4a_{\sigma}^2} \right) \right],$$

$$a_{\sigma} = \frac{\omega}{2k_{F\sigma}}.$$

avec $k_{F\sigma}$: vecteur d'onde local de Fermi,

$F(a_{\sigma})$: fonction d'atténuation,

a_{σ} : paramètre de contrôle (sans unité) de la fonction d'atténuation $F(a_{\sigma})$.

En retenant une fonctionnelle de corrélation basée elle aussi sur la LSDA E_c^{LSDA} , la plus simple des DFT hybrides à correction de longue portée (RSHX-LDA) s'écrit :

$$E_{xc}^{RSHXLDA} = E_x^{LR-HF} + E_x^{SR-LSDA} + E_c^{LSDA} \quad (\text{II-39})$$

La fonctionnelle ω B97 [115] s'écrit alors :

$$E_{xc}^{\omega B97} = E_x^{LR-HF} + E_x^{SR-B97} + E_c^{B97} \quad (\text{II-40})$$

Il est à noter que celle-ci ne possède pas d'échange HARTREE-FOCK à courte portée (SR), comme la plupart des fonctionnelles hybrides à correction de portée.

Malgré plusieurs études visant à optimiser la valeur du paramètre ω , la précision calculatoire reste insuffisante en terme de thermochimie. En effet, nous l'avons déjà vu, une valeur trop grande pour ω tendrait vers une incompatibilité entre le terme d'échange non-local E_x^{LR-HF} et le terme local de corrélation E_c^{LSDA} . De plus, nous pouvons aisément comprendre, d'après l'équation II-36 page précédente, que plus ω est petit, plus la contribution du terme d'échange SR $E_x^{SR-LSDA}$ sera importante. L'utilisation d'une trop faible valeur reviendrait alors à traiter le problème dans un cadre très proche de la LDA classique qui, comme nous l'avons vu dans la partie II.4.A page 65, est incapable de traduire correctement le terme d'échange à courte portée.

II.5.D ω B97X

Afin d'y remédier, une partie d'échange SR HF E_x^{SR-HF} , est ajoutée à $E_x^{SR-LSDA}$ dans une proportion d'environ 16%, de la même manière que BECKE dans la fonctionnelle B88. Ceci à l'avantage de ne pas perturber la partie LR qui est dorénavant correcte. Ainsi, la nouvelle fonctionnelle comporte désormais un paramètre c_x contrôlant la proportion d'échange exact HF à courte distance, comme nous pouvons le voir dans son expression :

$$E_{xc}^{LC-DFA} = E_x^{LR-HF} + c_x E_x^{SR-HF} + E_x^{SR-DFA} + E_c^{DFA} \quad (\text{II-41})$$

où :

$$E_x^{SR-HF} = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{ij}^{occ.} \iint \phi_{i\sigma}^*(r_1) \phi_{j\sigma}^*(r_1) \frac{erfc(\omega r_{12})}{r_{12}} \phi_{i\sigma}(r_2) \phi_{j\sigma}(r_2) . dr_1 . dr_2, \quad (\text{II-42})$$

C'est ainsi que la fonctionnelle ω B97X [115] se décompose de la façon suivante :

$$E_{xc}^{\omega B97X} = E_x^{LR-HF} + c_x E_x^{SR-HF} + E_x^{SR-B97} + E_c^{B97} \quad (\text{II-43})$$

La valeur de ω , comme les valeurs des coefficients de développements linéaires et de développements à l'ordre m des fonctionnelles ω B97 et ω B97X ont été déterminées par la méthode des moindres carrés appliquée à une base de données composées de 412 valeurs précises, expérimentales et théoriques.

Malgré toutes ces optimisations conduisant à une bien meilleure représentation des systèmes en interaction, ces fonctionnelles connaissent encore des lacunes quant à la traduction des interactions de dispersion entre atomes, *i.e.* les forces de LONDON. Comme nous allons le voir dans le cas de la fonctionnelle ω B97X-D, ceci peut être corrigé par une prise en compte empirique des effets de dispersion.

II.5.E ω B97X-D

Cette dernière correction pourrait naturellement passer par le calcul idiomatique de l'énergie de dispersion entre chaque atome, mais cela occasionnerait alors un coût calculatoire prohibitif. C'est pourquoi Jeng-Da CHAI et Martin HEAD-GORDON

ont fait le choix d'appliquer cette correction de façon empirique par l'ajout d'un terme E_{disp} à la fonctionnelle KS-DFT, ici la ω B97X. L'expression de l'énergie de la fonctionnelle ω B97X-D [116] ainsi créée devient alors :

$$E_{DFT-D} = E_{\omega B97X} + E_{disp} \quad (\text{II-44})$$

L'énergie de dispersion E_{disp} est définie par rapport à une fonction d'amortissement f_{damp} :

$$E_{disp} = - \sum_{i=1}^{N_{at}-1} \sum_{j=i+1}^{N_{at}} \frac{C_6^{ij}}{R_{ij}^6} f_{damp}(R_{ij}) \quad (\text{II-45})$$

où :

$$f_{damp}(R_{ij}) = \frac{1}{1 + a \left(\frac{R_{ij}}{R_r} \right)^{-12}} \quad (\text{II-46})$$

Une nouvelle fois, la partie empirique a été paramétrée par rapport à la même base de données que pour les fonctionnelles ω B97 et ω B97X.

Conclusion

En résumé, l'apport de la fonction erreur (*erf*) permet de mieux gérer les contributions d'échange-corrélation selon la distance d'interaction. Les DFT hybrides ω B97 et ω B97X prennent ainsi en compte la totalité de l'échange exact à longue distance et utilisent la méthode des gradients généralisés à faible distance, alors que la corrélation électronique reste basée sur celle initialement développée par BECKE dans la fonctionnelle B97. Ceci a pour effet de supprimer le problème d'auto-interaction de la fonctionnelle d'échange à longue distance.

Les travaux de Jeng-Da CHAI et Martin HEAD-GORDON ont finalement conduit à la fonctionnelle ω B97X-D, de type LC-DFT-D hybride, où la totalité de l'échange exact HF est pris en compte à longue distance, en même temps qu'une petite partie – environ 22 % – de l'échange exact HF est introduite à courte distance pour compléter une fonctionnelle d'échange B97 modifiée ; une correction empirique de la dispersion est finalement appliquée.

Comme toutes les fonctionnelles LC-DFT, le problème de l'auto-intéraction est corrigé à longue distance mais reste quelque peu présent à courte distance. Les effets de corrélation à longue distance sont quant à eux purement et simplement traités par la correction empirique de dispersion.

Cette fonctionnelle est, d'après les tests des auteurs, définitivement plus adaptée à l'étude de systèmes chimiques où les interactions non-covalentes sont importantes.

Chapitre III

Partie vibrationnelle

Sommaire

III.1 Généralités	85
III.2 Séparation des mouvements	87
III.3 Energie cinétique de vibration	90
III.4 Energie potentielle harmonique	91
III.5 Équations de Lagrange	91
III.5.A Espace des coordonnées cartésiennes pondérées par les masses . .	91
III.5.B Espace des coordonnées internes : résolution par la méthode de WILSON	93
III.5.C Espace des coordonnées internes de symétrie	94
III.6 Traitement quantique de la vibration	94
III.6.A Cas de l'oscillateur non dégénéré	95
III.6.B Cas de l'oscillateur doublement dégénéré	96
III.7 La fonction potentielle anharmonique	98
III.8 Représentation matricielle du Hamiltonien	101
III.9 Méthodes Perturbationnelles	103
III.10 Méthodes Variationnelles	105
III.10.A Les méthodes Uncoupled Anharmonic Oscillator	108
III.10.A.a Principe	109
III.10.A.b Les méthodes VSCF-VCI	110
III.10.B Les méthodes directes	111

III.10.B.a Troncature de la fonction potentielle	111
III.10.B.b Troncature de la base	112
III.10.B.c Dimension du problème	112

Introduction

La littérature consacrée aux applications des spectrométries vibrationnelles dans le domaine de la caractérisation des polymères est extrêmement abondante, la spectrométrie infrarouge étant notamment devenue une technique d'analyse de « routine » dans de très nombreux laboratoires, académiques comme industriels. Ses champs d'applications se sont en effet considérablement développés depuis l'apparition sur le marché de spectrophotomètres à transformée de FOURIER. Après avoir vu sa position privilégiée menacée par d'autres méthodes, telles que la spectroscopie RMN²³ ou la spectrométrie de masse, la spectrométrie infrarouge à transformée de FOURIER (IRTF) a connu de nouvelles avancées technologiques, qui lui confèrent à l'heure actuelle une précision d'analyse permettant d'atteindre des informations détaillées sur :

- la structure chimique des macromolécules et la composition d'un polymère : identification de l'unité de base, des ramifications ; analyses des extrémités de chaînes ; identification des défauts, d'éventuelles impuretés. . .
- les interactions intra et inter-moléculaires, la conformation des chaînes, l'orientation des molécules et des macromolécules, les auto-associations éventuelles, *etc.* . .

La spectrométrie infrarouge est également un outil efficace pour l'étude des modifications de structure des polymères résultant de traitements chimiques, de dégradations ou de vieillissements de diverses origines. Cette partie a pour but essentiel de définir le vocabulaire et les notions fondamentales que nous emploierons par la suite, le développement détaillé du traitement classique de la vibration se trouvant dans de nombreux ouvrages et repris dans de nombreuses thèses.

Parallèlement à ces développements expérimentaux, la modélisation en spectroscopie vibrationnelle a connu ces dernières décennies de très grandes mutations. Ce chapitre vise ainsi à rappeler les fondements essentiels de la résolution de l'équation vibrationnelle de SCHRÖDINGER, qui sous-tendent les principales méthodes – que nous développerons – actuellement disponibles pour tenter de répondre aux problématiques posées par les expérimentateurs. En particulier, le domaine

23. « Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy ».

des polymères qui nous intéresse dans ce travail, et précisément la thématique visant à l’élucidation des mécanismes qui gouvernent leur oxydation sous l’effet d’un stress naturel (rayonnement, oxygénation, *etc.*...), est un domaine au champ d’investigation large et pour lequel les attentes sont grandes en termes de caractérisation comme de compréhension des processus de dégradation. Dans ce domaine encore, la spectrométrie IRTF est certainement l’outil le plus efficace pour élucider les mécanismes impliqués, mais les données résultantes sont complexes et de fait difficilement interprétables et justifiables sans un support théorique adapté.

L’Équipe de Chimie Physique (ECP) de l’IPREM est depuis très longtemps spécialisée dans les développements méthodologiques et logiciels dans la double hypothèse des anharmonicités électriques et mécaniques. Pour ces compétences, les expérimentateurs en charge de l’étude sur la dégradation – ou, comme nous le verrons sur l’exemple du PCBDTTBT, de la non dégradation – des polymères employés dans les cellules OPV ont fait appel à la modélisation, dans le but d’interpréter leurs données spectrales. Du fait de la taille et de la diversité des polymères étudiés, les problématiques posées par le groupe de l’ICCF ont constitué un challenge qui nous a contraint à adapter nos méthodes de calculs pour proposer, *in fine*, une méthode de raffinement *post*-anharmonique permettant une interprétation quasi-instantanée des données en cours de dégradation.

III.1 Généralités

L'identification des principaux composés – ou, pour le moins, des familles de composés – chimiques fait l'objet, depuis de nombreuses années, de recherches intensives.

En soit, la thématique liée à l'identification et à la caractérisation des molécules au sein d'un milieu chimique donné n'a rien de novatrice. En effet, depuis de nombreuses décennies, les chimistes de tous domaines recherchent ce « graal » avec plus ou moins de succès. Parmi les techniques expérimentales les plus utilisées pour répondre au problème, la spectroscopie vibrationnelle est certainement celle qui a permis le plus grand nombre de progrès dans des domaines aussi variés que la biochimie, l'agroalimentaire, la chimie interstellaire ou encore la chimie des matériaux. Le point commun à l'ensemble de ces études est qu'elles sont toutes basées sur une connaissance *a minima* des molécules constituant le milieu étudié. La complexité des problèmes de suivi et de devenir des molécules au cours d'un processus chimique rend toutefois l'utilisation de cette technique plus délicate et plus hasardeuse, si bien qu'il est indispensable de faire appel à des techniques complémentaires ou de recourir au soutien de la modélisation prédictive. Il est en effet indéniable que les progrès conjoints des techniques de modélisation et des moyens informatiques font aujourd'hui de cet outil un support indispensable et performant à l'identification de systèmes moléculaires de plus en plus variés.

Le développement de ces modélisations en spectroscopie vibrationnelle fait état depuis une vingtaine d'années de progrès fulgurants. Les techniques mathématiques développées par les générations précédentes sont désormais largement éprouvées et mises en application au service des expérimentateurs. Il ne se passe plus une seule année sans que les limites calculatoires et les précisions atteintes par ces simulations ne soient repoussées, grâce au développement de méthodes adaptées et développées dans le cadre d'hypothèses mathématiques précises et contrôlées.

Le travail présenté dans ce chapitre s'inscrit donc dans le cadre de ces développements mathématiques au service de l'identification de systèmes chimiques complexes. Les calculs que nous développons sont réalisés dans le cadre de la Résolution de l'Equation vibrationnelle de SCHRÖDINGER (RES), dans la double hypothèse des

approximations anharmoniques électriques et mécaniques permettant d'accéder à la détermination des intensités et des fréquences de tous les modes de vibrations intrinsèques à un système chimique donné, dans un environnement donné. Il est encore communément admis qu'un calcul mené dans une hypothèse plus simple, dite harmonique, suffit aux identifications. En réalité, les raisons fondamentales qui poussent les chercheurs à préférer l'approximation harmonique sont aussi bien liées au problème de coût calculatoire autant qu'au manque d'implémentation d'approches de type anharmoniques dans les grands codes de calculs commerciaux. Dans la stratégie que nous développons, nos calculs se distinguent des études menées dans le domaine en cela qu'ils se placent précisément dans l'hypothèse anharmonique. Néanmoins, il est important de savoir qu'un calcul réalisé dans l'hypothèse harmonique engendre une erreur que le modélisateur a pour habitude de « contrôler » par un facteur correctif adapté qu'il applique à ses résultats selon les conditions de calculs utilisées lors de la RES. Malheureusement, cette technique de calcul, utilisée depuis une cinquantaine d'années, et qui a fait de la modélisation en spectroscopie vibrationnelle une méthode quelque peu empirique dans l'esprit des expérimentateurs, est toujours assujettie à un doute quant à l'identification précise des vibrateurs, car il n'est fondamentalement pas concevable que l'erreur commise sur chaque mode soit la même pour tous et que la correction proposée soit universellement applicable à tous les systèmes étudiés quels que soient les milieux dans lesquels ils se trouvent. De plus, les calculs développés dans cette hypothèse ne permettent pas d'identifier d'autres vibrateurs que les modes fondamentaux puisqu'aucun couplage entre modes n'est pris en compte.

En résumé, toute modélisation en spectroscopie vibrationnelle, qu'elle soit développée dans l'hypothèse harmonique ou anharmonique, est directement dépendante de la qualité de la fonction d'onde moléculaire électronique, donc de la prise en compte de la corrélation électronique. S'il est aujourd'hui commun de réaliser des calculs vibrationnels pour des systèmes de petite taille (3, 4 atomes), ce critère devient toutefois pratiquement rédhibitoire lorsqu'il s'agit de résoudre des problèmes dans l'hypothèse anharmonique sur des systèmes de taille plus importante.

Ce chapitre constituera avant tout une occasion pour moi de recenser les difficultés inhérentes au développement méthodologique vibrationnel et de montrer les pistes avancées pour l'étude des systèmes moléculaires dont la taille excède la

vingtaine d'atomes, dans le but de caractériser les motifs de base des polymères directement impliqués dans nos études pour la fabrication de cellules OPV. Ces activités s'inscrivent dans le prolongement et le complément des actions antérieures menées au sein de l'ECP, notamment pour le développement de méthodes de variation-perturbation et de calcul des intensités IR de petits systèmes moléculaires[30].

III.2 Séparation des mouvements rotationnels et vibrationnels

Cette partie a pour but essentiel de définir le vocabulaire et les notions fondamentales que nous emploierons par la suite, le développement détaillé du traitement classique de la vibration se trouvant dans de nombreux ouvrages [117, 118, 119] et repris dans de nombreuses thèses [120, 121].

Dans une approximation d'ordre 0 supplémentaire à celle de BORN- OPPENHEIMER, les mouvements nucléaires peuvent être séparés en deux classes : les mouvements de rotation et les mouvements de vibration. Pour ce faire, il est nécessaire d'explicitier l'expression de l'énergie cinétique des noyaux au sens classique et de repérer la molécule dans un référentiel respectant les conditions d'ECKART [122] Considérons dans cet espace un repère mobile xyz , lié à la molécule, et un repère fixe $OXYZ$, définissant les mouvements de translation et de rotation du repère mobile. Le mouvement du trièdre mobile par rapport au trièdre fixe est défini par la distance R et la vitesse angulaire instantanée α . Le mouvement de la molécule est défini par le trièdre mobile représentant à chaque instant la position $\vec{r}_\alpha$ des noyaux α par rapport à leur position d'équilibre $\vec{a}_\alpha$. Soit :

$$\vec{\rho}_\alpha = \vec{r}_\alpha - \vec{a}_\alpha \quad (\text{III-1})$$

La vitesse $\vec{v}_\alpha$ du α^{ieme} noyau est donc : $\vec{v}_\alpha = \dot{\vec{r}}_\alpha = \dot{\vec{\rho}}_\alpha$ puisque, par définition, $\vec{a}_\alpha$ est constant dans le temps.

Ainsi, dans le repère fixe, la vitesse de ce noyau s'écrit :

$$\vec{V}_\alpha = \vec{R} + (\vec{\omega} \wedge \vec{r}_\alpha) + \vec{v}_\alpha \quad (\text{III-2})$$

On peut facilement déduire de cette expression l'énergie cinétique totale des noyaux :

$$\begin{aligned}
 2T = \dot{R}^2 \sum_{\alpha} m_{\alpha} \left(\vec{\omega} \wedge \vec{r}_{\alpha} \right)^2 &+ \sum_{\alpha} m_{\alpha} v_{\alpha}^2 \\
 &+ 2 \vec{\dot{R}} \sum_{\alpha} m_{\alpha} \vec{v}_{\alpha} \\
 &+ 2 \left(\vec{\dot{R}} \wedge \vec{\omega} \right) \sum_{\alpha} m_{\alpha} \vec{r}_{\alpha} \\
 &+ 2 \vec{\omega} \sum_{\alpha} m_{\alpha} \left(\vec{r}_{\alpha} \wedge \vec{v}_{\alpha} \right)
 \end{aligned} \tag{III-3}$$

Si nous supposons que les noyaux ne possèdent aucun mouvement de translation dans le système mobile et que l'origine de ce dernier correspond au centre de gravité de la molécule, alors :

$$\sum_{\alpha} m_{\alpha} \vec{v}_{\alpha} = 0 \tag{III-4}$$

et

$$\sum_{\alpha} m_{\alpha} \vec{r}_{\alpha} = 0 \tag{III-5}$$

Si, de plus, nous considérons que dans le trièdre mobile la molécule ne possède aucun mouvement de rotation, nous pouvons écrire :

$$\sum_{\alpha} m_{\alpha} \left(\vec{a}_{\alpha} \wedge \vec{v}_{\alpha} \right) = 0 \tag{III-6}$$

et donc

$$\sum_{\alpha} m_{\alpha} \left(\vec{r}_{\alpha} \wedge \vec{v}_{\alpha} \right) = \sum_{\alpha} m_{\alpha} \left(\vec{\rho}_{\alpha} \wedge \vec{v}_{\alpha} \right) \tag{III-7}$$

Les deux conditions ci-dessus portent le nom de conditions d'ECKART et simplifient l'expression III-3 :

$$2T = \dot{R}^2 \sum_{\alpha} m_{\alpha} + \sum_{\alpha} m_{\alpha} \left(\vec{\omega} \wedge \vec{r}_{\alpha} \right)^2 + \sum_{\alpha} m_{\alpha} v_{\alpha}^2 + 2 \vec{\omega} \sum_{\alpha} m_{\alpha} \left(\vec{r}_{\alpha} \wedge \vec{v}_{\alpha} \right) \tag{III-8}$$

Le premier terme correspond à l'énergie cinétique de translation de la molécule. Il ne contribue pas à la quantification de l'énergie. Le second terme correspond à l'énergie cinétique de rotation. Le troisième terme correspond à l'énergie de vibration moléculaire. Le dernier terme est appelé terme de CORIOLIS. Il est relatif à l'interaction entre la rotation et la vibration, et peut être négligé si nous considérons que les mouvements vibrationnels sont de faible amplitude : $\vec{r}_\alpha \approx \vec{a}_\alpha$. Cette approximation appelée condition de CASIMIR [123] est généralement vérifiée pour les vibrations d'élongation, par opposition aux modes très mous de torsion, qui restent souvent mal traduits dans ce cadre. En conséquence, l'énergie cinétique des noyaux peut s'écrire, en première approximation, comme la somme d'un terme rotationnel et d'un terme vibrationnel :

$$2T_n = 2T_R + 2T_V \text{ en supposant } 2T_{VR} = 0 \quad (\text{III-9})$$

D'un point de vue quantique, les considérations ci-dessus conduisent à séparer les mouvements rotationnels et vibrationnels de l'équation nucléaire en deux équations distinctes :

$$\psi_{R\alpha}^n = \psi_{R\alpha}^R \bullet \psi_{R\alpha}^V \quad (\text{III-10})$$

$$E_n = E_V + E_R \quad (\text{III-11})$$

avec $\psi_{R\alpha}^R$: fonction d'état rotationnelle,
 $\psi_{R\alpha}^V$: fonction d'état vibrationnelle,
 E_R : énergie correspondant à la fonction d'état rotationnelle,
 E_V : énergie correspondant à la fonction d'état vibrationnelle.

On obtient ainsi l'équation de SCHRÖDINGER décrivant les mouvements vibrationnels :

$$(\hat{T}_V + \hat{V}_V) \psi_{R\alpha}^V = E_V \psi_{R\alpha}^V \quad (\text{III-12})$$

et l'équation de SCHRÖDINGER décrivant les mouvements rotationnels dans l'hypothèse où les liaisons interatomiques ne s'allongent pas pendant la rotation (hypothèse du rotateur rigide) :

$$T_R \psi_{R_\alpha}^R = E_R \psi_{R_\alpha}^R \quad (\text{III-13})$$

III.3 Energie cinétique de vibration

L'énergie cinétique de vibration d'une molécule composée de n atomes dans le repère d'ECKART s'écrit :

$$2T_V = \sum_{\alpha}^n m_{\alpha} (\dot{x}_{\alpha}^2 + \dot{y}_{\alpha}^2 + \dot{z}_{\alpha}^2) \quad (\text{III-14})$$

avec $\dot{x}_{\alpha}, \dot{y}_{\alpha}, \dot{z}_{\alpha}$: composantes de la vitesse $\vec{\dot{\rho}}_{\alpha}$ de l'atome α .

En exprimant cette énergie dans le système de coordonnées cartésiennes pondérées par les masses ($q_x = m_{\alpha}^{1/2} x_{\alpha}, q_y = m_{\alpha}^{1/2} y_{\alpha}, q_z = m_{\alpha}^{1/2} z_{\alpha}$), et sans labelliser les axes cartésiens, nous obtenons une écriture simplifiée, explicitement fonction de $3n$ coordonnées :

$$2T_V = \sum_i^{3n} \dot{q}_i^2 \quad (\text{III-15})$$

Matriciellement, l'équation ci-dessus prend la forme :

$$2T_V = [\dot{q}]^t [\dot{q}] \quad (\text{III-16})$$

avec $\dot{q}_i$: dérivée de q_i en fonction du temps $\left(\frac{dq_i}{dt}\right)$,
 $[\dot{q}]^t$: matrice transposée de $[\dot{q}]$.

Notons que dans l'espace des coordonnées cartésiennes non pondérées, nous avons :

$$2T_V = [\dot{x}]^t [M_{\alpha}] [\dot{x}] \quad (\text{III-17})$$

III.4 Energie potentielle harmonique

La fonction potentielle s'écrit généralement comme un développement en série de TAYLOR au voisinage de la position d'équilibre. Dans l'espace des coordonnées ci-dessus, elle prend la forme d'un polynôme caractéristique d'ordre n , dont nous limitons le développement à l'ordre 2 dans l'hypothèse harmonique :

$$V = V_{eq} + \sum_i^{3n} \left(\frac{\partial V}{\partial q_i} \right)_{eq} q_i + \frac{1}{2!} \sum_{i \leq j}^{3n, 3n} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_{eq} q_i q_j \quad (\text{III-18})$$

Les coefficients de ce polynôme représentent les dérivées $n^{ièmes}$ de la fonction potentielle à la structure géométrique d'équilibre. Pour cette configuration d'équilibre, V est égale à V_{eq} ; ce terme d'ordre 0 peut être pris comme référence. De plus, si l'état électronique est un état stable, ce qui est le cas lorsque la molécule peut vibrer, les dérivées premières $\left(\frac{\partial V}{\partial q_i} \right)_{eq}$ sont nulles. Les coefficients d'ordre 2 sont appelés constantes de forces quadratiques ou harmoniques (notées $f_{ij}^{(q)}$ dans cet espace) et constituent le champ de force harmonique. Ainsi, la fonction potentielle harmonique s'écrit :

$$2V = \sum_{i \leq j}^{3n, 3n} f_{ij}^{(q)} q_i q_j \quad (\text{III-19})$$

soit, sous sa forme matricielle :

$$2V = [q]^t [f^q] [q] \quad (\text{III-20})$$

III.5 Équations de Lagrange

III.5.A Espace des coordonnées cartésiennes pondérées par les masses

La détermination des $3n$ mouvements vibrationnels et de leur fréquence s'effectue en résolvant les $3n$ équations de LAGRANGE à partir de la connaissance des deux

fonctions fondamentales de la mécanique, exprimées dans les deux sous-paragraphe précédents :

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i} \right) + \frac{\partial V}{\partial q_i} = 0 \quad (\text{III-21})$$

soit :

$$\ddot{q}_i + \sum_j^{3n} f_{ij}^{(q)} q_j \quad (\text{III-22})$$

Les solutions sont de la forme $q_i = \check{q}_i \cos \lambda^{1/2} t$, où $\check{q}_i$ est l'amplitude maximale du mode i et $\lambda^{1/2}$ est relié à sa fréquence de vibration. Pour déterminer la valeur des $3n$ fréquences, nous injectons ses solutions particulières dans les $3n$ équations. Matriciellement, cette opération revient tout simplement à diagonaliser la matrice $[f^q]$. On obtient 6 valeurs propres nulles qui correspondent aux trois translations et trois rotations de la molécule (deux rotations si la molécule est linéaire) et $3n - 6(5)$ valeurs propres non nulles, correspondant aux vibrations de la molécule. Nous déduisons de ces valeurs propres les nombres d'ondes ϖ (exprimés en cm^{-1}) et les fréquences de vibration ω (en Hz) par la relation :

$$\lambda^{1/2} = 2\pi c \varpi = 2\pi \omega \quad (\text{III-23})$$

avec c : vitesse de la lumière.

Lorsque certaines valeurs propres sont identiques, ce qui correspond à deux ou trois mouvements vibrationnels différents mais de même fréquence, ces modes sont dits doublement ou triplement dégénérés. Les vecteurs propres représentent le mouvement des atomes en coordonnées cartésiennes pondérées par les masses, induits par les $3n - 6(5)$ vibrations. Ces mouvements, propres à chaque vibration, se nomment modes normaux de vibration. Ce nouvel espace, représenté par un repère orthonormé où chaque dimension correspond à un mouvement vibrationnel harmonique de la molécule, constitue une base de construction de l'Hamiltonien vibrationnel dans le traitement quantique.

III.5.B Espace des coordonnées internes : résolution par la méthode de Wilson

Le choix de cet espace permet de réduire la dimension des équations à traiter en éliminant les valeurs propres nulles correspondant aux translations et aux rotations de la molécule. Ceci est possible si nous choisissons un référentiel qui obéit aux conditions d'ECKART. De plus, les vibrations moléculaires sont étudiées en fonction des variations des longueurs de liaison et des déformations angulaires, ce qui permet d'attribuer un sens physique aux constantes de force calculées dans cet espace. Ici, l'expression de l'énergie cinétique est plus compliquée, car il est nécessaire de définir une matrice de passage de dimension $(3n - 6) \times 3n$ (notée B) entre les coordonnées cartésiennes de déplacements x et les coordonnées de déplacements r : $[r] = [B] [x]$. D'après l'équation III-17 page 90 et dans l'hypothèse d'une transformation à coefficients constants, valable pour les petits mouvements, l'énergie cinétique s'écrit :

$$2T = [\dot{r}]^t [G^{-1}] [\dot{r}] \quad (\text{III-24})$$

où :

$$[G^{-1}] = [B^{-1}]^t [M_\alpha] [B^{-1}] \quad (\text{III-25})$$

L'énergie potentielle s'écrit en fonction des constantes de force harmoniques exprimées dans la base des coordonnées internes :

$$2V = [r]^t [f^{(r)}] [r] \quad (\text{III-26})$$

La résolution des $3n - 6$ équations de LAGRANGE revient à diagonaliser le produit matriciel $[G] [f^{(r)}]$:

$$[G] [f^{(r)}] [L] = [\lambda] [L] \quad (\text{III-27})$$

avec $[L]$: matrice des vecteurs propres.

III.5.C Espace des coordonnées internes de symétrie

Une coordonnée interne de symétrie (notée s_i) est une combinaison linéaire de coordonnées internes et peut représenter un mode local de vibration. Un mode de vibration peut être constitué à son tour d'une combinaison linéaire de plusieurs modes locaux possédant la même symétrie. Cette propriété est extrêmement importante puisque, dans cet espace, il est possible de déterminer *a priori* les constantes de force harmoniques $f_{ij}^{(s)}$ nulles par simple application des règles de calcul du produit direct issues de la théorie des groupes. Les matrices $[G^{(s)}]$ et $[f^{(s)}]$ ont ici la propriétés d'être bloc-symétriques. Une étude intéressante a été menée par PULAY [124] sur la construction de cet espace en fonction des différents groupements fonctionnels de composés organiques.

III.6 Traitement quantique de la vibration

Que l'approche classique soit menée dans l'espace des coordonnées cartésiennes, internes ou internes de symétrie, la finalité est d'exprimer les coordonnées normales, seules capables de conduire au traitement quantique de l'équation vibrationnelle. Dans cet espace, les deux énergies s'expriment sous forme quadratique :

$$2T = \sum_{i=1}^{3n-6(5)} \dot{Q}_i^2 = [\dot{Q}]^t [\dot{Q}] \quad (\text{III-28})$$

$$2V = \sum_{i=1}^{3n-6(5)} \lambda_i Q_i^2 = [Q]^t [\lambda] [Q] \quad (\text{III-29})$$

et le Hamiltonien correspondant s'écrit :

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3n-6(5)} (\dot{Q}_i^2 + \lambda_i Q_i^2) \quad (\text{III-30})$$

En associant à ces grandeurs leur opérateur correspondant,

$$\hat{Q} = Q \quad (\text{III-31})$$

$$\hat{Q} = \hat{P} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial Q} \quad (\text{III-32})$$

nous obtenons l'équation de SCHRÖDINGER vibrationnelle :

$$\sum_{i=1}^{3n-6(5)} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial Q_i^2} + \frac{2}{\hbar^2} \left(E - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3n-6(5)} \lambda_i Q_i^2 \right) \Psi = 0 \quad (\text{III-33})$$

III.6.A Cas de l'oscillateur non dégénéré

Considérons les séparations de variables suivantes :

$$\Psi(Q_1, Q_2, \dots, Q_{3n-6}) = \Psi_1(Q_1) \Psi_2(Q_2) \dots \Psi_{3n-6}(Q_{3n-6}) \quad (\text{III-34})$$

$$E = E_1 + E_2 + \dots + E_{3n-6} \quad (\text{III-35})$$

L'équation III-33 revient donc à résoudre $(3n-6)$ équations à une seule variable :

$$\frac{d^2 \Psi_i(Q_i)}{dQ_i^2} + \frac{2}{\hbar^2} \left(E - \frac{\lambda_i}{2} Q_i^2 \right) \Psi_i(Q_i) = 0 \quad (\text{III-36})$$

Habituellement, les coordonnées normales Q_i sont remplacées par les coordonnées normales sans dimension q_i (à ne pas confondre avec les coordonnées cartésiennes pondérées par les masses définies dans la partie III.5.A page 91) *via* l'application de la relation :

$$Q_i = \left(\frac{\hbar^2}{\lambda_i} \right)^{1/4} q_i \quad (\text{III-37})$$

Dans ce système de coordonnées, l'équation de SCHRÖDINGER vibrationnelle monodimensionnelle prend la forme bien connue :

$$\frac{d^2 \Psi_i(q_i)}{dq_i^2} + \left(\frac{2E_i}{\hbar \lambda_i^{1/2}} - q_i^2 \right) \Psi_i(q_i) = 0 \quad (\text{III-38})$$

Il existe une infinité de couples (E_i, Ψ_i) solution de cette équation, dont les caractéristiques dans l'espace des coordonnées normales sans dimension sont les suivantes :

$$\Psi_i(q_i) = N_{v_i} H_{v_i}(q_i) e^{-\frac{q_i^2}{2}} \quad (\text{III-39})$$

$$E_i = \int \Psi_i H_i \Psi_i dq_i = hc\varpi_i \left(v_i + \frac{1}{2} \right) \quad (\text{III-40})$$

avec v_i : nombre quantique vibrationnel de la coordonnée q_i , entier positif,

N_{v_i} : facteur de normation des fonctions d'état vibrationnel (III-41),

$H_{v_i}(q_i)$: un polynôme d'HERMITE (III-42).

$$N_{v_i} = \left(2^{v_i} v_i! \sqrt{\pi} \right)^{-1/2} \quad (\text{III-41})$$

$$H_{v_i}(q_i) = (-1)^{v_i} e^{q_i^2} \frac{d^{v_i}}{dq_i^{v_i}} \left(e^{-q_i^2} \right) \quad (\text{III-42})$$

Notons de plus que d'après la partie III.5.A page 91, ces fonctions d'état s'expriment en fonction des coordonnées normales et sont donc de fait orthogonales. Ce traitement est le plus général et peut bien entendu s'appliquer lorsque certaines valeurs propres sont dégénérées. Dans ce cas, nous ne discernons pas de façon explicite un mode à dégénérescence multiple mais de multiples modes à dégénérescence simple de même valeur propre. Nous appellerons ce type de traitement « traitement implicite de la dégénérescence » par opposition au « traitement explicite de la dégénérescence » que nous abordons dans le sous-paragraphe suivant.

III.6.B Cas de l'oscillateur doublement dégénéré

Lorsque la molécule possède un axe de symétrie d'ordre supérieur à deux, la résolution de l'équation séculaire conduit à un ou plusieurs jeux de valeurs propres identiques. A d valeurs propres correspond un mode vibrationnel d fois dégénéré. Pour des racines doubles, nous posons :

$$\lambda_{ix} = \lambda_{iy} = \lambda_i \quad (\text{III-43})$$

Dans ce schéma, à ces deux valeurs propres égales correspond un nombre d'onde harmonique unique ϖ_i défini par la relation III-23 page 92. Les deux équations fondamentales de la mécanique s'écrivent donc :

$$2V_i = \lambda_i (Q_{i1}^2 + Q_{i2}^2) \quad (\text{III-44})$$

$$2T_i = \dot{Q}_{i1}^2 + \dot{Q}_{i2}^2 \quad (\text{III-45})$$

et l'équation de SCHRÖDINGER associée à ce mode doublement dégénéré prend la forme :

$$\frac{d^2\psi(Q_{ix}, Q_{iy})}{dQ_{ix}^2} + \frac{d^2\psi(Q_{ix}, Q_{iy})}{dQ_{iy}^2} + \frac{2}{\hbar^2} \left(E_i - \frac{\lambda_i}{2} (Q_{i1}^2 + Q_{i2}^2) \right) \psi(Q_{ix}, Q_{iy}) = 0 \quad (\text{III-46})$$

soit, dans l'espace des coordonnées normales sans dimension :

$$\frac{\partial^2\psi(q_{ix}, q_{iy})}{\partial q_{ix}^2} + \frac{\partial^2\psi(q_{ix}, q_{iy})}{\partial q_{iy}^2} + \left(\frac{2E_i}{\hbar^2 \lambda_i^{1/2}} - (q_{i1}^2 + q_{i2}^2) \right) \psi(q_{ix}, q_{iy}) = 0 \quad (\text{III-47})$$

Cependant, si nous exprimons l'équation III-47 en fonction des coordonnées polaires définies par :

$$q_{ix} = \rho_i \cos \phi_i \quad (\text{III-48})$$

$$q_{iy} = \rho_i \sin \phi_i \quad (\text{III-49})$$

le mode dégénéré est défini par une fonction d'état mettant cette fois-ci en jeu les propriétés des polynômes de LAGUERRE [125]. En effet dans cet autre formalisme, l'équation III-47 s'écrit :

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial \rho_i^2} + \frac{1}{\rho_i} \frac{\partial}{\partial \phi_i} + \frac{1}{\rho_i^2} \frac{\partial^2}{\partial \phi_i^2} + \frac{2E_i}{\hbar^2 \lambda_i^{1/2}} - \rho_i^2 \right) \phi_i(\rho_i, \phi_i) = 0 \quad (\text{III-50})$$

En changeant de variable, nous démontrons [125] que cette équation prend la forme d'une équation différentielle de LAGUERRE et a pour solution un polynôme associé de LAGUERRE [126] de degré $(v_i - |l_i|)$ en ρ_i . Ces polynômes associés existent si $|l_i|$ prend les valeurs :

$$v_i, (v_i - 2), (v_i - 4), \dots, 1 \text{ ou } 0 \text{ selon la parité de } |l_i| \quad (\text{III-51})$$

Le paramètre $|l_i|$, qui est introduit mathématiquement par la résolution de l'équation différentielle de LAGUERRE, a une signification physique ; nous pouvons en effet montrer [117] que sa valeur mesure le moment angulaire P perpendiculaire au plan (q_{ix}, q_{iy}) , puisque $P\phi_{v_i}^{l_i} = -\hbar l_i \phi_{v_i}^{l_i}$. Par abus de langage, le nombre quantique l est souvent défini comme moment vibrationnel angulaire. La fonction d'état définissant l'oscillateur doublement dégénéré, et l'énergie qui lui est associée, possèdent donc la forme suivante :

$$\phi_{v_i}^{l_i}(\rho_i, \phi_i) = N_{v_i}^{l_i} e^{i\gamma} [F_{v_i}^{l_i}(\rho_i) e^{il_i \phi_i}] \quad (\text{III-52})$$

avec $N_{v_i}^{l_i}$: facteur de normation,
 $e^{i\gamma}$: facteur de phase [127, 128].

$$E_i = \iint \phi_{v_i}^{l_i*} H_i \phi_{v_i}^{l_i} \rho_i d\rho_i d\phi_i = \hbar c \varpi_i (v_i + 1) \quad (\text{III-53})$$

Notons que le nombre quantique l n'apparaît pas dans l'expression de l'énergie. Nous pouvons montrer [129] qu'il intervient uniquement dans le calcul de l'énergie vibrationnelle anharmonique.

III.7 La fonction potentielle anharmonique

Le concept de mode normal de vibration est basé sur l'hypothèse de déplacements infinitésimaux autour de la position d'équilibre. En réalité, les états vibrationnels excités ou les modes mous correspondent à des mouvements de large amplitude. De ce fait, l'expression du potentiel développée dans la partie III.4 page 91 n'est plus

suffisante, et les termes d'ordres supérieurs à 2 de la fonction potentielle doivent être pris en compte pour modéliser plus correctement le spectre vibrationnel de la molécule étudiée. Dans l'espace des coordonnées internes curvilignes de symétrie s_i ²⁴, la forme analytique de cette fonction devient :

$$\begin{aligned}
 V_v = V_{eq} + \sum_i^{3n-6} \left(\frac{\partial V}{\partial s_i} \right)_{eq} s_i + \frac{1}{2} \sum_{i \leq j}^{3n-6} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial s_i \partial s_j} \right)_{eq} s_i s_j \\
 + \frac{1}{3} \sum_{i \leq j \leq k}^{3n-6} \left(\frac{\partial^3 V}{\partial s_i \partial s_j \partial s_k} \right)_{eq} s_i s_j s_k \\
 + \frac{1}{4} \sum_{i \leq j \leq k \leq l}^{3n-6} \left(\frac{\partial^4 V}{\partial s_i \partial s_j \partial s_k \partial s_l} \right)_{eq} s_i s_j s_k s_l \\
 + \dots
 \end{aligned} \tag{III-54}$$

Les dérivées d'ordre 2, 3 et 4 sont appelées respectivement constantes de force quadratiques, cubiques et quartiques. La troncature de l'expression du potentiel à l'ordre 4 est, selon MASLEN [132], suffisante pour étudier correctement les modes de stretching fortement excités jusqu'à 10 000 cm^{-1} . Les différentes constantes de force sont déterminées, soit classiquement par calcul *ab initio* (ou DFT) de l'énergie moléculaire pour plusieurs configurations nucléaires autour de la position d'équilibre, soit par une procédure de différences finies des dérivées secondes ou premières de l'énergie électronique par rapport aux coordonnées nucléaires.

La fonction potentielle est ensuite exprimée dans l'espace des modes normaux sans dimension de manière à pouvoir construire le Hamiltonien dans cette base. Elle prend alors la forme :

$$\frac{V_v}{hc} = \frac{1}{2!} \sum_i \varpi_i q_i^2 + \frac{1}{3!} \sum_{i,j,k} \phi_{ijk} q_i q_j q_k + \frac{1}{4!} \sum_{i,j,k,l} \phi_{ijkl} q_i q_j q_k q_l \tag{III-55}$$

où ϕ_{ijk} et ϕ_{ijkl} sont les constantes de force cubiques et quartiques exprimées en cm^{-1} . Les relations entre les dérivées d'ordre 3 et 4 de l'équation III-54 et les ϕ , qui s'obtiennent par les termes de la matrice de passage $[L]$, sont détaillées

24. Dans le cas d'oscillateurs fortement anharmonique, des coordonnées de type SIMONS-PARR-FINLAN [130] ou des coordonnées de type MORSE [131] peuvent être aussi utilisées.

dans la référence [133]. Lorsqu'il est nécessaire d'expliciter la dégénérescence des coordonnées, nous utiliserons la notation de NIELSEN [134] dans la base des modes normaux sans dimension :

$$\begin{aligned} \frac{V_v}{hc} = & \sum_{s\sigma} \varpi_i q_{s\sigma}^2 + \sum_{s\sigma, s'\sigma', s''\sigma''} k_{s\sigma, s'\sigma', s''\sigma''} q_{s\sigma} q_{s'\sigma'} q_{s''\sigma''} \\ & + \sum_{s\sigma, s'\sigma', s''\sigma'', s'''\sigma'''} k_{s\sigma, s'\sigma', s''\sigma'', s'''\sigma'''} q_{s\sigma} q_{s'\sigma'} q_{s''\sigma''} q_{s'''\sigma'''} \end{aligned} \quad (\text{III-56})$$

L'indice s définit les diverses vibrations normales possibles et σ peut prendre les valeurs 1, ou 1 et 2, suivant que la coordonnée normale $q_{s\sigma}$ appartient à une vibration non dégénérée ou doublement dégénérée.

Fonction potentielle hybride

Quelle que soit la méthode de détermination des constantes de force [132, 135, 136, 137, 138], le nombre de données *ab initio* requis augmente de façon exponentielle avec la taille de la molécule. De ce fait, il devient délicat d'obtenir à peu de frais un champ de force quartique complet pour des systèmes de taille supérieure à 5 atomes sans dégrader la qualité de la méthode *ab initio* employée. Une manière de réduire le temps associé à la détermination des constantes de force consiste à déterminer la partie anharmonique du potentiel, la plus coûteuse en terme de calcul, par une approche DFT. La géométrie, ainsi que les constantes harmoniques, sont, quant à elles, évaluées à un niveau calculatoire de référence (typiquement une méthode de type CCSD(T) avec une base de qualité au moins triple ζ).

$$V_{hybride} = \frac{1}{2!} \sum_i \varpi_{i,CCSD(T)} q_i^2 + \frac{1}{3!} \sum_{i,j,k} \phi_{ijk,DFT} q_i q_j q_k + \frac{1}{4!} \sum_{i,j,k,l} \phi_{ijkl,DFT} q_i q_j q_k q_l \quad (\text{III-57})$$

$\varpi_{i,CCSD(T)}$ représentent les fréquences harmoniques exprimées en cm^{-1} calculées au minimum au niveau CCSD(T)/cc-pVTZ. $\phi_{ijk,DFT}$ et $\phi_{ijkl,DFT}$ représentent les

constantes de force cubiques et quartiques calculées au niveau DFT, et exprimées dans la base des modes normaux déterminés au niveau CCSD(T), telles que :

$$\begin{aligned}\phi_{ijk,DFT} &= \frac{\partial^3 V_{DFT}}{(\partial q_i \partial q_j \partial q_k)_{CCSD(T)}} \\ \phi_{ijkl,DFT} &= \frac{\partial^4 V_{DFT}}{(\partial q_i \partial q_j \partial q_k \partial q_l)_{CCSD(T)}}\end{aligned}\quad (\text{III-58})$$

Dans cette perspective, les méthodes de type DFT ont fait l'objet de plusieurs études simultanées [139, 140, 141, 142, 143] que nous avons approfondies en explorant les combinaisons bases/méthodes les plus adaptées à la reproduction des potentiels anharmoniques de référence. Cette approche est particulièrement bien adaptée à l'étude anharmonique de systèmes de taille moyenne semi-rigides [144] en phase gaz et en solution [145, 146]. Cependant, il semble qu'à l'heure actuelle, une approche purement DFT reste la seule possibilité pour aborder des systèmes de plus de 20 atomes.

III.8 Représentation matricielle du Hamiltonien, calculs d'intégrales

Le premier terme de l'équation (III-56 page précédente) représente le Hamiltonien d'ordre 0. Ce terme est diagonal. De ce fait, les j ($j \in [1, N]$) fonctions propres normées $\psi_{j,v}^{(0)}$, produits d'oscillateurs harmoniques $\Theta_{j,v}^{(0)}(q_k)$ issues du traitement de l'équation vibrationnelle d'ordre 0 forment un système orthogonal complet :

$$\psi_{j,v}^{(0)} = \prod_{k=1}^{nv} \Theta_{j,v}^{(0)}(q_k) \text{ avec } \langle \Theta_{j,v}^{(0)} | \Theta_{j,v}^{(0)} \rangle = \delta_{v_k v_{k'}} \quad (\text{III-59})$$

Ce système constitue une base de développement des i ($i \in [1, N_s]$) ($N_s \leq N$) fonctions d'ondes vibrationnelles recherchées $|v\rangle_i$ construites comme des combinaisons linéaires de fonctions propres d'ordre 0 :

$$|v\rangle_i = |v_1, v_2, \dots, v_{nv}\rangle_i = \sum_j C_j \psi_{j,v}^{(0)} \quad (\text{III-60})$$

Dans le cas des modes doublement dégénérés, nous noterons la fonction d'onde vibrationnelle associée à l'oscillateur dégénéré i : $|v, l\rangle_i$.

Il s'agit alors de résoudre l'équation de SCHRÖDINGER vibrationnelle anharmonique :

$$\hat{H}_{v,l} |v, l\rangle_i = E_{v,l} |v, l\rangle_i \quad (\text{III-61})$$

Ceci se fait habituellement à l'aide de méthodes de perturbation ou de variation, ou bien encore à l'aide de méthodes combinées type variation-perturbation.

Pour résoudre des systèmes d'équations tels que l'équation (III-61), l'outil informatique prend toute sa valeur. Par conséquent, il est commode de résoudre le problème sous sa forme algébrique, c'est-à-dire de le représenter matriciellement. Pour cela, nous définissons la représentation matricielle du Hamiltonien par la projection de ce dernier dans sa base de fonctions harmoniques non dégénérées et doublement dégénérées. Les éléments matriciels $H_{(v,l)(v',l')}$ sont définis par la relation :

$$H_{(v,l)(v',l')} = \int \Psi_{(v,l)}^{(0)} \hat{H} \Psi_{(v',l')}^{(0)} dq_{(i,j,\dots,nv)} \quad (\text{III-62})$$

$$= \langle (v, l)^{(0)} | \hat{H} | (v', l')^{(0)} \rangle \quad (\text{III-63})$$

où $\hat{H}$ est partitionné de la manière suivante :

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{H}^1 + \hat{H}^2 \quad (\text{III-64})$$

$\hat{H}^0$ se rapporte au Hamiltonien harmonique, $\hat{H}^1$ et $\hat{H}^2$ traduisent l'anharmonicité et font intervenir les opérateurs q^3 et q^4 respectivement, ces derniers pouvant être décomposés en un produit d'opérateurs q [147] : $q^3 = \prod_{i,j,k}^3 q_i q_j q_k$, $q^4 = \prod_{i,j,k,l}^4 q_i q_j q_k q_l$. Les variables étant séparables, chaque terme matriciel se décompose en produit d'intégrales monomodes.

Cas des modes non dégénérés

Soit l'intégrale $\langle v_\alpha | q | v'_\alpha \rangle$. Les fonctions monomodes étant dans ce cas caractérisées par des polynômes d'HERMITE, noté ici $\mathbf{H}$, l'intégrale s'écrit :

$$\langle v | q | v' \rangle = N_v N_{v'} \int e^{-q^2} \mathbf{H}_v q \mathbf{H}_{v'} dq \quad (\text{III-65})$$

On peut montrer [118] qu'il existe des relations de récurrence entre les polynômes, ce qui conduit à :

$$\langle v | q | v' \rangle = N_v N_{v'} \int e^{-q^2} \mathbf{H}_{v'} \left(v \mathbf{H}_{v-1} + \frac{1}{2} \mathbf{H}_{v+1} \right) dq \quad (\text{III-66})$$

Ces polynômes étant orthogonaux, cette intégrale est non nulle si $v' = v \pm 1$ et nous obtenons :

$$\langle v | q | v + 1 \rangle = \langle v + 1 | q | v \rangle = \sqrt{\frac{v+1}{2}} \quad (\text{III-67})$$

$$\langle v | q | v - 1 \rangle = \langle v - 1 | q | v \rangle = \sqrt{\frac{v}{2}} \quad (\text{III-68})$$

Comme le développement limité de la fonction potentielle est tronqué à l'ordre 4 dans notre étude, les opérateurs présents dans le Hamiltonien sont de type p^2, q, q^2, q^3, q^4 . Le résultat des intégrales correspondantes est tabulé [129].

III.9 Méthodes Perturbationnelles

Il existe deux méthodes de calcul perturbatif : La méthode de « Transformation de contact » issue des travaux de VAN VLECK [148, 149] et la méthode standard dite de RAYLEIGH-SCHRÖDINGER [150]. Cette dernière est relativement simple à mettre en place et conduit aux expressions bien connues de l'énergie :

$$E_{(v,l)}^{Tot} = E_{(v,l)}^{(0)} + H_{(v,l),(v,l)}^{(2)} + \sum_{v' \neq v} \frac{(H_{(v,l),(v',l')})^{(1)})^2}{E_{(v,l)}^{(0)} - E_{(v',l')}^{(0)}} \quad (\text{III-69})$$

$E_v^{(0)}$ et $E_{v'}^{(0)}$ étant respectivement les énergies harmoniques des états v et v' . Le développement de la fonction d'onde est habituellement déduit d'un traitement perturbatif d'ordre 1 :

$$|v, l\rangle^{(1)} = |v, l\rangle^{(0)} + \sum_{v' \neq v} \frac{H_{(v,l),(v',l')}}{E_{(v,l)}^{(0)} - E_{(v',l')}^{(0)}} * |v', l'\rangle^{(0)} \quad (\text{III-70})$$

Quelle que soit l'approche envisagée, l'expression perturbative de l'énergie totale de vibration peut se formuler de la façon suivante :

$$\begin{aligned} E_{(v,l)} = & \sum_s \omega_s \left(v_s + \frac{1}{2} \right) + \sum_t \omega_t (v_t + 1) + \sum_{s \geq s'} x_{ss'} \left(v_s + \frac{1}{2} \right) \left(v_{s'} + \frac{1}{2} \right) \\ & + \sum_{s,t} x_{st} \left(v_s + \frac{1}{2} \right) (v_t + 1) + \sum_{t \geq t'} (v_t + 1) (v_{t'} + 1) + \sum_{t \geq t'} g_{tt'} l_t l_{t'} + \dots \end{aligned} \quad (\text{III-71})$$

soit encore²⁵ :

$$\begin{aligned} E_{(v,l)} = & \sum_s \omega_s \langle v_s | q_s^2 | v_s \rangle + \sum_t \omega_t \sum_l \langle v_t, l | q_t^2 | v_t, l \rangle \\ & + \sum_{s \neq s'} k_{ss's'} \langle v_s | q_s^2 | v_s \rangle \langle v_{s'} | q_{s'}^2 | v_{s'} \rangle + \sum_{s=s'} k_{ssss} \langle v_s | q_s^4 | v_s \rangle \\ & + \sum_{s,t} k_{sstt} \langle v_s | q_s^2 | v_s \rangle \left(\sum_l \langle v_t, l | q_{t+} q_{t-} | v_t, l \rangle \right) \\ & + \sum_{t \neq t'} k_{tt't'} \left(\sum_l \langle v_t, l | q_{t+} q_{t-} | v_t, l \rangle \right) \left(\sum_{l'} \langle v_{t'}, l' | q_{t'+} q_{t'-} | v_{t'}, l' \rangle \right) \\ & + \sum_{t=t'} k_{tttt} \left(\sum_l \langle v_t, l | q_{t+}^2 q_{t-}^2 | v_t, l \rangle \right) \\ & - \frac{1}{2} \sum_{t=t'} k_{tttt} l_t^2 + \Theta(q^3) \end{aligned} \quad (\text{III-72})$$

où les indices s et t se rapportent successivement aux états non et doublement dégénérés, x et g sont les constantes d'anharmonicité dépendantes des termes cubiques et quartiques. Si la méthode de perturbation est facile à programmer,

25. On pose pour des raisons pratiques : $q_{\pm} = q_x \pm iq_y$

et malgré le fait qu'elle soit une des techniques les plus utilisées pour calculer un spectre anharmonique [151], il n'en demeure pas moins que son utilisation reste limitée puisqu'elle s'adresse uniquement, en toute rigueur, au calcul des fréquences les plus basses d'un spectre, zone spectrale où la densité d'états vibrationnels est peu élevée. Cette limitation de la théorie de perturbation est due aux phénomènes de résonance (type FERMI [152] ou bien encore DARLING-DENNISON [153]) et au fait que, tronquant la fonction à l'ordre 4 (termes (semi) diagonaux), il n'est pas possible de prendre en compte tous les termes d'interaction indispensables au traitement des bandes chaudes et de combinaisons.

Des solutions ont ensuite été développées ces dix dernières années afin de résoudre ce problème. Nous pouvons citer, par exemple, la méthode du Hamiltonien vibrationnel à transformée de contact, couplée à une procédure automatisée pour mettre en place et résoudre les résonances pertinentes propres aux systèmes de MARTIN et TAYLOR [154], la théorie de perturbation canonique de grand ordre de VAN VLECK [155] et l'approximation du champ vibrationnel auto-cohérent (VSCF, pour « Vibrational Self-Consistent Field ») qui inclue les corrections concernant la corrélation entre les modes par la théorie de la perturbation développée par JUNG, GERBER et NORRIS. Elle se nomme CC-VSCF pour Correlation Corrected VSCF [156, 157].

III.10 Méthodes Variationnelles

La résolution approchée de l'équation de SCHRÖDINGER vibrationnelle par la méthode variationnelle consiste à développer les états propres de H_v dans la base des fonctions propres connues du Hamiltonien d'ordre 0 $H_v^{(0)}$, puis de diagonaliser la représentation matricielle de ce Hamiltonien.

Le problème revient donc à calculer les coefficients C_j des fonctions propres $|v, l\rangle_i$ solutions du Hamiltonien vibrationnel H_v tels que :

— $|v, l\rangle$ soit normé :

$$\langle v, l | v, l \rangle = \sum_j^N C_j^2 \quad (\text{III-73})$$

— l'énergie vibrationnelle :

$$E_{v,l} = \langle v, l | H_{v,l} | v, l \rangle = \sum_j^N C_j^2 \langle \psi_{j,v}^{(0)} | H_{v,l} | \psi_{j,v}^{(0)} \rangle + \sum_j^N \sum_{k \neq j}^N C_j C_k \langle \psi_{j,v}^{(0)} | H_{v,l} | \psi_{k,v}^{(0)} \rangle \quad (\text{III-74})$$

$$E_{v,l} = \sum_j^N C_j^2 H_{jj} + 2 \sum_j^N \sum_{k \neq j}^N C_j C_k H_{jk} \quad (\text{III-75})$$

soit minimale compte-tenu de la condition de normalisation.

— la variation sur l'énergie conduite à l'obtention d'un extremum :

$$dE_{v,l} = \sum_{j=1}^N \frac{\partial E_{v,l}}{\partial C_j} dC_j = 0 \quad (\text{III-76})$$

où

$$\frac{\partial E_{v,l}}{\partial C_j} dC_j = 2C_j H_{jj} + 2 \sum_{k \neq j}^N C_k H_{jk} \quad (\text{III-77})$$

Les variations (∂C_j) ne sont pas indépendantes les unes des autres puisqu'il faut qu'elles vérifient simultanément la condition de normation. La méthode des multiplicateurs de Lagrange permet de prendre en compte ces conditions. L'application du théorème de variation conduit donc à calculer la transformation unitaire (C) qui diagonalise la représentation du Hamiltonien (H) :

$$(H)(C) = E(C) \quad (\text{III-78})$$

dans la base des fonctions propres du Hamiltonien non perturbé afin d'obtenir les valeurs propres – énergies des niveaux vibrationnels – et vecteurs propres – états vibrationnels – correspondants. Les solutions vibrationnelles seront d'autant plus proches des solutions exactes que la base (N) de développement tendra vers l'infini. Cette dernière étant toujours finie et limitée, le problème repose alors sur le choix des configurations de l'espace à diagonaliser.

Les stratégies de sélection sont nombreuses [158, 159, 160, 161, 162, 163] et très proches de celles pratiquées en chimie quantique pour les méthodes permettant d'atteindre l'énergie de corrélation électronique.

Choix de l'espace à diagonaliser

Le choix de l'espace à diagonaliser (N_s) influe grandement sur la précision et la rapidité de convergence des méthodes variationnelles. La troncature de l'espace complet (N) est un problème délicat sur lequel il est nécessaire de s'attarder tant il est à l'origine des particularités singulières des différentes approches.

Pour une meilleure interprétation d'un spectre vibrationnel résonant, il est donc préférable d'employer une méthode variationnelle, même si ce type de méthodes conduit à des écueils connus. En effet, l'ensemble des données extraites à partir de la fonction potentielle V croît radicalement avec la taille de la molécule, et la précision de la méthode est donc entièrement dépendante de la qualité de V et de l'obligation de prendre en compte toutes les N configurations vibrationnelles $S = \left\{ \left| n_1^i, n_2^i, \dots, n_{n_{vib}}^i \right\rangle; 1 \leq i \leq N \right\}$ couplées aux sous-espaces des N_0 états $S = \left\{ \left| n_1^j, n_2^j, \dots, n_{n_{vib}}^j \right\rangle; 1 \leq j \leq N_0 \right\}$ que nous désirons décrire. La solution recherchée sera d'autant plus proche de la solution exacte que la base N tendra vers l'infini ; or, cette dernière est forcément finie et limitée et le problème réside donc dans le choix des configurations N_s à diagonaliser. Ce point est crucial car de lui dépend grandement la précision et la rapidité de convergence de la méthode variationnelle. La troncature faite sur l'espace N est alors devenue un axe de recherche majeur, qui a conduit à différentes méthodes ayant chacune leurs spécificités.

Ces méthodes de sélection sont très proches de celles employées pour le calcul de l'énergie de corrélation électronique en chimie quantique. Il y a presque autant de stratégies sélectives que de programmes basés sur l'interaction de configuration (CI, pour « Configuration Interaction »). En accord avec les deux algorithmes de WYATT *et al.* [164], cette dernière, *i.e.* CI, implémentée dans la méthode P_MWCI, est basée sur l'utilisation d'un opérateur d'onde et sur la construction itérative (γ cycles) de $\langle H_v \rangle$. Les détails sont reportés dans la référence [165]. L'espace de configuration au cycle γ est donc récursivement défini comme étant l'espace S_γ , en interaction directe avec $S_{\gamma-1}$.

Comme nous l'avons dit, l'essentiel du problème réside d'une part dans le choix de l'espace actif à prendre en compte, dont la taille doit être en adéquation avec celle du processus CI, mais aussi dans la sélection du nombre γ de cycles pour la troncature. Toutefois, l'étude des états fortement résonants [165] et/ou des

combinaisons de modes harmoniques hautement liés ne peut se faire que *via* le choix d'un $\gamma = 4$.

Cette méthode n'est cependant pas unique et, parmi les différentes méthodes variationnelles développées, nous pouvons citer en exemple le travail innovant de BOWMAN et GERBER relatif à l'approche VSCF [166, 167, 168, 169], au développement du MULTIMODE [170] et à la très efficace approche VCC (« Vibrational Coupled Cluster ») récemment développée par CHRISTIANSEN [171]. Plus récemment encore, une extension de la VSCF par l'introduction de la théorie de la perturbation des états quasi-dégénérés (QDPT, pour « Quasi-Degenerate Perturbation Theory ») a été développée, afin d'améliorer la description de la résonance vibrationnelle dans le cas de molécules polyatomiques [172]. La précision moyenne actuelle concernant les calculs sur les petits systèmes organiques est de 1 à 15 cm^{-1} , suivant la nature des mouvements étudiés. Celle-ci est à la fois dépendante de la qualité et de la forme analytique choisie pour décrire le champ de forces. La résolution de l'équation de SCHRÖDINGER reste malgré tout de nos jours encore limitée par la puissance de calcul disponible, ce même si le développement récent de codes hautement parallélisés – voir l'algorithme P_VMWCI – permet désormais de traiter de façon exacte des systèmes n'excédant pas 15 atomes pour un champ de forces donné.

III.10.A Les méthodes Uncoupled Anharmonic Oscillator

Il est admis que la base des fonctions produits d'oscillateurs harmoniques est bien adaptée pour traiter par IC l'anharmonicité d'un système dont les modes de vibration sont faiblement couplés. Lorsque ces couplages sont importants, il est courant pour accélérer la convergence d'avoir recours à d'autres procédés [173, 174, 175], comme ceux proposés dans le cadre des méthodes Uncoupled Anharmonic Oscillator (UC).

III.10.A.a Principe

Le Hamiltonien vibrationnel s'écrit en toute généralité sous la forme :

$$H(p, q) = \left(\sum_{j=1}^{nv} h_j \right) + H'(q_1, \dots, q_{nv}) \quad (\text{III-79})$$

où h_j est un opérateur monomode et H' le terme de couplage entre les différents modes normaux. Dans cette méthode, les oscillateurs anharmoniques sont traités comme s'ils vibraient indépendamment les uns des autres, *i.e.* qu'ils sont solutions de l'équation monomode aux valeurs propres :

$$h_j^{UC} \phi_{v_j}^{UC}(q_j) = \epsilon_j^{UC} \phi_{v_j}^{UC}(q_j) \quad (\text{III-80})$$

La fonction d'onde totale $|v\rangle_i$ caractéristique d'un état vibrationnel i , solution de la partie diagonale ($H^{(D)}$) du Hamiltonien vibrationnel $H(p, q)$, peut par conséquent s'exprimer dans la base des fonctions monomodes comme un produit de fonctions dépendant d'une seule coordonnée normale :

$$H^{(D)} |v\rangle_i^{UC} = \epsilon_i^{UC} |v\rangle_i^{UC} \text{ avec } |v\rangle_i^{UC} = \prod_j \phi_{v_j}^{UC}(q_j) \quad (\text{III-81})$$

Les fonctions propres et valeurs propres de l'équation III-81 sont obtenues directement par diagonalisation de $H^{(D)}$ dans la base $|\phi_{v_j}^{UC}(q_j)\rangle$.

Les valeurs propres ϵ_v^{UC} et les vecteurs propres $\phi_{v_j}^{UC}(q_j)$ sont, quant à eux, obtenus par diagonalisation du Hamiltonien monomode dans la base des oscillateurs harmoniques tels que :

$$\phi_{v_j}^{UC}(q_j) = \sum C_k^{UC} \theta_k^{(0)}(q_k) \quad (\text{III-82})$$

$$\langle \phi_{v_j}^{UC}(q_j) | \phi_{v_j}^{UC}(q_j) \rangle = 1 \text{ et } \langle v^{UC} | v^{UC} \rangle = 1 \quad (\text{III-83})$$

En résumé :

- L'énergie d'une configuration i se présente sous la forme de la somme des énergies monomodes dans le champ moyen des autres oscillateurs :

$$E_i^{UC} = \sum_{j=1} \epsilon_{v_j}^{UC},$$

- Les fonctions $|v\rangle_i^{UC}$ de convergence forment une base orthonormée dans laquelle seront développées les fonctions d'onde du Hamiltonien vibrationnel total suivant leur classe de symétrie (Λ) :

$$|v\rangle_i^\Lambda(q_1, q_2, \dots, q_{nv}) = \sum C_k |v\rangle_i^{UC(\Lambda)}(q_1, q_2, \dots, q_{nv}) \quad (\text{III-84})$$

III.10.A.b Les méthodes VSCF-VCI

Le principe général des méthodes découplées (UC) a été adapté à l'application de la théorie SCF au traitement de la vibration.

Soit un système de nv modes normaux couplés. Lors du traitement VSCF [176, 177, 178], la fonction d'onde totale SCF est exprimée comme un produit de fonctions dépendant d'une seule coordonnée normale :

$$|v\rangle_i^{VSCF} = \prod_j \phi_{v_j}^{VSCF}(q_j) \quad (\text{III-85})$$

$$H_v^{VSCF} |v\rangle_i^{VSCF} = E_v^{VSCF} |v\rangle_i^{VSCF} \quad \text{et} \quad H_v^{VSCF} = \sum_j h_j^{VSCF} \quad (\text{III-86})$$

En appliquant le principe variationnel à chacune des fonctions $\phi_{v_j}^{VSCF}$, le problème se résume alors à la résolution d'un système de nv équations SCF couplées de la forme :

$$h_j^{VSCF} \phi_{v_j}^{VSCF}(q_j) = \epsilon_{v_j}^{VSCF} \phi_{v_j}^{VSCF}(q_j) \quad (\text{III-87})$$

où l'opérateur monomode est un opérateur intégro-différentiel du type « opérateur de FOCK » – cet opérateur contient des intégrales de couplage multidimensionnelles très similaires aux intégrales biélectroniques de COULOMB – de la forme :

$$h_j^{VSCF} = h_j^{UC} + \left\langle \prod_{k \neq j} \phi_{v_k}^{VSCF} V_c \left| \prod_{k \neq j} \phi_{v_k}^{VSCF} \right. \right\rangle \quad (\text{III-88})$$

L'intégrale $\left\langle \prod_{k \neq j} \phi_{v_k}^{VSCF} \left| V_c \right| \prod_{k \neq j} \phi_{v_k}^{VSCF} \right\rangle$ est interprétée comme un champ vibrationnel moyen agissant sur le $j^{\text{ème}}$ oscillateur.

L'avantage principal de l'approche VSCF est de transformer un problème de dimension nv couplé explicitement, en nv équations indépendantes monomodes aux valeurs propres. Les nv équations intégral-différentielles couplées sont résolues numériquement d'une façon auto-cohérente. Les fonctions propres des Hamiltoniens monomodes h_j^{SCF} initialisent le calcul itératif. Lorsque la convergence est atteinte, l'énergie totale E_j^{VSCF} s'exprime comme :

$$E_j^{VSCF} = \sum_j \epsilon_{v_j}^{VSCF} - L \langle v^{VSCF} | V_c | v^{VSCF} \rangle \quad (\text{III-89})$$

Dans cette expression, L représente le nombre de termes de couplage du mode q_j avec les autres modes dans la fonction énergie potentielle.

Les résultats obtenus initialement par BOWMAN *et al.* [173, 174] et THOMPSON *et al.* [175] montrent que ces solutions VSCF fournissent une base adéquate pour assurer la convergence de la procédure d'interaction de configuration pour les états de symétrie (Λ) donnés (aux problèmes d'orthogonalisation près). Afin de dépasser le cadre limitant des approches VSCF (petites dimensions des systèmes et/ou peu de modes couplés simultanément), la méthode VMFCI a été récemment développée par CASSAM-CHENAÏ et LIÉVIN [179, 180]. Cette approche est beaucoup plus générale et flexible que VSCF/VCI puisqu'elle permet une optimisation du champ moyen à chaque étape du schéma de contraction, rendant ainsi le procédé de troncature plus efficace. En contrepartie, le partitionnement est laissé à l'appréciation de l'utilisateur.

III.10.B Les méthodes directes

Il s'agit du type de méthodes que nous voulons mettre en oeuvre pour résoudre le problème vibrationnel de systèmes de « taille moyenne ». Trois constatations sont à la base de nos choix de l'espace à diagonaliser.

III.10.B.a Troncature de la fonction potentielle

La fonction potentielle anharmonique n'est qu'approchée. Dans notre cas, elle est modélisée par un développement en série de TAYLOR tronqué à l'ordre 4 autour de la position d'équilibre. Cette approche n'est pas la mieux adaptée pour décrire des

mouvements de grande amplitude. Aussi, en exprimant explicitement les éléments matriciels de la représentation de $\hat{H}_v$ dans la base des fonctions d'HERMITE (ou de LAGUERRE), nous nous rendons compte qu'un état vibrationnel monomode v interagissant avec un état v' ne met en jeu que des intégrales non nulles si et seulement si v' est compris entre $v - 4$ et $v + 4$. Les éléments matriciels d'ordre supérieur ne sont pas définis [147].

III.10.B.b Troncature de la base

La base constituée par les produits de fonctions propres d'oscillateurs harmoniques monodimensionnels est mathématiquement infinie. La résolution du problème vibrationnel implique donc de tronquer celle-ci et conduit de fait à une mauvaise modélisation des états vibrationnels les plus proches de cette troncature. Nous ne pourrions donc pas, ou peu, par le biais de ces méthodes, calculer des modes fortement excités correspondant à certaines harmoniques ou bandes de combinaisons, ce que permet entre autre la méthode développée à Montpellier [181].

III.10.B.c Dimension du problème

Les nombres requis de données *ab initio* (ou DFT) (champs de forces) et de manipulation d'intégrales augmentent de façon exponentielle avec la taille de la molécule. Le tableau ci-après (Tableau III.1 page ci-contre) illustre, au travers de l'étude de systèmes comportant de 5 à 30 atomes ne possédant pas de symétrie, l'étendue du problème qu'il est nécessaire de mettre en oeuvre à chaque relecture de la fonction potentielle.

Contrairement à l'approche CI (III.10 page 105), où le choix de l'espace actif conduit à prendre en compte toutes les interactions de configurations avec le système d'étude $S = |n_1^j, n_2^j, \dots, n_{n_{vib}}^j\rangle$ tel que $1 \leq j \leq N_0$, la méthode de variation-perturbation a été développée afin de ne sélectionner que les configurations les plus significatives par un processus à η itérations. Elle peut se faire soit par un critère basé sur le développement de la fonction d'onde vibrationnelle, soit par discrimination énergétique résultant d'un processus CI réalisé en amont, c'est-à-dire en comparant les contributions de tous les états vibrationnels interagissant potentiellement avec l'espace actif défini à la $(\eta - 1)^{ième}$ itération de la

N_{atomes}	5	10	15	30
N_{modes}	9	24	39	84
k_{ij}	$4, 5.10^1$	$3, 0.10^2$	$7, 8.10^2$	$3, 6.10^4$
k_{ijk}	$1, 7.10^2$	$2, 6.10^3$	$1, 1.10^4$	$1, 0.10^5$
k_{ijkl}	$5, 0.10^2$	$1, 8.10^4$	$1, 1.10^5$	$2, 2.10^6$
Total	$7, 0.10^2$	$2, 0.10^4$	$1, 2.10^5$	$2, 3.10^6$
M^*	$6, 3.10^1$	$1, 7.10^2$	$2, 7.10^2$	$5, 9.10^2$
D^*	$1, 8.10^3$	$1, 4.10^4$	$3, 6.10^4$	$1, 7.10^4$
T^*	$2, 9.10^4$	$6, 9.10^5$	$3, 1.10^6$	$3, 2.10^7$
Q^*	$3, 0.10^5$	$2, 6.10^7$	$2, 0.10^8$	$3, 3.10^9$
N_{jobs}	2.10^{10}	5.10^{13}	3.10^{15}	8.10^{17}

Tableau III.1 – Évolution du nombre d’excitations à prendre en compte, et du nombre de calculs correspondant, avec la taille du système considéré. MDTQ : mono, di, tri et quadriexcitations ; N_{jobs} : nombre d’opérations à effectuer par lecture de potentiel.

méthode perturbative. Historiquement, la première méthode de type variation-perturbation redéfinissait l’espace actif en ne sélectionnant par diagonalisation que la douzaine de configurations vibrationnelles ayant le plus d’impact en terme d’énergie sur la correction de la fonction d’onde à l’ordre 1, après chaque itération. Une valeur seuil Σ , choisie par l’utilisateur, permet de contrôler la taille de la matrice résultante en définissant un nombre d’itérations η à atteindre. Le poids de chaque configuration est ensuite réévalué par une méthode perturbative au second ordre. Même si cette méthode a connu un réel intérêt du fait de sa précision numérique [182, 183, 184, 185], son utilisation n’est toutefois pas adaptée dans le cas de grands ou de moyens systèmes moléculaires. Ces méthodes ont récemment refait l’objet de recherches [185], qui ont conduit à les implémenter pour la première fois dans le code P_Anhar 1.0 – comme une alternative au processus CI brut –, puis dans le code VCI-P.

En accord avec les définitions précédentes, la méthode de variation-perturbation incluse dans le code P_Anhar peut être écrite comme :

$$S_\gamma = \left\{ \left| n_1^j, n_2^j, \dots, n_{n_{vib}}^j \right\rangle \in S; \exists \left| n_1^i, n_2^i, \dots, n_{n_{vib}}^i \right\rangle \in S_{\gamma-1} \right. \\ \left. \left| \frac{\langle n_1^j, n_2^j, \dots, n_{n_{vib}}^j | V^{(1)} | n_1^i, n_2^i, \dots, n_{n_{vib}}^i \rangle}{E_i^0 - E_j^0} \right| > \epsilon \right\} \quad (\text{III-90})$$

Même si ces approches sont moins rigoureuses, elles représentent une alternative intéressante au problème de la taille de l'espace actif et permettent un traitement plus rapide par une sélection directe des interactions résonnantes principales. Leur inconvénient majeur concerne néanmoins la sélectivité. En effet, avec le risque de ne pas garder certaines configurations vibrationnelles fortement résonnantes mais ayant de faibles interactions, ces approches ne sont pas suffisamment robustes pour traiter parfaitement le problème ni pour réduire la taille du problème vibrationnel. Quand bien même leur efficacité a été prouvée dans le cas d'un très grand nombre d'interactions de configuration, elles admettent des limites certaines lorsqu'il s'agit de décrire des états de résonance trop faiblement dépendants de l'intégration d'interactions indirectes. Ces méthodes peinent enfin à décrire les résonances les plus fines.

Une alternative possible à ces approches de variation-perturbation consiste à développer des méthodes de perturbation-variation. Leur principe est de résoudre l'équation vibrationnelle de SCHRÖDINGER (VSE : Vibrational SCHRÖDINGER Equation) par une approche perturbative, tout en recherchant les potentiels incidents dus aux phénomènes de résonance, aussi bien réels qu'artificiels. Le problème de dégénérescences fortuites entre ses états de résonance peut être résolu par l'utilisation de petits processus impliquant ces états variationnels. Cette méthode, développée depuis la première version de P_Anhar, a initialement été créée afin de traiter les systèmes de grande taille. Notons que si le critère régissant la sélection des états résonnants est assez grand, le résultat obtenu par la méthode de variation-perturbation tend vers celui de la CI brute.

Lorsqu'une dégénérescence accidentelle intervient entre deux niveaux vibrationnels, il n'est pas recommandé d'utiliser la théorie de la perturbation sous sa forme classique. La correction perturbative à l'ordre 2, implémentée dans l'approche perturbation-variation, est définie comme telle :

$$E^{(2)} = \sum_{\nu} \left[\langle \nu | V^{(2)} | \nu \rangle + \sum_{j \neq \nu} \frac{\langle j | V^{(1)} | \nu \rangle \langle \nu | V^{(1)} | j \rangle}{E_{\nu}^0 - E_j^0} + \sum_{\substack{l \neq \nu \\ l \neq j}} \frac{\langle l | V^{(1)} | \nu \rangle \langle \nu | V^{(1)} | l \rangle}{E_{\nu}^0 - \epsilon_l} \right] \quad (\text{III-91})$$

avec Σ_1 résultant de la diagonalisation du micro-espace :

$$S = |n_1^1, n_2^1, \dots, n_{n_{vib}}^1\rangle \text{ tel que } 1 \subseteq \{i\} \text{ et } 1 \leq i \leq N \quad (\text{III-92})$$

Enfin, et en dernier recours, lorsque la taille du système le nécessite, nous avons montré qu'il était toujours possible d'appliquer un facteur correctif *post* VCI, *via* un modèle récemment validé par BÉGUÉ *et al.* sur des molécules de type nitrilimines [186]. Ce facteur intervient à la suite du traitement variationnel, afin que soit préalablement traité l'ensemble des couplages et des résonances intervenant entre tous les états vibrationnels, dont le sens physique ne peut être décemment moyenné, en cela qu'il représente quantitativement l'apport des corrections anharmoniques. L'application d'un facteur correctif est de coutume depuis des décennies et consiste généralement à admettre que tous les vibreurs se comportent identiquement face aux couplages vibrationnels. Au contraire, l'application du facteur de correction *post* VCI permet de s'affranchir de ces approximations et de limiter la surestimation classique, de l'ordre de quelques cm^{-1} en moyenne, commise sur certains vibreurs et imputable tant aux conditions de calculs choisies qu'aux erreurs inévitables, inhérentes au calcul de la fonction d'onde du système. C'est cette technologie qui a été principalement utilisée dans le cadre de nos études.

Chapitre IV

Résultats et discussion

Sommaire

IV.1 Donneur	123
IV.1.A Historique : point de départ du travail	123
IV.1.A.a Etude de l'influence des paramètres physico-chimiques de dérivés du polythiophène sur les caractéristiques photovol- taïques.	125
IV.1.A.a.i Poly(3-butylthiophène) (P3BT)	125
IV.1.A.a.ii Poly(3-hexylthiophène) (P3HT)	128
IV.1.A.b Elaboration de dérivés du polythiophène pour améliorer le spectre d'absorption.	132
IV.1.A.c Elaboration de copolymères donneur/accepteur : systèmes alternés et systèmes double-câble	137
IV.1.A.c.i Systèmes alternés	138
IV.1.A.d Influences conformationnelles et électroniques	145
IV.1.B Theoretical modeling of the effect of chemical modifications on the electronic struture, chemical stability and solubility of poly(3- hexylthiophene)	149
IV.1.B.a Introduction	151
IV.1.B.b Caractéristiques structurales et électroniques	153
IV.1.B.b.i Préambule	153
IV.1.B.b.ii Résultats	154

IV.1.B.c	Interprétation théorique de la stabilité chimique	175
IV.1.B.c.i	Position du problème	175
IV.1.B.c.ii	Résultats	179
IV.1.B.d	Conclusions	185
IV.1.B.e	Informations supplémentaires	186
IV.1.C	Comportement au stress ambiant : oxydation	194
III.1.D	Is it possible to design stable conjugated polymers for efficient solar cells ?	198
III.1.D.a	Introduction	200
III.1.D.b	Results and discussion	202
III.1.D.b.i	Chemical reactivity	204
III.1.D.b.ii	Morphology of PBDTTPD films	212
III.1.D.c	Conclusion	217
III.1.D.d	Experimental	218
III.1.D.d.i	Model polymers synthesis	218
III.1.D.d.ii	PBDTTPD photoageing ageing study	219
III.1.D.e	Computational details	220
III.1.D.f	Supplementary files	222
III.2	Accepteur	227
III.2.A	Introduction	227
III.2.B	Graphene based acceptor molecules for organic photovoltaic cells	231
III.2.B.a	Introduction	232
III.2.B.b	Position du problème	234
III.2.B.c	Investigations théoriques	236
III.2.B.c.i	Conditions de calcul	236
III.2.B.c.ii	Propriétés structurales	237
III.2.B.c.iii	Propriétés électroniques	239
III.2.B.c.iv	Modélisation du π -stacking de HBC	242
III.2.B.d	Investigations expérimentales	244
III.2.B.d.i	Synthèse d'HBC non-substitués	244
III.2.B.d.ii	Synthèse de l'hexabenzocoronene hexa-substitué .	249

Introduction

Il y a aujourd'hui un intérêt mondial pour l'étude des formes alternatives d'énergie. La lumière est devenue une source complémentaire prometteuse par rapport aux énergies fossiles conventionnelles. La raréfaction des combustibles fossiles et l'augmentation des rejets de dioxyde de carbone (CO_2) qui leurs sont liés ont accru l'urgence d'un développement de sources alternatives d'énergies, propres et renouvelables.

La capacité de transformation de la lumière du soleil en électricité (processus photovoltaïque) est reconnue comme faisant partie des alternatives pouvant jouer un rôle dans la production mondiale d'énergie dans un avenir très proche. Dans certains pays, comme par exemple en Allemagne ou en Espagne, il existe depuis peu de temps des « fermes solaires », capables de fournir l'énergie nécessaire aux besoins d'une ville de capacité moyenne. Dans ce cas, la technologie utilisée est basée sur l'utilisation de cellules conventionnelles de type semi-conducteurs inorganiques (généralement à base de silicium). Malheureusement, le prix de ces cellules limite la généralisation de leur utilisation. En outre, ces cellules ont une flexibilité mécanique plus limitée.

C'est pourquoi l'étude de nouveaux matériaux et de nouveaux dispositifs est aujourd'hui nécessaire dans le but de parvenir à une augmentation de l'efficacité de la technologie et pour mettre en œuvre des dispositifs à plus grande échelle. Dans ce contexte, les composés constitués de polymères, *i.e.* les cellules photovoltaïques dites organiques (OPV pour « Organic PhotoVoltaic »), ont un grand potentiel par rapport aux cellules en silicium. L'avantage principal de cette technologie réside dans le fait que ces cellules absorbent très fortement la lumière visible. De plus, elles possèdent l'atout incontestable de pouvoir être fabriquées suivant des techniques de synthèse plus simples et de bas coût, qui conduisent à des cellules d'une grande flexibilité mécanique. Les polymères conducteurs apparaissent donc comme une solution possible pour permettre une utilisation généralisée de l'énergie solaire comme source d'énergie alternative à travers le monde.

Principe de fonctionnement d'une cellule solaire

Le processus de conversion de la lumière en électricité par des cellules solaires organiques (détaillé dans la partie I.1.A page 22 de ce travail) peut être schématiquement décrit par les étapes suivantes : (i) absorption de photons, conduisant à un état excité ; (ii) création d'une paire électron-trou (exciton) ; (iii) diffusion des excitons dans la région où la dissociation se produit, *i.e.* région dans laquelle la séparation de charge s'opère, et (iv) transport puis (v) collecte des charges aux électrodes. Ce processus est encore aujourd'hui limité car une trop faible partie du rayonnement solaire incident est absorbée. Pourtant, les espoirs sont immenses. En effet, si l'on considère le fait qu'une absorption d'énergie de l'ordre de 1,1 eV conduit à l'absorption d'environ 77 % du rayonnement solaire sur la terre, on comprend tous les enjeux de cet approvisionnement en énergie « gratuite » et directement accessible. Toutefois, le gap énergétique de la plupart des semi-conducteurs de type polymères est de plus de 2,0 eV, ce qui limite encore la collecte de photons solaires à une absorption moyenne de l'ordre de 30 %. En outre, les matières organiques possédant des coefficients d'absorption élevés, une épaisseur de film n'excédant pas 100 nm doit être atteinte afin d'absorber la plupart des photons lorsqu'un contact arrière réfléchissant est utilisé. L'incidence mutuelle de ces deux effets reste encore à élucider afin d'améliorer l'efficacité des processus des cellules OPV.

L'excitation directe dans les matières organiques ne conduit pas nécessairement à la création des porteurs de charges libres, mais à la formation de paire électron-trou (exciton). On estime ainsi que seuls 10% de la photo-excitation génèrent des porteurs de charges dans les polymères conjugués. Pour que la dissociation des excitons soit plus efficace, la présence d'un champ électrique fort est nécessaire. Ces champs locaux peuvent être fournis par des interfaces matérielles. A ces interfaces, des changements énergétiques brusques peuvent se produire et de fortes modifications locales des champs électriques sont alors possibles. Pour cela, il est nécessaire que la longueur de diffusion des excitons soit de l'ordre de grandeur de la longueur de diffusion de la couche d'accepteur d'électrons, c'est-à-dire dans une gamme de 10-20 nm d'épaisseur. Le transport des charges est, en contre-partie, affecté par recombinaison au cours du transport vers les électrodes. Le transport dans les polymères conjugués est de fait dominé par le désordre. Dans une dernière étape,

les porteurs de charge sont extraits de la cellule au moyen de deux contacts sélectifs qui ont lieu au niveau des électrodes d'oxyde d'indium (ITO) et d'aluminium, à l'opposé du dispositif.

L'emploi des cellules de type OPV a reçu une attention toute particulière depuis 1993 et l'étude de Sariciftci *et al.* [2], relatant un transfert efficace des électrons des semi-conducteurs polymères (polymères conjugués) vers le composé fullerène (C60). Ces dispositifs sont basés sur des structures de type hétérojonction en volume (« bulk heterojunction ») dans lesquelles la couche active est constituée d'un polymère donneur d'électrons, généralement de type poly(3-hexylthiophène) (P3HT,) et d'un accepteur d'électrons dérivé du C60, comme le composé [6,6]-phényl C61, ester méthylique de l'acide butyrique (PCBM).

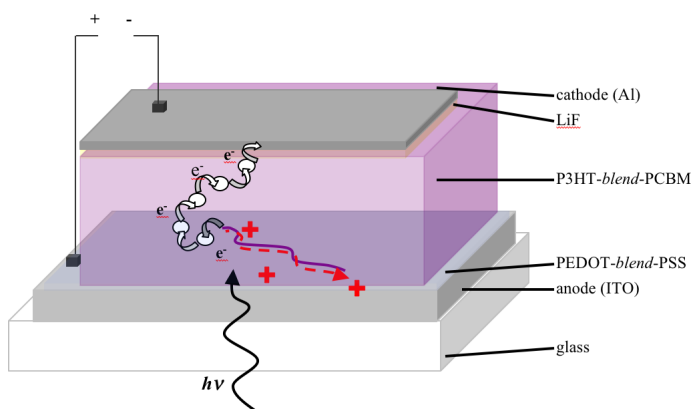


FIGURE IV.1 – Parcours des charges au sein de la cellule.

À l'heure actuelle, les meilleurs rendements de conversion obtenus à l'aide de ces dispositifs sont de l'ordre de 6 à 8 %. Ces rendements ont été obtenus après des années d'optimisation de la nanostructure des mélanges de fullerènes, tels que le PCBM, et des polymères, tels que le P3HT. Or, pour devenir commercialement viables, ces dispositifs doivent afficher une efficacité de l'ordre de 10 à 15 %. Nous savons aujourd'hui les multiples causes de ces faibles taux de conversion de la lumière en électricité : (i) la faible conductivité des polymères ; (ii) le manque d'absorption dans la région où le soleil émet la majeure partie des photons ; (iii) la difficulté de trouver un polymère de la couche active stable dans le temps ; (iv) la difficulté de contrôler la morphologie interne des cellules.

À chacun de ces écueils correspondent une ou plusieurs solutions vis-à-vis desquelles de nombreux groupes de recherche sont actuellement très actifs. Par exemple, en ce qui concerne la difficulté liée au contrôle de la morphologie interne des cellules, une réponse adaptée visant à l'utilisation de copolymères à blocs dans les cellules solaires est actuellement proposée au sein de l'IPREM. L'idée principale repose sur le fait que les blocs donneur et accepteur peuvent se rejoindre sous l'effet d'auto-assemblages pour former des zones adjacentes de tailles adaptées au captage d'un exciton, afin de permettre le transfert des charges vers les électrodes dans des domaines de diffusion de l'ordre de la dizaine de nanomètres. Cela signifie qu'au lieu de réaliser un transfert de charges aux électrodes de façon désordonnée, l'utilisation des copolymères à blocs permettrait un contrôle plus fin de la distance entre les interfaces et les canaux par lesquels les charges s'infiltreraient jusqu'aux électrodes. Il a déjà été démontré que l'efficacité du processus peut être augmentée par l'utilisation de mélanges d'homopolymères comparables à des copolymères à blocs. D'autres études récentes se sont concentrées sur la préparation de copolymères à blocs combinant un donneur d'électrons, tels que le P3HT, et des polymères portant des groupes C60 comme accepteurs d'électrons.

En définitive, les principaux autres écueils évoqués plus haut, plus spécifiques, ont plus ou moins fait l'objet de notre travail, c'est-à-dire que :

- le P3HT possède un gap énergétique qui n'est pas optimal pour permettre une collecte maximale de la lumière du soleil, et la position de son orbitale HOMO porteuse des électrons labiles n'est pas efficacement corrélée avec la position de l'orbitale LUMO du PCBM pour obtenir une tension en circuit ouvert (V_{oc}) ;
- même si le PCBM est un des accepteurs d'électrons les plus efficaces, ses fortes propriétés d'auto-agrégation ne sont pas entièrement contrôlables, ni totalement comprises ;
- les processus de recombinaison, la formation d'excitons et la capacité de ceux-ci à produire des charges ne sont pas optimisés, essentiellement à cause d'une mauvaise compréhension des processus physiques fondamentaux liés à la perte de charge au niveau des interfaces entre les blocs et les électrodes ;
- tous les dispositifs conçus à ce jour sont facilement photo-oxydables.

Dans ce contexte, l'étude des propriétés optoélectroniques de nouveaux matériaux est d'une grande importance dans la construction de cellules OPV plus optimales.

Le but de notre travail aura donc été de promouvoir la collaboration directe entre les expérimentations et la modélisation en chimie prédictive en vue d'améliorer les matériaux et les techniques intervenant dans la fabrication des dispositifs OPV basés sur des matériaux nanostructurés organiques.

Au travers des défis qui nous ont été présentés durant ce travail, nous avons travaillé à la fois sur des polymères de type (p), donneurs d'électrons, et de type (n), accepteurs d'électrons, qui seront directement utilisés pour la fabrication de cellules solaires. Nos principaux résultats sont reportés dans les parties IV.1.B, III.1.D et III.2.B qui suivent.

IV.1 Donneur

IV.1.A Historique : point de départ du travail

Vers l'élaboration de polymères photo-actifs pour les cellules solaires organiques [187]

Pour que l'utilisation du photovoltaïque se diversifie par des applications déconnectées du réseau (toiles de tentes, stores, abribus, affichages sur route, *etc.*...) et connectées au réseau, par exemple dispositifs « in-door », il est nécessaire d'abaisser le coût des dispositifs. Même si un coût de production inférieur à 1 \$/W de dispositifs couches minces vient d'être annoncé, il n'en demeure pas moins que les problèmes de toxicité et de recyclage liés aux matériaux utilisés (par exemple cadmium tellure) seront un verrou pour des applications grand public. Les cellules photovoltaïques à base de matériaux organiques, en particulier de polymères, restent prometteuses pour palier ces problèmes et continuer à faire baisser les coûts. Elles peuvent également s'adapter à tout type de support et sur des grandes surfaces. Pour l'habitat, les niches visées sont de les placer à l'intérieur de double-vitrages (surface totale ou partielle), qui peuvent être combinées à des fenêtres intelligentes (électrochromes), de réaliser des modules de relais à la domotique pour l'intérieur grâce à leur efficacité optimale même sous faible éclairement.

Les modules PV disponibles commercialement en 2007 étaient essentiellement à base de silicium (45,2 % multi-cristallin, 42,2 % monocristallin, 5,2 % silicium amorphe et 2,2 % couche mince), le reste (5,2 %) étant les modules de technologie plus récente CIS et CdTe. La principale limitation au développement de tels systèmes est le problème de l'approvisionnement en silicium de pureté photovoltaïque qui sera de plus en plus difficile à assumer compte tenu de la forte croissance des installations de modules PV dans le monde (de l'ordre de + 30 % par an en moyenne). Dans un futur proche, le coût et la disponibilité du silicium vont donc inévitablement orienter l'évolution de la technologie PV vers des dispositifs basés sur de nouveaux concepts pour produire des modules à faible coût et de grande surface. Certes, d'autres technologies sont en cours de développement et de commercialisation comme les dispositifs de type Grätzel³ à base de TiO₂ et colorant, où des modules

nomades sont fabriqués depuis 2007 par G24I. Néanmoins, cette approche hybride organique-inorganique dont la principale difficulté a été d'éviter l'utilisation d'un électrolyte liquide organique indispensable à la régénération de la cellule, est limitée par un faible recouvrement entre le spectre d'absorption des matériaux et le spectre d'émission solaire.

Les composés organiques et en particulier les polymères permettent de préparer des cellules sur support souple tel que le poly(éthylène téréphtalate) (PET), avec comme avantages la légèreté, une grande flexibilité et une modularité des propriétés de la couche active par la chimie. Ces caractéristiques primordiales devraient faciliter l'implantation de modules PV dans le bâtiment car, par exemple, le poids sur un toit peut être un handicap important pour le développement de grandes surfaces. Par ailleurs, grâce à la possibilité de réaliser des dépôts grande surface par « roll-to-roll », ces matériaux peuvent être intégrés à l'intérieur de double-vitrages sur une partie de la surface ou sur la totalité. Enfin, les modules photovoltaïques à base de composés organiques atteignent leur rendement optimal même sous faible éclairage, rendant possible leur utilisation « in-door », et ainsi un relais important à la domotique.

A l'heure actuelle, en ce qui concerne les cellules solaires organiques, l'un des meilleurs polymères en tant que donneur pour la couche active est le poly(3-hexylthiophène) (P3HT) avec des rendements autour de 5 %. Les paramètres influant le rendement de conversion sont :

- absorption du flux de photons,
- morphologie de la couche photoactive,
- contact avec les électrodes,
- structure du dispositif (choix des électrodes, épaisseur des couches, cellule simple ou en tandem, *etc.*...).

Les deux premiers points peuvent être abordés par l'élaboration de nouveaux matériaux, soit en modifiant la structure même de la chaîne conjuguée, soit en préparant des systèmes avec des architectures particulières. Les études que nous avons principalement menées pour l'application photovoltaïque ont porté jusqu'à présent sur ces deux aspects.

Afin d'illustrer nos propos, nous présenterons dans cette partie un historique non exhaustif des travaux de recherche menés sur le système P3HT, en se basant

sur les travaux de C. DAGRON-LARTIGAU qui en est la spécialiste depuis plus d'une décennie au sein de l'IPREM.

IV.1.A.a Etude de l'influence des paramètres physico-chimiques de dérivés du polythiophène sur les caractéristiques photovoltaïques.

Ce travail a été initié au sein de l'équipe EPCP par Christine DAGRON *et al.*, principalement parce qu'il avait été remarqué que les caractéristiques photovoltaïques obtenues à partir de cellules réalisées avec du poly(3-hexylthiophène) (P3HT) régiorégulier et de l'acide [6,6]-phényl-C61-butyrique méthyl ester (PCBM) pouvaient être très différentes. Tout naturellement, les chercheurs de l'EPCP se sont interrogés sur le rôle des propriétés physico-chimiques des polymères utilisés et en particulier l'influence des masses molaires sur les performances photovoltaïques. Dans ce but, ils ont commencé par préparer une série de poly(3-butylthiophène) (P3BT) et de P3HT, présentant différentes masses molaires. Le P3HT étant déjà étudié, ils ont tout d'abord commencé l'étude par le P3BT, car les chaînes latérales plus courtes pouvaient favoriser le π -stacking et, par conséquent, améliorer les propriétés d'absorption. Par la suite, il est apparu intéressant de poursuivre en réalisant différents P3HT pour comparer les résultats.

La méthode employée pour la préparation des poly(3-alkylthiophène) est celle développée par McCullough *et al.*, décrite pour la première fois en 1992 et qui permet d'obtenir des polymères hautement régioréguliers.

IV.1.A.a.i Poly(3-butylthiophène) (P3BT)

Une série de P3BT hautement régioréguliers et débromés ont été préparés par la voie décrite dans la figure IV.2 page suivante avec des masses molaires M_w variant de 5 000 à 14 000 g.mol⁻¹ et des indices de polymolécularité entre 1, 4 et 2.

Les films obtenus à partir de mélanges P3BT:PCBM (1:1 en masse) (solutions dans chlorobenzène à 10 % m/v) ont été caractérisés par la réalisation de cellules sur substrat verre d'architectures ITO/PEDOT:PSS/P3BT:PCBM/LiF/Al avec les conditions de simulateur solaire AM 1.5 (100 mW.cm⁻²). Dans le tableau IV.1 sont

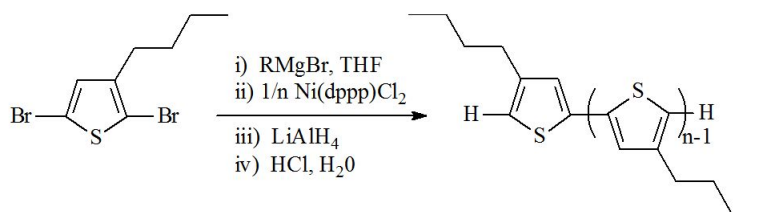


FIGURE IV.2 – Synthèse du P3BT suivie de la débromation réalisée in-situ avec LiAlH_4 . Les irrégularités des bouts de chaînes (2-thiophène) sont dues à la structure du groupement amorceur, intervenant dans la méthode de Grignard par métathèse développée par McCullough *et al.*

répertoriés les résultats d'un P3BT de M_w de $9\,300 \text{ g.mol}^{-1}$, qui sont représentatifs des autres polymères testés.

Tableau IV.1 – Caractérisations photovoltaïques de cellules à base de P3BT:PCBM (1:1) dans les conditions AM 1,5.

P3BT:PCBM	V_{oc} (V)	J_{cs} (mA cm^{-2})	FF	Rendement (%)
Avant recuit	0,74	0,9	0,27	0,2
Après recuit 30 min 70 °C	0,77	0,9	0,26	0,2

Le recuit des films de P3BT:PCBM n'améliore pas le rendement de conversion photovoltaïque. Selon, la masse molaire des P3BT, de très faibles variations des caractéristiques photovoltaïques ont été observées. Tandis que le V_{oc} est relativement élevé, les rendements ne sont pas aussi élevés que ceux obtenus avec le P3HT ($\sim 3\%$). Ceci peut être expliqué par les spectres d'absorption UV-visible des films bruts et recuits du P3BT ou P3HT avec le PCBM, comme montré dans la figure IV.3 page suivante. Le mélange P3BT:PCBM ne montre pas une grande différence dans le spectre UV-visible, tandis que le P3HT présente un net déplacement vers le rouge après traitement, avec un λ_{max} allant de 485 nm à 515 nm, et avec une augmentation de l'épaule aux plus grandes longueurs d'onde. Le traitement thermique favorise l'ordre dans les domaines de polymère, et permet de garder une grande surface d'interface entre le polymère et le PCBM. Ceci se traduit par une augmentation de λ_{max} pour le P3HT par augmentation de la taille des segments

conjugués, générée par les mouvements de chaînes autorisés par l'apport de chaleur. Il se produit également une inter-digitation des chaînes latérales alkyles permettant la formation de fibres cristallines, mises en évidence par un épaulement dans le spectre UV-Visible aux plus grandes longueurs d'onde. Ceci n'a pas été observé pour le P3BT et deux explications sont envisageables :

- la longueur des chaînes de P3BT n'est pas suffisante pour permettre une augmentation de la conjugaison et la formation de cristaux fibrillaires,
- la taille des chaînes latérales butyle n'est pas suffisamment importante pour permettre l'inter-digitation entre les chaînes de polymères.

Les chaînes de P3BT semblent donc être trop rigides pour permettre ce réarrangement. La dernière possibilité est la plus importante car pour avoir des cellules photovoltaïques efficaces, un enchevêtrement est nécessaire entre des zones amorphes et des zones cristallines à l'état solide pour favoriser le saut des charges. Ceci implique que les polythiophènes aient des longueurs de chaînes suffisantes pour s'enchevêtrer. Nous avons tenu compte de cet aspect dans notre étude sur le P3HT.

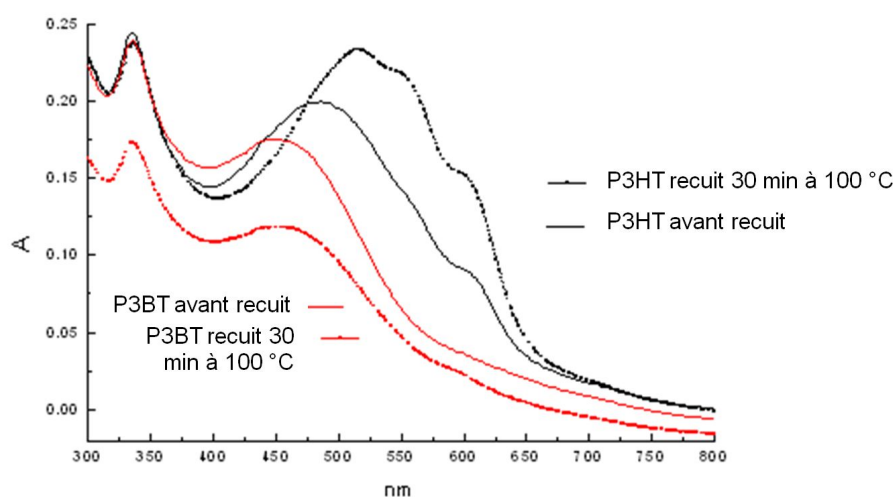


FIGURE IV.3 – Spectres UV-visible de films obtenus par mélange de P3HT (fourni par Aldrich) ou P3BT avec le PCBM avant et après traitement thermique 30 min à 100 °C (épaisseurs de films pour P3HT:PCBM 70-80 nm, 50 nm pour P3BT:PCBM).

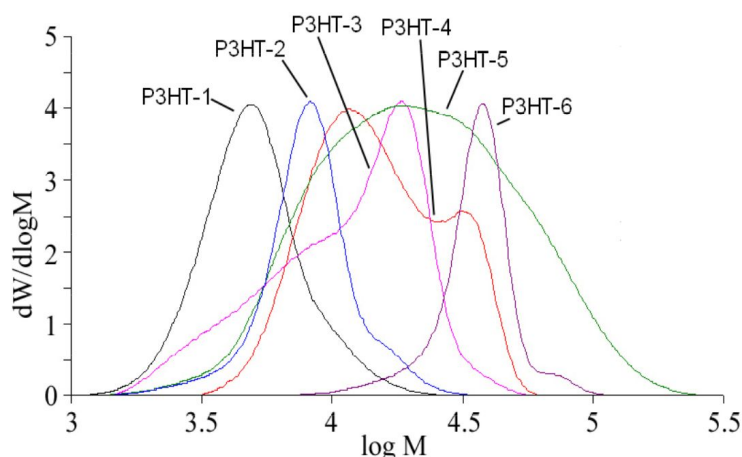


FIGURE IV.4 – Courbes CES (détection UV 254 nm) de P3HT représentatifs.

IV.1.A.a.ii Poly(3-hexylthiophène) (P3HT)

Les différents échantillons ont été préparés par la méthode de GRIM comme précédemment (figure IV.2 page 126). Un polymère de très haute masse molaire (P3HT-7) a également été préparé en changeant le solvant de polymérisation THF par le diphenyl éther (DPE). Les masses molaires ont été déterminées par CES (figure IV.4 et tableau IV.2 page ci-contre), par rapport à des polystyrènes standards. Pour tous les échantillons de P3HT, une étude approfondie par RMN 2-D HSQC ^1H - ^{13}C avait été réalisée pour étudier leur régiorégularité.

Les spectres d'absorption UV-visible des P3HT de masses molaires différentes, réalisés en films minces sans et avec PCBM sont représentés dans la figure IV.5 page 130.

Les spectres d'absorption obtenus sont similaires pour les échantillons P3HT-2 à P3HT-6, que ce soit sans ou avec PCBM. Dans le cas du polymère de plus faible masse molaire (P3HT-1), l'absorption est fortement décalée vers le bleu, traduisant une longueur de conjugaison limitée des chaînes π -conjuguées. Le P3HT-7 présente quant à lui un léger décalage vers le bleu, probablement lié au fait que lorsqu'un polymère atteint une certaine masse molaire, l'enchevêtrement affecte son comportement à l'état solide. Les mêmes commentaires peuvent être faits à partir des spectres obtenus sur les films des mélanges P3HT:PCBM. Les spectres obtenus sont tout à fait en accord avec ceux largement publiés dans la littérature, à

Tableau IV.2 – Masses molaires M_w et distribution des masses pour différents échantillons P3HT obtenues par CES (équivalents PS) ; pour P3HT-7 M_w a été déterminé par MALDI-TOF.

Échantillon (solvant)	M_w (CES, THF, UV) (g.mol^{-1})	M_w/M_n
P3HT-1 (THF)	5 500	1,2
P3HT-2 (THF)	8 800	1,2
P3HT-3 (THF)	13 450	1,6
P3HT-4 (THF)	17 700	1,4
P3HT-5 (commercial)	30 650	2,1
P3HT-6 (THF)	37400	1,1
P3HT-7 (DPE)	280 000	1,1

savoir l'observation d'une structure vibronique caractéristique de l'organisation des chaînes de P3HT à l'état solide. Ceci montre l'intérêt du recuit dans le cas de ce dérivé du polythiophène, car il permet l'augmentation de la cristallinité du P3HT. Ces résultats confirment que la nanostructure des matériaux est intrinsèquement reliée à la masse molaire des polymères et à leur capacité à former des cristaux fibrillaires.

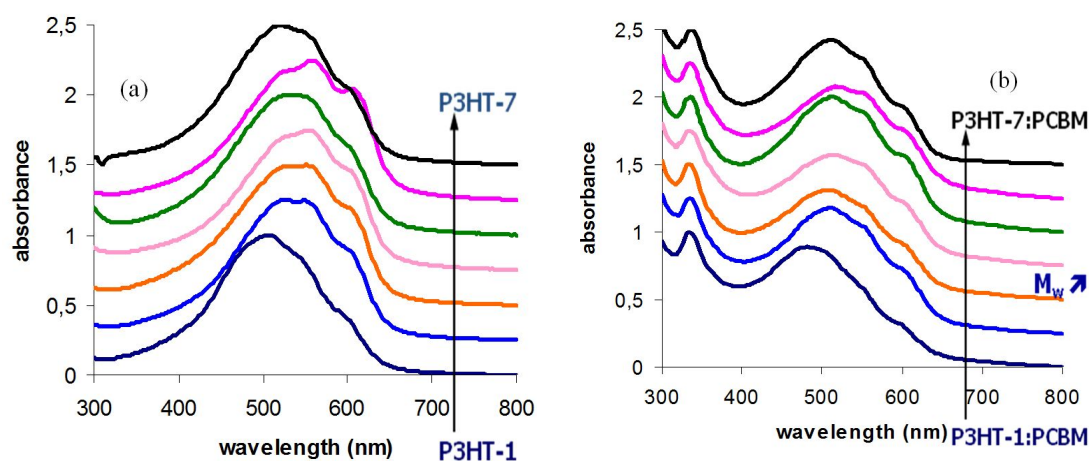


FIGURE IV.5 – Spectres UV-visible de P3HT de M_w différents en films minces ; (a) P3HT seul sans recuit ; (b) P3HT:PCBM (1:1 en masse) après optimisation du recuit.

Les caractéristiques photovoltaïques (V_{oc} , J_{sc} , FF et rendement) mesurées en cellules à partir de ces différents échantillons de P3HT sont représentées dans la figure IV.6 page ci-contre.

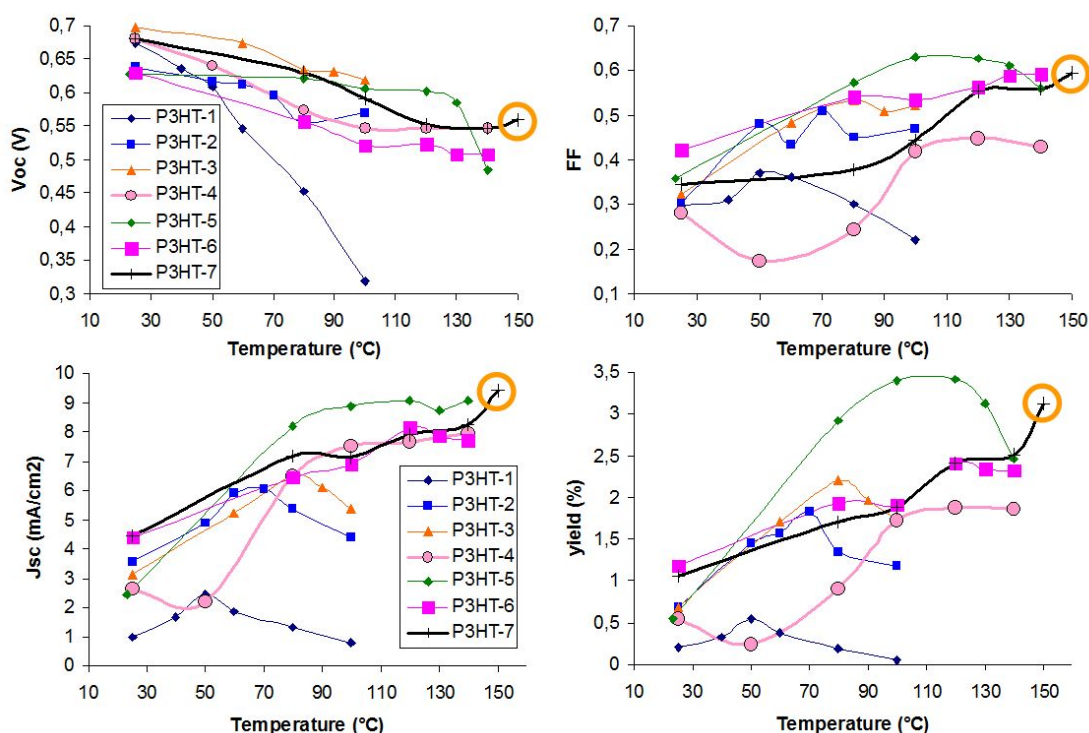


FIGURE IV.6 – Evolution des caractéristiques photovoltaïques de cellules P3HT:PCBM (1:1 en masse) avec la température de recuit (30 min, sauf pour le point entouré d'un cercle où le recuit est de 5 min), pour des échantillons de masse molaire croissante de P3HT-1 à P3HT-7

Ces résultats ont montré la dépendance des caractéristiques photovoltaïques avec les propriétés physico-chimiques des échantillons de P3HT et ont également apporté une certaine compréhension quand à l'influence des masses molaires sur la morphologie du polymère. Des échantillons de P3HT, dont le nombre d'unités répétitives est inférieur à 50 sont à éviter pour ce type d'application. A l'opposé, de très fortes masses avec des indices de polymolécularité faibles ne sont pas la solution, car dans de tels cas, les chaînes conjuguées ne peuvent pas s'organiser lors du passage de la solution à l'état solide, même après un recuit à haute température. C'est la présence de chaînes de polymère de plus faible masse qui permet aux plus fortes de se structurer lors des recuits et de conduire à des fibrilles pouvant atteindre le micromètre.

IV.1.A.b Elaboration de dérivés du polythiophène pour améliorer le spectre d'absorption.

Nous avons vu que les résultats obtenus avec le P3HT sont dépendants de ses propriétés physico-chimiques, qui elles-mêmes influent sur la morphologie du mélange, et plus particulièrement sur la cristallisation du P3HT. Les meilleurs résultats obtenus avec des dérivés du polythiophène concernent les cellules à base de poly(3-hexylthiophène) (P3HT) en hétérojonction avec un dérivé du fullerène (PCBM). Ce polymère, qui absorbe majoritairement dans le domaine du visible (~ 500 nm), présente une couverture insuffisante du spectre solaire. Sachant que l'éclairement solaire maximal se situe entre 450 nm et 700 nm, il est préférable d'utiliser des matériaux polymères qui absorbent majoritairement dans cette zone pour espérer une amélioration du rendement de photoconversion.

Une partie du travail, initialement développé dans la thèse de Farid OUHIB [188] a concerné le développement de dérivés du polythiophène avec une absorption étendue vers le proche infra-rouge. Différents échantillons de poly[3-(4-octylphényl)thiophène] (POPT) et de poly[3-(4-octylphénoxy)thiophène] (POPOT) ont été synthétisés avec différentes masses molaires et degrés de régiorégularité. Par ailleurs, des copolymères à blocs de poly(3-tolylthiophène)-b-poly(3-hexylthiophène) (P3TT-b-P3HT) ont été préparés avec des compositions différentes. Ces copolymères peuvent combiner la tendance à la cristallisation du bloc P3HT et les propriétés d'absorption étendues vers le rouge du bloc P3TT. Enfin, un copolymère alterné poly[(3-tolylthiophène)-alt-(3-hexylthiophène)] (P(3TT-alt-P3HT)) a été élaboré. Tous ces polymères sont représentés dans la figure IV.7.

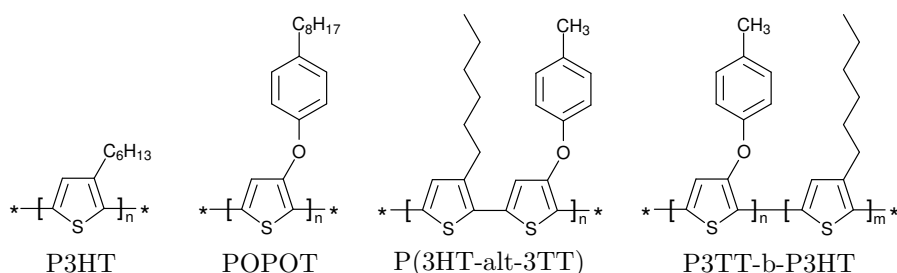


FIGURE IV.7 – Structure des dérivés du polythiophène synthétisés.

Dans un premier temps, il a été intéressant de comparer les propriétés optiques des homopolymères, à savoir les POPT, POPOT et P3HT et de constater que les chaînes latérales ont effectivement un impact sur les propriétés intrinsèques des polymères (figure IV.8). L'effet est remarquable puisqu'il est observé un déplacement bathochrome moyen de 30 nm pour le POPT et de 100 nm pour le POPOT par rapport au P3HT. En ce qui concerne le POPT, ce déplacement avait été expliqué par une conjugaison étendue du squelette polythiophène avec les phényles présents sur la chaîne latérale. Par contre, en ce qui concerne le POPOT, la même explication ne peut être donnée, à moins que la conjugaison puisse être possible au travers de l'atome d'oxygène, deux questions qui ont initiées le départ de nos recherches communes dans cette thèse.

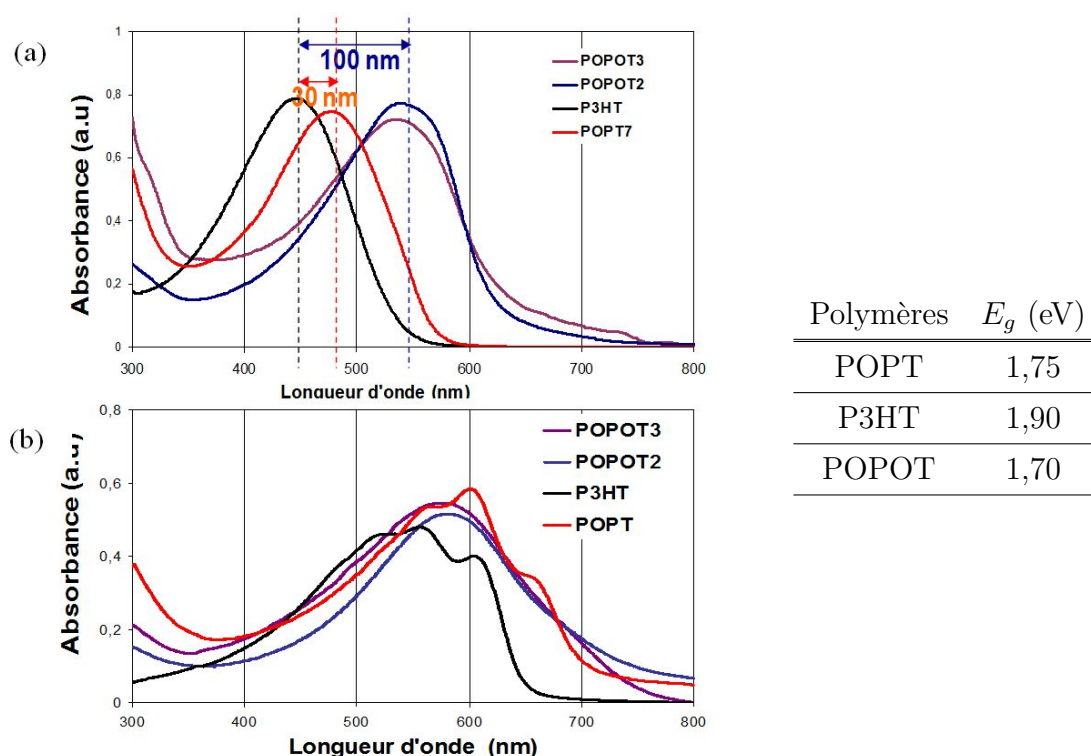


FIGURE IV.8 – Spectres d'absorption UV-visible des polymères POPT, POPOT et P3HT ; (a) en solution dans le THF ; en film mince (spin-coating) ; dans le tableau, les valeurs de gap optique.

Pour une meilleure compréhension de l'influence des substituants 4-octylphényle et 4-octylphénoxy sur la structure électronique et la géométrie moléculaire des

chaînes macromoléculaires de polythiophènes, une première étude de modélisation des oligomères de POPT et POPOT avait été menée au préalable [189].

Dans cette approche théorique, les calculs ont été effectués sur des oligomères de longueur croissante (du dimère à l'octamère), et une extrapolation permet de remonter aux propriétés des chaînes polymères de longueur infinie. La modélisation a été effectuée à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), avec une base 6-31G* et une fonction de corrélation B3LYP de façon à obtenir une description acceptable du gap (différence HOMO-LUMO). Pour alléger les calculs et en se basant sur la saturation de plusieurs propriétés physiques à l'égard de la longueur des chaînes alkyle substituant les groupements phényle, des calculs sur des oligomères avec des chaînes butyle (C_4H_9) ont été réalisés. Sur la figure IV.9 page suivante sont présentées, par exemple, les conformations de plus basse énergie calculées par DFT des octamères de POPT et POPOT. Les caractéristiques géométriques des deux oligomères sont très différentes. Dans le cas du POPOT, la chaîne principale de polythiophène est plane. Par contre, dans le cas du POPT, il a été observé des angles de torsion de l'ordre 30 à 47 ° entre deux unités successives de thiophène, ce qui se traduit par une diminution considérable de la planéité de la chaîne conjuguée pour ce polymère.

Dans le cas du POPT, les répulsions stériques entre les atomes d'hydrogène du substituant phényle et l'atome de soufre du noyau thiophène provoquent une diminution de la planéité des chaînes de polythiophène et induisent une rotation des cycles phényle hors du plan de la chaîne polythiophène.

Dans le cas du POPOT, du fait de la présence de l'oxygène entre les substituants phényle et les thiophènes de la chaîne principale, les répulsions stériques sont moindres, il en résulte une planéité parfaite de la chaîne conjuguée. La distance intramoléculaire entre l'atome d'oxygène et l'atome de soufre est inférieure à la somme des rayons de Van der Waals des deux atomes, montrant une interaction entre le soufre et l'oxygène. Nous verrons tout au long de notre travail, que ces interactions soufre-oxygène sont à l'origine de nombreuses interactions singulières dont sont issues de remarquables propriétés, depuis l'augmentation de la conjugaison jusqu'à la création de micro-structures protégeant le matériaux de l'oxydation par effet de blindage.

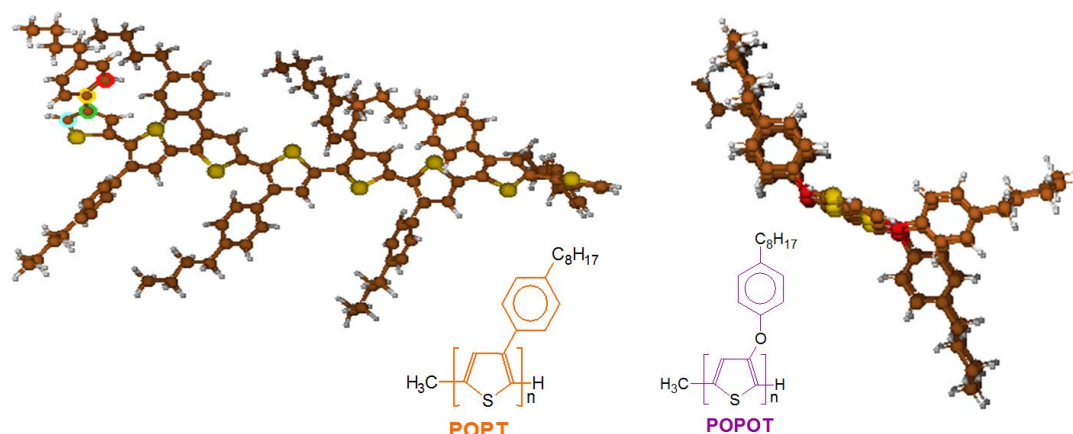


FIGURE IV.9 – Géométrie des octamères de POPT et POPOT optimisés par DFT.

Ces calculs sont représentatifs d'une chaîne isolée à l'état gazeux et peuvent être comparés en première approximation aux observations faites en solution, en négligeant la perturbation amenée par les molécules de solvant. Le fort déplacement bathochrome observé dans le cas du POPOT peut être expliqué par la grande planéité de la chaîne de polythiophène grâce à l'effet stabilisant de l'atome d'oxygène envers le soufre, autorisant une forte délocalisation des électrons π . Dans le cas du P3HT, il a été montré une torsion des cycles thiophène en présence des chaînes alkyles, et dans le cas du POPT, la gêne stérique engendrée par les cycles phényles est largement contrebalancée par l'augmentation de la délocalisation des électrons, *via* la conjugaison avec les phényles.

Lors du passage de la solution à l'état solide, les effets bathochromes pour ces deux polymères sont maintenus par rapport au P3HT. Les spectres d'absorption du POPT et du POPOT présentent alors sensiblement la même gamme d'absorption, traduisant un fort déplacement pour le POPT. Ce gain d'absorption vers le proche infra-rouge est probablement lié au fait qu'à l'état solide, les chaînes de polythiophène du POPT sont forcées à la planéité en raison d'interactions entre orbitales π (π -stacking).

Les spectres d'absorption des copolymères sont maintenant comparés à ceux des homopolymères correspondants dans la figure IV.10 page suivante.

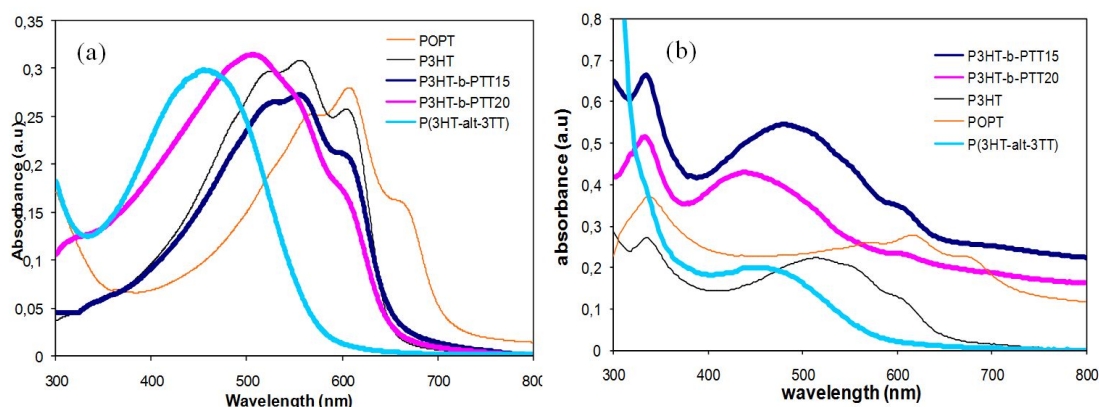


FIGURE IV.10 – Spectres d’absorption UV-visible des copolymères à blocs et alternés, comparés aux homopolymères P3HT et POPT ; (a) films minces ; (b) en mélange avec PCBM en films minces (1:1 en masse).

Les résultats obtenus montrent que le gain escompté en absorption n’a pas été obtenu avec les copolymères. Dans le cas des copolymères à blocs, les spectres sont quasiment identiques à celui du P3HT. La taille du bloc P3TT (15 % molaire) n’est probablement pas suffisante pour avoir une absorption caractéristique de ce bloc et améliorer la longueur de conjugaison de l’ensemble du copolymère. Un décalage vers le bleu est observé dans le cas du copolymère P3HT-P3TT20, probablement en raison de sa faible masse molaire par rapport au premier copolymère.

Dans le cas du copolymère alterné P(3HT-alt-3TT) le spectre d’absorption est fortement décalé vers les faibles longueurs d’onde (figure IV.10.a), le maximum de la bande d’absorption à l’état solide est presque égal à celui mesuré en solution. Les substituants tolyle en alternance avec les chaînes hexyle causent une gêne stérique importante qui empêche les chaînes de ce copolymère de s’organiser à l’état solide. Cette désorganisation est accentuée par le faible degré de régiorégularité de ce copolymère, en raison de la polymérisation par la méthode oxydante. Ce type d’architecture de copolymère avec de l’hexylthiophène ne présente donc pas d’intérêt pour l’application photovoltaïque.

A ce stade, il était également intéressant d’étudier la cristallinité des différents dérivés du polythiophène lors de la préparation des films minces. Des films ont été préparés par drop-cast afin d’être étudiés par calorimétrie différentielle programmée (DSC). Les thermogrammes montrent, pour le P3HT et les copolymères à blocs,

une tendance à la cristallisation, en raison de la présence du bloc de P3HT. Lorsque les différents polymères sont mélangés avec le PCBM (1:1 en masse), les spectres obtenus en films minces sont peu ou pas modifiés par rapport aux polymères seuls, suggérant que la présence du dérivé de C60 ne perturbe pas l'organisation relative des chaînes de polymères. Une étude par microscopie à champ proche (AFM) a confirmé ces résultats.

Conclusion

Ce travail a permis de montrer que les propriétés d'organisation et opto-électroniques peuvent être modulées simplement par la modification des chaînes latérales, sans pour autant que celles-ci aient un effet donneur ou attracteur. Cette modulation peut être engendrée par l'effet stérique de la chaîne latérale sur la chaîne de polythiophène, modifiant ainsi la planéité et par conséquent la conjugaison le long du polymère. Ces observations nous ont amenés à mettre en œuvre notre étude fondamentale sur l'effet de la nature et de la structure des substituants sur les propriétés des polythiophènes. Elle nous a permis en particulier de comprendre l'influence de l'atome d'oxygène sur les propriétés en termes d'effets structuraux (interaction avec le soufre voisin favorisant la planéité) et/ou électroniques. Quelques uns de ces travaux de SCHATZ *et al.* viennent d'être publiés [190]. Au gré de l'avancement de nos travaux, nous nous sommes rendus compte que nous ne pouvions plus dissocier cette étude, et plus particulièrement le rôle de l'oxygène reliant la chaîne thiophénique à ses substituants, du comportement des polymères à l'oxydation et à leur durée de vie. Aussi, ces travaux prospectifs sont regroupés dans le chapitre relatif aux phénomènes d'oxydation.

IV.1.A.c Elaboration de copolymères donneur/accepteur : systèmes alternés et systèmes double-câble [191]

L'intérêt majeur dans les matériaux de type donneur/accepteur est de n'avoir à manipuler qu'un seul composant possédant chacun une des deux propriétés. Ainsi, la mise en œuvre s'en trouverait grandement facilitée. Cependant, il reste à définir une architecture de polymère qui permette le contrôle de la séparation de phases

lors de la fabrication du film mince. C'est la raison pour laquelle les copolymères peuvent apporter une solution.

Les travaux pionniers dans le domaine sont ceux de G. HADZIOANNOU, concernant la préparation de copolymères « rod-coil²⁶ » où le bloc rigide est conjugué (dérivé du PPV ou dérivé du polythiophène) et le bloc flexible est isolant mais permet le greffage de fullerène C60 [56]. La difficulté dans ce système réside dans l'obtention des dimensions adéquates des deux blocs pour générer une structure lamellaire ou cylindrique. Et lorsque la structuration est obtenue sur les copolymères non greffés par le C60, elle est souvent perdue après greffage, en raison de la modification du volume respectif des blocs.

Deux approches sont généralement préconisées *i.e.* la réalisation de systèmes alternant fullerène C60 et polymère conjugué et la réalisation de copolymères dits double-câble.

IV.1.A.c.i Systèmes alternés

Il a été réalisé au sein de l'équipe EPCP l'étude de la formation de copolymères hautement répétitifs et alternés basés sur le P3HT avec le C60. Il est attendu que ces matériaux présentent un auto-assemblage à l'état solide pour former des nano-domaines régioréguliers, comme schématisés dans la figure IV.11 page suivante. De telles organisations peuvent favoriser la cristallisation des domaines respectifs (facilitant le transfert de photo-charges) et facilitant une haute densité de surface d'interface (pour améliorer la dissociation des excitons). Pour réaliser ces matériaux alternés, une étude complète préalable a été réalisée pour fonctionnaliser efficacement les bouts de chaînes des polythiophènes.

Même si l'optimum n'est pas atteint pour la conjugaison du système π , des P3HT de 20 unités répétitives ont été préparés pour faciliter la vérification de la chimie des bouts de chaînes. Les étapes de débromation pour préparer le $\alpha, \bar{\omega}$ -diH-P3HT, de formylation pour obtenir le $\alpha, \bar{\omega}$ -diformyl-poly(3-hexylthiophène) ($\alpha, \bar{\omega}$ -diCHO-P3HT) et d'hydrogénation pour donner le $\alpha, \bar{\omega}$ -dihydroxyméthyl-P3HT ($\alpha, \bar{\omega}$ -HOCH₂-P3HT) ont été réalisées en utilisant des méthodes déjà décrites dans la littérature (figure IV.12 page 140). Tous ces produits ont été soigneusement

26. Batonnet cylindrique.

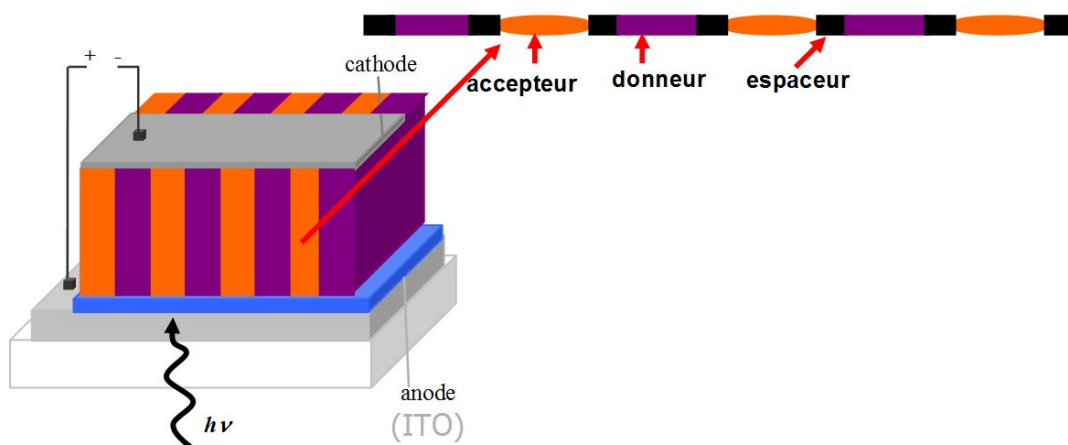


FIGURE IV.11 – Schéma de la structure visée à l'état solide.

caractérisés par RMN, en particulier RMN 2D TOCSY, pour mettre en évidence la modification des bouts de chaîne.

IV.1.A.c.i.1 Poly{poly(3-hexylthiophène)-alt-[bis(N-méthylpyrrolidine) fullerène]} (P(P3HT-PyC60))

Le premier exemple de polymère alterné avec du C60 a été préparé par réaction équimolaire de α,ω -diCHO-P3HT avec le C60, en présence d'un excès de N-méthylglycine (figure IV.12 page suivante). Le P3HT étant fonctionnalisé aux deux bouts de chaîne, un mélange de chaînes linéaires avec des produits de mono-addition et quelques produits branchés insolubles était attendu. Ces derniers étaient négligeables du fait de la bonne solubilité du matériau obtenu dans le THF. L'analyse par CES (détection UV-visible) a permis de déterminer par déconvolution le nombre de répétitions du motif polymère-C60, en faisant l'hypothèse que le comportement d'exclusion stérique de P(P3HT-PyC60) n'est pas très différent de celui du polymère précurseur α,ω -diCHO-P3HT. Les trois principaux produits constituant le mélange sont : P3HT-PyC60Py-P3HT ($M_p = 9\,120\text{ g.mol}^{-1}$), P3HT-(PyC60-P3HT)₂ ($M_p = 14\,350\text{ g.mol}^{-1}$) et (P3HT-PyC60)₄-P3HT ($M_p = 27\,300\text{ g.mol}^{-1}$). A partir des surfaces respectives des pics déconvolués, il a pu être conclu que le produit majoritaire est le bis-adduit.

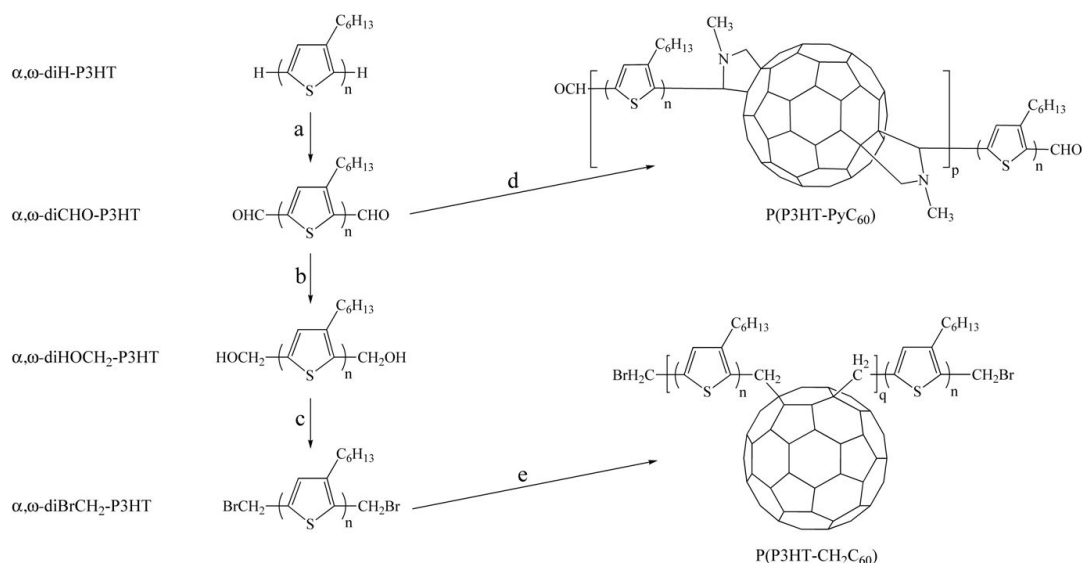


FIGURE IV.12 – Voies de synthèse pour le $\text{P(P3HT-PyC}_{60})$ et $\text{P(P3HT-CH}_2\text{C}_{60})$: (a) N-méthylformanilide, POCl_3 , 75°C ; (b) LiAlH_4 , HCl (aq.) ; (c) DDQ, triphényl phosphine, bromure de tetra-n-butyl ammonium ; (d) C₆₀, N-méthylglycine ; et (e) C₆₀, CuBr, bipyridine.

La spectrométrie d'absorption UV-visible a permis de montrer une augmentation de l'absorbance à 320 nm, caractéristique de l'incorporation de C₆₀ (figure IV.13 page ci-contre).

Une étude approfondie par RMN, en particulier par RMN 2D HMQC ^{13}C (DEPT)- ^1H a été réalisée afin de déterminer la structure majoritaire du bis-adduit.

Le bis-adduit $\text{P3HT-PyC}_{60}\text{Py-P3HT}$ a été modélisé par nos soins par optimisations semi-empiriques MOPAC PM6. Cette méthode a été préférée à AM1 et PM3, car pour un composé modèle 2,2'-bithiophène, PM6 permet de donner des résultats comparables aux méthodes AB INITIO, en termes de paramètres structuraux, notamment en ce qui concerne les angles de torsion. Cette méthode permet aussi, dans des conditions de calculs raisonnables, de trouver la structure de plus faible énergie pour des chaînes de P3HT relativement longues (19 unités). Des structures optimisées basées sur des segments P3HT tordus ou plans sont séparées énergétiquement de seulement 3 kcal.mol^{-1} . Dans les deux cas, les orbitales dégénérées HOMO sont localisées sur les séquences P3HT, tandis que les LUMO se trouvent sur les fullerènes, indiquant que la structure de bandes n'est pas affectée

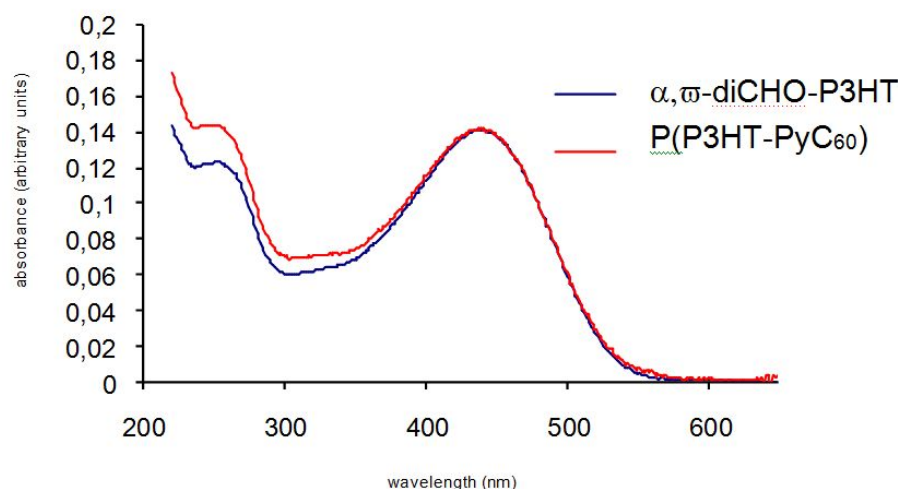


FIGURE IV.13 – Spectres d'absorption UV-Visible du précurseur α, ω -diCHO-P3HT et P(P3HT-PyC₆₀).

de façon significative par la conformation du P3HT (figure IV.14 page suivante).

IV.1.A.c.i.2 Poly{ $[\alpha, \omega$ -diméthylène-poly(3-hexylthiophène)]-alt-fullerène} (P(P3HT-CH₂C₆₀))

Le P(P3HT-CH₂C₆₀) a été préparé par addition radicalaire par transfert d'atome du α, ω -diBrCH₂-P3HT sur le fullerène C₆₀ (figure IV.12 page ci-contre), selon des méthodes décrites dans la littérature.

En supposant que le comportement en exclusion stérique n'est pas très différent de celui du précurseur α, ω -diBrCH₂-P3HT, les chromatogrammes CES ont indiqué un $M_p = 24\,900 \text{ g.mol}^{-1}$, ce qui correspond à une structure comportant 5 séquences P3HT et 4 fullerènes. Par ailleurs, un épaulement avec un $M_p = 40\,000 \text{ g.mol}^{-1}$ indique la formation de polymères de plus forte masse, probablement double par rapport à celle indiquée par le pic principal. De plus, nous avons noté la formation d'agrégats de taille supérieure à la gamme de calibration ($\sim 106 \text{ g.mol}^{-1}$) lorsqu'une solution concentrée est injectée. Ceci montre que la structure obtenue permet au C₆₀ de conserver ses propriétés de phobicité vis-à-vis du THF. Enfin, l'augmentation de l'absorption à 320 nm, comme dans le cas de l'autre copolymère, permet de confirmer l'incorporation du fullerène dans la structure de ce copolymère.

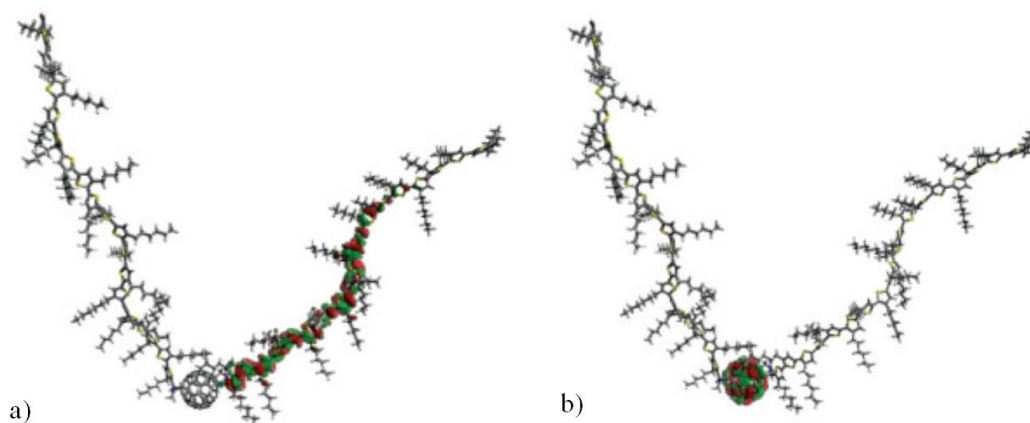


FIGURE IV.14 – Orbitales frontières du P3HT-PyC60Py-P3HT obtenues par optimisation PM6 avec les chaînes de P3HT tordues a) HOMO ; b) LUMO

De la même façon que pour l'autre copolymère, des modélisations par PM6 ont été effectuées sur le bis adduit P3HT-CH₂-C60-CH₂-P3HT afin de déterminer la localisation des orbitales frontières. La même méthode que précédemment a été utilisée, à savoir une optimisation par étapes de la structure de la séquence du P3HT, conduisant à une chaîne tordue. La structure optimisée est représentée sur la figure IV.15 page suivante (les calculs à partir d'une structure plane n'ont pas convergé).

La séparation des orbitales HOMO (localisées sur le P3HT) et LUMO (localisées sur le C60) est plus marquée que dans le cas du copolymère P3HT-PyC60Py-P3HT (figure IV.14).

La morphologie de surface des films déposés par « drop-cast » a été étudiée par AFM au sein de l'équipe ECP. les images de phases obtenues pour les deux types de copolymères sont données dans la figure IV.16 page suivante.

Dans le cas du copolymère P(P3HT-PyC60), l'image AFM montre la présence de fibrilles et de nano-bâtonnets (figure IV.16.a). Ces caractéristiques ressemblent à celles du P3HT, respectivement, de haute masse molaire ($\sim 30\,000\text{ g.mol}^{-1}$) et de faible masse ($\sim 4\,000\text{ g.mol}^{-1}$). La faible barrière énergétique calculée pour ce copolymère, entre la structure de séquences P3HT tordues et celle avec les séquences planes, peut expliquer la morphologie obtenue. Cependant, même si une séparation de phases est obtenue, la morphologie ne correspond pas à celle souhaitée

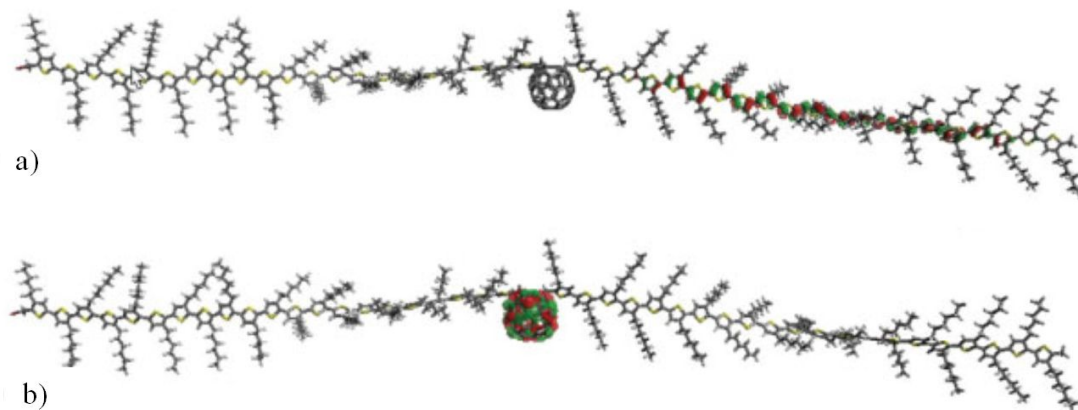


FIGURE IV.15 – Orbitales frontières du bis adduit P3HT-CH₂-C₆₀-CH₂-P3HT obtenues par optimisation PM6 ; a) HOMO ; b) LUMO.

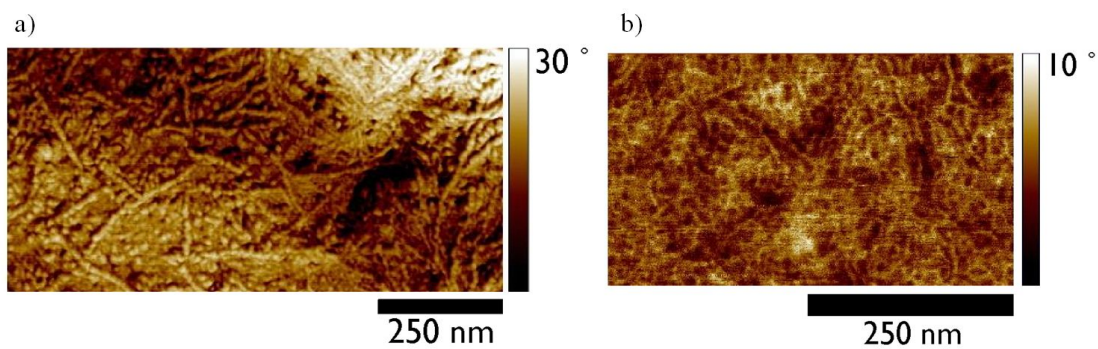


FIGURE IV.16 – Images AFM de phase de a) P(P3HT-PyC₆₀) et b) P(P3HT-CH₂C₆₀).

dans la figure IV.11 page 139, en raison du volume insuffisant de C60. Dans le cas du copolymère P(P3HT-CH₂C60), une structure fibrillaire fine est obtenue, avec des paquets d'agrégats de C60. Cela montre que la tendance à l'agrégation du C60 influe sur la structure du copolymère, même à faible concentration. La morphologie obtenue est différente de celle de l'autre copolymère, semblant indiquer que l'organisation est plus difficile avec l'espaceur méthylène qu'avec le cycle de pyrrolidine.

Malgré des dimensions inadéquates mais choisies pour avoir des systèmes modèles et démontrer la faisabilité de la chimie (faible masse molaire pour la séquence de P3HT, et quantité insuffisante de fullerène), ces deux copolymères ont été testés en cellule solaire, d'architecture verre ITO/PEDOT:PSS/copolymère/LiF/Al. Les résultats obtenus sont récapitulés dans le tableau IV.3.

Tableau IV.3 – Caractéristiques photovoltaïques obtenues en cellule avec les copolymères.

Système	V_{oc} (V)	J_{cs} (mA cm ⁻²)	FF	Rendement (%)
P(P3HT-PyC60)	0,58	0,38	0,25	0,05
P(P3HT-PyC60):PCBM (1:1 en masse)	0,68	1,0	0,3	0,2
P(P3HT-CH ₂ C60)	0,31	0,16	0,26	0,01

Dans les deux cas, le courant de court-circuit (J_{sc}) est insuffisant, probablement en raison de la faible masse molaire des séquences de P3HT (20 unités), le facteur de forme est également insatisfaisant, traduisant une mauvaise collecte au niveau des électrodes. Il est cependant intéressant de noter que l'ajout de PCBM améliore toutes les caractéristiques photovoltaïques avec le P(P3HT-PyC60), montrant que le taux de fullerène présent dans le copolymère utilisé seul n'est pas suffisant. Mais, l'ajout de PCBM ne suffit tout de même pas à obtenir des résultats proches de ceux obtenus généralement avec le P3HT, encore une fois à cause des masses molaires insuffisantes.

Les résultats obtenus avec le copolymère P(P3HT-CH₂C60) sont inférieurs à ceux du copolymère précédent, probablement à cause d’une mise en œuvre difficile (faible solubilité et forte tendance du fullerène à s’agréger). Le groupe méthylène permet de conserver les propriétés physiques intrinsèques du fullerène, mais ne permet pas d’atteindre une structure organisée comme souhaitée, malgré la forte agrégation des C60.

Ce travail a permis de montrer que, par la modification chimique des bouts de chaînes de P3HT, beaucoup de structures de copolymères différentes sont possibles. Toutefois, pour rendre ces réactions plus faciles et surtout pouvoir les mettre en évidence, il a été nécessaire de diminuer la longueur des séquences de P3HT par rapport à ce qu’il faudrait pour avoir de bonnes propriétés en cellule. Il est intéressant de noter également le rôle non négligeable de la « rotule » permettant de fixer la séquence de P3HT au fullerène sur les propriétés finales du copolymère. En effet, les résultats obtenus par calculs et par AFM montrent des différences importantes dont il faut tenir compte. De plus, la quantité en volume de C60 est insuffisante, indiquant qu’un bloc constitué de plusieurs C60 est nécessaire pour être alterné avec des séquences de P3HT et pour obtenir la séparation de phases lamellaire souhaitée.

IV.1.A.d Influences conformationnelles et électroniques

Le couple A/D le plus répandu dans l’industrie du photovoltaïque organique est constitué de poly(3-hexylthiophène) (P3HT) régiorégulier et de l’acide [6,6]-phényl-C61-butyrique méthyl ester (PCBM). Néanmoins, de nombreuses interrogations persistent sur l’efficacité de ce système, tant les caractéristiques photovoltaïques obtenues à partir de cellules pilotes sont très différentes et encore très perfectibles. De nombreuses améliorations restent encore à trouver, notamment, en ce qui concerne la compréhension et l’anticipation du rôle des propriétés physico-chimiques des polymères utilisés et en particulier l’influence des masses molaires sur les performances photovoltaïques.

Il serait impossible aujourd’hui de recenser tous les systèmes « push-pull » proposés par les communautés des chimistes et des physiciens. La démarche initiée par les chercheurs de l’équipe EPCP suffit à elle seule à illustrer dans une certaine

proportion le fourmillement d'idées que ce domaine de recherche connaît depuis une dizaine d'années.

Plusieurs tentatives ont initialement concernées le poly(3-butylthiophène) (P3BT). Les chaînes latérales plus courtes devaient pouvoir favoriser le π -stacking et par conséquent devaient pouvoir améliorer les propriétés d'absorption du matériau. Cependant, les résultats obtenus avec le P3BT (cf paragraphe IV.1.A.a.i page 125) se sont avérés nettement inférieurs à ceux obtenus généralement avec le P3HT. Il est probable que la longueur des chaînes de P3BT n'est pas suffisante pour permettre une augmentation de la conjugaison et la formation de cristaux fibrillaires, mais également que la taille des chaînes latérales butyle est insuffisante pour permettre l'inter-digitation des chaînes de polymères.

L'étude a été reprise sur différents P3HT, de masses molaires variées. En particulier, un système P3HT de très forte masse molaire ($M_n = 280\,000\text{ g.mol}^{-1}$) a été préparé en modifiant la méthode de McCULLOUGH. Les résultats ont montré (cf paragraphe IV.1.A.a.ii page 128) la dépendance des caractéristiques photovoltaïques avec les propriétés physico-chimiques des échantillons de P3HT, expliquant la diversité des résultats décrits dans la littérature, selon le lot de P3HT considéré et sa méthode de synthèse. Ces résultats ont été par la suite corroborés par d'autres études dans la littérature. Des échantillons de P3HT, dont le nombre d'unités répétitives est faible, sont à éviter pour ce type d'application. A l'opposé, de très fortes masses avec des indices de polymolécularité faibles ne sont pas non plus la solution, car dans de tels cas, les chaînes conjuguées ne peuvent pas s'organiser lors du passage de la solution à l'état solide, même après un recuit à haute température.

Parce qu'il a été montré que les résultats obtenus avec le P3HT dépendaient trop fortement de leurs propriétés physico-chimiques et principalement de la morphologie du mélange, de nouvelles études ont été proposées partant du principe que le P3HT présente une couverture insuffisante du spectre solaire. Il serait, en toute rigueur, préférable d'utiliser des matériaux polymères qui absorbent vers le proche infra-rouge pour espérer une amélioration du rendement de photoconversion. Ces travaux, développés dans la thèse de F. OUHIB [188] « Synthèse et caractérisation de matériaux polymères nanostructurés pour la conversion photovoltaïque », ont concerné le développement de dérivés du polythiophène avec une absorption étendue vers le proche infra-rouge. Différents échantillons de poly[3-(4-octylphényl)thiophène]

(POPT) et de poly[3-(4-octylphénoxy)thiophène] (POPOT) ont été synthétisés avec différentes masses molaires et degrés de régiorégularité. Par ailleurs, des copolymères à blocs de poly(3-tolylthiophène)-b-poly(3-hexylthiophène) (P3TT-b-P3HT) ont été préparés avec des compositions différentes. Ces copolymères peuvent combiner la tendance à la cristallisation du bloc P3HT et les propriétés d'absorption étendue vers le rouge du bloc P3TT. Un copolymère alterné poly[(3-tolylthiophène)-alt-(3-hexylthiophène)] (P(3TT-alt-P3HT)) a également été élaboré. Les principales avancées de ces études montrent la nécessité de travailler, dans ce domaine, en synergie avec plusieurs équipes spécialisées telles que la chimie théorique et les diverses techniques de caractérisation : (i) Pour une meilleure compréhension de l'influence des substituants 4-octylphényle et 4-octylphénoxy sur la structure électronique et la géométrie moléculaire des chaînes macromoléculaires de polythiophènes, des oligomères de POPT et POPOT ont été pour la première fois modélisés. Dans cette approche les calculs de chimie quantiques ont été effectués sur des oligomères de longueur croissante (du dimère à l'octamère), et, par extrapolation de ces résultats, ont permis de remonter aux propriétés des chaînes polymères de longueur infinie. Dans le cas du POPOT, la chaîne principale de polythiophène a été trouvée comme plane. Par contre, dans le cas du POPT, il a été montré que des angles de torsion de l'ordre 30 à 47 ° étaient présents entre deux unités successives de thiophène, ce qui se traduit par une diminution considérable de la planéité de la chaîne conjuguée pour ce polymère. (ii) Les résultats obtenus par spectrométrie d'absorption UV-visible ont montré parallèlement que le gain escompté en absorption a été obtenu avec le POPT et le POPOT, mais pas avec les copolymères où les spectres sont quasiment identiques à celui du P3HT. La taille du bloc P3TT (15 % molaire) n'est probablement pas suffisante pour avoir une absorption caractéristique de ce bloc et améliorer la longueur de conjugaison de l'ensemble du copolymère. Le copolymère alterné P(3HT-alt-3TT) présentait quant à lui un spectre d'absorption fortement décalé vers les faibles longueurs d'onde. Il a donc été montré que ce type d'architectures de copolymère avec de l'hexylthiophène n'est donc pas adapté à l'application photovoltaïque. Afin de compléter ces observations et la discussion sur la cristallinité, une étude par microscopie à champ proche (AFM) a aussi été entreprise pour étudier l'influence de la nature du substrat, du solvant de dépôt, de la méthode de dépôt sur la morphologie des

différents polymères. (iii) Les caractéristiques photovoltaïques des différents dérivés du polythiophène, homopolymères et copolymères, ont été déterminées en cellules grâce à la collaboration avec le LCS de l'INES à Chambéry. Les résultats obtenus avec le POPT ont été encourageants avec des rendements obtenus de l'ordre de 1,7 %, en mélange avec le PCBM. Par contre, les rendements étaient inférieurs à 0,5 % pour le POPOT, en raison de problèmes de mise en œuvre. Les rendements obtenus pour les copolymères sont restés inférieurs à ceux obtenus avec le P3HT. Ces observations nous ont amenés à mettre en œuvre une étude fondamentale de l'effet de la nature et de la structure des substituants sur les propriétés des polythiophènes. Elle avait pour but principal de comprendre l'influence d'atomes polyfonctionnels assurant le pont entre le système P3HT et des substituants greffés sur ce dernier et sur les propriétés en termes d'effets structuraux (interaction avec le soufre voisin favorisant la planéité) et/ou électroniques. Quelques uns des travaux que nous avons réalisés concernant l'étude conformationnelle de ces composés de type donneur relatif au P3HT sont présentés sous forme d'un article qui sera soumis à la suite de la présentation des travaux de thèse.

IV.1.B Theoretical modeling of the effect of chemical modifications on the electronic structure, chemical stability and solubility of poly(3-hexylthiophene)

**Marc Alexandre Arnaud, Didier Bégué*, Hugo Santos Silva,
Émilie Guille**

Institut des Sciences Analytiques et de Physico-Chimie pour l'Environnement et les Matériaux,
CNRS, UMR 5254, Equipe de Chimie Physique, 64053, Pau Cedex 9, France
`didier.begue@univ-pau.fr`

Agnès Rivaton*

Clermont Université, Université Blaise Pascal, Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, CNRS,
UMR 6296, Equipe Photochimie, BP 10448, F-63000 Clermont-Ferrand, France
`agnes.rivaton@univ-bpclermont.fr`

Eliézer Fernando de Oliveira, Francisco Carlos Lavarda

Departamento de Física, Faculdade de Ciencias, UNESP—Universidade Estadual Paulista, Av.
Eng. Luiz Edmundo Carrijo Coube 14-01, 17033-360 Bauru, SP, Brazil

Christine Dagron-Lartigau, Pierre Iratçabal, Roger Hiorns*

Institut des Sciences Analytiques et de Physico-Chimie pour l'Environnement et les Matériaux,
CNRS, UMR 5254, Equipe de Physico-Chimie des Polymères, 64053, Pau Cedex 9, France
`roger.hiorns@univ-pau.fr`

Résumé :

Afin d'élaborer des cellules photovoltaïques à base de matériaux polymères (PSCs pour « Polymer Solar Cells ») une technologie compétitive, des efforts soutenus sont à mettre en oeuvre pour l'amélioration de l'efficacité des matériaux, du point de vue de la collecte de lumière autant que du transport de charges, les matériaux en question devant également répondre à des exigences concernant leur stabilité thermique et photochimique. De nos jours, l'un des plus gros verrous restant à lever concerne l'amélioration de la stabilité des cellules. Si les matériaux photoactifs employés au sein de la couche active sont responsables de l'efficacité de la cellule, il est bien connu que les composés organiques deviennent instables dès lors qu'ils se trouvent exposés à la lumière en présence d'oxygène.

Le présent travail consiste donc en l'étude de différents greffages de substituants sur des polymères semi-conducteurs (type P3HT), nécessaires à la conception des cellules photovoltaïques organiques. Ces nouveaux matériaux devraient permettre d'augmenter les performances des cellules, à travers l'amélioration de leur stabilité dans le temps, d'une part, et en favorisant le contact entre les composants participant tant au transport des charges qu'au processus de conversion photovoltaïque, d'autre part. Il s'agit donc ici d'un travail prospectif fondamental de modification des propriétés opto-électroniques et de résistance à l'oxydation du mélange de polymères constitutif de la couche active des cellules OPV, qui fait suite aux travaux de OLIVEIRA *et al.* sur les greffages en position 4 [192].

Mots-clés : Low band gap polymers, computational study, photooxidation, organic photovoltaics, photochemical stability, degradation.

IV.1.B.a Introduction

Le développement d'énergies renouvelables, non polluantes et inépuisables, telles que l'énergie éolienne, solaire ou la géothermie, fait partie des efforts engagés par les chercheurs de par le monde. Notamment, le secteur photovoltaïque suscite un engouement important et connaît un fort développement. Cependant, les panneaux actuels, à base de silicium, font face à de nombreuses critiques, parmi lesquelles i) l'emploi de produits hautement toxiques dans les procédés de fabrication des cellules (bains d'acides, de soude, composés fluorés, . . .), ii) un coût élevé, impliquant un prix de revient du kWh environ 10 fois supérieur au coût de l'électricité nucléaire, iii) une durée d'amortissement du coût de l'installation relativement longue pour les panneaux en silicium (de 3 à 7 ans), bien que réduite à 2 ans avec la démocratisation de panneaux en films minces.

En complément de ces panneaux en matériaux inorganiques, se développent des solutions organiques, offrant nombre d'avantages. Cette nouvelle génération de cellules s'avère d'ores et déjà d'un faible coût de revient et hautement modulable (une faible variation de la structure chimique des polymères entraînant une réponse et des propriétés différentes pour la cellule), pour des applications aussi bien domestiques que nomades. Les cellules organiques présentent un net avantage en comparaison de leurs analogues silicés : l'emploi de polymères et de procédés basse température sous-tendant leur fabrication rend possible le dépôt de la couche active sur une large variété de substrats, y compris des substrats flexibles, permettant de fait d'élargir l'emploi du photovoltaïque à des applications plus diverses. *A contrario*, l'utilisation du silicium et les techniques de production des cellules inorganiques, nécessitant des températures élevées, contraignent à une gamme limitée de substrats. Du fait de toutes ces potentialités, le développement des cellules organiques n'a cessé de s'intensifier, dans le but de trouver un système de polymères donneur/accepteur capable de rivaliser avec le rendement des systèmes inorganiques, principal frein à une application commerciale de cette technologie. Ainsi, si C.W. TANG reportait un rendement de 1 % sur la première cellule élaborée en 1986 [193], la plus haute efficacité obtenue pour une cellule est aujourd'hui de l'ordre de 10 %. Cependant, afin de pouvoir prétendre concurrencer les panneaux à

base de semi-conducteurs inorganiques, un rendement supérieur doit être atteint, d'où un effort de recherche constant.

À l'heure actuelle, le système donneur/accepteur le plus largement étudié, mélange de polymères constitutif de la couche active des cellules, est le système P3HT:PCBM, P3HT étant l'acronyme du poly-3-hexylthiophène, PCBM désignant le [6,6]-phényl-C61-butyrate de méthyle. Ce système, considéré comme une référence, n'est cependant pas optimal et a d'ores et déjà montré ses limites. De ce fait, on cherche donc à remplacer l'un ou l'autre de ces matériaux par un composé présentant des propriétés électroniques et des mobilités de charges plus adéquates. En particulier, ce type de cellules présente l'inconvénient d'être constituée de matériaux plus ou moins instables thermiquement et photochimiquement, ce qui influe sur la durée de vie des cellules [194]. Concernant le système P3HT:PCBM, les principales sources de dégradation sont désormais bien identifiées, *i.e.* i) le PCBM a tendance à s'agréger dans la cellule, ce qui a pour effet de modifier son comportement « donneur » et de déstructurer l'organisation, et donc la stabilité, du polymère actif ; ii) le P3HT a, quant à lui, tendance à s'oxyder rapidement.

À notre connaissance, durant la dernière décennie, une très grande majorité des travaux s'est concentrée sur la formulation de la couche active, en omettant bien souvent une analyse rigoureuse et critique de la tenue/réponse du polymère aux contraintes physiques évoquées ci-dessus, en particulier le critère de stabilité dans le temps, qui revient essentiellement à la connaissance du comportement à l'oxydation du matériau. Pourtant, aussi efficace soit-il, le polymère de la couche active devra répondre avant tout aux critères élémentaires de stabilité dans le temps pour prétendre concurrencer commercialement le système de référence P3HT:PCBM. La multitude de travaux récemment publiés dans ce domaine montre à quel point cette quête s'apparente à celle du « Saint Graal ». Même si l'on ne cherchait qu'à améliorer les performances du système P3HT:PCBM, les formulations envisageables seraient quasi-infinies. Considérant les difficultés de synthèse, leur coût et le temps que nécessiterait la recherche de formulations optimales, l'apport de la modélisation reste à ce jour un moyen efficace et indispensable de guider et d'orienter la recherche expérimentale. Dans le présent travail, nous avons fait le choix de poursuivre les

travaux de OLIVEIRA *et al.* sur le système donneur P3HT, en proposant *in fine* de nouvelles formulations, à l'issue d'un travail de couplage expérience/théorie. Suivant les attentes des expérimentateurs, et parallèlement à leurs recherches d'amélioration des performances du matériau P3HT, nous avons mis en place une démarche théorique, dans le but d'élucider les modifications des propriétés électroniques (en particulier la capacité du polymère à la conjugaison) et structurales que peut entraîner le greffage de substituants sur le polymère low band-gap de référence. Le comportement électronique et structural de quatre familles de substituants a ainsi été analysé par le biais de la modélisation, les substituants choisis étant $R = C_2H_5$, C_6H_{13} , CH_2-Ph , $O-Ph$, $O-CH_3$ et Ph .

Pour chacun de ces substituants, une étude complète de la topologie des surfaces d'énergie potentielle a été menée à l'aide de calculs *ab initio* dans le but de déterminer et de prédire, dans un premier temps, les propriétés structurales et électroniques de chaque polymère. Ces résultats seront présentés dans le paragraphe IV.1.B.b ci-après. Dans une seconde partie, nous présenterons les travaux réalisés sur des unités décamères de chacun de ces polymères, dans le but d'en déduire leurs propriétés de solubilité et de photo oxydation, conformément au modèle élaboré par OLIVEIRA *et al.* Ces résultats sont présentés dans le paragraphe IV.1.B.c page 175 du présent travail.

IV.1.B.b Caractéristiques structurales et électroniques

IV.1.B.b.i Préambule

Le développement de nouveaux polymères « band gap dépendants » reste une voie non négligeable pour faire progresser le domaine du photovoltaïque organique. Dans le cas des polymères organiques conjugués, la valeur de la bande interdite est intrinsèquement liée à la conjugaison du système. Celle-ci est caractérisée, dans les systèmes thiophéniques, par l'alternance de liaisons simples et doubles le long de la chaîne principale (BLA, pour « Bond Length Alternation ») contrairement aux systèmes benzéniques, bien connus pour leur répartition homogène et moyennisée des doubles liaisons.

Afin de moduler les propriétés électroniques de ces polymères, plusieurs approches – indépendantes ou complémentaires – sont couramment envisagées dans la littérature :

- augmentation de la conjugaison par accentuation de la planéité. La façon la plus robuste de forcer la planéité de la chaîne est de ponter les thiophènes entre eux par des fonctions chimiques appropriées. Des interactions non-liantes entre le substituant et le soufre sont également possibles,
- choisir des substituants pour leur caractère inductif donneur +I et/ou mésomère +M et/ou leur système π conjugué,
- accroître l'énergie de résonance des thiophènes (quinoïde).

Malgré une bonne compréhension des effets des substituants sur la valeur du gap, recensés dans la littérature depuis une décennie, cette méthodologie n'en reste pas moins empirique et totalement déconnectée des problèmes liés à l'oxydation. Nous pensons donc qu'une modélisation quantique en amont des synthèses présente un fort intérêt, afin d'anticiper les résultats et ainsi permettre la recherche d'un compromis entre propriétés électroniques (pas nécessairement optimales (paragraphe IV.1.B.b.ii.2 page 169) et propriétés résistantes à l'oxydation (paragraphe IV.1.B.c page 175).

IV.1.B.b.ii Résultats

La modélisation des structures des polymères a été réalisée à partir de systèmes modèles, présentés en figure IV.17 page ci-contre. D'une manière générale, la chaîne aliphatique originellement présente et permettant la solubilité du polymère a été retirée de nos calculs car elle n'influence que très peu les propriétés géométriques et optoélectroniques du polymère [189]. L'étude a donc porté sur la modélisation de quatre familles de polymères, à savoir :

- poly(3-hexylthiophène), ou P3HT,
- poly[3-(4-octylphényl)thiophène], ou POPT,
- poly[3-(4-octylphénoxy)thiophène], ou POPOT,
- poly[3-(4-hexylbenzyl)thiophène], ou PHBT.

Nous cherchons, à travers ces modélisations, à répondre à quatre problématiques, *i.e.* i) connaître l'influence structurale de chacun des substituants utiles

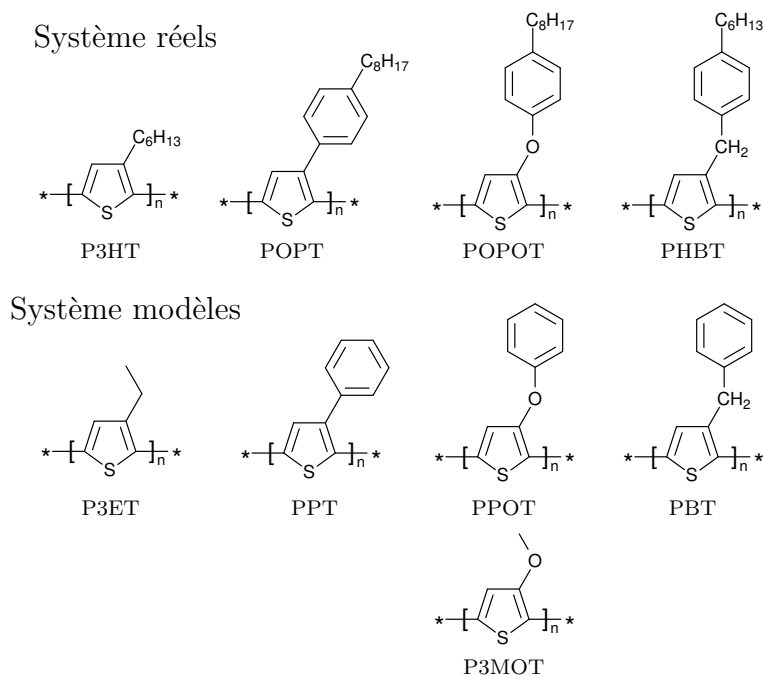


FIGURE IV.17 – Représentation des systèmes réels et des systèmes modèles.

aux chimistes de l'OPV, ii) mettre en évidence la césure ou la délocalisation de la conjugaison électronique des systèmes de type n , iii) connaître le rôle structural et électronique de l'atome assurant la connexion entre les substituants et les polythiophènes et, *in fine*, iv) rechercher toutes les conformations structurales favorables et les barrières énergétiques reliant ces conformations dans le but d'appréhender les conformations stables des polymères de dimensions supérieures. Pour répondre à ces questions, nous avons développé un logiciel de topologie capable de générer toutes les Surface d'Energies Potentielles (SEP)(cf annexe A page 268 [195] nécessaires à l'étude de 1 à 5 paramètres structuraux (liaison, angle, dièdre) simultanément.

Les calculs, aussi bien *ab initio*, DFT que semi-empiriques, ont été réalisés à l'aide du code de calcul Gaussian09 [151]. Ce logiciel a été employé pour optimiser les géométries de nos composés, i) au niveau MP2/cc-pVTZ [109], niveau de référence, pour ce qui concerne l'étude des surfaces d'énergie potentielle (SEP) des monomères et du système méthoxybithiophène puisque, comme nous le verrons plus tard, le rôle de l'oxygène sur le thiophène sera capital pour notre étude ii) au

niveau DFT (B3LYP [105] ou ω B97X-D [116])/6-31G* pour ce qui concerne les systèmes monomériques, dimériques et trimériques, et enfin iii) au niveau PM6 [196] pour tous les composés supérieurs aux trimères, celle-ci incluant des paramètres pour les atomes de soufre. Pour l'ensemble des composés étudiés, nous avons fait varier les angles dièdres depuis les conformations plane cis, cis-cis . . . jusqu'aux conformations planes trans-trans, trans-cis (*etc.* . .), par pas de 10° . À chaque pas, les dièdres étudiés ont été maintenus fixes tandis que le reste de la molécule était optimisée.

L'exploration systématique de l'espace conformationnel de molécules modèles nous permet donc d'obtenir et d'extrapoler des informations comme la structure des principaux isomères stables, leur énergie relative et les barrières d'énergie qui les séparent. Les résultats présentés dans ce travail ne concernent que l'étude des rotations et des torsions des unités thiophéniques par rapport aux divers substituants envisagés, car il s'agit du paramètre le plus influant sur les propriétés optoélectroniques des polymères. Les principaux résultats concernant ces optimisations de géométries sont reportés en SI.

Un test préliminaire a été mené au niveau MP2/cc-pVTZ sur les systèmes de référence oligométhylthiophènes développés par E. YURTSEVER [197]. Nos résultats s'avèrent concordants, quel que soit le niveau de théorie mis en oeuvre (voir pour cela la figure S.1. Aucune différence singulière n'est à noter pour ces systèmes sur chacune des méthodes employées dans ce travail. Ces calculs nous ont servi à valider le choix des conditions de calculs finalement sélectionnées dans ce travail.

IV.1.B.b.ii.1 Surface d'énergie potentielle

Une étude préliminaire du monomère (thiophène monosubstitué) a été effectuée afin d'évaluer la mobilité du substituant libre. Pour cela, un script a été utilisé pour étudier la variation de l'angle dièdre α de 0 à 180° par pas de 10° . Dans ces calculs, la structure géométrique du système est entièrement relaxée pour chaque angle α étudié (figure IV.18.a).

La comparaison de cette référence au bithiophène monosubstitué (figure IV.18.b) a été mise en oeuvre, dans le but de mettre en évidence l'influence du thiophène voisin sur la mobilité du groupement substituant. Un nouveau script permettant

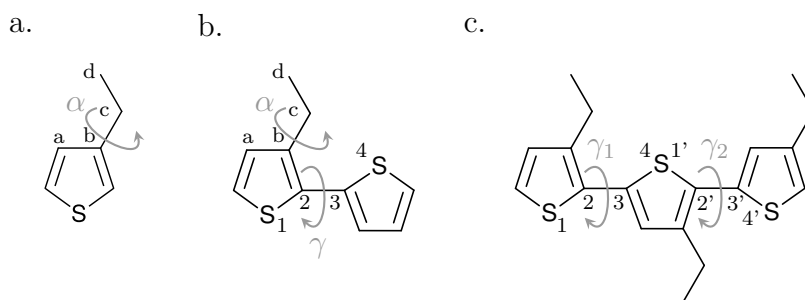


FIGURE IV.18 – Thiophène monosubstitué, bithiophène monosubstitué et terthiophène trisubstitué.

de faire varier par pas de 10° l'angle α pour chacune des 37 valeurs prises par le dièdre principal γ variant lui aussi par pas de 10° , de 0° à 360° , a été mis au point. Seules les valeurs de γ et α sont maintenues bloquées durant l'optimisation géométrique des 1369 structures de départs ainsi obtenues. Nous avons choisi d'étudier le bithiophène monosubstitué - et non disubstitué – aussi bien dans le but de s'affranchir des effets de bord occasionnés par le second groupement que d'obtenir des informations plus précises sur l'interaction groupement/chaîne.

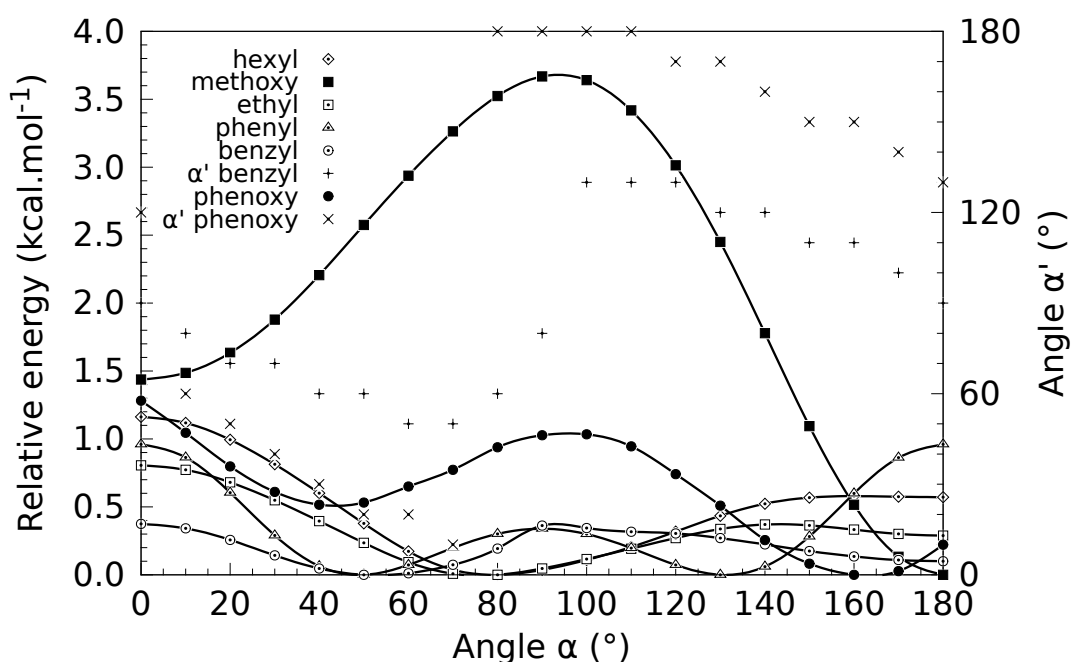
Une étude sur les systèmes terthiophènes trisubstitués (figure IV.18.c) a ensuite été menée. Dans ce cas, les effets simultanés de cinq paramètres ont été étudiés, *i.e.* les 5 angles dièdres γ_1 et γ_2 , α_1 , α_2 et α_3 . Pour ces systèmes, nous avons fait le choix de rajouter sur chaque unité monomérique un substituant dans le but de pouvoir prendre en compte, en comparaison des analyses des SEP des bithiophènes, les effets de bord dans nos modèles.

L'étude de ces trois systèmes modèles a pour double but de comprendre l'ensemble des interactions locales qui guident les arrangements structuraux des polymères thiophéniques substitués et de proposer un comportement structural et électronique des polymères de plus longue dimension, étant donné que ce sont ces interactions principales qui vont majoritairement se propager sur les systèmes réels.

Les principales conclusions de nos calculs sont reportées ci-dessous. Seules les coupes des SEP et certains des profils correspondants, obtenus à des niveaux calculatoires plus élevés (servant de garde fou), sont reportés en SI.

IV.1.B.b.ii.1.1 Monomères

Les profils énergétiques correspondant à la rotation des substituants (α) par rapport au plan du thiophène sont représentés en figure IV.19. Nous nous sommes, bien entendus, assurés au préalable que les profils étaient équivalents à ceux obtenus aux niveaux DFT (B3LYP et ω B97X-D) et MP2. Par souci de cohérence, notamment avec les données structurales qui seront rapportées concernant les systèmes decamères envisagées dans la suite de ce travail, nous ne présenterons que les résultats semi-empiriques dans l'article, préférant renvoyer aux SI toutes les études partielles de type DFT et *ab initio*.

FIGURE IV.19 – Profil α des monomères.

Les principales conclusions que nous pouvons déduire de cette étude sont les suivantes :

- le groupement hexyle se place naturellement dans sa forme cis-gauche (80°), tandis que la forme trans (180°) est moins stable de $0,6 \text{ kcal.mol}^{-1}$. La barrière énergétique étant très faible, ce groupement est très mobile.
- comme le groupement hexyle, le groupement éthyle est plus stable dans sa forme cis-gauche (80°). La barrière énergétique, inférieure à $0,1 \text{ kcal.mol}^{-1}$

est très faible. Ce groupement peut facilement tourner par rapport au thiophène.

- le groupement phényle possède un profil énergétique de rotation symétrique, comme nous pouvions nous y attendre. Deux minima équivalents, situés à 50° et 130° , sont séparés par une barrière énergétique supérieure à $0,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Là encore, le groupement phényle est très mobile.
- dans le cas du groupement méthoxy, la forme trans (180°) est plus stable d'environ $1,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$ que la forme cis (0°) et les deux formes sont séparées par une barrière relativement forte vis-à-vis des autres groupements ($2,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$).
- l'étude du groupement phénoxy (figure IV.20.a) est un peu plus délicate car, en plus de la rotation de la rotule oxygène, le groupe phényle voisin peut lui aussi tourner sur son axe (α'). Nous pouvons ainsi voir qu'il existe deux formes (α, α'), de stabilité équivalente, à ($30^\circ, 40^\circ$) et ($160^\circ, 0^\circ$). Elles sont séparées par une barrière énergétique légèrement supérieure à 1 kcal.mol^{-1} . Lorsque la liaison C-O forme un angle dièdre de 30° avec le thiophène, le benzène vient se placer à 40° vis-à-vis de l'oxygène (α').
- le groupement benzyle (figure IV.20.b) est plus stable lorsque α vaut 50° . Une barrière énergétique de $0,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$ sépare ce minimum de la forme trans (180°).

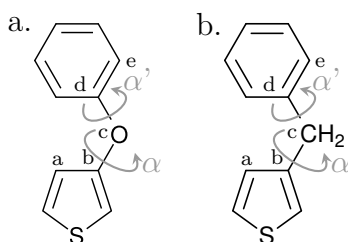


FIGURE IV.20 – Phénoxybithiophène et benzylbithiophène.

IV.1.B.b.ii.1.2 Dimères

Hexylbithiophène

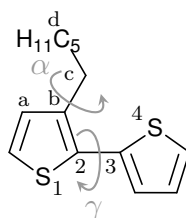


FIGURE IV.21 – Hexylbithiophène.

La SEP (figure IV.22) de l'hexylbithiophène (figure IV.21) met en avant quatre formes (γ, α) stables de même énergie - *i.e.* $(120, 70)$, $(120, 290)$, $(240, 70)$ et $(240, 290)$. Les angles 120° et 240° , 70° et 290° étant complémentaires deux à deux, seul le sens de rotation est en réalité différent. Notons que les autres conformations sont quant à elles défavorisées d'au moins 9 kcal.mol^{-1} par rapport aux minima.

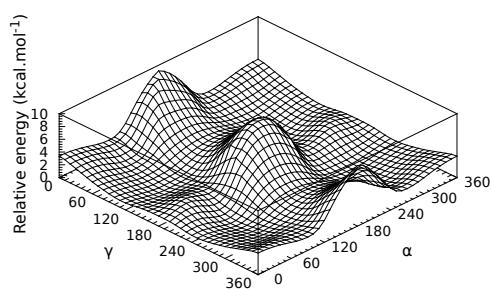
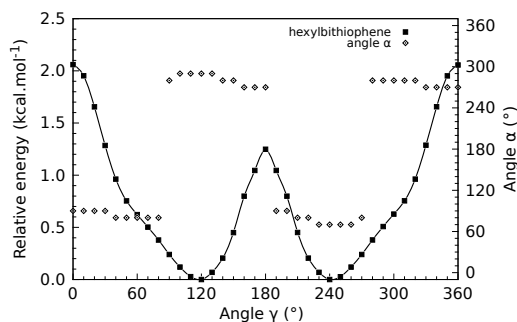


FIGURE IV.22 – SEP de l'hexylbithiophène.

FIGURE IV.23 – Profil γ de l'hexylbithiophène.

L'étude du profil γ reporté sur la figure IV.23 (trait plein) montre que la rotation des thiophènes nécessite au minimum $1,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$, ce qui constitue une faible énergie de rotation. De plus, nous pouvons voir que la rotation du substituant (trait discontinu) est régulière en fonction de γ . En réalité, l'écart énergétique entre la forme $\alpha = 120^\circ$ et $\alpha = 240^\circ$ est extrêmement faible prouvant, une nouvelle fois, le faible impact du substituant sur le profil énergétique. Notons que des interactions spécifiques de type S-H influencent le profil énergétique du composé

hexylbithiophène. Ces résultats sont en accord avec ceux mentionnés par SCHATZ *et al.* [190] faisant récemment « état » de ces interactions et de celles concernant les intercalations S–O sur lesquelles nous reviendrons tout au long de ce travail. On remarque sur la figure IV.23 page ci-contre que ces interactions contraignent le système tout au long des pivotements des thiophènes l'un par rapport à l'autre et que les énergies mis en jeu sont constantes quelles que soient les orientations prises par les thiophènes.

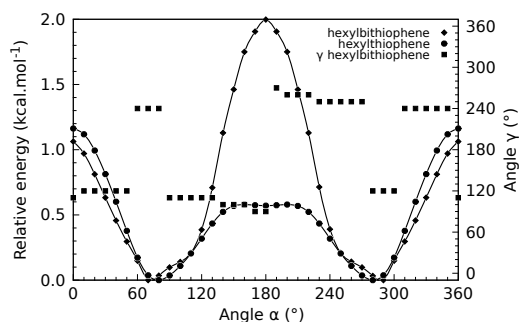


FIGURE IV.24 – Profil α de l'hexylbithiophène.

En comparant le profil α (figure IV.24) de l'hexylbithiophène (losange) à celui de l'hexylthiophène (rond), nous remarquons que la forme trans est nettement défavorisée par l'ajout d'un thiophène voisin. Dans cette représentation, l'écart entre l'énergie des formes où $\gamma = 120^\circ$ et $\gamma = 240^\circ$ est très faible (trait discontinu).

Méthoxybithiophène

Trois minima sont observés lors de l'étude de la SEP (figure IV.26 page suivante) du méthoxybithiophène (figure IV.25 page suivante). Le minimum absolu a une conformation (γ, α) de $(180, 0)$ et est séparé des deux autres minima de conformation $(90, 180)$ et $(270, 180)$ (de stabilités équivalentes) par une barrière énergétique de $1,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Le profil γ (figure IV.27 page suivante) montre bien comment le groupement méthoxy vient se placer soit à 0° , lorsque les thiophènes sont en position cis ou trans, soit à 180° . L'interaction S–O est toujours présente et favorise la planéité de l'ensemble. La rotation à 90° (ou 270°) du thiophène permet de minimiser la gêne stérique avec le substituent et donc de stabiliser la molécule.

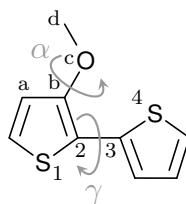


FIGURE IV.25 – Méthoxybithiophène.

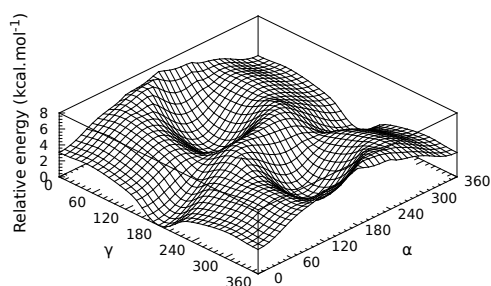
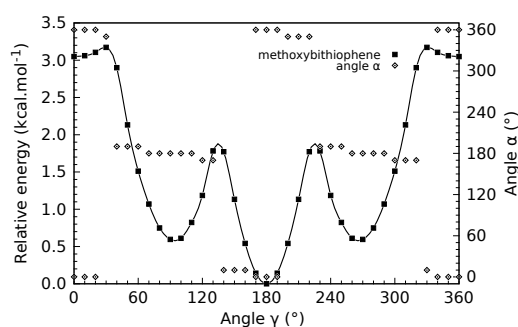
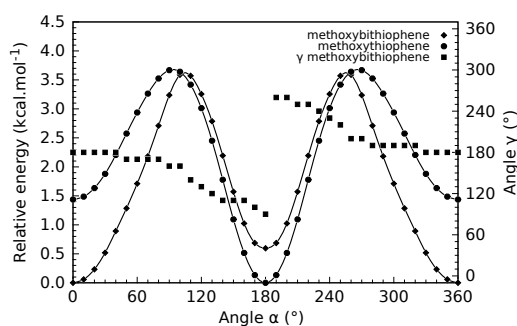


FIGURE IV.26 – SEP du méthoxybithiophène.

FIGURE IV.27 – Profil γ du méthoxybithiophène.

Grâce au profil α (figure IV.28), il est intéressant de voir comment l'ajout du thiophène voisin stabilise le groupement (losange) par l'interaction S–O, en comparaison du profil du groupement du monomère (rond) à 0°. La forme trans (180°) est quant à elle légèrement défavorisée du fait des gênes stériques occasionnées par cet ajout.

FIGURE IV.28 – Profil α du méthoxybithiophène.

Éthylbithiophène

Aucune différence n'est notable entre les résultats de l'éthylbithiophène (figures IV.29 - IV.32) et ceux de l'hexylbithiophène. Le fait que la chaîne aliphatique soit plus courte occasionne même, de fait, moins de gêne stérique. L'effet reste cependant négligeable. Les minima (120,70), (120,290), (240,70) et (240,290) sont donc de même énergie et la barrière énergétique séparant ces minima est réduite, cette fois, à 0,7 kcal.mol⁻¹.

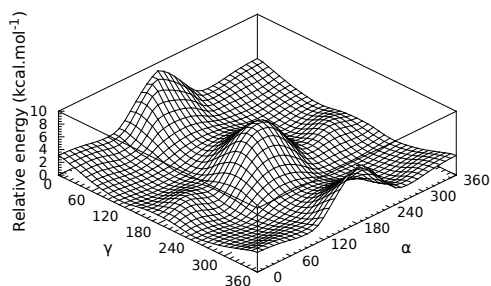


FIGURE IV.29 – SEP de l'éthylbithiophène.

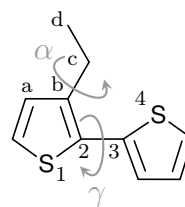


FIGURE IV.30 – Éthylbithiophène.

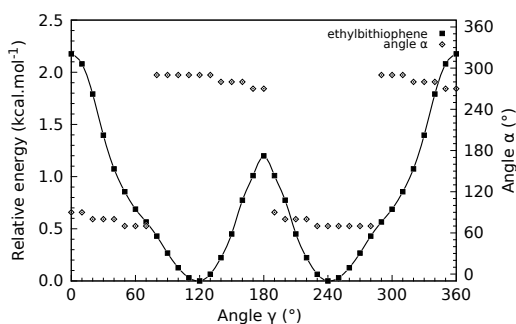


FIGURE IV.31 – Profil γ de l'éthylbithiophène.

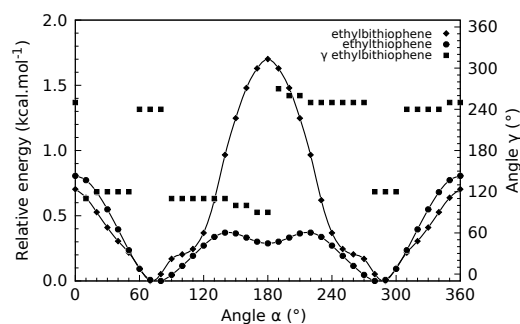


FIGURE IV.32 – Profil α de l'éthylbithiophène.

Phénylbithiophène

L'étude des interactions interatomiques à longue distance *via* l'étude de la SEP (figure IV.33) du phénylbithiophène (figure IV.34) met en évidence l'existence de quatre minima (γ, α) (130,130), (130,250), (230,130), (230,250) de même énergie. Une barrière énergétique de seulement 0,15 kcal.mol⁻¹ sépare ces minima. L'étude du profil γ (figure IV.35) montre que le groupement se place, par palier, à $\alpha = 60, 120, 240, 310^\circ$ au fur et à mesure que l'angle dièdre γ évolue vers 360° .

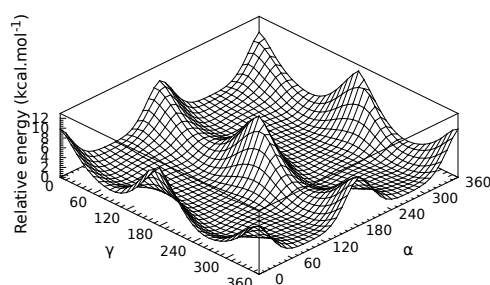


FIGURE IV.33 – SEP du phénylbithiophène.

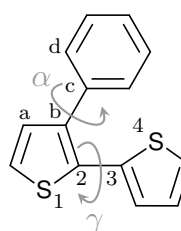


FIGURE IV.34 – Phénylbithiophène.

L'évolution du profil α (figure IV.36) est, quand à elle, tout particulièrement représentative d'une forte interaction substituant/chaîne et est très dépendant de la dimension du système étudié.

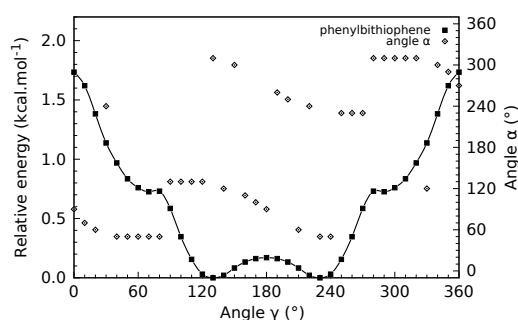


FIGURE IV.35 – Profil γ du phénylbithiophène.

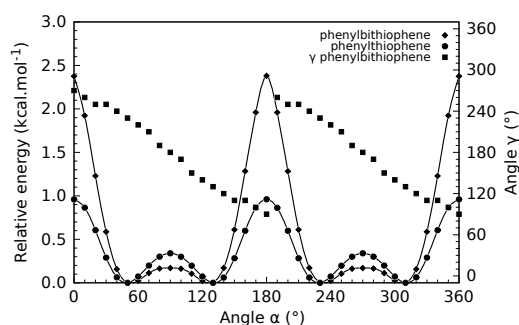


FIGURE IV.36 – Profil α du phénylbithiophène.

Phénoxybithiophène

A titre de comparaison avec les SEP précédentes (γ, α), une étude préliminaire a tout d'abord été menée sur une SEP plus complète (γ, α, α') dans laquelle α' représente l'angle dièdre formé par les plans oxythio et phenyl. Il ressort de ces deux études conjointes que le seul minimum énergétique présent pour le phénoxybithiophène (figure IV.38) correspond à la conformation (γ, α) (180,0) identique à celle observée pour le système méthoxybithiophène. L'interaction S–O semble, une nouvelle fois, être responsable de cette situation (figure IV.37).

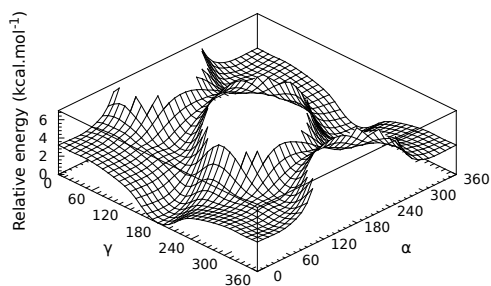


FIGURE IV.37 – SEP du phénoxybithiophène.

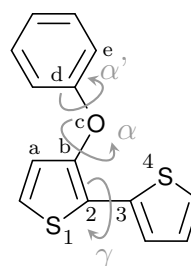


FIGURE IV.38 – Phénoxybithiophène.

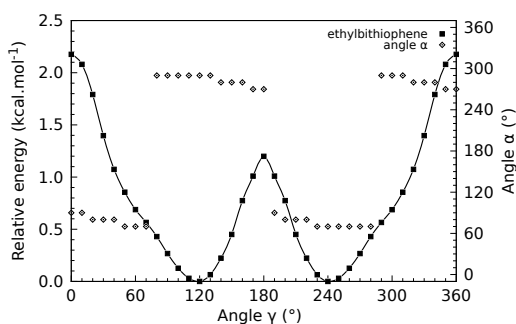


FIGURE IV.39 – Profil γ du phénoxybithiophène.

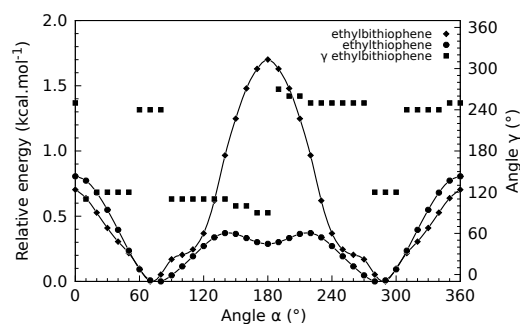


FIGURE IV.40 – Profil α du phénoxybithiophène.

L'étude du profil γ (figure IV.39) montre que le substituant se place dans une seule conformation préférentielle. L'évolution du profil α (figure IV.40) montre, quant à elle, la nécessité de prendre en compte, au minimum, deux unités thiophéniques substituées pour traduire correctement les profils énergétiques.

Benzylbithiophène

L'intérêt d'étudier le système benzylbithiophène (figure IV.42) réside principalement dans l'analyse de l'influence de la « rotule » CH_2 par rapport à celle de l'atome d'oxygène du système phénoxybithiophène. Comme on pouvait s'y attendre, les conformations les plus stables du composé benzylbithiophène sont différentes de celles du phénoxybithiophène. Ces minima (120,40), (240,40), (120,320) et (240,320) sont en effet séparés par des barrières énergétiques bien plus faibles que celles de son homologue oxygéné, ce qui lui confère un degré de liberté de rotation bien plus important. Une autre différence majeure réside dans la rupture de la conjugaison observée pour le composé benzylbithiophène. Enfin, si les profils α (figure IV.44 page suivante) sont comparables d'un composé à l'autre, les profils γ (figure IV.43 page ci-contre) montrent très clairement que le système oxygéné restera, quoi qu'il arrive et dès le départ, « bloqué » dans sa conformation stable plane et conjuguée. Les profils γ et α sont respectivement reportés sur les figures IV.43 et IV.44 page suivante. Le profil α conduit à la même conclusion que celle énoncée pour le composé phénoxybithiophène.

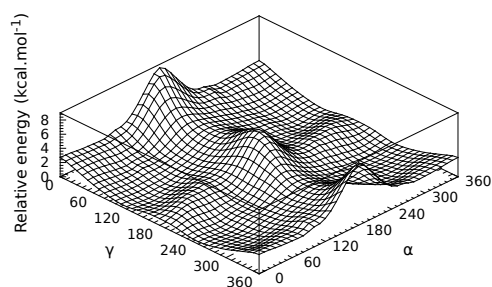


FIGURE IV.41 – SEP du benzylbithiophène.

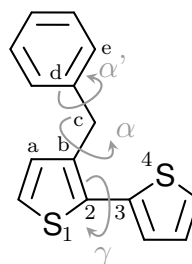


FIGURE IV.42 – Benzylbithiophène.

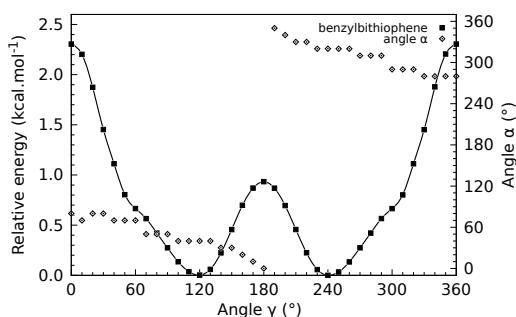


FIGURE IV.43 – Profil γ du benzylbithiophène.

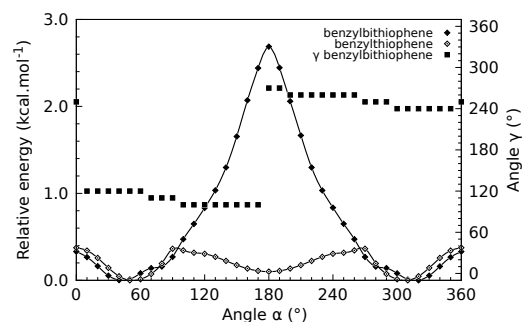


FIGURE IV.44 – Profil α du benzylbithiophène.

IV.1.B.b.ii.1.3 Trimères

Triéthylterthiophène

La SEP (figure IV.46 page suivante) de la molécule de triéthylterthiophène (figure IV.45) est caractérisée par quatre conformations (γ_1, γ_2) stables *i.e.* (120,120), (120,240), (240,120) et (240,240). Les profils γ_1 (losange) et γ_2 (rond) (figure IV.47 page suivante) prouvent qu'il y a peu d'effet de bord. Tous les substituents subissent donc tous la même influence sans modifier outre mesure les orientations préférentielles définies à partir de l'analyse des SEP des monomères et des dimères. Ces mêmes conclusions s'appliquent à tous les autres substituents envisagés dans ce travail, hormis ceux impliquant un atome d'oxygène connecté à la chaîne thiophénique.

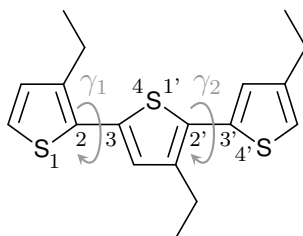


FIGURE IV.45 – Triéthylterthiophène.

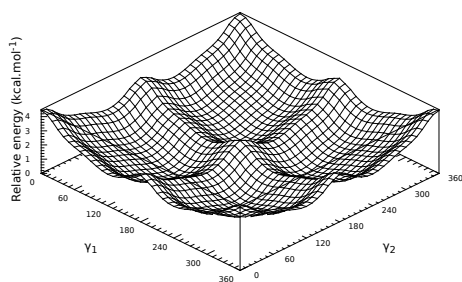
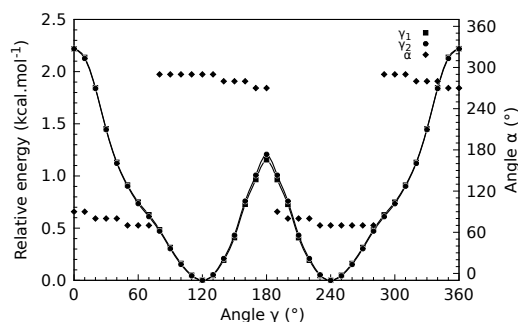


FIGURE IV.46 – SEP du triéthylterthiophène.

FIGURE IV.47 – Profil γ du triéthylterthiophène.

Triméthoxyterthiophène

L'étude du profil énergétique (figure IV.49 page suivante) du triméthoxyterthiophène (figure IV.48) montre, une nouvelle fois, que l'interaction soufre-oxygène stabilise le substituant méthoxy dans le plan du squelette thiophénique. De plus, nous pouvons noter que cette interaction joue définitivement un rôle amplificateur sur la planéité de la chaîne polythiophène. En effet, lorsque le groupement méthoxy est à $\alpha = 0^\circ$, ce dernier force le thiophène voisin à se placer dans le plan du thiophène auquel il se rattache.

Une nouvelle fois, l'effet de la présence de l'oxygène est très singulier. Ce dernier se propage sur toute la longueur de chaîne, quelle que soit la longueur, et, joue un rôle majeur dans l'optimisation des propriétés du P3HT, rôle sur lequel nous reviendrons dans les paragraphes suivant. Des calculs supplémentaires, réalisés au niveau ω B97X-D/6-31G* ont été réalisés sur des systèmes modèles jusqu'au décimères et confirment que cette tendance se propage.

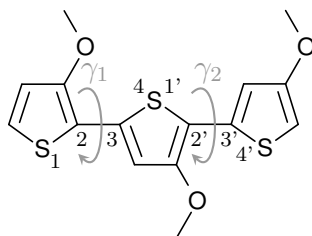


FIGURE IV.48 – Triméthoxyterthiophène.

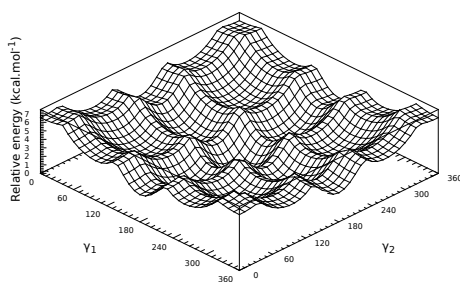


FIGURE IV.49 – SEP du triméthoxyterthiophène.

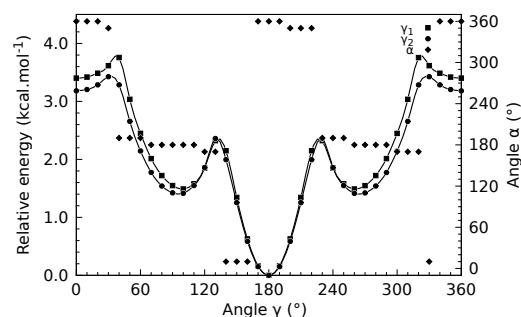


FIGURE IV.50 – Profil γ du triméthoxyterthiophène.

Sur la base de ces conclusions conformationnelles, nous avons pu construire les arrangements structuraux de tous les systèmes au-delà du quaterthiophène. Ces résultats tendent à prouver qu'il devrait être possible de prédire la conformation du polymère réel, ou, pour le moins, de systèmes modèles tels que les décamères envisagés dans la suite du travail pour définir/extrapoler les propriétés opto-électroniques des polymères.

IV.1.B.b.ii.2 Band gap - $1/N$ relationship (N : nombre d'unité mono- mère)

A l'aide des niveaux énergétiques calculés pour les espèces oligomères, certains auteurs ont tenté des extrapolations obtenues pour accéder aux structures électroniques des polymères correspondants. Une telle extrapolation en vue d'estimer les gaps de ces polymères a été mise en oeuvre dans notre travail, en établissant la relation existant entre les gaps énergétiques (HOMO-LUMO) d'un oligomère donné et l'inverse du nombre d'unités monomères de l'oligomère (DP : Degré de polymérisation). Il est désormais bien établi que cette relation empirique conduit à une traduction incomplète pour ce qui concerne le comportement des oligomères de grande taille et du polymère de taille infinie, du fait de l'absence d'un comportement asymptotique introduit dans le modèle initial. A titre d'exemple, le gap estimé au niveau B3LYP/6-31G* est, par exemple pour un système polythiophène composé de 30 unités monomères, de 1,77 eV soit plus de 10 % inférieur à la valeur expérimentale (2,0 eV). Une approche plus réaliste consiste à appliquer une

correction empirique, permettant de mieux traduire le gap électronique [198] qui dépend principalement des longueurs moyennes C-C et C=C :

$$\Delta E = \frac{h^2(N+1)}{8md^2(N+l)^2} + V_0 \left(1 - \frac{1}{N}\right) \quad (\text{IV-1})$$

Dans cette formule, h représente la constante de Planck, m la masse d'un électron, d la distance moyenne des liaisons C-C et C=C, l la longueur effective du système π -conjugué, et V_0 est une constante correspondant à la valeur du gap énergétique pour une longueur infinie du polymère, obtenue à l'aide du modèle linéaire précédent. Les résultats sont très sensiblement corrigés par cette approche. A titre de comparaison, le gap estimé par nos calculs B3LYP/6-31G* du polythiophène est de 2,10 eV *i.e.* cette fois-ci seulement surestimé de 5 % par rapport à la valeur expérimentale. Cette méthode numérique donne globalement de bons résultats pour un moindre surcoût calculatoire. Néanmoins, la nécessité de travailler avec des systèmes de grande dimension nous a conduit à envisager, en parallèle, des méthodes basées sur la condition périodique aux limites (PBC), qui simule un polymère infini par translation d'une cellule primitive (figure IV.51). Les calculs ont été effectués à l'aide du logiciel Crystal [199, 200] développé par DOVESI *et al.*

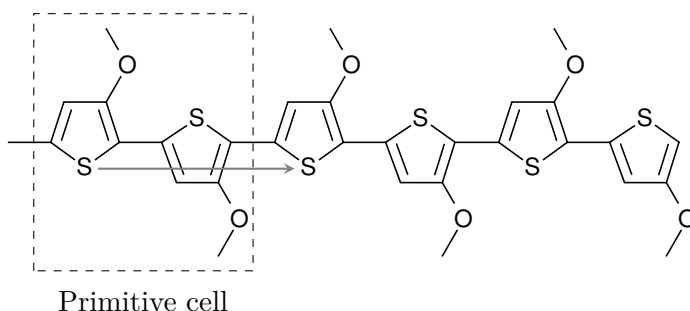


FIGURE IV.51 – Simulation d'un polymère infini par translation.

Cette méthode de calcul donne *a priori* une estimation exacte du gap énergétique d'un système théoriquement infini. Elle ne dépend, *in fine*, que du choix des conditions de calculs employées dans les modélisations. Par exemple, un calcul PBC/B3LYP/6-31G* donne, sur le polythiophène, un gap de 2,06 eV toujours à comparer à la valeur expérimentale de 2,0 eV. La principale information déduite de nos calculs concerne le polymère du méthoxythiophène puisque c'est celui qui

possède sans ambiguïté le plus faible (low) band gap, *i.e.* 1,41 eV. A titre de comparaison, le gap calculé pour le système modèle hexylthiophène est plus élevé de 0,5 eV et donc potentiellement bien moins intéressant pour développer des applications OPV.

Des travaux antérieurs suggèrent que l'origine de la déviation systématiquement observée entre les valeurs théoriques et expérimentales provient principalement des changements intervenant dans l'alternance des longueurs de liaison [21, 22] (BLA pour « Bond Length Alternation »). Cette caractéristique est particulièrement marquée pour les systèmes thiophéniques, par l'alternance de liaisons simples et doubles le long de la chaîne principale (figure IV.52).

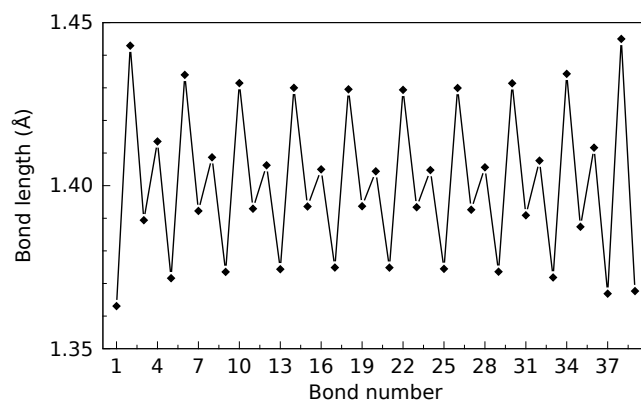


FIGURE IV.52 – « Bond Length Alternation » (BLA).

Au-delà d'une certaine taille de l'oligomère, la région centrale de ces oligomères correspond à une « zone convergée » où les liaisons C–C modélisent bien l'alternance du polymère de longueur infini. Dans les systèmes étudiés dans ce travail, la convergence est atteinte dès l'emploi de 10 unités monomères. Aussi, l'ensemble des calculs qui va suivre dans les paragraphes suivants a été réalisé à partir de modèles décimères.

IV.1.B.b.ii.3 Dimères – interactions intermoléculaires

De nombreux facteurs, dont la présence d'un atome d'oxygène dans certains substituants, l'alternance des longueurs de liaison et la conjugaison (étudiés dans les paragraphes précédents), ont été mis en avant dans la littérature comme contribuant

de façon prépondérante aux propriétés optiques du polymère, tout particulièrement le gap. Au contraire, aucune étude systématique n'a été menée afin d'élucider de quelle manière l'orientation des chaînes voisines et des plus proches voisins influencent le gap optique des oligocycles. Il conviendrait en particulier de savoir si la présence de substituants comportant un hétéroatome influence la stabilité énergétique de certains arrangements moléculaires. Ceci permettrait de mettre en évidence la contribution éventuelle de facteurs structuraux susceptibles d'être pris en compte pour le design de nouveaux matériaux hautement conducteurs. Dans ce cas, des prédictions des mobilités attendues pour différents arrangements – comme par exemple les glissements des plans consécutifs des groupements thiophéniques selon les orientations x , y , z , xy , *etc.*... – doivent être à minima réalisées, comme mis en application dans ce travail sur des dimères impliquant des mono- et trimères en interaction. Le même logiciel que celui utilisé pour générer les SEP du paragraphe IV.1.B.b page 153 a été utilisé dans cette étude : la disposition relative des unités thiophéniques des chaînes voisines devant être examinée.

Dans ce but, nous présentons ici une étude multidimensionnelle, comparative et systématique, des effets des paramètres moléculaires tels que la dimension de l'oligomère ou l'empilement des oligothiophènes. Nous avons mis en œuvre des calculs *ab initio* (ω B97X-D, B3LYP, CAM-B3LYP, et MP2) afin d'étudier à la fois la structure électronique et les paramètres énergétiques relatifs à l'empilement de noyaux thiophènes. Les profils énergétiques obtenus sont reportés ci-dessous. Des tests concernant la validation des conditions de calculs sont reportés sur la figure IV.54 page ci-contre concernant l'interaction de type π -stacking (z). Les conditions de calcul finalement utilisées dans ce travail sont ω B97X-D/6-31G* pour tenir compte des effets longue portée. Les informations concernant les interactions des oligomères de tailles supérieures, ainsi que celles concernant les dimères substitués (méthoxy- et ethyl-), sont reportées en SI.

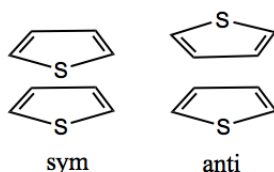


FIGURE IV.53 – Représentation des positions symétrique et antisymétrique de deux noyaux thiophène en interaction.

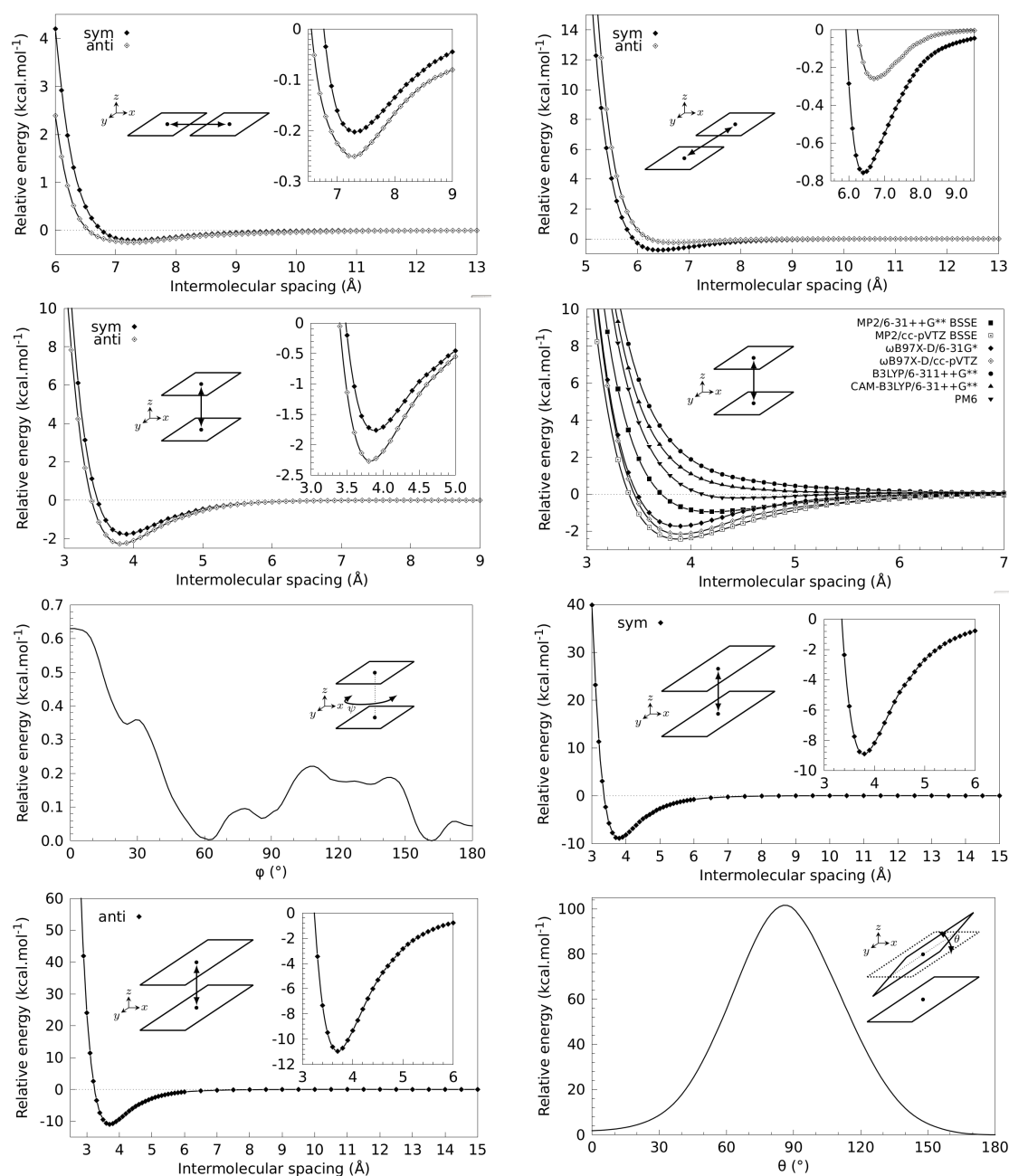


FIGURE IV.54 – Profils énergétiques des interactions entre deux monomères et deux trimères non substitués.

Il ressort principalement de nos calculs (figure IV.54) que la prise en compte des interactions à longue distance n'impacte significativement les propriétés des oligomères que lorsque ceux-ci se déplacent selon l'orientation privilégiant le π -stacking. La stabilisation énergétique pour 2 noyaux thiophènes a été estimée entre 3 et 9 fois plus forte en z ($2,23 \text{ kcal.mol}^{-1}$, $d_e = 3,8 \text{ \AA}$) qu'elle ne l'est pour les directions y ($0,77 \text{ kcal.mol}^{-1}$, $d_e = 6,4 \text{ \AA}$) et x ($0,25 \text{ kcal/mol}$, $d_e = 7,2 \text{ \AA}$) dans le cas de thiophènes non substitués. Ces ordres de grandeurs sont sensiblement atténués dans le cas des systèmes substitués, quels qu'ils soient. Ces dernières barrières sont de si faible intensité qu'elles ne contraignent pas les déplacements latéraux des oligomères les uns par rapport aux autres. Les barrières énergétiques correspondant à des pivotements couplés de type xy sont toutes aussi faibles. À l'inverse, les couplages xz et yz ne sont quant à eux pas négligeables et d'un ordre de grandeur 3 à 4 fois plus fort que le déplacement analogue xy . L'ensemble de ces observations suggèrent que le facteur crucial reste le recouvrement orbitalaire lié au π -stacking.

Notons toutefois quelques différences observées entre les divers systèmes étudiés : i) les interactions selon les orientations x et z ne sont que très peu affectées par la nature du substituant. Dans les deux cas, ces derniers ont suffisamment de place pour se réorganiser structurellement. Aucune gêne stérique n'est à noter. Seule l'interaction selon l'axe y met en jeu une interaction intervenant entre le substituant et la chaîne thiophénique. ii) Si l'orientation « anti » reste favorable énergétiquement dans tous les cas de figure envisagés, toutes les conformations restent accessibles. La présence de l'atome d'oxygène reliant le substituant à la chaîne thiophénique empêche l'enchevêtrement des substituants. Dans ce cas, le système global est plus rigide et certaines conformations sont privilégiées. iii) Enfin, il est important de noter qu'électroniquement, seuls les déplacements latéraux affectent sensiblement les valeurs des gaps électroniques calculés. En particulier, on peut remarquer que pour l'orientation principale z , une fois la distance d'équilibre entre les deux systèmes en interaction atteinte, le gap reste sensiblement constant et ce, quel que soit le substituant envisagé. Il semble néanmoins que le gap soit sensiblement diminué dans le cas d'interactions latérales faisant intervenir principalement les substituants alkyles. Dans le cas présent, nous montrons aussi qu'il sera toujours possible de modifier le gap électronique d'un polymère substitué par une réorganisation forcée

des chaînes thiophéniques selon la nature des interactions interatomiques mises en jeu. La nature du substituants semble être néanmoins l'effet prépondérant sur la modulation du gap.

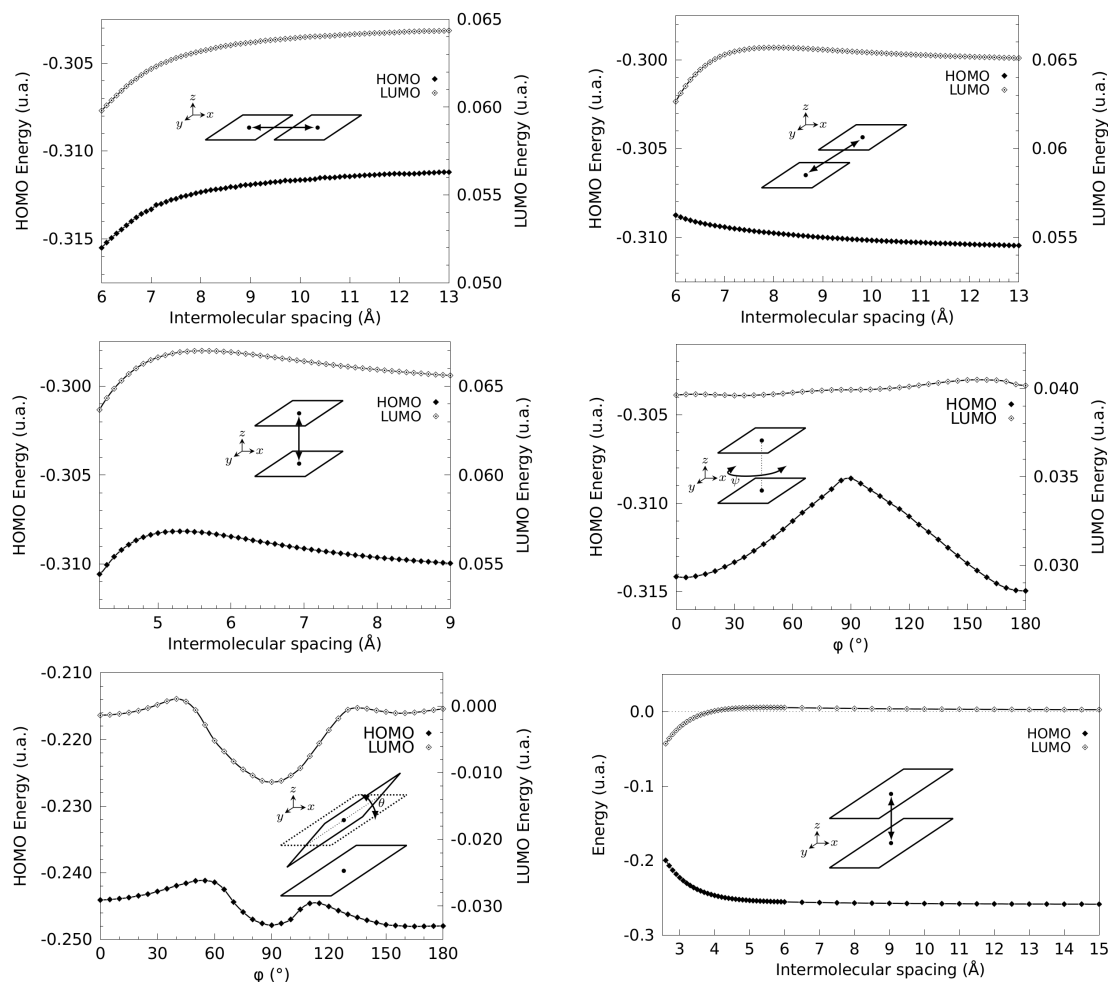


FIGURE IV.55 – Variations des énergies des orbitales HOMO et LUMO de deux monomères et de deux trimères non substitués en interactions.

IV.1.B.c Interprétation théorique de la stabilité chimique

IV.1.B.c.i Position du problème

Notre travail se situe dans le prolongement des études réalisées par OLIVEIRA *et al.*. Ce dernier a montré que les propriétés d'organisation et opto-électroniques

des polymères peuvent être modulées simplement par la modification des chaînes latérales, sans pour autant que celles-ci aient un effet donneur ou accepteur. Cette modulation peut être, comme nous l'avons montré précédemment, engendrée par l'influence stérique de la chaîne latérale sur la chaîne de polythiophène, modifiant ainsi la planéité et par conséquent la conjugaison le long du polymère. Malheureusement, lorsque l'on cherche à optimiser un des principaux facteurs qui ont une importance sur les processus de conversion photovoltaïque et de transport des charges, ce sont souvent plusieurs autres paramètres qui peuvent ne plus convenir aux contraintes imposées par l'ensemble des choix techniques inhérents à la fabrication des cellules photovoltaïques.

Le principal risque lié à la reformulation des polymères accepteurs P3HT concerne leur comportement dans le temps. Il faut être conscient que, quelle que soit la méthode utilisée pour concevoir les propriétés d'un polymère, les matériaux organiques employés peuvent être dégradés par photo-oxydation [201]. Si l'on veut donc préserver au mieux les matériaux de ces dégradations, deux solutions sont communément admises *i.e.* i) éviter que le matériau ne soit au contact de l'agent oxydant. Afin d'éviter la dégradation de la couche active par photo-oxydation, des solutions ont été mises en œuvre, qui consistent à réaliser une encapsulation photostable, constituée d'un empilement de couches alternant dépôts organiques et inorganiques. Ce type de barrières entre la cellule solaire et son environnement a prouvé son efficacité à améliorer grandement la stabilité physique du système, grâce à l'élimination de l'eau et de l'oxygène autrement présents dans la cellule ; ii) ou bien sélectionner les matériaux les moins oxydables possible.

Les solutions que nous avons envisagées pour modéliser les propriétés des groupements thiophéniques consistent à substituer en position 1 un groupement fonctionnel sur le système P3HT et à modifier le groupement alkyl du système P3HT directement. La substitution en position 4 ayant déjà été envisagée par certains des auteurs de ce travail [192], nous avons donc cherché à terminer l'étude dans le but de proposer, *in fine*, la substitution la plus efficace, tant d'un point de vue électronique que d'un point de vue de la stabilité et de la solubilité du matériau final. En l'état actuel, le constat est aujourd'hui bien établi *i.e.* il est forcément

nécessaire de greffer un substituant alkyl pour rendre un polymère conjugué soluble, même si l'on sait désormais que la chaîne alkyle ne favorise pas la délocalisation électronique au travers de la conjugaison. De plus, il est désormais bien établi que la fragilité des polymères communément utilisés dans le domaine OPV résulte initialement de la photo-oxydation du système P3HT, qui confère au polymère final (de type *n* ou *p*) une instabilité photochimique rédhibitoire pour une exploitation efficace du matériau.

Les mécanismes de dégradations sont aujourd'hui connus et résumés dans les figures IV.57, IV.58 et IV.56 ci-dessous [202, 203].

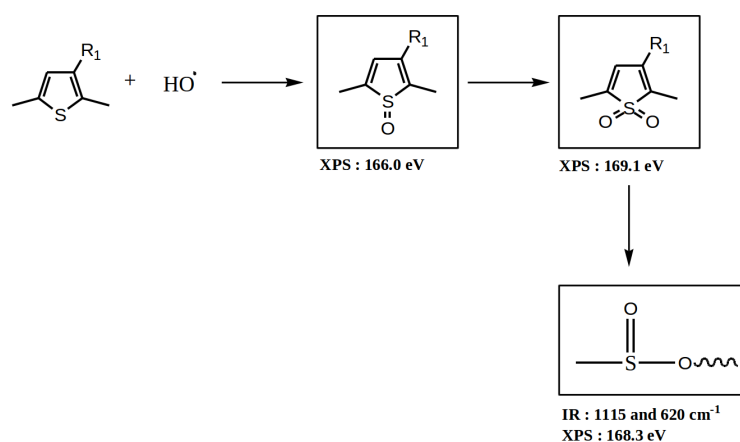


FIGURE IV.56 – Mécanisme d'oxydation photochimique et thermique du cycle thiophénique du P3HT.

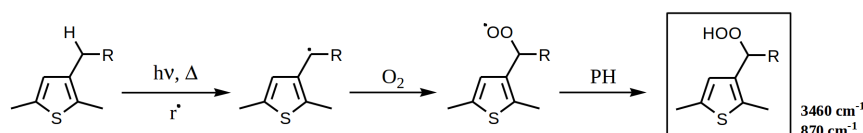


FIGURE IV.57 – Mécanisme réactionnel de formation des hydroperoxydes sur la chaîne hexyle du P3HT.

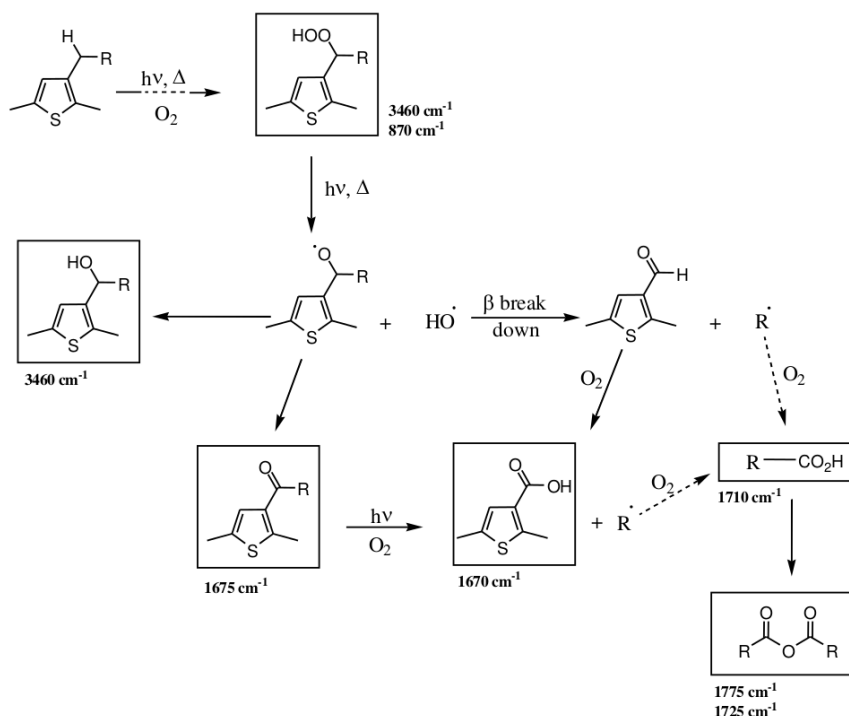


FIGURE IV.58 – Mécanisme d'oxydation photochimique et thermique de la chaîne hexyle du P3HT.

Le mécanisme le plus probable est sans conteste le mécanisme réactionnel de formation des hydroperoxydes sur le substituant alkyl. Ce processus constitue donc le talon d'Achille des polymères de type n employés dans la mise au point des cellules OPV. Il est donc nécessaire de chercher à en limiter l'importance. Aussi, conjointement à l'idée de définir le composé pour lequel la conjugaison et la solubilité serait optimales, nous avons cherché comment il serait possible d'influer sur les mécanismes d'oxydation en examinant l'influence de tous les substituants étudiés précédemment, $R = C_2H_5$, C_6H_{13} , CH_2-Ph , $O-Ph$, $O-CH_3$ et Ph .

Quelques remarques préliminaires doivent être rappelées :

- (i) Dans le cas d'un polymère classique, par ex $-(CH_2-CH_2-O)_n-$, les atomes d'hydrogène portés par le groupement CH_2 en alpha de l'oxygène sont très labiles. Les liaisons $C-H$ sont affaiblies en raison de la proximité de l'atome d'oxygène. Des radicaux $H^\bullet$ et $R^\bullet$ sont donc susceptibles de se former spontanément.
- (ii) Ces radicaux sont d'autant plus stables qu'ils possèdent de formes de résonances. Un radical stable n'engendrera pas facilement de réaction en chaîne. Un composé

sera donc d'autant plus stable que les radicaux formés lors de son oxydation seront moins réactifs ou suffisamment stables.

(iii) Un atome d'hydrogène porté par un atome de carbone tertiaire est généralement plus labile qu'un atome d'hydrogène porté par un carbone secondaire. (iv) Plus un atome d'hydrogène sera chargé positivement de part la polarité de la liaison dans laquelle il est engagé, plus cette liaison sera fragilisée. Le radical $R^\bullet$, qui réagit avec cet atome d'hydrogène durant les processus de propagation du mécanisme de dégradation, va former une entité stable RH et le polymère attaqué deviendra un radical plus ou moins stable selon le nombre de formes résonantes qui représentent cet état.

IV.1.B.c.ii Résultats

En nous appuyant sur les données théoriques obtenues, nous avons appliqué le modèle proposé par OLIVEIRA *et al.* L'objectif étant de rechercher si les composés les plus favorables d'un point de vue énergétique, structural et orbitalaire pouvaient aussi se révéler être potentiellement les moins oxydables et les plus favorables en terme de solubilité. Le modèle et les principales conclusions proposés par OLIVEIRA *et al.* peuvent être résumés comme suit :

- Le moment dipolaire de chaque système est lié à la solubilité du matériau, propriété primordiale dans le traitement des films polymériques. Par ailleurs, la solubilité est elle-même liée au solvant employé. Dans le cas des composés de la famille du P3HT, le solvant le plus couramment utilisé est le chloroforme. L'idée suggérée par OLIVEIRA *et al.* est qu'à un plus grand moment dipolaire, par comparaison avec la valeur de référence pour le P3HT, correspond à un composé de bonne solubilité.
- Plus le potentiel d'ionisation est élevé, plus grande est l'oxydabilité du matériau.
- D'autres informations doivent également être prises en compte pour affiner le modèle. En premier lieu, la solubilité ne peut pas seulement être connectée à la valeur du moment dipolaire d'une molécule considérée comme isolée. L'environnement du système et les principales interactions intermoléculaires que cette molécule génère avec ses plus proches voisins doivent être aussi pris

en compte dans le raisonnement. En particulier, lorsque le système à l'étude met en jeu des interactions liantes de type $\pi - \pi$ de fortes intensités, comme celles mise en évidence au paragraphe IV.1.B.b.ii.3 page 171, il est nécessaire de coupler le modèle de OLIVEIRA à une étude topologique comme celle reportée précédemment. La prise en compte des effets de l'environnement a été appréhendée dans ce travail en utilisant le modèle PCM (« Polarisable Continuum Model ») pour simuler le solvant.

- En outre, le potentiel d'ionisation de systèmes isolés est complètement différent du potentiel à l'état solide. Il est donc dangereux d'employer les potentiels de systèmes moléculaires isolés pour conclure quant à la résistance à l'oxydation des matériaux. Nos calculs nous permettront donc uniquement de donner une tendance générale, par comparaison des potentiels de chacun des matériaux les uns par rapport aux autres.

Les résultats relatifs aux 12 décamères, obtenus par des traitements de type DFT/B3LYP/COSMO/6-31G*, sont présentés dans le tableau IV.4 page ci-contre.

Les valeurs numériques correspondant aux écarts par rapport au P3HT de référence sont reportées dans le tableau IV.4 page suivante. Seuls n'ont été extraits des travaux de OLIVEIRA *et al.*, à titre de comparaison, que les composés possédant les propriétés les plus singulières. Parmi ces composés les plus remarquables figurent dans notre étude *i.e.* ceux correspondant aux substituants $R = F$, OH et cyano. Les substitutions par des atomes de type halogènes, et particulièrement les substitutions par des atomes de fluor, conduisent à des matériaux solubles (la solubilité étant traduite par une augmentation significative du moment dipolaire) de faible gap ; toutefois, la stabilité et le band gap ne se trouvent que faiblement améliorés par rapport au système P3HT de référence. Le composé substitué par un groupement cyano s'avère bien plus remarquable. En effet, ce composé répond aux trois critères d'amélioration recherchés que sont la solubilité, la stabilité et le gap. Aucune des autres substitutions envisagées ne répond à ces trois mêmes critères simultanément et dans de telles proportions. Néanmoins, $R = OH$, qui ne semble pas à première vue aussi idéal, a particulièrement retenu notre attention pour les raisons invoquées dans les paragraphes précédents. Tout d'abord, en termes de solubilité la substitution $R = OH$ s'avère encore plus favorable (d'environ 50 %) par rapport au groupement

Tableau IV.4 – Propriétés électroniques de divers décamères.

	Moment dipolaire (D)	Potentiel d'ionisation (eV)	Band Gap (eV)
Thiophène (Th)	-1,86	-0,18	-0,89
Th-C ₆ H ₁₃ (P3HT)	0,00	0,00	0,00
P3HT-F	9,00	0,04	-0,46
P3HT-SH	5,64	0,03	-0,11
P3HT-OH	6,38	-1,31	-1,69
P3HT-cyano	21,22	0,96	-0,45
P3HT-Ph	-1,70	0,00	-0,06
Th-O-Me	32,01	-1,61	-2,56
Th-O-Ph	28,82	-1,15	-2,21
Th-O-Ph-C ₈ H ₁₇	30,24	-1,27	-2,19
Th-C ₂ H ₅	0,08	-0,01	0,01
Th-CH ₂ -Ph	-1,14	0,13	0,00

cyano. De plus, comme le soulignent également OLIVEIRA *et al.*, les contraintes géométriques de ces systèmes induisent une forte planéité du système, qui vient exalter naturellement la conjugaison de celui-ci. L'effet sur le gap est lui aussi extrêmement favorable et sans commune mesure avec les autres substitutions examinées. Seules les valeurs des potentiels d'ionisation semblent défavorables et pourraient donc jouer en la défaveur de ce type de substitution. Néanmoins, la singularité de nos résultats électroniques et topologiques nous a poussé à poursuivre dans cette voie. En tout premier lieu, à l'inverse des autres substitutions, la conjugaison de ces systèmes est toujours optimale. Une analyse des OM de ces composés – P3HT-OR et Th-OR – nous permet une nouvelle fois de confirmer l'étendue de la conjugaison. L'oxygène joue donc le rôle de relai électronique entre la chaîne thiophénique et les substituants envisagés. Une autre observation nous permet de penser que l'oxygène joue un rôle fondamental dans nos systèmes. En effet, nos calculs montrent qu'une interaction stabilisante intermoléculaire existe

systématiquement entre les atomes de soufre de la chaîne thiophénique et les atomes d'oxygène, qui vient elle aussi renforcer la planéité du système global. Il nous est donc apparu indispensable de vérifier si ce comportement était général ou singulier au substituant P3HT-OR étudié par OLIVEIRA *et al.* Des calculs complémentaires ont donc été menés pour pouvoir interpréter le potentiel électronique singulier des composés étherés, sur la base d'interactions intermoléculaires stabilisantes existantes entre des atomes de soufre et d'oxygène (IV.59). En accord avec les recommandations de RIVATON *et al.* (Communication privée), des calculs de type DFT/B3LYP/COSMO/6-31G** sur des géométries préalablement optimisées au niveau ω B97X-D/6-31G* ont été entrepris.

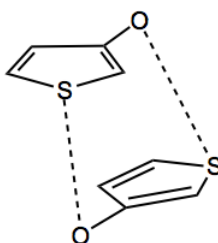


FIGURE IV.59 – Interactions intermoléculaires.

Il ressort de ces calculs que des interactions intermoléculaires favorables à la formation d'un réseau plus ou moins « cristallin », et suffisamment dense pour empêcher la pénétration de l'oxygène lors d'une attaque oxydante, sont systématiquement mise en évidence. Par ailleurs, comme l'étape d'initiation des mécanismes d'oxydation correspond généralement au départ de l'hydrogène le plus labile du polymère, nous avons aussi cherché à évaluer l'impact énergétique de la présence d'un atome d'oxygène sur l'ensemble des liaisons C–H des substituants. Les calculs montrent que la présence d'un atome d'oxygène lié au système conjugué thiophénique change notablement la force des liaisons C–H voisines. Les données du tableau IV.5 page 184 montrent que les liaisons C–H sont, en moyenne, significativement renforcées d'une dizaine de kcal.mol⁻¹ dans le cas de la fonction étherée OR par rapport à ces mêmes liaisons C–H du substituant alkyl. Ces calculs tendent

aussi à démontrer que cet atome d'oxygène délocalise ses électrons et perd de son électronégativité naturelle. Cet effet a pour conséquence d'affaiblir le caractère électro attracteur de l'oxygène, ce qui tendra à moins affaiblir la/les liaison(s) C–H qui lui sont voisines. En conclusion, s'il est plus difficile de rompre les liaisons C–H en présence d'oxygène lié, le mécanisme d'oxydation sera donc plus difficile à initier, rendant par là même le composé final moins sensible à l'oxydation. Des calculs des indices de FUKUI ont été réalisés au niveau UB3LYP/6-31G* sur les formes *trans* des trimères tests (figure IV.60 page suivante). Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau IV.6 page suivante. Ces résultats sont en parfait accord avec les conclusions précédentes issues du calcul des énergies de liaisons (tableau III.9 page 208). Le calcul des moments dipolaires de liaisons a également été conduit pour chaque site susceptible d'initier le mécanisme de dégradation (tableau IV.7 page suivante et figure 43). Une nouvelle fois, nous pouvons observer que les liaisons C–H à proximité de l'atome d'oxygène sont moins polarisées, ce qui confirme à nouveau que le renforcement de la liaison C–H susceptible de rompre pour initier le mécanisme de dégradation est bien effectif. Enfin, si un radical devait être formé durant l'oxydation, le fait que l'oxygène relaie la conjugaison du système confère au radical formé une stabilité accrue par résonance, rendant ce radical moins « disponible » pour propager le mécanisme de dégradation.

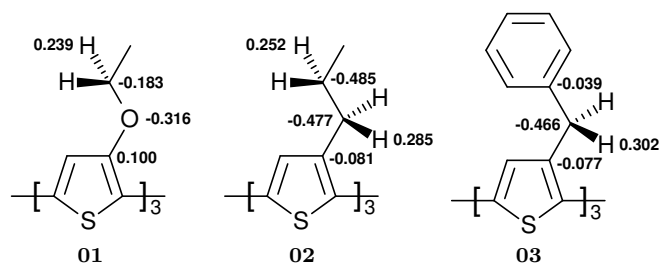


FIGURE IV.60 – Systèmes modèles étudiés.

Tableau IV.5 – Énergie de liaison.

	$C_{\alpha}-H$ (kcal.mol ¹⁻)	$C_{\beta}-H$ (kcal.mol ¹⁻)
01	100,3	
02	89,5	102,3
03	82,9	

Tableau IV.6 – Indices de FUKUI [204].

	$\phi^0 C_{\alpha}-H$ ($e^{-}.\text{\AA}^{-3}$)	$\phi^0 C_{\beta}-H$ ($e^{-}.\text{\AA}^{-3}$)
01	-0,83	
02	-0,78	-0,88
03	-0,66	

Tableau IV.7 – Moment dipolaire des liaisons C–H.

	$\mu C_{\alpha}-H$ (Debye)	$\mu C_{\beta}-H$ (Debye)
01	0,464	
02	0,838	0,809
03	0,844	

En conclusion, l'intuition des expérimentateurs, qui était de vouloir greffer un substituant éther OR susceptible de rendre plus aisée la synthèse, et pouvant potentiellement conduire à une amélioration de la conjugaison et de la rigidité, s'avère donc être la bonne d'autant plus que ces composés semblent également bien moins photoinstables : un résultat dont il faudra à l'avenir tenir compte pour le design des polymères actifs intervenant dans la conception de cellules OPV.

IV.1.B.d Conclusions

En raison de la taille des systèmes qu'il faudrait étudier pour rendre compte des propriétés de polymères organiques conjugués, seule l'étude théorique d'oligomères modèles est possible à ce jour. Notre étude, réalisée sur une série de composés issus de la famille des P3HT, nous a permis d'accéder à la connaissance fine des interactions électroniques et structurales existant entre chaque motif de base (substitué ou pas), facilitant du même coup la compréhension des caractéristiques structurales et électroniques intrinsèques du polymère dit « réel ».

Dans ce travail, nous avons mis en oeuvre des calculs de type DFT et semi-empiriques. Les résultats obtenus sont comparés aux données MP2 de référence, ce type de calculs n'étant pas envisageable sur les systèmes de plus grande taille à l'étude dans ce travail.

Ces calculs nous ont permis de définir i) les gaps électroniques des polymères P3HT substitués, le substituant éthéré s'avérant être le seul pour lequel une diminution du gap électronique est effective, comme attendu dans les études des cellules BHJ (Bulk HeteroJunction), ii) l'influence des interactions intermoléculaires substituant-chaîne et des interactions intermoléculaires entre chaînes voisines, et iii) le rôle essentiel joué par l'atome d'oxygène des substituants OR sur le renforcement de la stabilité des polymères.

IV.1.B.e Informations supplémentaires

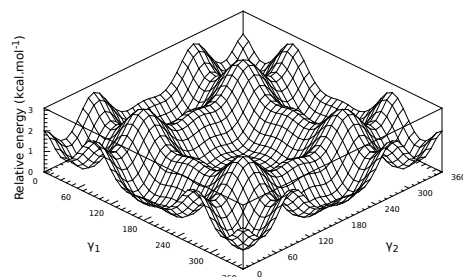


FIGURE S.1 – SEP du triméthylterthiophène (B3LYP).

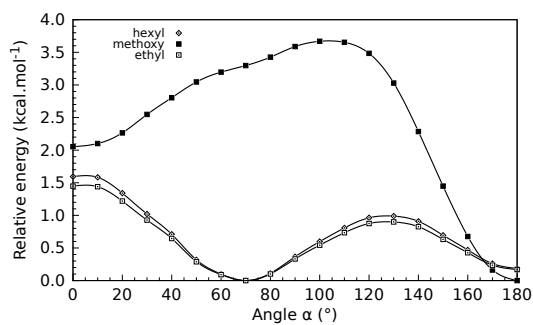
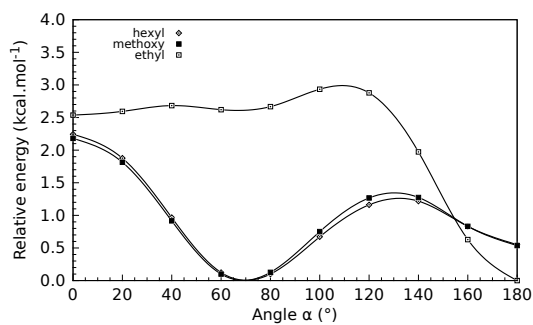
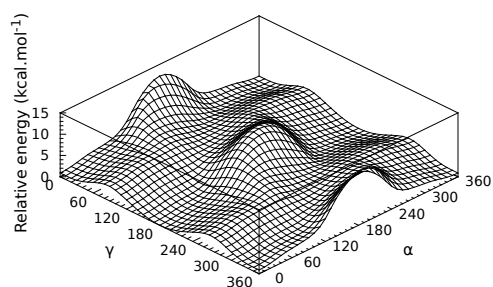
FIGURE S.3.a – Profil α des monomères (ω B97X-D/6-31G*).FIGURE S.3.b – Profil α des monomères (MP2/cc-pVTZ).

FIGURE S.9.a – SEP du méthoxybithiophène (B3LYP/6-31G*).

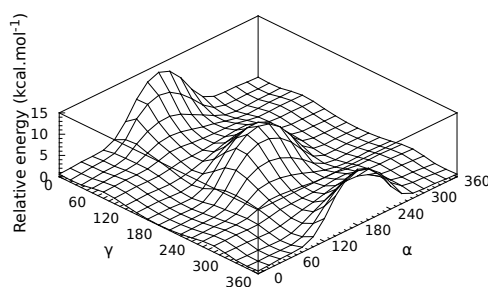


FIGURE S.9.b – SEP du méthoxybithiophène (MP2/cc-pVTZ).

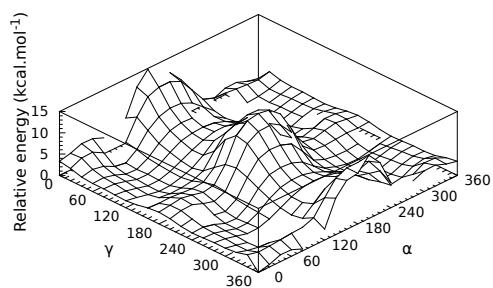


FIGURE S.13 – SEP de l'éthylbithiophène (MP2/cc-pVTZ).

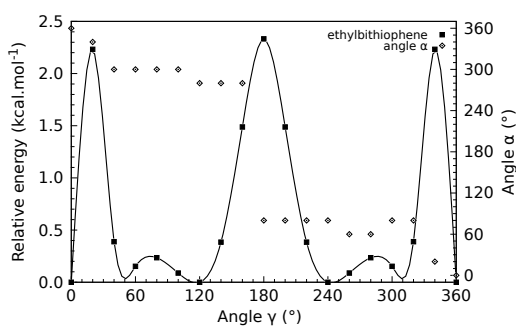
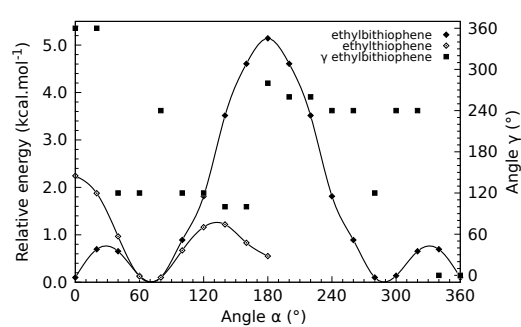
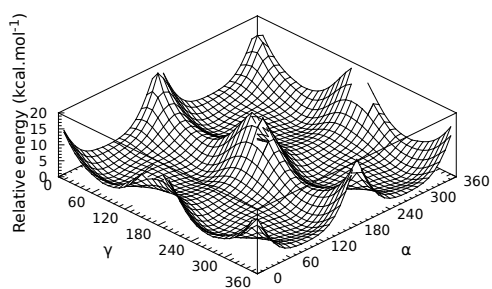
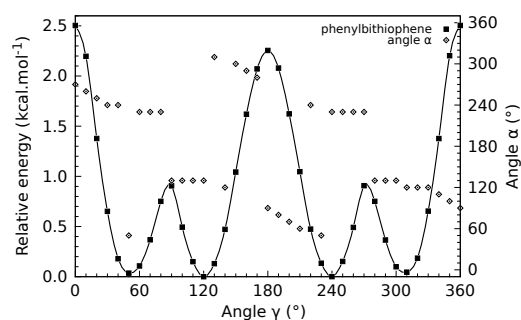
FIGURE S.15 – Profil γ de l'éthylbithiophène (MP2/cc-pVTZ).FIGURE S.16 – Profil α de l'éthylbithiophène (MP2/cc-pVTZ).

FIGURE S.17 – SEP du phénylbithiophène (MP2/6-31G*).

FIGURE S.20 – Profil γ du phénylbithiophène (MP2/6-31G*).

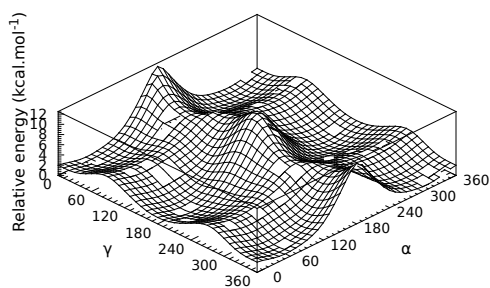


FIGURE S.21 – SEP du phénoxybithiophène (B3LYP/6-31G*).

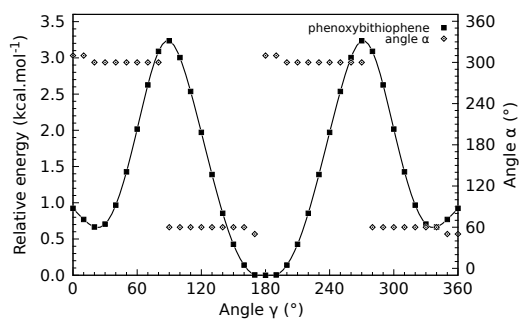
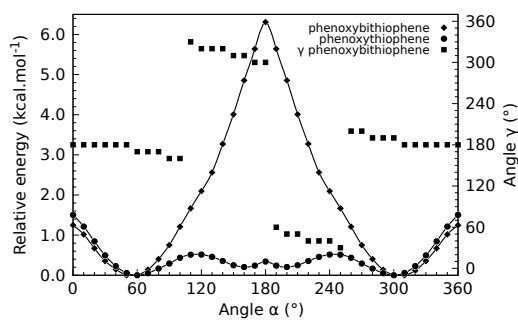
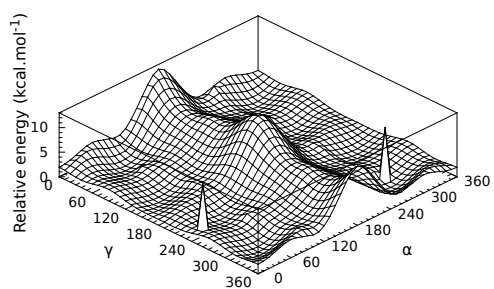
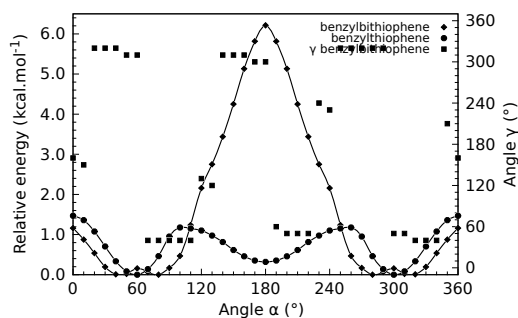
FIGURE S.23 – Profil γ du phénoxybithiophène (B3LYP/6-31G*).FIGURE S.24 – Profil α du phénoxybithiophène (B3LYP/6-31G*).

FIGURE S.25 – SEP du benzylbithiophène (B3LYP/6-31G*).

FIGURE S.28 – Profil α du benzylbithiophène (B3LYP/6-31G*).

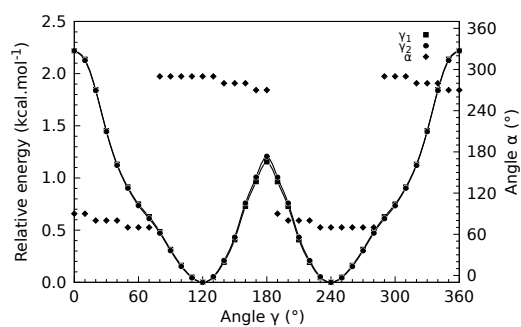
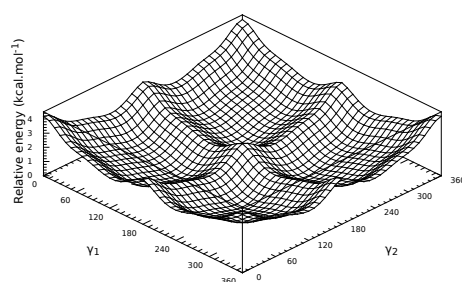
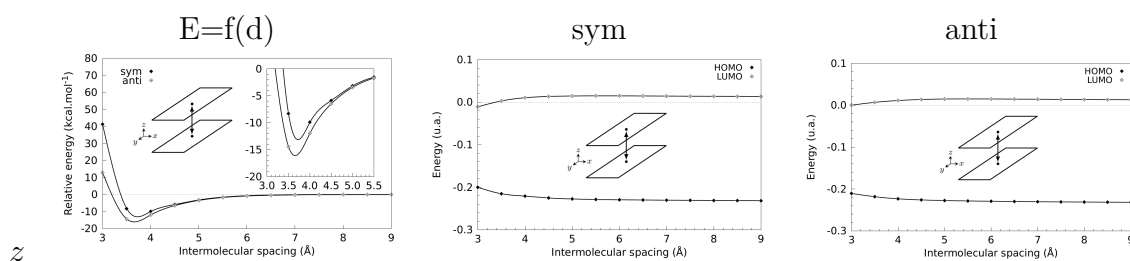
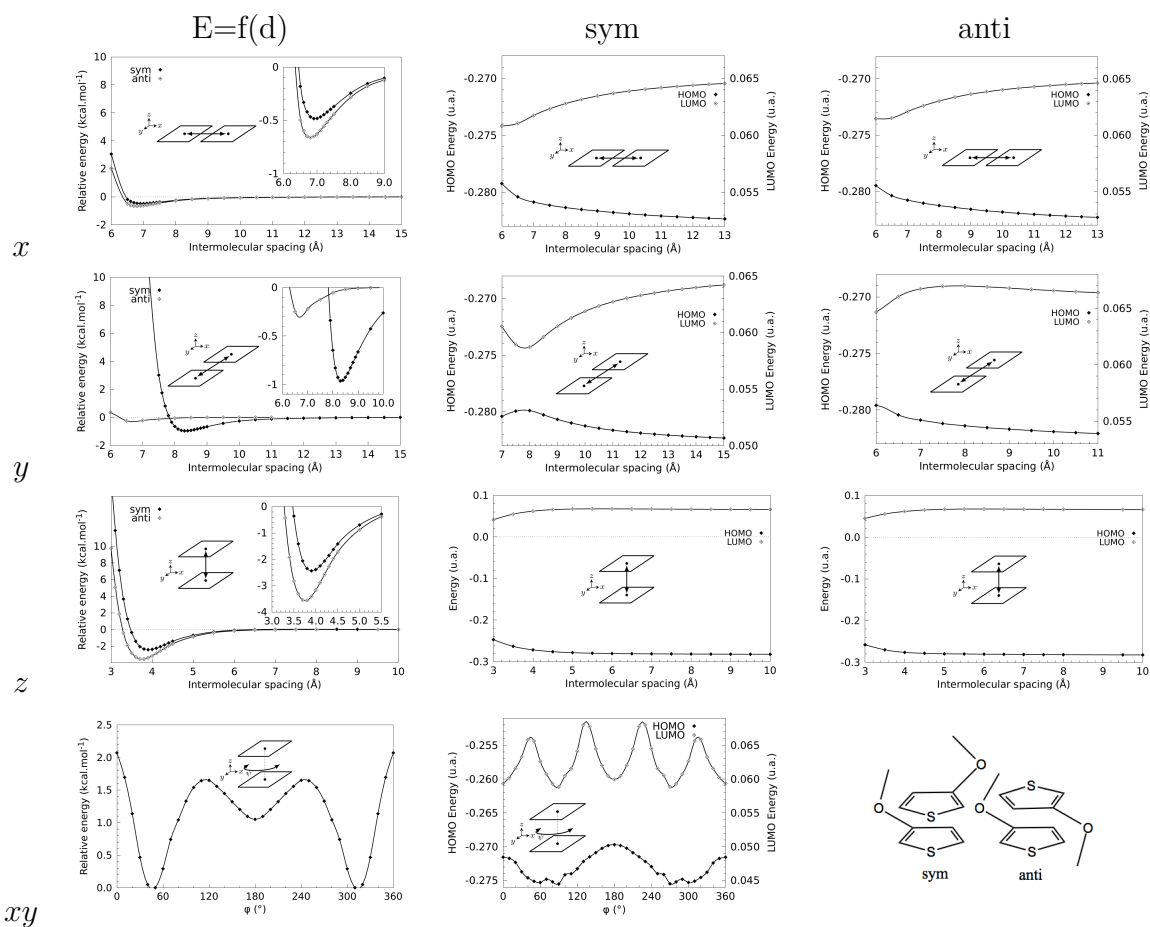
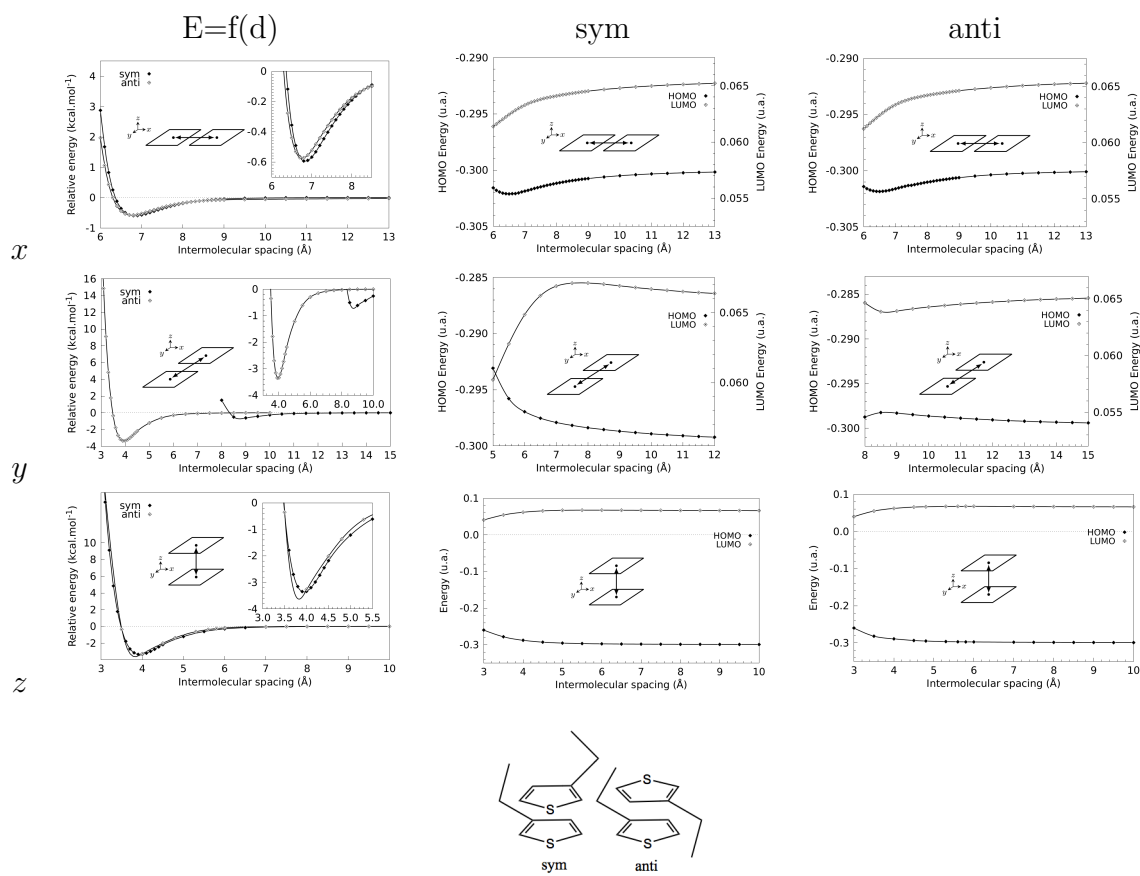
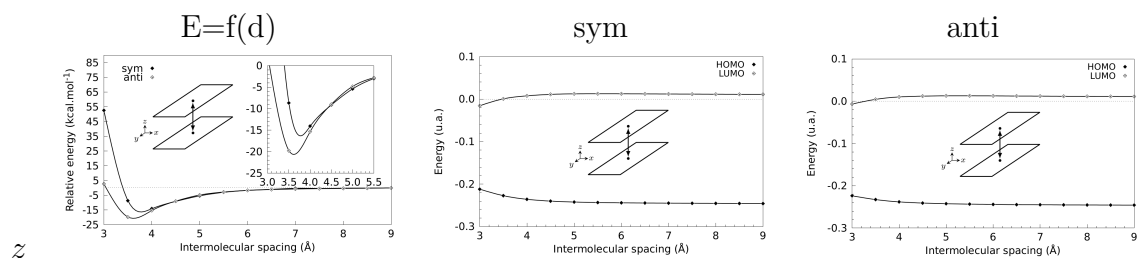
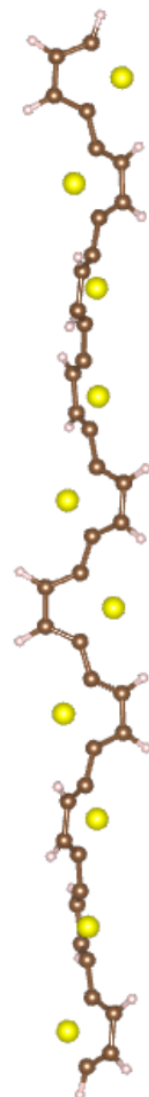
FIGURE S.s.1 – Profil γ du triéthylterthiophène (PM6).

FIGURE S.s.2 – SEP du trihécylterthiophène (PM6).



FIGURE S.s.5 – Bis éthylthiophène (ω B97X-D/6-31G*).FIGURE S.s.6 – Bis triéthylterthiophène (ω B97X-D/6-31G*).

			x	y	z	Occ.	B	Site	Sym.
1	C	C1	-4.44510	-0.47170	-0.10390	1.000	1.000	1a	1
2	C	C2	-5.65970	0.10810	0.12910	1.000	1.000	1a	1
3	C	C3	-5.58520	1.53960	0.31420	1.000	1.000	1a	1
4	C	C4	-4.32480	2.03980	0.22300	1.000	1.000	1a	1
5	S	S1	-3.18910	0.75730	-0.09150	1.000	1.000	1a	1
6	H	H1	-6.60640	-0.41910	0.16850	1.000	1.000	1a	1
7	H	H2	-6.47540	2.12940	0.50480	1.000	1.000	1a	1
8	H	H3	-3.99520	3.06290	0.31850	1.000	1.000	1a	1
9	C	C5	-4.08490	-1.83380	-0.32670	1.000	1.000	1a	1
10	C	C6	-3.12200	-2.38660	-1.12410	1.000	1.000	1a	1
11	C	C7	-3.06790	-3.82420	-1.05540	1.000	1.000	1a	1
12	C	C8	-3.98980	-4.36910	-0.20510	1.000	1.000	1a	1
13	S	S2	-4.95010	-3.09760	0.53000	1.000	1.000	1a	1
14	H	H4	-2.44970	-1.82640	-1.76610	1.000	1.000	1a	1
15	H	H5	-2.34360	-4.38960	-1.63320	1.000	1.000	1a	1
16	C	C9	-4.25900	-5.72840	0.13240	1.000	1.000	1a	1
17	C	C10	-4.71120	-6.28820	1.29530	1.000	1.000	1a	1
18	C	C11	-4.86100	-7.71880	1.22900	1.000	1.000	1a	1
19	C	C12	-4.52380	-8.25080	0.01540	1.000	1.000	1a	1
20	S	S3	-4.01140	-6.97640	-1.07580	1.000	1.000	1a	1
21	H	H6	-4.93840	-5.73860	2.20340	1.000	1.000	1a	1
22	H	H7	-5.21830	-8.28960	2.08030	1.000	1.000	1a	1
23	C	C13	-4.52160	-9.60170	-0.44310	1.000	1.000	1a	1
24	C	C14	-4.81190	-10.12990	-1.67030	1.000	1.000	1a	1
25	C	C15	-4.67730	-11.56230	-1.73010	1.000	1.000	1a	1
26	C	C16	-4.28300	-12.12670	-0.54860	1.000	1.000	1a	1
27	S	S4	-4.07200	-10.88170	0.66910	1.000	1.000	1a	1
28	H	H8	-5.12470	-9.55500	-2.53630	1.000	1.000	1a	1
29	H	H9	-4.87140	-12.11020	-2.64680	1.000	1.000	1a	1
30	C	C17	-4.04920	-13.48970	-0.19850	1.000	1.000	1a	1
31	C	C18	-3.13340	-14.05190	0.64700	1.000	1.000	1a	1
32	C	C19	-3.23230	-15.48580	0.73620	1.000	1.000	1a	1
33	C	C20	-4.22410	-16.01730	-0.04080	1.000	1.000	1a	1
34	S	S5	-5.05850	-14.73870	-0.90450	1.000	1.000	1a	1
35	H	H10	-2.38400	-13.50140	1.20710	1.000	1.000	1a	1
36	H	H11	-2.56990	-16.05880	1.37740	1.000	1.000	1a	1
37	C	C21	-4.63390	-17.36970	-0.23540	1.000	1.000	1a	1
38	C	C22	-5.87230	-17.90420	-0.46070	1.000	1.000	1a	1
39	C	C23	-5.86490	-19.33560	-0.61600	1.000	1.000	1a	1
40	C	C24	-4.62080	-19.89320	-0.51030	1.000	1.000	1a	1
41	S	S6	-3.42710	-18.64270	-0.21310	1.000	1.000	1a	1
42	H	H12	-6.79490	-17.33480	-0.51560	1.000	1.000	1a	1
43	H	H13	-6.77980	-19.88800	-0.80610	1.000	1.000	1a	1
44	C	C25	-4.19910	-21.25340	-0.59250	1.000	1.000	1a	1
45	C	C26	-3.05340	-21.80600	-1.09410	1.000	1.000	1a	1



46	C	C27	-3.00420	-23.24050	-0.97830	1.000	1.000	1a	1
47	C	C28	-4.11210	-23.78220	-0.38740	1.000	1.000	1a	1
48	S	S7	-5.24560	-22.51260	0.03740	1.000	1.000	1a	1
49	H	H14	-2.24170	-21.24790	-1.55030	1.000	1.000	1a	1
50	H	H15	-2.14770	-23.80650	-1.33100	1.000	1.000	1a	1
51	C	C29	-4.44760	-25.13890	-0.10200	1.000	1.000	1a	1
52	C	C30	-5.14740	-25.68820	0.93640	1.000	1.000	1a	1
53	C	C31	-5.27800	-27.11990	0.85300	1.000	1.000	1a	1
54	C	C32	-4.67860	-27.66280	-0.24940	1.000	1.000	1a	1
55	S	S8	-3.93530	-26.39770	-1.21120	1.000	1.000	1a	1
56	H	H16	-5.57120	-25.12980	1.76530	1.000	1.000	1a	1
57	H	H17	-5.81600	-27.68330	1.60890	1.000	1.000	1a	1
58	C	C33	-4.57390	-29.01720	-0.68470	1.000	1.000	1a	1
59	C	C34	-4.58660	-29.55510	-1.94150	1.000	1.000	1a	1
60	C	C35	-4.43890	-30.98770	-1.95960	1.000	1.000	1a	1
61	C	C36	-4.31230	-31.54310	-0.71700	1.000	1.000	1a	1
62	S	S9	-4.37730	-30.28840	0.50870	1.000	1.000	1a	1
63	H	H18	-4.70240	-28.98750	-2.85940	1.000	1.000	1a	1
64	H	H19	-4.42580	-31.54200	-2.89250	1.000	1.000	1a	1
65	C	C37	-4.15670	-32.90220	-0.31300	1.000	1.000	1a	1
66	C	C38	-3.45370	-33.45550	0.71930	1.000	1.000	1a	1
67	C	C39	-3.56650	-34.89500	0.78270	1.000	1.000	1a	1
68	C	C40	-4.34840	-35.42760	-0.19310	1.000	1.000	1a	1
69	S	S10	-4.97300	-34.16680	-1.21960	1.000	1.000	1a	1
70	H	H20	-2.85230	-32.90310	1.43280	1.000	1.000	1a	1
71	H	H21	-3.05750	-35.46590	1.55180	1.000	1.000	1a	1
72	H	H22	-4.59380	-36.46290	-0.37270	1.000	1.000	1a	1

FIGURE S.s.7 – Exemple de coordonnées de système décimètre étudié dans ce travail.

IV.1.C Comportement au stress ambiant : oxydation

Comme nous venons de le préciser dans les paragraphes précédents, les cellules photovoltaïques organiques présentent un fort potentiel sur le marché des énergies renouvelables, sous réserve de répondre simultanément aux critères d'une efficacité et d'une durée de vie élevées, autant qu'à de faibles coûts de production. Avec un rendement désormais supérieur à 10 %, le critère de l'efficacité est aujourd'hui en passe d'être rempli. Le coût de production, quant à lui, du fait de la faible quantité de polymère semiconducteur que réclame la fabrication de cellules photovoltaïques organiques, grâce à un procédé de synthèse « roll to roll », rend ces matériaux peu onéreux. Le critère le plus délicat à remplir désormais reste sans conteste la stabilité des cellules dans le temps. Du fait d'une exposition continue à des facteurs extérieurs aussi variés que la lumière, la chaleur, l'humidité ou l'oxygène atmosphérique, les cellules photovoltaïques imposent l'emploi de matériaux collecteurs de lumière stables en dépit de conditions photo-thermiques extrêmes.

La lumière est le principal déclencheur des processus de dégradation des polymères. En effet, de manière générale, le problème majeur posé par l'emploi de polymères est leur instabilité face aux variations climatiques et thermiques. De nombreuses réactions sont à l'origine de cette instabilité, parmi lesquelles des réarrangements, des ruptures de chaînes, des cross-linking, ou encore des réactions conduisant à la formation de produits d'oxydation.

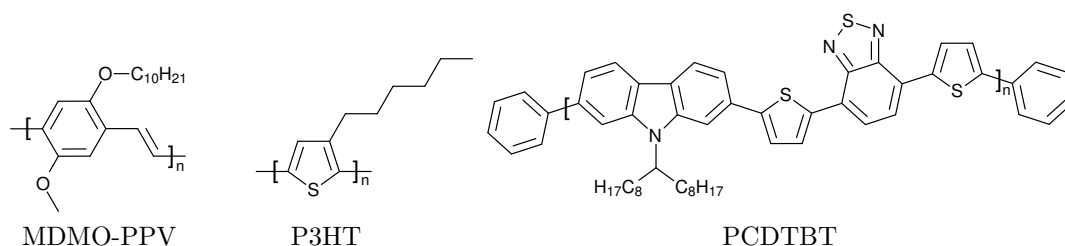


FIGURE IV.83 – Structures chimiques du MDMO-PPV, du P3HT et du PCDTBT.

Les polymères conducteurs conjugués présentent une alternance typique de liaisons simples et doubles, à l'origine de leur système π hautement délocalisé. De fait, l'absorption de photons dans le domaine du visible est rendue possible, et l'on doit

alors s'attendre à une photosensibilité de ce type de matériaux. Le concept de cellules photovoltaïques organiques et les problématiques de stabilité et de dégradation des polymères ne vont pas de pair du point de vue de la conception et des techniques de caractérisation. En effet, tenter de corrélérer les données photophysiques (états excités, formation d'oxygène singulet) récoltées concernant les cellules photovoltaïques d'une part, avec une estimation de la photostabilité des polymères photoactifs d'autre part, serait malvenu. En premier lieu, une telle comparaison ne permet pas de conclure quant aux raisons à l'origine des phénomènes de dégradation. Par ailleurs, dans la majorité des cas, le même type de processus de dégradation est observé, qu'il s'agisse de thermo ou de photo-dégradation. Bien évidemment, dans le cas d'un vieillissement thermique, considérer l'aspect photophysique n'est pas pertinent. Une étude a montré que, tant que l'anthracène peut réagir avec de l'oxygène singulet pour former le dérivé 9,10-endopéroxyde correspondant, le squelette carboné subit une réaction équivalente au cours du processus de photo-oxydation. Cette hypothèse souffre toutefois d'un manque certain de rigueur scientifique. Si l'on souhaite comprendre l'origine de la dégradation d'un polymère, il est essentiel d'élucider son mécanisme de dégradation. Depuis les années 1970, le mécanisme global de dégradation des polymères sous l'effet d'une irradiation UV-visible est bien connu et les réactions chimiques en jeu ont été pour cela bien décrites par RABEK *et al.* Chercher à élucider les mécanismes de photodégradation implique l'identification de l'ensemble des produits de dégradation résultant du vieillissement, au travers de l'emploi de techniques de caractérisation adaptées.

Le but de ce paragraphe est de montrer comment nous avons tentés d'initier l'unification du domaine du photovoltaïque organique avec le domaine de la photodégradation et de la stabilité des polymères. Dans ce paragraphe, qui fera l'objet d'une publication très rapidement, une première partie sera consacrée à des rappels concernant les mécanismes de photodégradation. A la suite de cet aperçu, la partie suivante a été consacrée aux travaux récents que nous avons menés en collaboration avec le laboratoire de photo-physique de Clermont-Ferrand, sur le poly(benzo[1,2b:4,5b']dithiophène-alt-thieno[3,4c]pyrrole-4,6-dione (ZP46) dont la particularité est d'être à première vue extrêmement stable vis à vis des processus de dégradation. Ce composé, pourtant initialement rejeté par la communauté des photo-physiciens, s'avère posséder toutes les « bonnes » qualités requises pour être

intégré (ou, pour le moins, pour permettre de comprendre ses caractéristiques physiques qui font de ce candidat un matériau beaucoup moins réceptif au stress du milieu dans lequel il « baigne ») à terme industriellement dans des cellules photovoltaïques organiques de troisième génération.

IV.1.D Is it possible to design stable conjugated polymers for efficient solar cells ?

Aurélien Tournebize, Agnès Rivaton*, Jean-Luc Gardette

Clermont Université, Université Blaise Pascal, Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, Equipe

Photochimie, BP 10448, F-63000 Clermont-Ferrand, France

CNRS, UMR 6296, ICCF, Equipe Photochimie, BP 80026, F-63171 Aubière, France

Didier Bégué*, Marc Alexandre Arnaud

Institut des Sciences Analytiques et de Physico-Chimie pour l'Environnement et les Matériaux,

CNRS, UMR 5254, Equipe de Chimie Physique, 64053, Pau Cedex 9, France

Hussein Medlej, Christine Dagron-Lartigau, Laurent Billon

Institut des Sciences Analytiques et de Physico-Chimie pour l'Environnement et les Matériaux,

CNRS, UMR 5254, Equipe de Physico-Chimie des Polymères, 64053, Pau Cedex 9, France

Mario Leclerc

Univ Laval, Canada Res Chair Electroact & Photoact Polymers, Dept Chim, Quebec City, PQ

G1K 7P4, Canada

Abstract

The mechanisms by which most of polymers degrade are well understood, and the side-chain of conjugated polymers has been identified to play a critical role in the polymer degradation processes. This paper reports on the unexpected photochemical stability of a low band gap polymer the so-called poly(benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-altthieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione) (PBDTTPD) designed for efficient bulk heterojunction solar cells. Thin films of PBDTTPD of two different morphologies were processed from chlorobenzene solutions at 50 °C or 130 °C respectively. The photochemical behavior of these films has been investigated under UV-visible light irradiation and ambient atmosphere. Photodegradation was monitored combining UV-visible and infrared spectroscopies, and XRD analysis. Computational study and the photooxidation of model polymers were also conducted to understand the unexpected photostability of PBDTTPD. Results suggest that the photochemical reactivity of this low band gap polymer is controlled by the morphology of the films. PBDTTPD favors well-organized structures inhibiting the propagation of the oxidation process. Such an explanation is validated by the dramatic influence of the processing of the film on the photostability of PBDTTPD. The results obtained in this work advance the understanding of low band gap polymer photostability, and will also help improving the design of polymers used for high efficient polymer solar cells with long lifetimes.

Keywords : Low band gap polymers, computational study, photooxidation, organic photovoltaics, photochemical stability, degradation.

IV.1.D.a Introduction

Since the discovery of ultrafast electron transfer upon illumination between MDMO-PPV (poly[2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylene vinylene]) and fullerene (C60), the interest in developing new conjugated (polymer) materials for organic photovoltaic (OPV) applications has increased almost exponentially. The development of new materials led to enhanced OPV performances. Poly(p-phenylene vinylene)s (PPVs) constitute the first generation of semiconducting polymers employed in OPVs. A second generation of polymers, mainly represented by poly(3-hexylthiophene) (P3HT), with lower band gaps and better organization properties by showing a certain degree of crystallinity has been developed afterwards. P3HT has been the benchmark material used in the last decade, but new materials were required since the efficiencies of first and second generation polymers were limited to no more than 5 %.

The design and synthesis of a third generation of conjugated polymers with band gaps below 1.6 eV (the so called « low band gap » polymers) led to efficiencies that nowadays overpass 10 %. These materials are based on the alternation of electron rich and electron poor units along the polymer backbone. This push-pull approach increases the electron delocalization along the polymer chain and reduces the band gap of the material. As a result, a red shift of the absorption window toward the NIR region allows a better overlap with the photon flux.

Organic photovoltaics (OPVs) have the potential of becoming a strong renewable energy market technology if the requirements in term of low cost, high efficiency, and prolonged lifetime, are simultaneously fulfilled. The low production costs and low amounts of organic semiconductors needed in the fabrication of OPVs by roll to roll printing make these materials cheap and viable alternatives for their inorganic counterparts. With certified efficiencies having surpassed the 10 % threshold, and considering their almost exponential evolution over the last decade, the efficiency requirement of OPVs can also honorably be fulfilled. The last and most difficult requirement is the stability of the devices. PV modules, being continuously exposed to external stress factors such as light, heat, oxygen and humidity, require light

harvesting materials that are stable under severe photo-thermal conditions. The introduction of solubilizing alkyl side-chains is mandatory to obtain conjugated polymers that can be processed from solution. However in terms of photostability, these functionalities are regarded as the Achille's heel of a polymer. It has been proven that under UV-visible light irradiation the semiconducting polymers start degrading. In a first step, the side-chains are oxidized, starting a chain radical oxidation reaction that leads to the degradation of the conjugated backbone in subsequent steps. This leads to the alteration of the optical and conducting properties of the photoactive materials, and reduces the efficiencies of the solar cells. Consequently, the stability of the photoactive layer of the polymer solar cell is highly important since this layer accommodates the free charge carrier generation. Evaluation of the photostability of this layer is therefore paramount to overcome the issue of lifetime for polymer solar cells.

An alternating copolymer based on benzo[1,2-b:3,4-b']dithiophene unit (BDT) and thieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione (TPD) the so-called poly(benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-alt-thieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione) (PBDTTPD) was synthesized. This polymer appeared to be highly attractive for BHJ solar cells, as a power conversion efficiency of 7.1 % and a fill factor up to 70 % were recently obtained for solar cells with active area of 1 cm². These data are among the highest values reported so far for polymer PV devices with active area higher than one cm² and using the less expensive PC₆₀BM as the electron acceptor.

But the photostability of BDT-based copolymers, that really attracted much interest for photovoltaic cells, is an issue that has to be addressed. Indeed, alkoxy side-chains are well-known for their poor photostability. This was well demonstrated by studies devoted to the photochemical stability of MDMO-PPV. A two-steps radical mechanism was proposed to account for the modification of the chemical structure of the polymeric matrix. It involves first the oxidation of the ether substituent followed by the oxidation of the double bonds. These reactions are responsible for a loss of conjugation of MDMO-PPV, chain scissions and a decrease of the visible absorbance.

In this work, we focused on the photochemical stability of PBDTTPD with the goal to elucidate its photochemical behavior. PBDTTPD films were casted from chlorobenzene solutions at 50 °C or 130 °C thanks to spin-coating or doctor-blading techniques. The temperature of the solution which controls the macromolecular arrangement in the film was elucidated by XRD. The two types of PBDTTPD films were submitted to UV-visible light irradiation in accelerated artificial photoageing devices at ambient air. The modifications of the chemical structure of the polymer were studied by infrared and UV-visible spectroscopy.

To explain the unexpected stability of PBDTTPD towards photooxidation, computational studies were conducted. Additionally, the photooxidation of polystyrene (PS) and polystyrene with ethoxy substituent (PSOEt) was performed to solely focus on the photochemical behavior of alkoxy substituent on aromatic rings.

Results demonstrate the importance of the morphology of the films on the photochemical behavior of PBDTTPD.

IV.1.D.b Results and discussion

PBDTTPD was submitted to UV-visible light irradiation in conditions of accelerated artificial ageing (SEPAP 12/24 device, $\lambda > 300$ nm, 60 °C). Thin films of PBDTTPD were obtained using the usual procedure for the preparation of conjugated polymers deposits. PBDTTPD was dissolved at 50 °C in chlorobenzene and the solution was casted on KBr substrates thanks to a spin-coater.

Photooxidation progressively leads to a decrease of the UV-visible absorbance of PBDTTPD (figure S.3) with a rate surprisingly slow. We decided to compare the photostability of PBDTTPD to the one of pioneer homopolymers used in solar cells, that is to say MDMO-PPV and P3HT submitted to photoageing under the same irradiation conditions in the presence of oxygen. To complete the picture, we decided to add the evolution of two widely used low band gap polymers, PCDTBT (poly[[9-(1-octylnonyl)-9H-carbazole-2,7-diyl]-2,5-thiophenediyl-2,1,3-benzothiadiazole-4,7-diyl-2,5-thiophenediyl]) and PCBTDP (poly[N-90-heptadecan-2,7-carbazole-alt-3,6-bis(thiophen-5-yl)-2,5-dioctyl-2,5-dihydropyrrolo[3,4]pyrrole-1,4-dione]) (figure III.84).

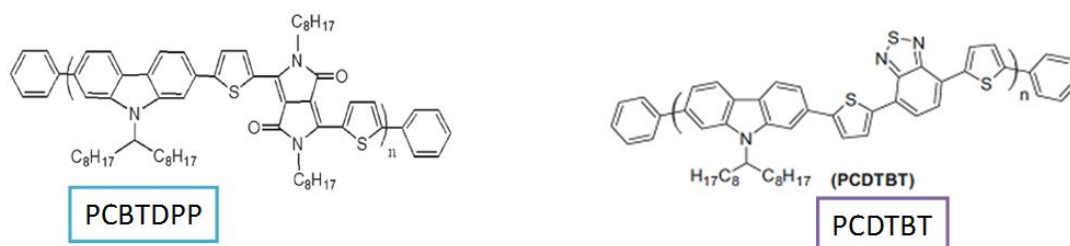
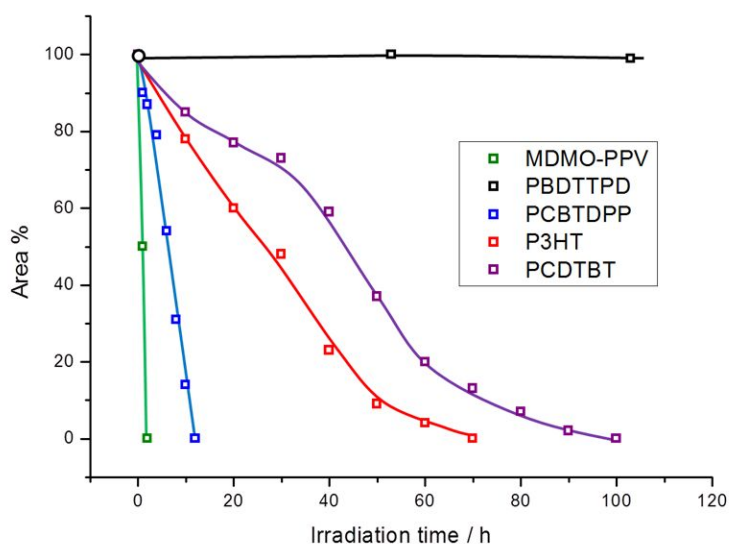


FIGURE IV.84 – Chemical structure of PCDTBT and PCBDTPP.

Figure III.84 and figure S.5 compares the normalized decrease of the visible band of PBDTTPD, MDMO-PPV, P3HT, PCDTBT and PCBDTPP submitted to photooxidative ageing. From these curves, it can be easily deduced that PBDTTPD is very photostable under irradiation at ambient air. It suggests that the two alkoxy side-chains have unexpectedly no negative impact on the photostability of PBDTTPD, at opposite to MDMO-PPV. Indeed the visible absorbance of MDMO-PPV is reduced to nearly zero after only two hours exposure whereas PBDTTPD retains more than 50 % of its visible absorbance after 700 hours exposure in the same conditions.

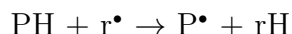
FIGURE IV.85 – Relative decay of the visible absorbance during photooxidation ($\lambda > 300$ nm, 60 °C) of PBDTTPD, MDMO-PPV, P3HT, PCDTBT and PCBDTPP.

The first conclusion that can be deduced from this figure (III.85) is the confirmation that PBDTTPD is an excellent candidate for polymer solar cells. However in this experiment, the photochemical stability of these conjugated polymers was only based on monitoring the decrease in UV-visible absorption which is associated to the conjugated backbone. So this modification of the UV-visible spectrum is not the only criterion that can be used to give a prediction of the lifetime. Indeed, the decrease of the UV-visible absorbance does not take into account reactions such as the oxidation of the side-chain, rearrangements, cross-linking or morphological changes. The second conclusion is that it is absolutely necessary to understand the reason why PBDTTPD is photostable as it will allow the PV community to design stable low band gap polymers.

Two issues have to be explored to understand the photochemical stability of PBDTTPD : either the chemical reactivity or the morphology of the film.

IV.1.D.b.i Chemical reactivity

To understand the photochemical behavior of PBDTTPD, we examined first its chemical evolution. The mechanisms by which most of polymers degrade when submitted to UV-visible light irradiation in ambient air are well understood. The first step of the oxidative reactions is always a hydrogen abstraction on the polymeric backbone (PH) by a free-radical ($r^\bullet$) formed by photonic excitation of a chromophoric species.



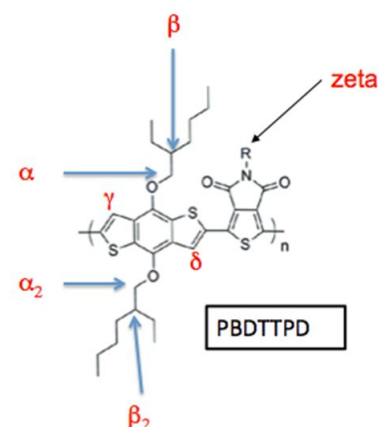
The macroradical produced reacts with oxygen, leading to a peroxy radical that gives a hydroperoxide by abstraction of a labile hydrogen atom on the polymeric backbone. Hydroperoxides decompose thermally or photochemically to give macroalkoxy radicals and hydroxyl radicals. The three main routes of evolution that can then occur are significant for the modifications of the properties of the polymer. β -scission leads to chain breaking, formation of carboxylic acids accompanied by the one of radicals that can restart the chain oxidation reaction. Hydrogen abstraction

to the polymer gives alcohols and is accompanied by radicals formation. On the opposite, cage reaction of the two radicals is more friendly for the polymer. It gives ester groups without chain scission or radicals formation. (figure S.2 et S.3, Supplementary information).

1. Our first goal was to determine the reactive sites in PBDTTPD and their relative importance. Computational methods were developed to determine the factors contributing to the reactivity at different sites of hydrogen abstraction in PBDTTPD. Our UB3LYP/6-31G* calculations clearly shows that the C_α -H bonds (secondary carbon) are the less energetic which is undoubtedly in favor of chain products formation without scission of the backbone. The reactivity of secondary versus tertiary carbon atoms are attributed to polar effects due to the oxygen atom.

Tableau IV.8 – (left) UB3LYP/6-31G* energetic bonds calculations (kcal.mol^{-1}) in PBDTTPD (right).

C_α	99.5
C_β	104.9
C_δ	118.1
C_ζ	106.4
C_γ	112.4



It has been demonstrated that H abstraction is controlled by withdrawing/donating effects. So, the electronic influence of the push/pull effect of the polymer caught our attention. Indeed, the idea that the alternation between donor and acceptor functions could influence the charge of hydrogen and carbon atoms of the alkyl chains – and at least modify the C-H bond strength – was not so illogical. Nevertheless, DFT calculations show no significant change. Alkyl chains are too much distant to be affected by the influence of the donor groups towards the

acceptor ones, and it can't explain the loss of reactivity of the PBDTTPD in case of oxidative attacks. As a conclusion, the first step of the oxidation process of PBDTTPD is anticipated to be the same as the one of MDMO-PPV, that is to say the oxidation of the C atom in α position to the ether group.

2. In fact MDMO-PPV has two fragile moieties : the ether substituent and the double bond. One wondered if the instability of MODMO-PPV is not related to the presence of these two groups. So, before focusing on the chemical evolution of PBDTTPD, we decided focus on the photochemical behavior of model polymers: polystyrene with or without ethoxy substituent on the aromatic ring. The photooxidation of PS and PSOEt was performed in the same conditions as the one of PBDTTPD and MDMO-PPV.

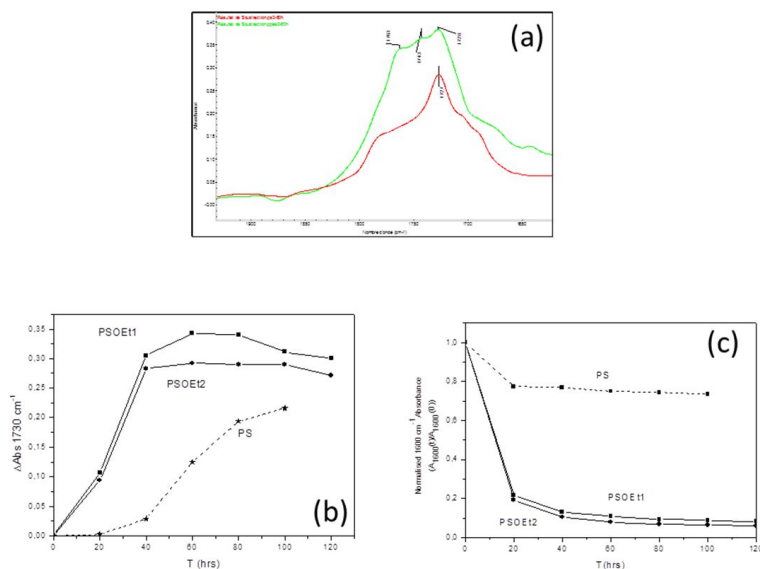


FIGURE IV.86 – (a) Comparison of the IR spectra in the carbonyl region of PS and PSOEt submitted to 40 h exposure in the SEPAP device. (b) Kinetics of degradation of PS and PSOEt during photo-oxidation. (c) Increase of the absorbance at 1730 cm^{-1} (carbonyl groups) and normalized decay of the ring vibration at 1600 cm^{-1} (ring) as of function of irradiation time.

Since the beginning of irradiation, spectra reported in figure III.86.a show that irradiation of PSOEt provokes not only the formation of carbonyl groups also formed in PS (located at 1728 cm^{-1} in IR spectrum), but also the formation of

other groups attributed to the ethoxy substituent (observed at 1763 and 1743 cm^{-1}). Taking into account the formation of carbonylated species and the diminution of the vibration of the benzenic ring at 1600 cm^{-1} , curves reported in figure III.87 clearly show that the presence of alkoxy substituent increases the photo-instability of the polymer. All these data confirm previous results obtained for MDMO-PPV, that is to say that ether groups are quite photo-unstable and the presence of these groups on a polymer chain increases its photodegradation. This is due to the donating effect of ether group that favors hydrogen abstraction on the methylene in alpha position.

3. In a third step, we focused on the evolution of the alkoxy radicals formed in PBDTTPD. A prevalent cage reaction could account for a low oxidizability. The identification of the pathways necessitates the identification of the oxidation products formed in PBDTTPD. It was performed thanks to IR spectrometry associated with derivatization treatments. Theoretical calculations were also developed, taken into account both mechanical and electrical anharmonicities [182, 205, 146, 165, 186, 206] in order to help both the assignments and identifications of the mixture of oxidation products (see supplementary information for computational details). Analysis of changes in IR spectra requires that the absorption bands composing the spectrum of pristine PBDTTPD are identified. The main spectral features of this polymer are presented in table III.9.

Tableau IV.9 – Assignments of the characteristic IR-active modes of the pristine PBDTTPD ν : mechanical anharmonic wavenumbers (cm^{-1}), I : electrical anharmonic intensities (km.mol^{-1}).

n°	Mode	Pristine PBDTTPD		
	assignment	ν_{exp}	ν_{theo}	I _{theo}
ν_1	$\tau_{\text{cycles}}(1) - (5) + \nu_{\text{CS}}$	730 (w)	729	18
ν_2	$\omega_{\text{cycles}}(1) - (5) + \nu_{\text{alkyl chains}}$	751 (m)	750	14
ν_3	$\delta_{\text{CH alkyl chains}}$	850 (w)	837	2
	$\tau_{\text{cycles}} + \alpha_{\text{CCS}}(1), (3), (4)$		869	31
ν_4	$\alpha_{\text{CCS cycle}} + \nu_{\text{alkyl chains}}$	1000 (w)	995	13
	$\alpha_{\text{CCS cycle}}(1), (2) + \nu_{\text{alkyl chains}}$		999	15
ν_5	$\delta_{\text{CH alkyl chains}} + \nu_{\text{C-O}}$	1036 (m)	1021	182
	$\delta_{\text{CH alkyl chains}}$		1023	72
	$\delta_{\text{CH alkyl chains}}$		1027	44
ν_6	$\nu_{\text{as,C-N}}(2) + \alpha_{\text{CCC}}(1, 2)$	1075 (m)	1050	153
	$\delta_{\text{CH alkyl chains}}$		1059	37
ν_7	$\alpha_{\text{CCC}}(2) + \delta_{\text{CH}}$	1146 (w)	1133	26
ν_8	$\alpha_{\text{CCC}}(4) + \delta_{\text{CH}}$	1182 (m)	1168	142
ν_9	$\nu_{\text{C-N}}(2) + \text{resp}(4)$	1223 (w)	1230	162
	$\nu_{\text{C-N}}(2) + \text{resp}(5) + \delta_{\text{CH}}$		1237	32
ν_{10}	$\delta_{\text{CH alkyl chains}}$	1260 (vw)	1252	~ 0
	$\delta_{\text{CH alkyl chains}}$		1261	~ 0
ν_{11}	$\nu_{\text{C-C}}(1 - 2) + \delta_{\text{CH}}$	1330 (sh)	1330	23
ν_{12}	$\nu_{\text{C-C}}(4) + \alpha_{\text{COC}}$	1347 (m)	1345	303
ν_{13}	$\nu_{\text{C-C}}(1 - 2) + \nu_{\text{CN}}$	1371 (m)	1355	354
ν_{14}	$\nu_{\text{as,C-O}} + \nu_{\text{C-C}}(5) + \delta(-)$	1397 (m)	1412	220
ν_{15}	$\nu_{\text{CNC}}(1)$	1460 (m)	1475	22
ν_{16}	$\nu_{\text{C-C}}$	1520-1550 (m)	1510	39
ν_{17}	$\nu_{\text{C-C}}$		1525	226
ν_{18}	$\nu_{\text{C-C}}$		1538	14
ν_{19}	$\nu_{\text{C-C}}$		1555	18
ν_{20}	Combinaison band $\delta_{\text{CH alkyl chains}} + \tau_{\text{cycles}}(1 - 2)$	1670 (w)	1657	5
ν_{21}	$\nu_{\text{as,C=O}}$	1690 (s)	1711	566
ν_{22}	$\nu_{\text{as,C=O}}$	1742 (m)	1758	315

Photooxidation of PBDTTPD leads to changes in the IR spectra. One can observe in figure III.87 a progressive loss or exaltation of several signatures of the polymer : The most IR-sensitive functions are located around 750, 850, 1045, 1175-1300, 1350-1400, 1425-1450, 1550 and 1660-1800 cm^{-1} . In all cases significant changes in intensities are observed. These changes are quite accurately represented by our calculations.

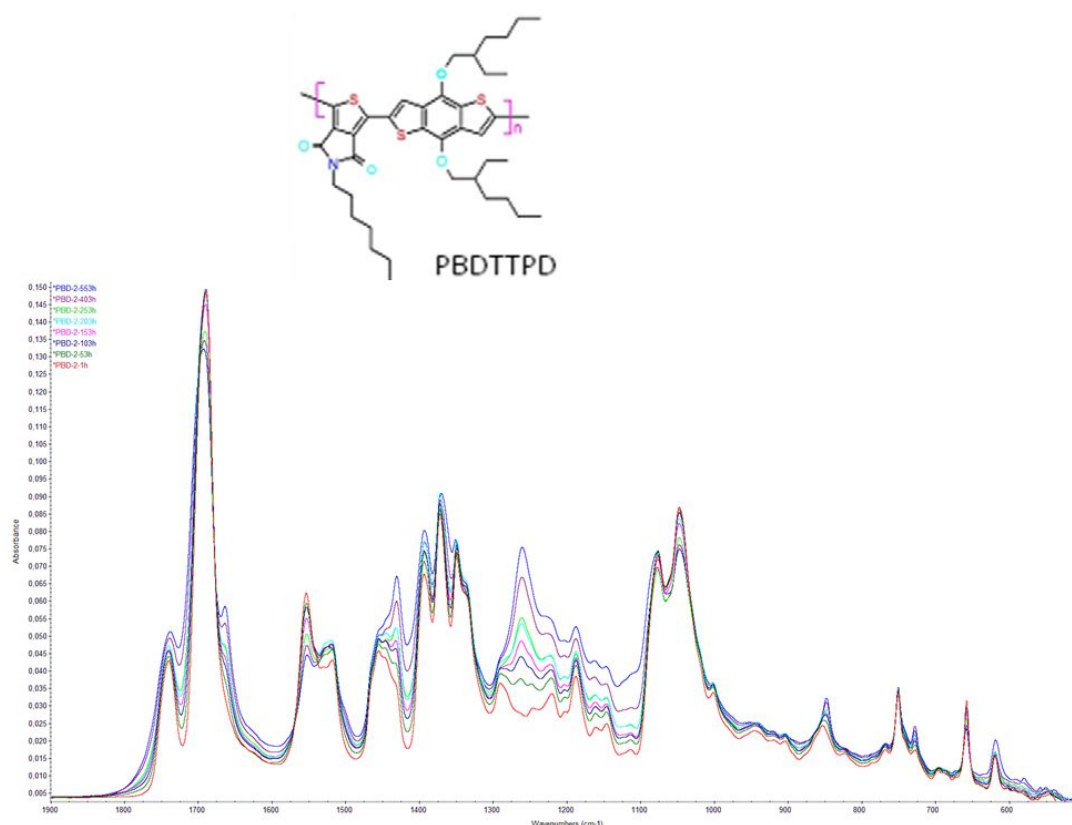


FIGURE IV.87 – IR spectra changes in the 1550 – 900 cm^{-1} region of PBDTTPD caused by long-wavelengths irradiation ($\lambda > 300 \text{ nm}$) under air from 0 to 653h.

In a first step, calculations on the radical form are developed at the UB3LYP level of theory. Three informations are obtained, in particular, relative to the strong IR intensity exaltation observed around 1260 and 1428 cm^{-1} : IR-modifications reproduce the redistribution of coupling modes of the alkyl chains during the first step of the chain radical oxidation process. We also predict the broadening of the

initial amide band suggesting the formation of carbonylated products and, finally, the band observed at 1660 cm^{-1} can be tentatively attributed (not exclusively) to an unexpected active combination band (δ_{CH} alkyl chains + τ_{cycles}) of the radical form of PBDTTPD.

Nevertheless, these informations are not sufficient to characterize the oxidation products. According to accurate IR observations, esters groups absorb around $1760\text{--}1740\text{ cm}^{-1}$. In the case of PBDTTPD, their formation would participate to the increase of the absorbance in the region $1800\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ but a precise assignment is not experimentally possible as in this region of the IR spectra the intense initial amide band is mainly observed. NH_3 derivatization treatments allowed to confirm the presence of esters, but also revealed the presence of carboxylic acids, that is to say the involvement of both cage reaction and β -scission.

Calculations onto oxydated postulated species were secondly performed. Several ester, carboxylic acid and quinoic species were approached into the IR spectra of the oxidated products, specilay around 850 , 1260 , 1430 and 1700 cm^{-1} . Calculations confirm that those important modifications are attributable to the active vibrators of the ester/carboxylic acid species appeared further to the loss of the alkyl chain evidenced hereabove. Nevertheless, in each of these zones, those active vibrators hide the presence of other oxidated species, such as quinoic ones whose corresponding vibrators are clearly less intense, as evidenced by our calculations (1264 cm^{-1} ($\nu_{\text{CC cycle C6}} + \nu_{\text{C-O}} + \delta_{\text{C=O}}$) and 1443 cm^{-1} ($\nu_{\text{CC cycle C6}} + \nu_{\text{C-O}} + \delta_{\text{C=O}}$)). A detailed analysis of other spectral areas appears to be necessary to confirm the presence of theses species. Especially, spectral areas located at 733 cm^{-1} ($\tau_{\text{cycle C6}} + \delta_{\text{C=O}}$), 905 cm^{-1} ($\alpha_{\text{cycle C6}} + \delta_{\text{C=O}}$), and 1354 cm^{-1} ($\nu_{\text{CC cycles}} + \nu_{\text{C-O}} + \delta_{\text{C=O}}$) allow this characterization.

Additionally, the development of an absorption in the $3800\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$ region revealed the presence of phenol groups, resulting from hydrogen abstraction. Nevertheless, this area is not sufficient to accurately assign the existence of compound with hydroxyl chemical function. Additional changes in the IR spectra reminded us of the presence of other compound which posses signature in the $3800\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$ region. This hypothesis is confirm by calculations and the presence of chelate

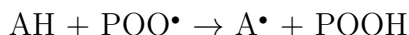
species is enlightened. More precisely, chelates can be distinguished from the others by mainly three vibrators active in our spectra : 1238 cm^{-1} ($\delta_{\text{rings}} + \nu_{\text{CO}} + \delta_{\text{COH}}$), 1360 cm^{-1} ($\nu_{\text{CC ring}} + \delta_{\text{alkyls}} + \delta_{\text{COH}}$) and 1686 cm^{-1} ($\nu_{\text{as,CO}}$).

Finally, the more significant spectral modifications for all the oxidated species should be noted in the area $1600\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$, characteristic of CO vibrators. Compared to the photooxidation of MDMO-PPV or modified-PS, it is rather difficult to identify the carbonyl groups formed upon irradiation of PBDTTPD as their formation is masked by the initial amide band which has in addition an epsilon quite higher than the one of carbonyl products (the value of the molar extinction coefficient for C=O bonds is usually around $\epsilon = 350\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$). So, those assignments have been done with the help of theoretical calculations. Four main observations should thus be evidenced :

- in the spectral area corresponding to the symmetric CO stretching, located at 1742 cm^{-1} , all species show the same signature (for frequency as well as for intensity), for minor details. Nevertheless, due to ester/carboxylic acid species, the signal broaden between 1760 and 1780 cm^{-1} .
- the signal around 1719 and 1733 cm^{-1} appears broadened, which could possibly be explained by the presence of the vibrators of chelate species as well as quinoic species.
- the main signal is shifted towards lesser wavenumbers, this shift being combined with a rise in intensity corresponding to asymetrical CO stretching : thus, such a displacement can unequivocally be attributed to ester forms.
- a new band appears around 1661 cm^{-1} , due to chelate species, combinaison band of the radical form (see above) as well as quinoic ones.

In conclusion, the sole involvement of a cage reaction leading to esters is consequently ruled out. It means that the oxidation of the methylene group in alpha position to the ether also involve the formation of radicals that could be able to propagate the oxidation of the polymer. Additionally, the alkoxy substituent of PBDTTPD has tertiary carbon atoms ($\text{C}_\beta\text{--H}$) which oxidation could also occur as a minor route besides the one of the ($\text{C}_\alpha\text{--H}$). It has been demonstrated that the oxidation of tertiary carbon involves chain scission with formation of $\text{HO}^\bullet$ radicals (figure S.2).

A last hypothesis could be that the phenol groups formed in PBDTTPD act as anti-oxidant. Indeed conventional anti-oxidants (AH) have a « blocked » phenol structure, that is to say the two ortho position of the phenol are substituted by « big » alkyl groups (usually tBuOH). They act as chain breakers of the oxidation process by reacting with peroxy radicals according to H exchange :



$\text{A}^\bullet$ is a resonance stabilized radical unable to react with O_2 and with the polymer. $\text{A}^\bullet$ disappears through dimerization or dismutation.

In the case of MDMO-PPV, and PS-modified, the ortho positions of the phenol groups formed in the photooxidation process are not occupied. It is not the case of PBDTTPD as the phenol groups belongs to fused rings. Therefore this oxidation product could act as anti-oxidant. Such a hypothesis is confirmed by the identification of the dismutation products of the phenols, namely quinone moieties identified by their IR vibration band at 1660 cm^{-1} . But this stabilizing effect is anticipated to be not sufficient to account for the high photostability of PBDTTPD.

IV.1.D.b.ii Morphology of PBDTTPD films

The crystalline structure of a polymer is able to drastically modify the photoreactivity. Indeed, it is generally accepted that photooxidation predominantly occurs in the amorphous phase of semi-crystalline polymers or at the interface amorphous/crystalline phase, because oxygen can diffuse more readily through the amorphous zones and is not soluble in the crystal domains.

To first validate the impact of the morphology, we have checked the influence of the processing parameters on the photoreactivity of the PBDTTPD films. In a recent paper, it was shown that devices based on PBDTTPD:PC60BM allowed to obtain the highest values (7.1 %) reported for polymer PV devices with active area higher than 1 cm^2 . To make these devices the active layer was obtained from a hot solution. So we casted films from a PBDTTPD solution at 130°C on glass substrate and Si-IR wafer. These so called PBDTTPD-hot samples were submitted to photo-ageing. The

decay of the visible band of these PBDTTPD-hot films is compared in figure III.88 to the one of the PBDTTPD-cold samples previously studied (obtained from a solution at 50 °C). Curves reported in figure III.88 clearly show that increasing the temperature of the solution, and consequently the macromolecular arrangement within the film has a drastic influence on the photodegradation rate of PBDTTPD films. It can be clearly observed that 750 h exposure provokes only $\sim 50\%$ decrease of the absorbance of the film prepared at $\sim 50\text{ °C}$ whereas only 150 h provokes the total disappearance of the film prepared at 130 °C .

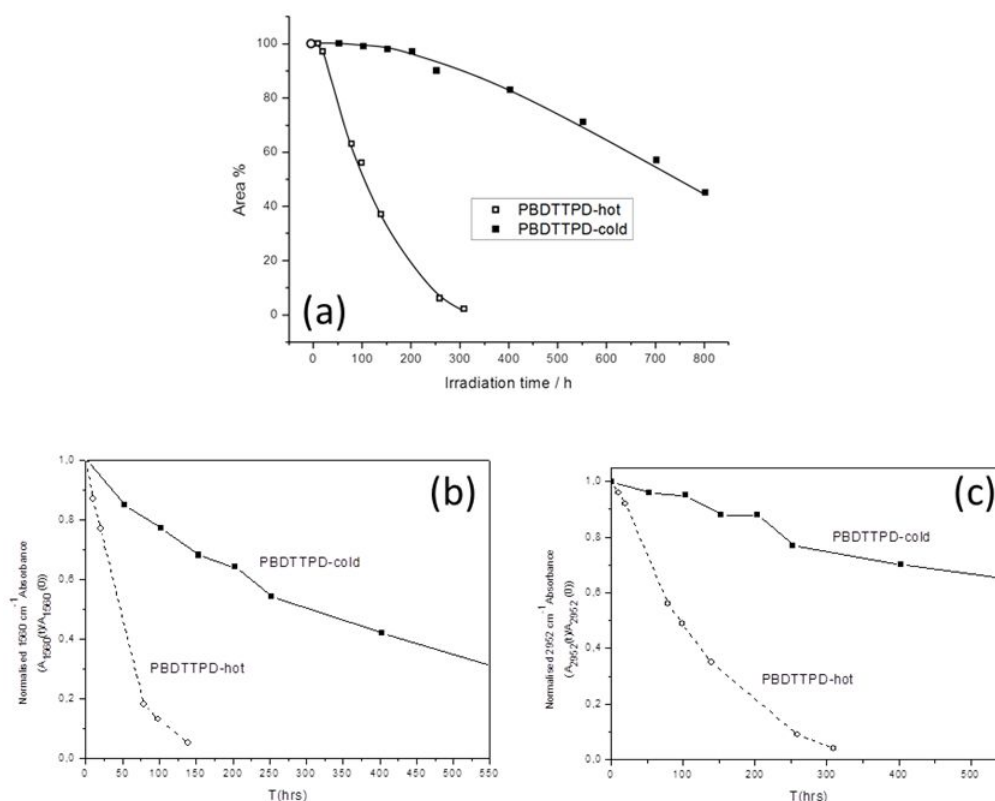


FIGURE IV.88 – (a) Relative decay of the visible absorbance during photooxidation ($\lambda > 300\text{ nm}$, 60 °C) of PBDTTPD processed from cold (50 °C / PBDTTPD-cold) and hot (130 °C / PBDTTPD-hot) solution. Normalized decay of the alkyl substituent at 2952 cm^{-1} (a) and of the thiophene ring vibration ring vibration at 1560 cm^{-1} (b) during photooxidation ($\lambda > 300\text{ nm}$, 60 °C) of PBDTTPD processed from cold (50 °C / PBDTTPD-cold) and hot (130 °C / PBDTTPD-hot) solution.

IR analysis evidenced that the same oxidation products were formed in PBDTTPD-cold and PBDTTPD-hot samples. But the degradation kinetics of the two types of samples was different. Figure III.88.b shows the normalized decrease of the aliphatic CH group measured at 2952 cm^{-1} and the normalized decrease of the thiophene band measured at 1560 cm^{-1} (figure III.88.c). One can conclude that IR analysis provides the same conclusion as the one deduced from the evolution of the UV-visible spectra. The kinetics of disappearance of the alkyl chain and of the thiophene rings is higher in the PBDTTPD films processed from hot solution. In order to elucidate the influence of the processing parameters of thin films on the oxidation kinetics, X-ray diffraction analysis was performed to determine the intermolecular arrangement in PBDTTPD-cold and PBDTTPD-hot deposits. The XRD patterns of PBDTTPD as a powder is also reported as a reference in figure III.89.

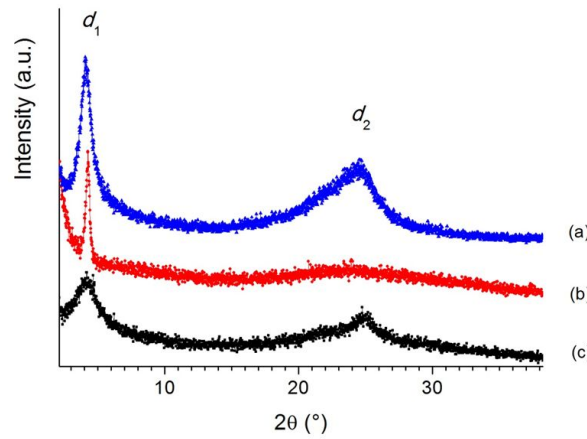


FIGURE IV.89 – Powder X-ray diffraction patterns of PBDTTPD : (a) as a powder, (b) film obtained at $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ (PBDTTPD-hot) and (c) film obtained at $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ (PBDTTPD-cold)

As expected [207], two diffraction peaks are observed : one at low 2θ angle $\sim 4.1\text{ }^{\circ}(2\theta)$ corresponding to a d_1 spacing of $\sim 21.4\text{ \AA}$ and the other, at a higher angle $\sim 24.5\text{ }^{\circ}(2\theta)$, corresponding to a d_2 spacing of $\sim 3.6\text{ \AA}$. The first peak relates to the intermolecular distance between polymer chains lying in the same plane while the second peak corresponds to the $\pi - \pi$ stacking distance between polymer

chains in parallel adjacent planes (figure III.90).

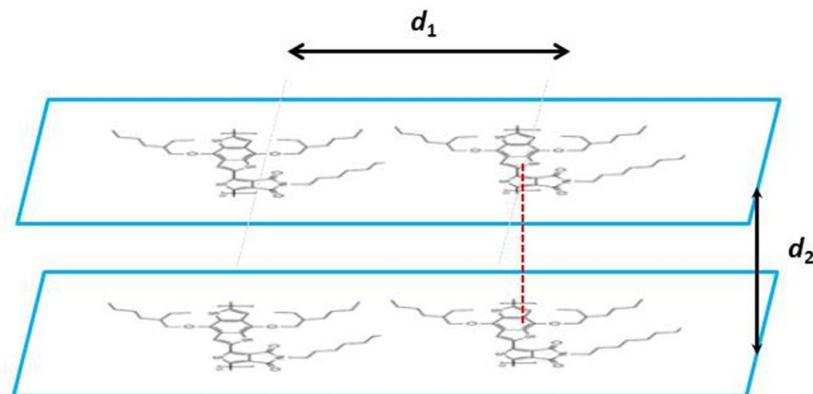


FIGURE IV.90 – Schematic representation of PBDTTD intermolecular arrangement ; the figure shows fragments of four polymer chains, one pair of which lie in the roughly same plane, the second pair lying in a parallel plane. The dashed red lines indicate $\pi - \pi$ interaction between chains in different planes.

For all samples, the first peak is observed at the same distance *i.e.* 21.4 Å suggesting no effect of the film elaboration process on the intermolecular arrangement. On the other hand, the width of this peak varies indicating a modification of the microstructure upon the film elaboration process. Concerning the second peak, his absence for the film obtained at 130 °C suggests a preferential orientation phenomenon with the parallel planes of polymer chains mainly orientated perpendicularly to the film surface.

In table III.10, are reported the results of the adjustment of the first peak by a pseudo-Voigt function using the program Winplotr [208]. The pseudo-Voigt function generally fits well the observed peak profiles in X-ray diffraction ; it is defined as the convolution of Lorentz and Gauss functions mixed in η to $1-\eta$ so that the value of the mixing parameter η varies from 0 (pure Lorentz) to 1 (pure Gauss). These two components represent two different microstructural effects contributing to the peak width which are the finite size of the coherent domain and lattice strains. It is generally admitted that size effect contributes only to the Lorentzian component while strain contributes only to the Gaussian component [209]. These peak profile parameters allow us to say that in the case of the film prepared at

130 °C, structural disorder mainly contributes to the broadening to the first peak while a major crystallite size effect is observed for the film prepared at 50 °C as well as for the powder. From these XRD analysis, on can make the hypothesis that the fast degradation of the film prepared at 130 °C is probably due to the preferential orientation of the planes of polymer chains perpendicular to the surface favoring the oxygen diffusion into the polymer, as well as to the presence of structural disorder often considered as a key parameter in enhancing reactivity of polymer.

Tableau IV.10 – X-ray diffraction peak profile analysis using the pseudo-Voigt function.

Sample	$2\theta(^{\circ})$ Brag angle of the first reflection	Mixing parameter η	Full width at half maximum FWHM ($^{\circ}$)	
			Gaussian component H_G	Lorentzian component H_L
Film prepared at 50°C PBDTTPD-cold	4.174	0.89533	0.643907	1.542572
Film prepared at 130°C PBDTTPD-hot	4.250	0.722049	0.179535	0.204906
Powder	4.114	0.927740	0.280276	0.842057

Finally, we developed a computational study to validate this interpretation. We wondered how interchain S—O interactions could influence the photooxidation reaction. As highlighted by our DFT computational study, both PBCTTPD planar structure and stabilizing interactions – owing to overlapping between S and O orbitals [210] (figure III.91) and accountable for a confined material, in solution as well as in solid-state – contribute to the stabilization of the structure, which in fact is formed by a well-organized PBCTTPD stacking around benzenic ring and alkoxy functions (DFT calculations evaluate the stabilization energy of a single dimer as 18 kcal/mol). This well-organized structure is a lamellar one, in which inter-layer distance is about 3.5 Å, alkyl chains organizing around layers, as depicted in figure III.90. IR data may confirm the predicted structure : as degradation

experiments start, while PCBTDB is supposed to be well-organized, some bands, characteristic of an interacting system, may be identified on the IR spectra in zones which are free of PBDTTPD vibrators thanks to our calculations *i.e.* 695 and 863 cm^{-1} (CH wagging) and 1199 cm^{-1} (CS stretching). Moreover, as the oxidation goes along, band intensities reduce, which evidences the loss of this effect during the oxidation. XRD results, as well, corroborate the suggested structure.

Disorganization was observed experimentally while heating up to 130 °C, confirming the hypothesis of intermolecular complex. Thus PBCTTPD favors well-organized structures i) which tends to lead to a less soluble compound though the existence of numerous aliphatic chains, ii) which probably being more impermeable, by ‘blindage’ effect, to electrophilic attacks regarding isolated or disorganized molecules.

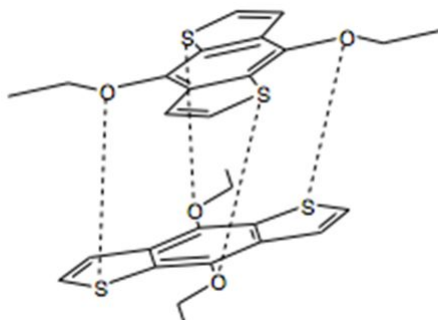


FIGURE IV.91 – Schematic S–O interactions.

IV.1.D.c Conclusion

Computational studies have demonstrated that PBDTTPD is intrinsically a photooxidable polymer due to the presence of alkoxy groups on the conjugated backbone, in good accordance with previous results obtained with MDMO-PPV. But the macromolecular arrangement of the film limits the progress of the oxidation reaction and accounts therefore for the unexpected photostability of PBDTTPD films. The strong S–O bonds are responsible for the low solubility of the material in chlorobenzene at 50 °C but for the high photostability of the deposits. Increasing the temperature of the solution breaks the S–O bonds and therefore increases the solubility of PBDTTPD. But as a consequence the macromolecular arrangement

of the film is less compact and therefore the photostability of the films obtained from solution at 130 °C is quite less important than the one of those obtained from solution at 50 °C.

IV.1.D.d Experimental

IV.1.D.d.i Model polymers synthesis

IV.1.D.d.i.1 Materials

para-ethoxystyrene was purchased from Aldrich with a purity of 90 % was purified by flash chromatography by using a mixture of cyclohexane/ethyl acetate as eluent (V/V : 95/05). The purified product was obtained as a colorless liquid. The MAMA alkoxyamine (also called BlocBuilderTM) was kindly supplied by Arkema.

IV.1.D.d.i.2 Classical radical polymerisation of p-ethoxystyrene

In a round bottomed flask of 5 ml, 0.5 g of p-ethoxystyrene freshly purified was introduced (3.37 mmol) with 8.8 mg (0.75 mole %) of benzoyl peroxide. After flushing with nitrogen during 15 minutes, the mixture was heated at 90 °C for 15 hours, until the solution became visquous. The polymer was then solubilised in 1.5 ml of chloroform and precipated from 100 ml of cold methanol. After filtration, the polymer was vacuum dried during one night. $M_n = 4500$ g/mol, $M_w/M_n = 6$.

IV.1.D.d.i.3 Nitroxide Mediated radical Polymerisation (NMP) of para-ethoxystyrene (P1)

In a round bottomed flask of 5 ml, 0.5 g of freshly purified p-ethoxystyrene (3.374 mmol) and 8.6 mg of MAMA alkoxyamine (0.0225 mmol) are introduced. After solubilisation of the initiator, the mixture was degassed with dry nitrogen for 20 minutes. The polymerisation was then performed at 115 °C for 8 hours under nitrogen atmosphere, and the polymer was recovered as a colourless solid. Then the polymer was solubilised in chloroform and precipitated from cold methanol, this procedure was repeated a second time. After drying under vacuum, (P1) was recovered. P1 : $M_n = 19000$ g/mol, $\bar{D} = M_w/M_n = 1,35$.

Yield = 84%, ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ (ppm) : 6.2-6.8 (m, 4H), 3.8-4.1 (m, 2H), 1.75 (m, 1H), 1.65-1.5 (m, 2H), 1.3-1.45 (m, 3H).

IV.1.D.d.i.4 Measurements and Characterization

Nuclear magnetic resonance (NMR) spectra were recorded using a Bruker[®] Advance 400 MHz spectrometer in CDCl_3 and ambient conditions. Purification of the monomer (para-ethoxystyrene) was performed on a CombiFlash[®] R_f system by TELEDYNE ISCO. Flash Purification System using RediSep[®] R_f Flash Purification Cartridges as the stationary phase (Teledyne Isco, 69-2203-340). Number-average molar masses (M_n), weight-average molar masses (M_w), and dispersities ($\text{Đ} = M_w/M_n$), were estimated against polystyrene standards by Gel Permeation Chromatography (GPC) using a bank of 4 columns (Shodex KF801, 802.5, 804 and 806) each 300 mm x 8 mm at 30 °C with THF eluent at a flow rate of 1.0 ml min^{-1} controlled by a Malvern pump (Viskotec, VE1122) and connected to Malvern VE3580 refractive index (RI) and Malvern VE3210 UV-visible detectors.

IV.1.D.d.ii PBDTTPD photoageing ageing study

IV.1.D.d.ii.1 Materials

PBDTTPD was synthesized according to reported procedure. Thin Film Preparation : Thin samples (~ 150 nm) were prepared according two techniques. In a first experiment, films were prepared via spin coating (G3P-8 Spincoat, Cookson Electronics Equipment) on KBr or glass substrates from a CB solution at 50 °C. In a second experiment, films were prepared via bare coating on SI wafers or glass substrates from a CB solution at 130 °C. The thickness of the samples was measured by profilometry using a KLA Tencor Alpha-step IQ apparatus.

IV.1.D.d.ii.2 Photoaging

Samples irradiation was performed in a SEPAP 12/24 unit. This apparatus was designed for the study of polymer photodegradation by artificial aging corresponding to medium-accelerated conditions. The chamber is composed of a square reactor

equipped with four medium-pressure mercury lamps (Mazda MA 400) situated in the vertical position at each corner. Wavelengths below 300 nm are filtered by the glass envelope of the sources. In the center of the chamber, the samples were fixed on a rotating carousel 13 cm in diameter and holding 24 samples. In this series of experiments, the temperature at the surface of the samples was fixed at 60 °C. The exposure performed at ambient air is called photo-oxidation.

IV.1.D.d.ii.3 Characterization

IV.1.D.d.ii.3.1 Spectroscopy Measurements

Infrared spectra were recorded in transmission mode using a Nicolet 760-FTIR spectrophotometer with OMNIC software. Spectra were collected using 32 scan summations and a 4 cm⁻¹ resolution. The UV-visible spectra were monitored using a Shimadzu UV-2101PC spectrophotometer equipped with an integrating sphere.

IV.1.D.d.ii.3.2 Attribution of Photoproducts

The identification of most of the oxidation products was achieved using chemical derivatization treatments that selectively convert oxidation products into groups with different IR characteristics [18]. Sulfur tetrafluoride (SF₄) and ammonia (NH₃) treatments were carried out using a procedure previously described for P3HT [27].

IV.1.D.d.ii.3.3 XRD analysis

Powder X-ray diffraction analyses were made using a PANalytical X'Pert Pro diffractometer equipped with a X'Celerator detector and a Cu anticathode (K α 1/K α 2). The instrument was used in the θ - θ reflection mode, fitted with a nickel filter, 0.04 rad Soller slits, 5 mm mask, 1/16 °fixed divergence slit, and 1/32 °fixed antiscatter slit. XRD data were measured over a range of 1-40 °(2 θ) with a step size of 0.0167 °and a total counting time of about 3 h.

IV.1.D.e Computational details

The near infrared (NIR) spectra are fully interpreted here by applying a method developed for efficient automatic computation of both the infrared wave numbers

and the intensities. The employed procedure uses Parallel Variational Multiple Window Configuration Interaction wave functions, the so-named P_VMWCI₂ algorithm, which incorporates both the mechanical and the electrical anharmonic effects. It is shown that inclusion of anharmonicities [182, 205, 146, 165, 186, 206] is crucial to correctly assigning the fundamental, combination, and overtone vibrational frequencies in the infrared spectrum of the target system. From a theoretical point of view, the determination of vibrational frequencies at a reasonable level of accuracy is strongly correlated with the determination of the potential energy surface (PES) near the equilibrium and to the RVSE in the anharmonic approximation. Both harmonic and anharmonic constants have been computed here using the DFT(B3LYP)/6-31G* approach. Additional DFT(ω B97X-D)/6-31G* calculations were also realized in order to describe the S—O long range interactions and structural parameters.

Acknowledgments : The authors thank Arkema for providing MAMA alkoxyamine for the polymerization of p-ethoxystyrene, and Lauriane Mas for IR and UV-visible analysis of model polymers in ICCF.

IV.1.D.f Supplementary files

Oxidation of ether functions of MDMO-PPV

The ether part of MDMO-PPV is the most photo-oxidisable function and rapidly degrades. Abstraction of an hydrogen on the carbon atom in alpha-position of the oxygen leads to a macro-alkyl radical. After fixation of oxygen, a peroxy radical is formed giving an hydroperoxide by abstraction of a labile hydrogen atom and propagating the oxidation chain. Thermal and photochemical decomposition of these hydroperoxides give alkoxy and hydroxy radicals. Thermal and photochemical decomposition of these hydroperoxides give alkoxy and hydroxy radicals.

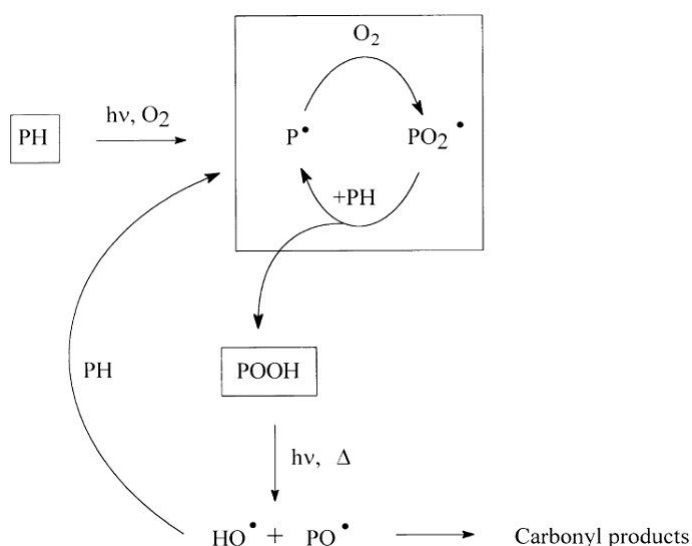


FIGURE S.1 – General photooxidation mechanism of polymers (PH).

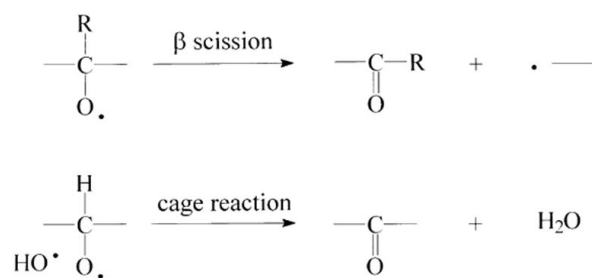


FIGURE S.2 – Alkoxy radical decomposition of secondary and tertiary carbon atoms.

It is worth recalling the oxidation mechanism of the ether functions of MDMO-PPV. The main route of evolution of the alkoxy radicals is a β -scission leading to the formation of formate end groups (IR vibration $\sim 1740\text{ cm}^{-1}$) and alkyl radicals (pathway b). The alkyl radicals produced by β -scission can also evolve following reaction by fixation of oxygen followed by hydrogen abstraction giving saturated carboxylic acids ($\sim 1732\text{ cm}^{-1}$). The alkoxy radical can also give an aromatic ester ($\sim 1740 - 1760\text{ cm}^{-1}$) by cage reaction (pathway a). The third possible evolution of the macro-alkoxy radical is a hydrogen abstraction on the polymeric backbone, finally leading to a substituted phenol (3460 cm^{-1}) and an aliphatic carboxylic acid (pathway c). It is important to note that only pathway (a) is not « inductive » that is to say the cage reaction of radicals leads to the formation of esters and is not accompanied by the formation of new radicals that are susceptible to propagate the oxidation process.

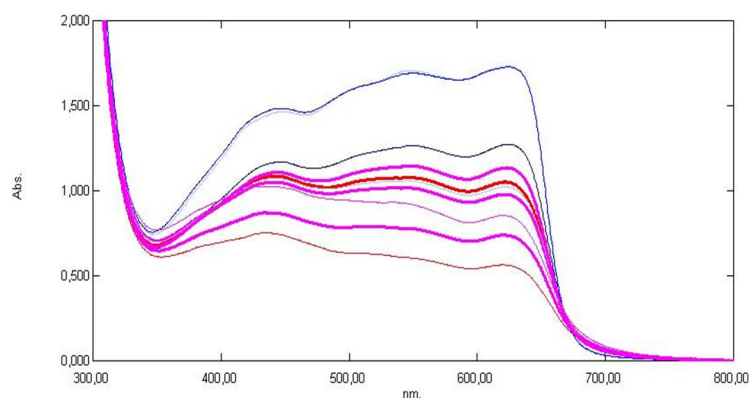


FIGURE S.3 – UV-visible spectra changes of PBDTTPD processed at 50 °C (PBDTTPD-cold) during UV-visible light irradiation under air from 0 to 653 hours.

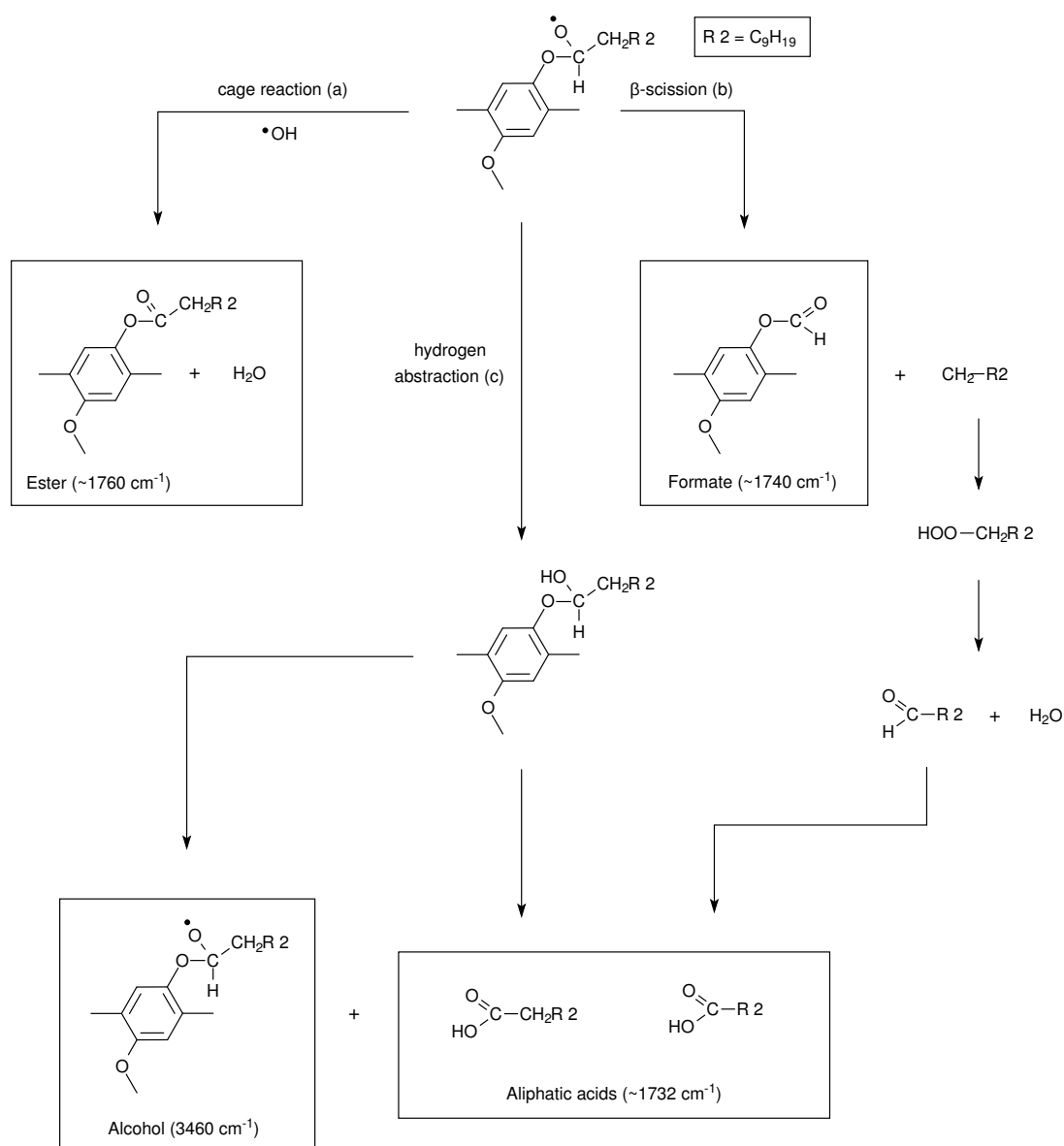


FIGURE S.3 – Oxidation of the ether functions of MDMO-PPV.

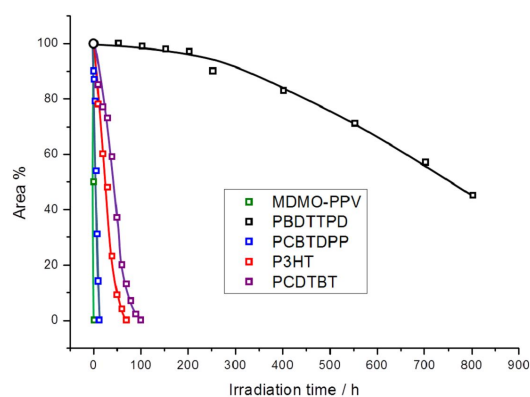


FIGURE S.5 – Relative decay of the visible absorbance during photooxidation ($\lambda > 300$ nm, 60 °C) of PBDTTPD, MDMO-PPV, P3HT, PCDTBT and PCBDTPP.

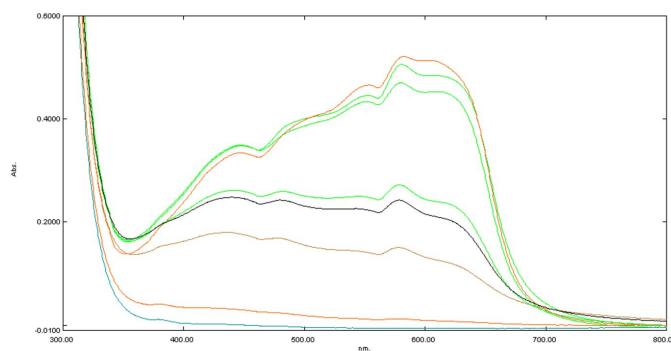


FIGURE S.6 – UV-visible spectra changes of PBDTTPD processed at high temperature (PBDTTPD-hot) during long-wavelengths irradiation ($\lambda > 300$ nm) under air from 0 to 309 hours.

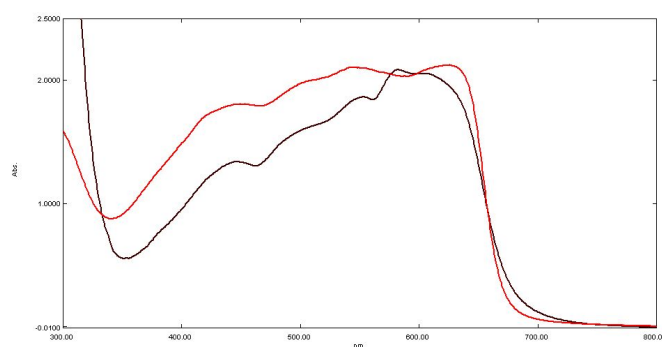


FIGURE S.7 – UV-visible spectra of PBDTTPD processed at high temperature (PBDTTPD-hot) and low temperature (PBDTTPD-cold).

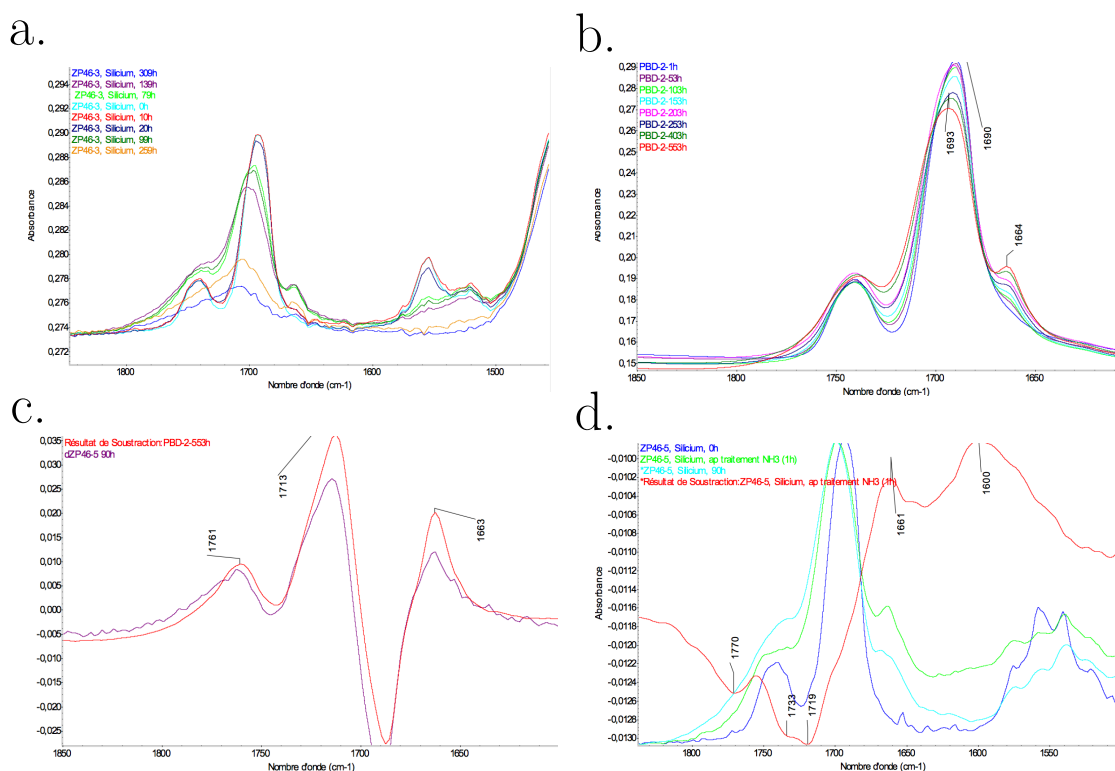


FIGURE S.8 – Comparison of the IR spectra of the ZP46 compound submitted to 309 h exposure in the SEPAP device.

After 120 h exposure, films were submitted to NH_3 treatment in order to identify the chemical structure of oxidation products composing the carbonyl envelope. It was observed that the ratio esters/carboxylic acids was higher in PSOet compared to PS. This result (figure S.8.d) shows that the main route of evolution of the alkoxy radical formed on the methylene group in alpha position to ether is cage reaction (with formation of H_2O and so no formation of radical).

IV.2 Accepteur

IV.2.A Introduction

La recherche de nouveaux couples donneur/accepteur potentiels pour des applications au photovoltaïque organique est aujourd'hui source d'enjeux socio-économiques incontestables, ces matériaux devant être idéalement adaptés et optimisés pour assurer une efficacité maximale au cours de chacune des étapes de conversion de l'énergie solaire en courant électrique, *i.e.* [211, 212, 54, 11, 80] 1) une forte absorption de la lumière sur l'ensemble du spectre solaire ; 2) une différence énergétique adaptée entre les orbitales LUMO de l'accepteur (A) et du donneur (B), afin d'assurer un transfert maximal de charges du système donneur vers le système accepteur ; 3) une différence énergétique optimale entre l'orbitale HOMO du donneur et l'orbitale LUMO de l'accepteur, pour assurer une mise sous tension efficace du circuit ; 4) une mobilité maximale des « trous » et des « électrons » au sein du polymère conducteur. En plus de ces caractéristiques électroniques, intrinsèques à chacun des deux systèmes, des contraintes morphologiques doivent également être prises en compte [213]. En effet, la couche active d'une cellule solaire idéale de type hétérojonction en volume, ou « Bulk Heterojunction » (BHJ), devrait pouvoir se définir comme un réseau interpénétré bicontinu de polymères donneur et accepteur à l'échelle du nanomètre, maximisant la superficie interfaciale pour une plus grande surface de contact. Ainsi, les excitons pourront toujours atteindre l'interface A/D et assurer la séparation de charges nécessaire à l'établissement du courant. Ceci explique pourquoi, en pratique, la solubilité et la stabilité du mélange A/D représentent des propriétés capitales qui focalisent la majeure partie des recherches dans le domaine OPV. Jusqu'à présent, les efforts de recherche ont principalement été dominés par l'utilisation d'un dérivé du fullerène en tant qu'accepteur d'électrons, le PCBM (figure III.100 page suivante).

Le système P3HT:PCBM (poly 3-hexylthiophène/[6,6]-phényl-C61-butyrate de méthyle) est à ce jour considéré comme un couple de référence dans le domaine. Néanmoins, celui-ci a d'ores et déjà montré ses limites : i) du point de vue expérimental, l'étude de la morphologie des hétérojonctions formées par le couple P3HT:PCBM révèle des ségrégations de phases, pouvant être expliquées par des

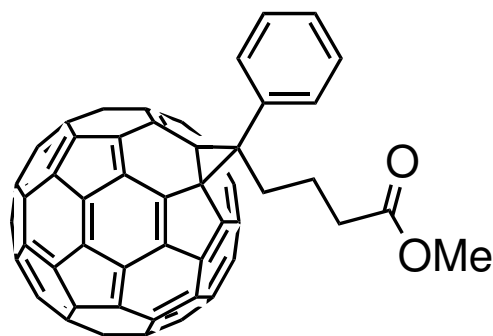


FIGURE IV.100 – PCBM.

facteurs divers parmi lesquels une miscibilité différente du PCBM selon les solvants, la régiorégularité ou encore le taux de cristallinité du polymère, *etc.*... ; ii) les niveaux énergétiques des composés donneur et accepteur se trouvent être éloignés des conditions considérées comme théoriquement optimales pour assurer une génération et une circulation efficaces du courant. De nombreuses solutions ont été envisagées dans le but d'améliorer l'efficacité des cellules employant le couple P3HT:PCBM, ces solutions intervenant tant au niveau de la synthèse de la couche active qu'au niveau des traitements postérieurs à son élaboration : emploi de mélanges de solvants, ajout d'additifs, modification du ratio donneur:accepteur, recuit thermique, *etc.*... Toutefois, l'ensemble de ces solutions vise à régler le problème de la ségrégation de phases au sein de la couche active, sans résoudre le problème des propriétés énergétiques, inhérent aux matériaux employés et donc invariablement limitant pour l'efficacité de la cellule. Il convient donc d'orienter les travaux vers la recherche de matériaux dont les propriétés énergétiques tendraient vers les propriétés estimées idéales, favorisant d'une part l'absorption sur une large gamme spectrale, en particulier vers le proche infra-rouge (influant sur la génération du courant), et d'autre part le transport des charges au sein des chaînes de polymères (conduisant à une circulation plus ou moins efficace du courant). Partant du système de référence P3HT:PCBM, nous nous sommes penchés sur le problème du remplacement ou du dopage de l'un des matériaux de ce couple, dans le but de trouver un matériau complémentaire plus adéquat du point de vue énergétique. Dans cette optique, il convient de noter que le fullerène, qui entre dans la composition du PCBM, présente des difficultés de synthèse non-négligeables *i.e.* le greffage du fullerène

conduit notamment à une diminution de sa stabilité énergétique en même temps qu'une capacité à former des agrégats, responsables d'une diminution sensible au cours du temps de l'efficacité du processus de conversion photovoltaïque. Partant de ce constat, notre objectif s'est alors tourné vers la recherche spécifique d'un remplaçant au fullerène, donc au matériau accepteur PCBM, qui présenteraient néanmoins des propriétés semi-conductrices comparables. Dans cette optique, de précédentes études [214, 215, 216, 217, 218] ont envisagé l'emploi de nanotubes de carbone, simple ou multiples feuillet(s), en tant que matériau accepteur. Néanmoins, les impuretés de synthèse autant que les difficultés de solubilisation de ce type de composés sont à l'origine d'une limitation importante de l'efficacité des cellules. Ainsi, le graphène, du fait de ses remarquables propriétés mécaniques et semi-conductrices (la mobilité électronique atteint $10\,000\text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ à température ambiante), est dès lors apparu comme un candidat de choix à une amélioration du processus de transport des charges, par comparaison avec les performances de l'accepteur PCBM [219, 220, 221, 222, 223]. La présente étude consistant en un couplage expérience-théorie, et les nombreux problèmes inhérents à la synthèse du graphène étant bien connus, particulièrement la difficulté d'obtention d'un matériau non-oxydé simple feuillet, nous avons orienté nos recherches vers l'un de ses composés modèle, l'hexabenzocoronène. Bien que ce système ne présente pas, au regard des données expérimentales, un caractère électro-accepteur marqué, il peut s'avérer, après greffage par des substituants judicieux, constituer un bon accepteur d'électrons, se posant en candidat potentiel au remplacement du PCBM dans le système P3HT:PCBM. Par ailleurs, si ce composé s'avérait présenter les propriétés électroniques escomptées, il s'imposerait d'autant plus aisément au remplacement du PCBM que son unidimensionnalité permet un empilement, *i.e.* une structuration du polymère, facilitant ainsi le transport de charges aux électrodes suivant des colonnes d'hexabenzocoronène [98].

Dans le présent travail, deux études complémentaires de l'hexabenzocoronène (HBC) ont été envisagées. D'une part, des essais de synthèse de ce composé ont été conduits ; cette synthèse débute par la production d'hexaphénylbenzène, composé à partir duquel, par condensation oxydante, il est possible d'accéder à l'HBC. D'autre part, et parallèlement à ce travail expérimental et à celui que nous avons réalisé

initialement sur le P3HT IV.1.B page 149, nous nous sommes intéressés à l'étude théorique des propriétés électroniques de l'HBC. Une étude prédictive de différents systèmes HBC, greffés de substituants de natures choisies (groupements fonctionnels inductifs donneurs ou mésomères accepteurs) nous a permis de juger de l'effet de ces fonctionnalisations sur le comportement électronique (donneur ou accepteur) de l'HBC. Cette investigation théorique, qui fait suite aux travaux pionniers de LIU [97] et YAN [224], doit permettre, comme ils le suggèrent, d'orienter les recherches futures sur ce matériau en guidant notamment les expérimentateurs vers la synthèse d'HBC greffés de substituants précis, présentant les qualités énergétiques requises pour constituer le matériau accepteur « idéal », remplaçant du PCBM.

IV.2.B Graphene based acceptor molecules for organic photovoltaic cells

Marc Alexandre Arnaud¹, Didier Bégué^{*1}, Emilie Guille¹, Mamadou Seck^{2,3}, Charlène Schmitt^{1,2}, Christine Dagron-Lartigau^{*2}, Pierre Iratçabal², Roger Hiorns^{*2}

¹ Institut des Sciences Analytiques et de Physico-Chimie pour l'Environnement et les Matériaux, CNRS, UMR 5254, Equipe de Chimie Physique, 64053, Pau Cedex 9, France

² Institut des Sciences Analytiques et de Physico-Chimie pour l'Environnement et les Matériaux, CNRS, UMR 5254, Equipe de Physico-Chimie des Polymères, 64053, Pau Cedex 9, France

³ Departamento de Física, Faculdade de Ciências, UNESP—Universidade Estadual Paulista, Av. Eng. Luiz Edmundo Carrijo Coube 14-01, 17033-360 Bauru, SP, Brazil

Résumé :

La recherche de la juste adéquation électronique des matériaux donneur et accepteur au sein des cellules photovoltaïques constitue l'un des verrous majeurs à lever pour tendre à l'augmentation de l'efficacité des cellules. Au travers d'une investigation théorique prospective, le présent travail tend à démontrer la grande modularité des propriétés électroniques du graphène fonctionnalisé, utilisé comme matériau accepteur de la couche active. Encouragé par les premiers travaux de YAN *et al.* [224], les résultats de nos calculs DFT (ω B97X-D) sont destinés à servir de guide aux expérimentateurs sur ce type de composés.

IV.2.B.a Introduction

La recherche de nouveaux couples donneur/accepteur potentiels pour des applications dans le photovoltaïque organique est aujourd'hui source d'enjeux socio-économiques incontestables. Du point de vue des performances et de la stabilité, le système P3HT:PCBM (poly 3-hexylthiophène/[6,6]-phényl-C61-butyrate de méthyle) a longtemps été considéré comme étant le couple de référence dans le domaine [11, 225, 226, 227]. Toutefois, le manque d'adéquation électronique entre les matériaux donneur et accepteur, autant que de nombreux problèmes de structuration du matériau au sein de l'hétérojonction, constituent des limitations bien connues de ce couple, ces limitations persistant en dépit des diverses solutions proposées dans la littérature [228, 187, 191]. Ces solutions, par ailleurs, ne visent qu'à tenter d'empêcher les ségrégations de phases, sans chercher à pallier les déficiences électroniques du couple P3HT:PCBM, qui demeurent donc le talon d'Achille de ce système. La recherche d'une meilleure adéquation sur le plan électronique passe par la modification de l'un ou l'autre des matériaux du couple par son remplacement par un composé plus complémentaire d'un point de vue énergétique. Du fait de difficultés inhérentes à la synthèse et au greffage du fullerène, composé précurseur du PCBM, de nombreux auteurs ont proposé son remplacement par des nanotubes de carbone [214, 215, 216, 217, 218, 229] et du graphène [97, 219, 220, 222, 223]. En raison de leur insolubilité dans de très nombreux solvants et des inévitables impuretés de synthèse engendrées, ces tentatives ne se sont pas montrées à l'heure actuelle probante.

A l'opposé, le graphène, connu pour ses remarquables propriétés mécaniques et semi-conductrices ainsi que pour sa grande capacité à la mobilité électronique ($10000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à température ambiante), possède d'importantes potentialités qui en font un candidat attractif au rôle de matériau accepteur au sein des cellules photovoltaïques. Par ailleurs, YAN *et al.* [224] soulignent l'intérêt d'une fonctionnalisation judicieuse du graphène comme outil de contrôle des interactions entre ce composé et les autres constituants de la couche active. La fonctionnalisation du graphène est donc susceptible de conduire à une modulation de ses propriétés électroniques. Une estimation de l'amplitude des modulations possibles donnerait une idée de l'adaptabilité du graphène ; plus l'amplitude de modification des propriétés

électroniques par greffage est importante, plus grande sera a priori la modularité du graphène élargissant l'éventail des possibilités dans le domaine complexe que constitue la recherche du couple donneur:accepteur « idéal ». La présente étude vise à présenter et à modéliser les potentialités du graphène au travers d'un travail prospectif théorique de fonctionnalisation d'un système modèle de ce matériau, à savoir l'hexabenzocoronène (noté HBC). En effet, le graphène étant un matériau de dimension théoriquement infinie, et sa synthèse étant par ailleurs relativement complexe – l'obtention d'un matériau simple feuillet non oxydé est délicate –, il apparaît nécessaire de travailler sur un système de dimension raisonnable dont la synthèse soit plus facilement maîtrisable. Par ailleurs, si ce composé s'avérait présenter les propriétés électroniques escomptées, il s'imposerait d'autant plus aisément au remplacement du PCBM en raison de son unidimensionnalité qui permet une structuration du polymère par empilement, ce qui devrait faciliter le transport des charges aux électrodes suivant des colonnes d'hexabenzocoronène. Dans le présent travail, deux études complémentaires de l'hexabenzocoronène (HBC) ont donc été réalisées. En premier lieu, et parallèlement au travail que nous avons également réalisé sur le matériau donneur P3HT, une étude théorique visant à évaluer l'impact de différents greffages sur les propriétés électroniques de l'HBC a été réalisée. Cette étude prédictive a pour double objectif d'orienter les synthèses vers les fonctionnalisations théoriquement estimées comme les plus efficaces vis-à-vis des propriétés recherchées, et de donner une estimation de la modularité, donc des potentialités, des caractéristiques électroniques du graphène – notre étude ne se prétend cependant pas exhaustive, la diversité des groupements fonctionnels envisageables étant immense. Les résultats présentés dans ce travail vont dans le sens des données expérimentales présentées et compilées par YAN *et al.* et confortent un peu plus le caractère indispensable de l'outil théorique comme appui à la recherche prospective du système donneur:accepteur optimal. Dans un second temps, ainsi guidés par les résultats théoriques obtenus et suivant la voie ouverte par les travaux de YAN *et al.* [224], de LIU *et al.* [97] et de BONACCORSO [230] des essais de synthèse ont été entrepris.

IV.2.B.b Position du problème

Pour être pérennes, les matériaux à l'étude au sein des cellules photovoltaïques organiques doivent être idéalement adaptés et optimisés pour garantir une efficacité maximale lors de chacune des étapes de conversion de l'énergie solaire en courant électrique. Parmi les systèmes particulièrement étudiés, citons notamment le P3HT:PCBM (poly 3-hexylthiophène/[6,6]-phényl-C61-butyrate de méthyle). Ce système a d'ores et déjà montré ses limites, qu'un diagramme énergétique (figure III.101) peut aisément expliquer. Le schéma ci-après présente les niveaux énergétiques relatifs au P3HT et au PCBM, tandis que sont figurés les niveaux théoriques optimaux relatifs à un composé donneur idéal.

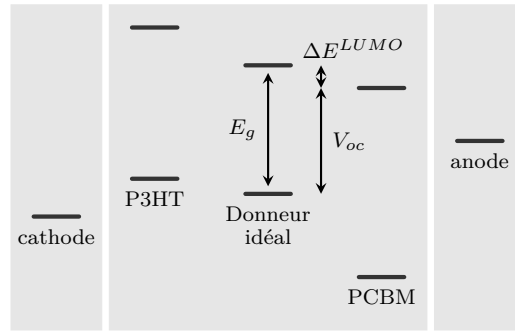


FIGURE IV.101 – Caractéristiques énergétiques du système P3HT/PCBM mises en regard du composé donneur idéal (E_g : largeur de la bande interdite ; V_{oc} : tension de circuit ouvert ; ΔE^{LUMO} : $E_{donneur}^{LUMO} - E_{accepteur}^{LUMO}$).

Les niveaux énergétiques du P3HT et du PCBM ne sont pas optimum. En premier lieu, la différence d'énergie évaluée entre la LUMO du donneur (P3HT) et la LUMO de l'accepteur (PCBM) devrait idéalement être de l'ordre de 0,3 eV. Cette valeur est suffisante pour provoquer des transferts de charges ultra-rapides entre le donneur et l'accepteur et ne doit pas être abaissée pour éviter le transfert inverse des charges de l'accepteur vers le donneur. Par ailleurs, le gap énergétique (E_g) du P3HT est ici trop élevé, limitant l'absorption du polymère dans le domaine de l'infrarouge [6]. Ce gap doit donc être réduit, mais en veillant au positionnement de la HOMO du donneur. En effet, la différence d'énergie entre la HOMO du donneur et la LUMO de l'accepteur représente la tension de circuit ouvert (V_{oc}), soit la tension parcourant effectivement la cellule photovoltaïque. Elle doit être

judicieusement ajustée de telle sorte à ne pas être trop élevée, ce qui entraînerait de nombreuses pertes d'énergie, ni trop faible, si l'on veut que la tension appliquée reste efficace.

Il est donc évident, après analyse rapide des caractéristiques énergétiques du couple P3HT:PCBM, que celui-ci atteint ses limites du fait de niveaux énergétiques éloignés des conditions théoriquement optimales. Par ailleurs, la mauvaise tenue de ce système dans le temps rend doublement nécessaire la recherche de matériaux plus compatibles. Concernant les travaux entrepris sur le matériau accepteur PCBM, les recherches actuelles qui visent à palier à ses principaux défauts s'orientent vers deux directions distinctes :

La première direction consiste à chercher à modifier la structure du PCBM ainsi que sa structuration au sein de la couche active, afin respectivement de moduler ses propriétés électroniques et d'améliorer sa résistance dans le temps. Du fait de la très courte durée de vie de l'exciton (de l'ordre de la nanoseconde), il est indispensable que celui-ci diffuse rapidement [231]. De nombreuses recherches portent désormais sur le développement de nouvelles nanostructures permettant un mélange plus fin et contrôlé des différentes phases dans la couche active [232, 233]. En outre, la stabilité des mélanges P3HT:PCBM dépend de façon extrêmement sensible de la température et du temps : par exemple, le PCBM possède une forte tendance à la formation d'agrégats, ceux-ci pouvant atteindre plusieurs centaines de micromètres [187] et rendre ainsi la cellule inapte à la conversion photovoltaïque. Cette forte agrégation détermine la microstructure et par conséquent la morphologie de la couche active [234]. Afin de palier à ce problème, HIORNS *et al.* ont, par exemple, proposé d'incorporer le C60 au sein de la chaîne principale du polymère plutôt que de le séparer du groupement donneur. Le défi consiste alors tant à stabiliser les C60, afin de les empêcher de s'agréger, qu'à créer des chemins de percolation permettant aux charges de migrer rapidement jusqu'aux électrodes.

La seconde direction consiste à envisager le remplacement du matériau PCBM par un accepteur tendant à présenter des propriétés énergétiques et structurales jugées plus optimales. Bien entendu, la recherche d'un couple donneur/accepteur plus adéquat du point de vue énergétique peut tout aussi bien conduire au remplacement du donneur que celui de l'accepteur. Notre étude précédente [235] (partie IV.1.B page 149) a montré que la modulation du groupement donneur P3HT par greffage

de substituants pouvait conduire à l'obtention d'un composé potentiellement plus efficace. En effet, nous avons montré que le système méthoxythiophène présentait de nombreux atouts potentiellement exploitables, notamment un gap abaissé à environ $E_g=1,41$ eV, ainsi qu'une propension moindre à la dégradation du polymère par photoxydation. Considérant ces résultats, le travail suivant consistait pour nous à proposer un composé accepteur compatible avec ces nouvelles caractéristiques tout en restant proche des propriétés énergétiques du PCBM, dont l'efficacité demeure incontestée. Le but du présent travail a donc été d'exploiter les propriétés des composés de la famille du graphène pour proposer un composé susceptible de posséder une orbitale LUMO pas ou peu modifiée électroniquement par rapport à celle du PCBM, de façon à optimiser le gap électronique (ΔE^{LUMO}) lié au transfert des charges lors du processus de conversion électrique. De fait, ceci doit engendrer une valeur de la tension de circuit ouvert V_{oc} optimale et pouvant, *in fine*, répondre aux critères structuraux idéaux *i.e.* i) une dimensionalité globale similaire à celle du couple A/D PCBM:P3HT. Le système idéal doit posséder un ordre de grandeur d'environ 10 nm comparable à celui de la longueur de diffusion de l'exciton permettant ainsi à ce dernier d'atteindre avec une plus grande efficacité l'interface A/D [54] ; ii) une structure spatiale d'une part plus adaptée aux contraintes de contact nécessaires pour favoriser les échanges électroniques et qui préserve, d'autre part, des phénomènes d'agrégation. C'est donc cette seconde voie de recherche que nous avons choisi de présenter dans ce travail.

IV.2.B.c Investigations théoriques

IV.2.B.c.i Conditions de calcul

L'ensemble des calculs présentés dans cet article a été mené à l'aide du logiciel Gaussian 09 [151]. En raison de la taille des systèmes envisagés ici, les méthodes de type DFT ont été privilégiées, tout particulièrement la fonctionnelle ω B97X-D, issue de la fonctionnelle ω B97 mais incluant un terme de dispersion empirique pour le traitement des interactions longue portée [116]. Cette fonctionnelle, déjà validée par notre équipe pour le traitement de systèmes polythiophéniques, s'est également avérée bien adaptée au traitement de molécules d'HBC comme en attestent les résultats reportés dans le Supplementary Informations. Dans cette

étude théorique préliminaire, les propriétés géométriques d'une molécule d'HBC isolée (en configurations circulaire et triangulaire) ont été calculées à différents niveaux calculatoires, des méthodes DFT (fonctionnelles B3LYP et ω B97X-D), jusqu'aux méthodes *ab initio* (MP2) de référence. La DFT, comme les méthodes *ab initio*, nécessitant le choix d'une base, trois bases plus ou moins enrichies ont été préalablement testées, *i.e.* 6-31G, 6-31G* et 6-31+G*. La fonctionnelle ω B97X-D choisie *in fine* s'avérant peu dépendante de la base employée, un compromis entre précision et temps de calcul nous a conduit à privilégier l'emploi de la base 6-31G*. Les résultats sont notamment comparés aux données expérimentales disponibles sur le composé hexabenzocoronène fournies par GODDARD *et al.* [236]). Enfin, l'objectif étant l'étude des caractéristiques du système A/D global, il s'avère indispensable de pouvoir comparer directement nos résultats à ceux obtenus dans le cadre de l'étude précédente du système donneur optimal [235] (partie IV.1.B page 149). Les conditions calculatoires se doivent d'être identiques (ω B97X-D/6-31G*).

IV.2.B.c.ii Propriétés structurales

La littérature fait état de deux structures notables d'HBC non substitués. L'étape de condensation oxydante par laquelle passe la synthèse peut en effet conduire à un composé de géométrie circulaire ou triangulaire [237, 238], cette dernière forme ayant par ailleurs déjà été employée en tant que matériau de la couche active, en hétérojonction avec le PDI [238]. Ces deux types de configurations ont été examinées dans notre étude théorique. Les données relatives aux géométries optimisées de chacun de ces deux types d'HBC sont reportées dans la figure III.102 page suivante. La comparaison détaillée des résultats en fonction du niveau calculatoire engagé (DFT et *ab initio*, avec des bases d'orbitales atomiques plus ou moins enrichies) est reportée en SI.

Concernant le greffage de ces deux types d'HBC, quatre substituants ont été étudiés, de natures et de tailles différentes, afin d'analyser l'influence de ces deux paramètres sur la fonctionnalisation de l'HBC. Si l'effet du greffage de chaînes alkyles est connu pour améliorer la solubilité du composé, le greffage de composés fonctionnels peut influencer sur le gap HOMO-LUMO, gap que l'on cherche ici à moduler. L'objectif étant d'accéder à un composé accepteur capable d'une grande

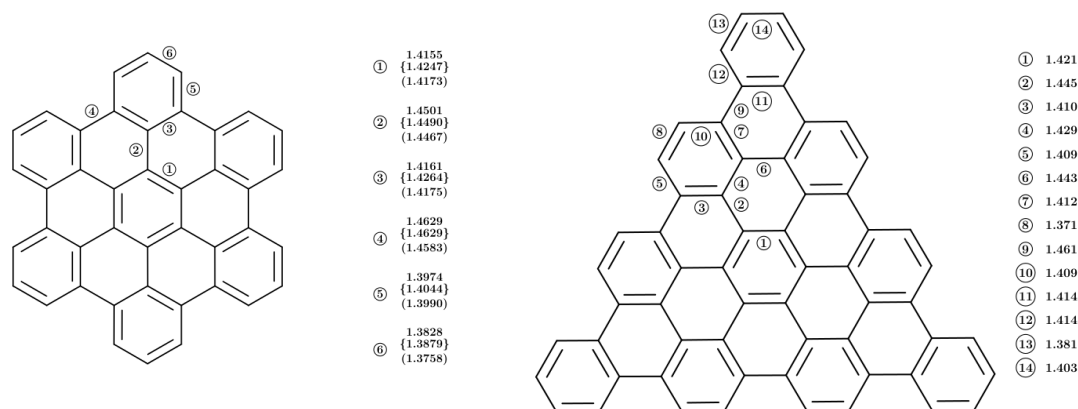


FIGURE IV.102 – Structures géométriques des systèmes hexabenzocoronènes circulaire et triangulaires déterminées au niveau ω B97X-D/6-31G*. Les valeurs entre accolades correspondent aux travaux théoriques de ROUILLÉ *et al.* [239] (B3LYP/6-311G). Les valeurs entre parenthèses sont les valeurs expérimentales de GODDARD [240].

délocalisation électronique afin de maximiser le transport des charges aux électrodes, nous avons envisagé les substituants suivants :

- trois substituants ont été choisis pour leur caractère électro-attracteur ($-\text{CO}_2\text{H}$, $-\text{CO}_2\text{C}_4\text{H}_9$ et $-\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_{13}$), leur taille croissante permettant de juger de l'effet de l'encombrement stérique, à la fois nécessaire et pourtant problématique dans le cas du fullerène ;
- un substituant électro donneur a aussi été étudié, l'hexyl ($-\text{C}_6\text{H}_{13}$), choisi quasi-exclusivement pour évaluer l'augmentation de la solubilité de l'HBC.

Nos calculs portent sur des composés hexa-substitués, dans le cas des HBC de forme circulaire, sur des composés tri-substitués, dans le cas des HBC de forme triangulaire (figure III.103 page ci-contre). Les géométries entièrement relaxées et optimisées au niveau ω B97X-D/6-31G* sont reportés dans le Supplementary Informations.

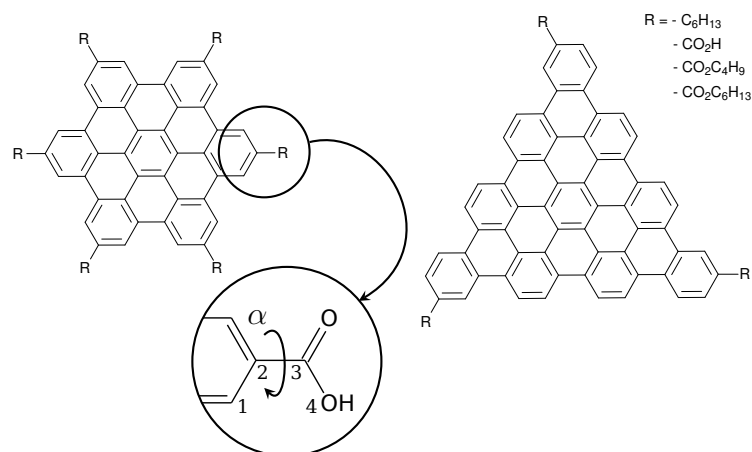


FIGURE IV.103 – Composés hexa-substitués envisagés dans ce travail.

IV.2.B.c.iii Propriétés électroniques

L'amélioration de l'efficacité du couple donneur/accepteur impose la recherche de composés complémentaires d'un point de vue énergétique, *i.e.* dont les niveaux énergétiques (du donneur et de l'accepteur) s'approchent des conditions idéalement optimales. Une telle optimisation concerne plus précisément les trois paramètres précis (schématisés en figure III.101 page 234) que sont : - le gap HOMO-LUMO E_g intrinsèque du composé donneur, - la différence d'énergie entre les orbitales LUMO respectives du donneur et de l'accepteur, notée ΔE^{LUMO} , - enfin, la différence d'énergie entre l'orbitale HOMO du donneur et l'orbitale LUMO de l'accepteur (tension de circuit ouvert V_{oc}). Les calculs relatifs aux énergies des orbitales HOMO et LUMO du système donneur comme des différents systèmes accepteurs HBC sont reportés sur la figure III.104 page suivante. Deux systèmes donneurs y sont envisagés, le P3HT ainsi qu'un P3HT fonctionnalisé par un groupement méthyl-acétate O-Me, pour lequel nous avons mis en évidence une réduction du gap intrinsèque à 1,4 eV permettant d'atteindre la valeur théoriquement optimale de 1,5 eV. Par ailleurs, ce P3HT fonctionnalisé devrait a priori présenter une plus grande délocalisation électronique, du fait de la présence du groupement -OMe, ce qui favoriserait le transfert de charges entre le donneur et l'accepteur ; l'accepteur choisi *i.e.* le système HBC bidimensionnel présente également une meilleure délocalisation électronique par rapport à celle du système PCBM grâce à une plus grande accessibilité des

orbitales π impliquées ; en conséquence, la délocalisation globale des électrons sur l'ensemble du système donneur:accepteur, donc le transfert de charges, devrait être, de fait, favorisée.

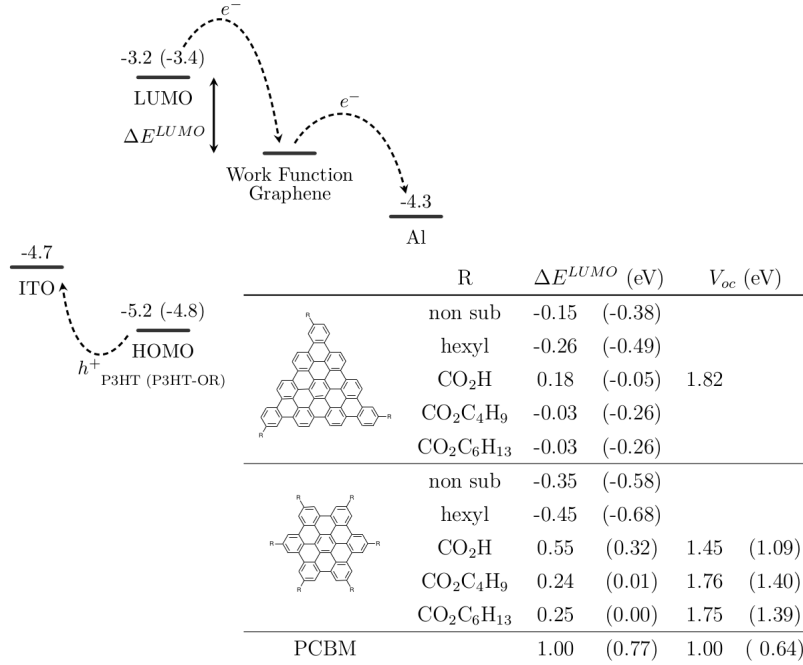


FIGURE IV.104 – Résultats électroniques sur les composés hexa-substitués. Ces résultats sont comparés au couple de référence P3HT:PCBM.

De l'observation de nos résultats, plusieurs remarques peuvent être émises. En premier lieu, quelle que soit la configuration de l'HBC – triangulaire ou circulaire –, le gap intrinsèque de l'accepteur s'avère pratiquement insensible à la nature du substituant greffé sur l'HBC. Par ailleurs, la variation de forme de l'HBC, donc la variation de la taille du système polycyclique envisagé, induit une variation du gap de +0,4 eV entre la géométrie triangulaire et la géométrie circulaire. Ces deux observations sont en parfait accord avec les données expérimentales recueillies en spectrométrie UV-visible par YAN *et al.* [224].

Concernant l'analyse plus détaillée des formes triangulaires substituées d'HBC, les quatre greffons étudiés montrent qu'une modulation de l'énergie de l'orbitale LUMO sur une amplitude d'environ 0,44 eV est possible en fonction de la nature du substituant. Plus particulièrement, par comparaison avec l'énergie de l'orbitale

LUMO de l'HBC circulaire non substitué, le groupement hexyle entraîne une augmentation de 0,11 eV du positionnement de l'orbitale, les trois autres greffons envisagés entraînant une diminution d'énergie allant de fait jusqu'à 0,36 eV ; le substituant $-\text{CO}_2\text{H}$ est, en particulier, à l'origine de l'effet de modulation le plus important. Les substituants acétate $-\text{CO}_2\text{R}$, quant à eux, s'ils s'avèrent conduire à une diminution de l'énergie de l'orbitale LUMO, sont insensibles à la longueur de la chaîne alkyle du groupement R, tout au moins à partir de $\text{R} = \text{Bu}$ d'après les résultats dont nous disposons. Chacune de ces observations est en excellent accord, d'un point de vue qualitatif aussi bien que quantitatif, avec les résultats expérimentaux obtenus par YAN *et al.* [224].

L'analyse fine des résultats concernant les formes circulaires greffées conduit à des conclusions similaires. Dans ce cas, l'amplitude de la modulation de l'énergie de l'orbitale LUMO atteint jusqu'à 0,9 eV suivant le type de substituant considéré. L'amplitude de modulation intervient donc sur une gamme d'énergie deux fois plus importante que dans le cas des formes triangulaires, ouvrant donc a priori de meilleures perspectives quant à une investigation plus large de nouveaux substituants. Toujours par comparaison aux composés triangulaires, les écarts à l'énergie de l'orbitale dans le cas de l'HBC non substitué sont ici exaltés ; le substituant $-\text{CO}_2\text{H}$ permettant un abaissement plus significatif de l'orbitale LUMO. Ce comportement est également observé pour les substituants acétate envisagés. L'accord aux données expérimentales est donc de nouveau pleinement établi ; les valeurs quantitatives des énergies calculées étant par ailleurs parfaitement comparables aux valeurs expérimentales [224].

La comparaison du positionnement de l'énergie de l'orbitale LUMO pour les formes circulaires et triangulaires, en regard de la position de l'orbitale LUMO dans le cas des deux systèmes donneurs présentés sur la figure III.104 page précédente (P3HT, P3HT-OR) conduit *a priori* à privilégier les composés de forme circulaire. En effet, la modulation de l'énergie de l'orbitale LUMO permet un abaissement plus important dans le cas de ces derniers, favorisant un gap plus proche du ΔE^{LUMO} idéal (qui doit être inférieur à 1 eV, sans toutefois être abaissé à moins de 0,3 eV afin d'empêcher le « hopping » inverse de l'électron, de l'accepteur vers le donneur). Ce ΔE^{LUMO} « idéal » est même potentiellement atteint dans le cas de la forme circulaire substituée par des groupements $-\text{CO}_2\text{H}$ (0,32 eV respectivement au P3HT substitué

d'un groupement méthoxy ; 0,55 eV respectivement au P3HT non greffé). Bien qu'il soit nécessaire d'envisager une investigation théorique plus fouillée, sur une plus grande variété de substituants, les résultats obtenus, particulièrement dans le cas des HBC circulaires, ouvrent la voie à d'importantes potentialités : l'amplitude de modulation de l'énergie de l'orbitale LUMO apparaît à ce titre très prometteuse, les effets induits par les substituants étant significatifs comparativement à l'ordre de grandeur des propriétés recherchées.

Comme observé expérimentalement par CHENG *et al.* [229], la distinction que nous avons constatée initialement entre le groupement inductif donneur (hexyl) et les groupements mésomères attracteurs (acétate de butyle et acétate d'hexyle) s'avère conduire au constat suivant : alors que les groupements donneurs augmentent l'énergie de l'orbitale LUMO (par comparaison avec le composé non greffé), les groupements électro attracteur diminuent cette énergie. En fonction du système donneur envisagé, donc suivant l'ajustement à effectuer pour rendre compatibles entre eux le donneur et l'accepteur sur le plan énergétique, il conviendra de prendre en considération ces résultats pour guider le choix de la nature des groupements substituants raisonnablement envisageables.

IV.2.B.c.iv Modélisation du π -stacking de HBC

FENG *et al.* [98] ont montré que l'organisation d'HBC substitués par des groupements méthoxy présentait un ordre élevé, sous la forme d'un empilement colonnaire en hélice. Cette caractéristique propre aux HBC – l'ordre étant néanmoins variable en fonction du type de chaînes greffées au système –, apparaît essentielle en cela qu'elle est susceptible de permettre un transport des charges plus efficace jusqu'aux électrodes, *via* ces empilements. Une investigation théorique, dans le but de comprendre cette organisation colonnaire pour mieux la maîtriser, est donc indispensable. Cette disposition en colonne pouvant être imputée aux interactions $\pi - \pi$ dans l'empilement d'HBC, il convient donc d'étudier les propriétés géométriques et électroniques résultant du π -stacking de ces systèmes. L'évaluation de ces propriétés ainsi calculées passe notamment par une comparaison avec le graphite lui-même [241], l'HBC jouant ici le rôle de composé modèle du graphène, choisi pour ses propriétés semi-conductrices remarquables et modulables. Compte-tenu des

résultats énergétiques reportés ci-dessus, nous avons fait le choix de ne modéliser dans ce travail que les données relatives aux empilement du HBC circulaires. Un scan des Surfaces d'Energie Potentielle a été mené selon la méthode décrite dans notre étude précédente [195]. Les distances d'équilibre inter-HBC calculées sont toutes de l'ordre de 3,3 - 3,4 Å et sont comparables à la distance inter-feuillet propre au graphène *i.e.* 3,35 Å [241], ainsi qu'à l'ensemble des résultats théoriques reportés par MACKIE *et al.* et réalisés à divers niveaux calculatoires, *i.e.* MO6-2X/DIDZ, BLYP-D/TZV(2d,2p) et MP2/6-31G* [242]. La principale information pertinente pour notre étude concerne la modulation de l'orbitale LUMO du système HBC. La variation moyenne observée pour les agrégats circulaires non substitués n'est pas négligeable, de l'ordre de +0,03 eV par unité. Compte-tenu des faibles valeurs numériques des paramètres gouvernant les propriétés de conduction des polymères A/D envisagés (V_{oc} , ΔE^{LUMO} , E_g), une étude théorique similaire sur les structures colonnaires de forte dimension serait vraisemblablement nécessaire. Cette étude viendrait alors s'ajouter à la prolongation nécessaire du présent travail au travers d'une investigation théorique systématique sur un ensemble plus diversifiés de substituants – désormais que se trouve établie l'effectivité (la dépendance) de la modulation électronique vis-à-vis de la fonctionnalisation –, déjà suggéré par YAN *et al.* [224].

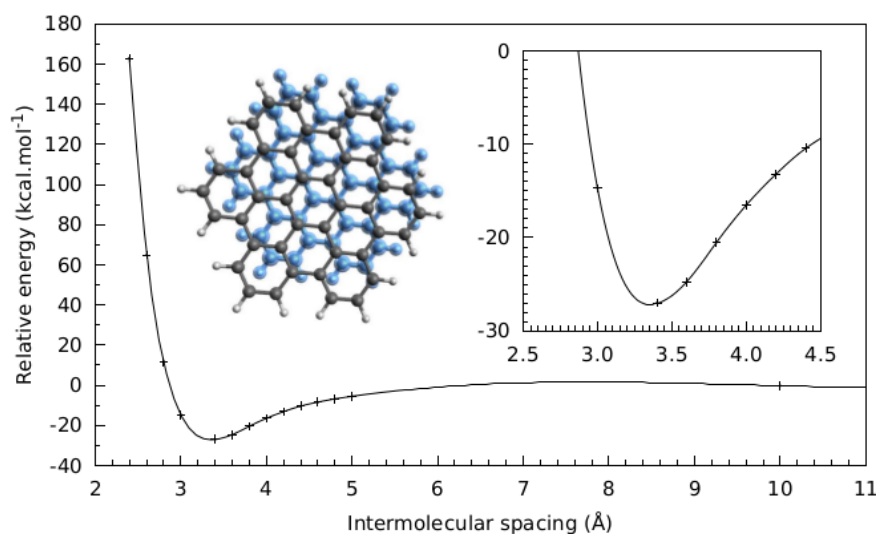


FIGURE IV.105 – Courbe d'énergie potentielle du dimère HBC circulaire non substitué calculée au niveau ω B97X-D/6-31G*.

IV.2.B.d Investigations expérimentales

IV.2.B.d.i Synthèse d'HBC non-substitués

Seuls des HBC triangulaires ont déjà été employés au sein de cellules photovoltaïques [238, 243, 244]. Par ailleurs, les données théoriques prédisent des capacités de modulation plus attractives dans le cas des composés circulaires. En conséquence, nous nous sommes focalisés sur la synthèse de ces nouvelles formes d'HBC. L'étude théorique nous permet par ailleurs d'orienter les efforts de synthèse portant sur les HBC substitués vers les greffons présentant les propriétés électroniques théoriques les plus adéquates. Les efforts de synthèse n'étant pas terminés, nous nous bornerons ici à développer le principe général de la voie de synthèse envisagée. Les résultats expérimentaux détaillés feront l'objet d'un prochain article. Si la littérature reportant des voies de synthèse de l'HBC est abondante [98, 243, 244, 245], force est de constater qu'une grande majorité des articles disponibles suit un schéma réactionnel similaire, partant d'une étape de condensation oxydante de précurseurs hexaphénylbenzène.

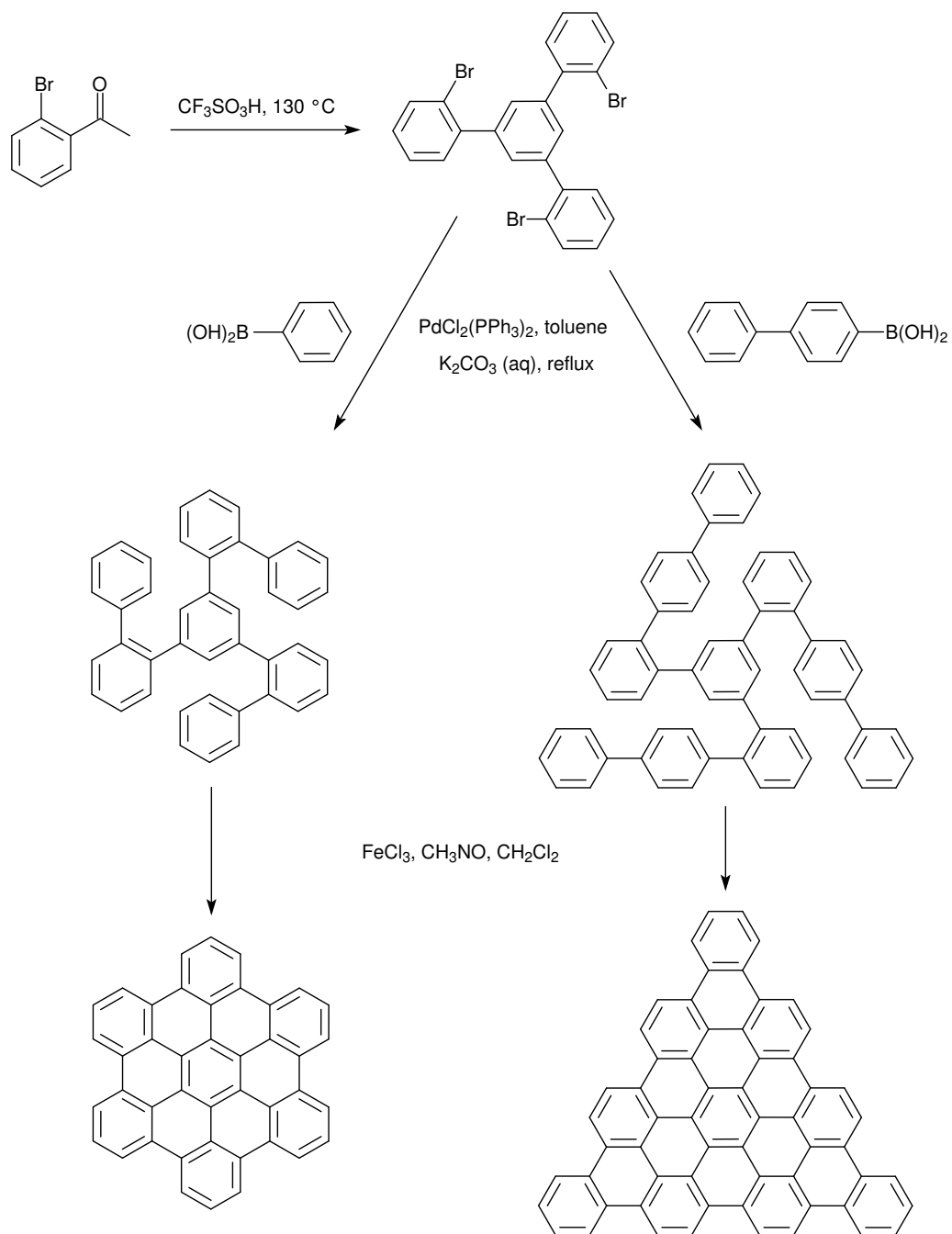


FIGURE IV.106 – Voies de synthèses choisies pour la synthèse d'HBC circulaires (gauche) et triangulaires (droite).

Le schéma réactionnel mis en œuvre, (figure III.106 page précédente), passe par un couplage de Suzuki entre le 1,3,5-tris(2'-bromophényl)benzène et un acide boronique. L'intérêt de ce protocole réside notamment dans son adaptabilité, la nature de l'acide boronique utilisé conditionnant la géométrie de l'HBC obtenu.

De façon plus détaillée, la première étape de synthèse [244] consiste en une trimérisation par condensation de la bromoacétophénone, catalysée par le superacide $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ (les acides de Lewis sont ici à bannir puisqu'ils conduisent à une diminution de l'efficacité de la réaction [246]) et conduit au 1,3,5-tris(2'-bromophényl)benzène. Les figures III.107 et III.108 page suivante présentent les spectres RMN ^1H et ^{13}C de cet intermédiaire obtenus à l'issue de la synthèse de cet intermédiaire réactionnel.

L'étape suivante conduit à la formation d'un dérivé hexaphénylbenzène à la suite d'une substitution nucléophile du second ordre du brome par le groupement phényle de l'acide phénylboronique (pour l'obtention d'un composé circulaire [243]) ou de l'acide biphenylboronique (pour l'obtention d'un composé triangulaire [244]). Ce couplage de SUZUKI est catalysé par un complexe du palladium. Ce catalyseur étant très instable et particulièrement sensible à l'oxydation, il peut s'avérer nécessaire de le synthétiser préalablement à la mise en œuvre de cette seconde étape. Cette étape est l'étape-clé de la synthèse dans la mesure où elle permet de conférer aux HBC produits la géométrie souhaitée. Le spectre RMN ^1H du produit obtenu est présenté en figure III.109 page 248.

La troisième et dernière étape de ce schéma de synthèse conduit à l'HBC par cyclodéshydrogénation oxydante du composé 1,3,5-tris(2'-biphenyl)benzène (pour l'obtention d'un HBC circulaire [243]) ou du composé 1,3,5-tris(2'-(4''-phényl)biphenyl)benzène (pour l'obtention d'un HBC triangulaire [244]). Cette étape peut s'avérer délicate puisqu'elle conduit souvent à la formation de composés chlorés parasites en raison de la quantité de chlore importante amenée par le complexe oxydant $\text{FeCl}_3 / \text{CH}_2\text{Cl}_2 / \text{CH}_2\text{NO}$, employé ici en tant que catalyseur. Ces dérivés chlorés sont susceptibles de modifier les propriétés électroniques de l'HBC produit.

La caractérisation du produit final, réalisée par spectrométrie d'absorption UV dans le THF, est observée en figure III.110 page suivante. Les trois bandes visibles sur ce spectre sont conformes aux résultats attendus, obtenus sur des composés polycycliques aromatiques hydrocarbonés [247].

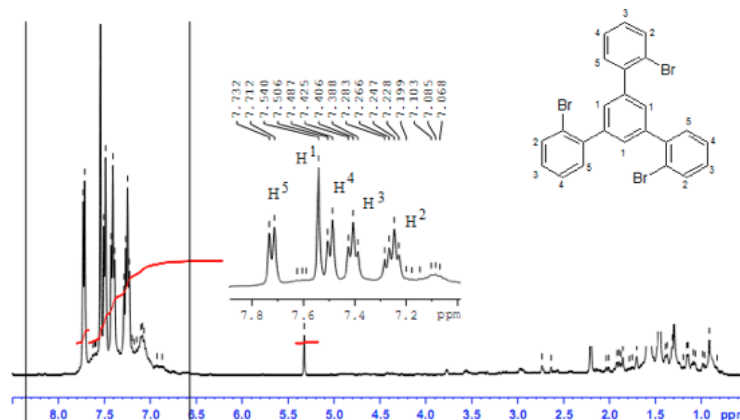


FIGURE IV.107 – Spectre RMN ^1H 400 MHz du 1,3,5-tris(2'-bromophényl)benzène dans CDCl_3 .

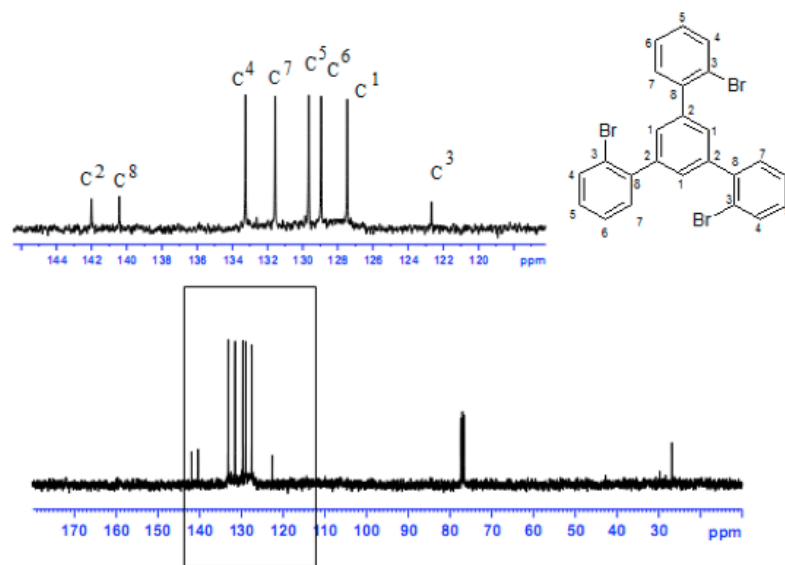


FIGURE IV.108 – Spectre RMN ^{13}C 100 MHz du 1,3,5-tris(2'-bromophényl)benzène dans CDCl_3 .

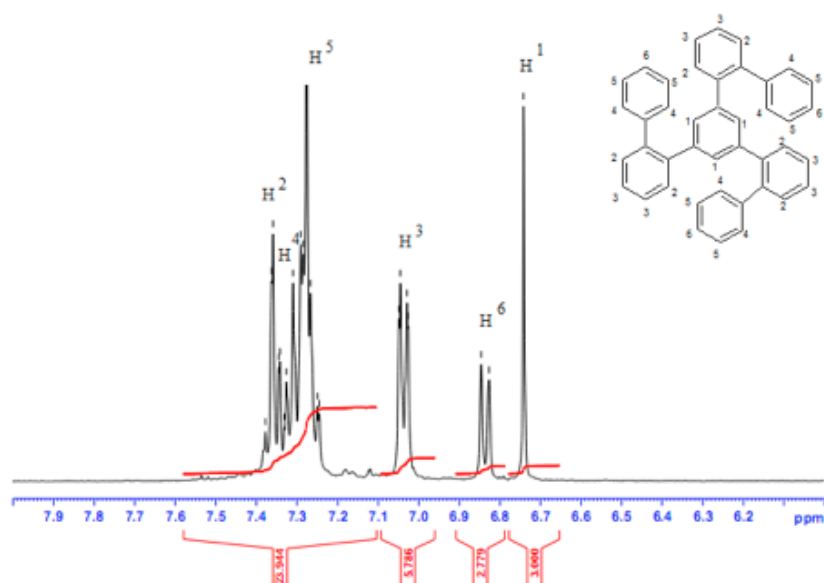


FIGURE IV.109 – Spectre RMN ^1H 400 MHz du 1,3,5-tris(2'-biphényl)benzène dans CDCl_3 .

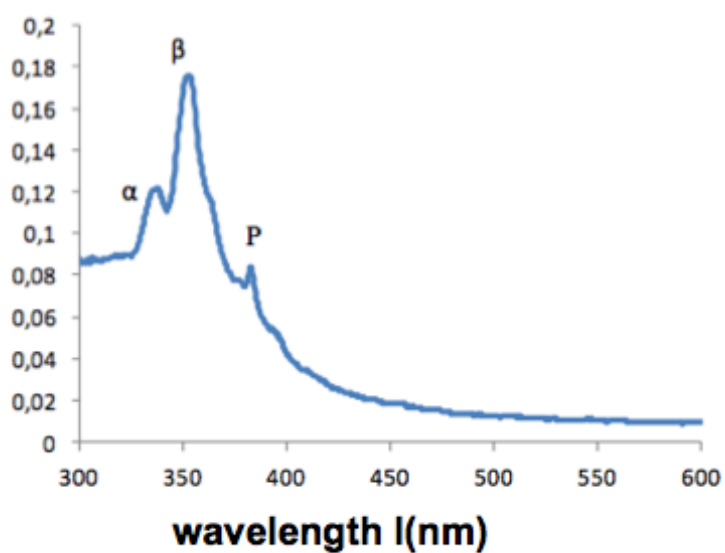


FIGURE IV.110 – Spectre d'absorption de l'HBC circulaire (solvant : THF).

IV.2.B.d.ii Synthèse de l'hexabenzocoronene hexa-substitué

L'apport de l'étude théorique décrite dans ce travail réside dans ses conclusions concernant l'intérêt d'un greffage de l'HBC pour l'amélioration des propriétés électroniques. En effet, l'observation des niveaux énergétiques calculés pour chacun des HBC substitués permet de mettre en évidence l'intérêt d'un greffage judicieux. L'objectif est ici de proposer le protocole de synthèse d'un HBC circulaire hexa-*peri*-substitué adaptable à différents types de chaînes fonctionnalisées [238, 98, 241, 243, 116]. Le schéma réactionnel est représenté sur la figure III.111 page suivante ; le principe de cette synthèse à partir d'un dérivé hexaphénylbenzène, présente des similitudes avec le schéma permettant l'accès aux composés HBC non-greffés. Contrairement à la majorité des articles de la littérature qui privilégient une étape d'iodation pour la production du dérivé hexaphénylbenzène [98, 243, 245], nous proposons la para-bromation de l'hexylbenzène. Cette bromation présente *a priori* l'avantage d'exclure l'emploi de catalyseurs spécifiques et dangereux, tels que ceux usuellement préconisés pour l'iodation du benzène [248, 249, 250].

L'étape suivante conduit au greffage d'une fonction alcyne au groupement alkynyme, après substitution du brome par le triméthylsilylacétylène [237]. La fonction alcyne étant protégée à l'issue du greffage, il convient de réaliser une étape de déprotection [251, 252, 253]. Celle-ci s'avère délicate à mettre en œuvre, les composés susceptibles de permettre le départ du groupement protecteur $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ risquant de former des produits parasites, par addition. En effet, si des acides tels que l'acide chlorhydrique peuvent apparaître comme adaptés à la déprotection du fait de la présence d'hydrogène labile, il existe toutefois un risque d'addition du chlore sur la triple liaison greffée. Il convient donc de recourir à d'autres types de composés, les plus fréquemment utilisés sont des catalyseurs à base d'argent, tels AgNO_3 . L'alcyne ainsi déprotégé réagit sur le bromo-benzène suivant un couplage de SONOGASHIRA et conduit au para- diphenylacétylène. Généralement, pour ce type de réactions, le couplage est réalisé dans un solvant de type amine, en présence conjointe d'un catalyseur à base de palladium ($\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$) et d'un sel de cuivre (CuI) si l'on se réfère aux travaux de FENG *et al.* [34]. L'étape suivante est la condensation oxydante des espèces formées en présence de dicobalt octacarbonyle

($\text{CO}_2(\text{Co})_8$) dans un solvant de type 1,4-dioxane. Comme précédemment pour la synthèse de composés HBC non greffés, l'ultime étape de cette synthèse correspond à la cyclodéshydrogénation oxydante par le complexe oxydant $\text{CH}_3\text{NO}/\text{FeCl}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ des précurseurs ainsi produits. Cette étape est, comme précédemment, susceptible d'engendrer des phénomènes de chloration, indésirables pour les propriétés électroniques visées.

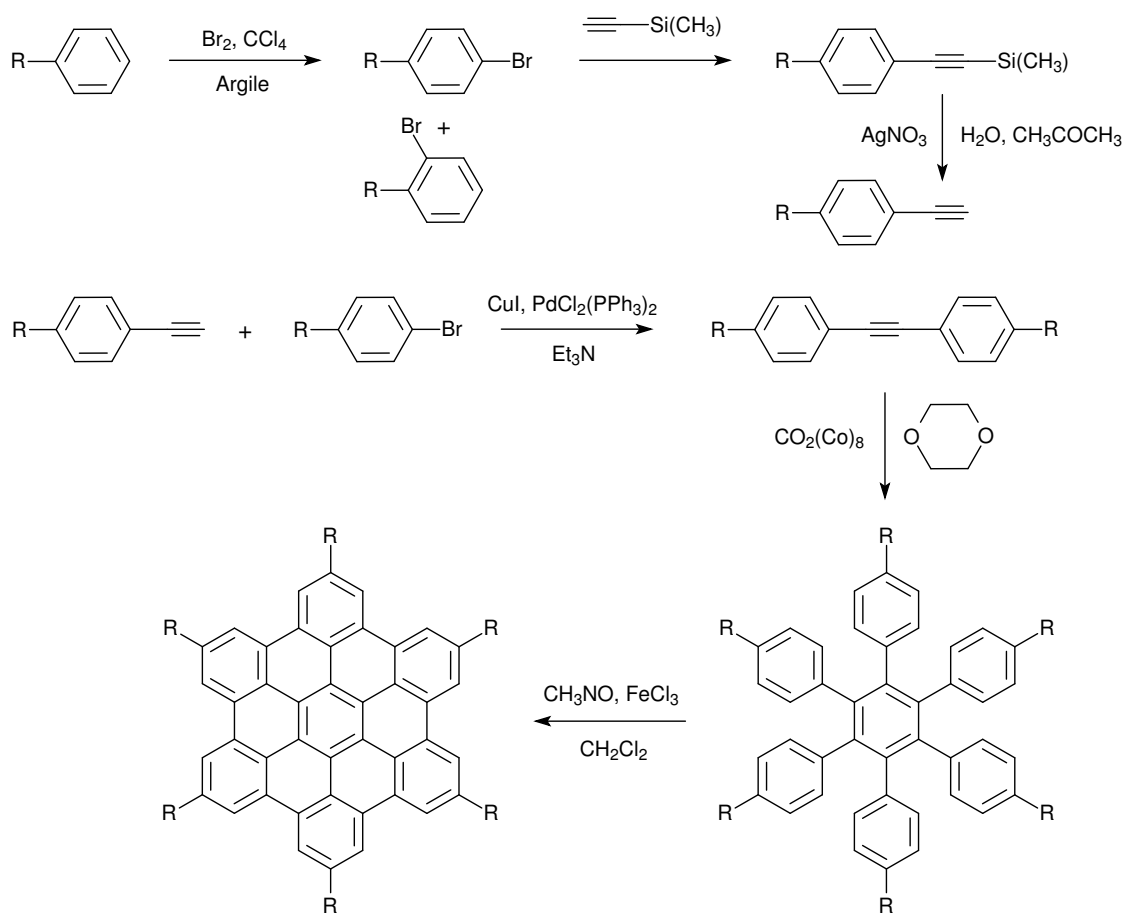


FIGURE IV.111 – Chemin réactionnel pour la synthèse de l'hexabenzocoronène hexa-substitué.

Conclusion générale

Afin d'élaborer des cellules photovoltaïques à base de polymères organiques, des efforts soutenus sont actuellement mis en oeuvre pour viser à l'amélioration de l'efficacité de ces matériaux, du point de vue de la collecte de lumière autant que du transport de charges, les matériaux en question devant également répondre à des exigences concernant leur stabilité thermique et photochimique.

La complexité du sujet et la diversité des choix possibles (notamment au travers des fonctionnalisations envisageables, problème qui a fait l'objet de ce travail de thèse) pour amener à solutionner les multiples problèmes posés a conduit les expérimentateurs de l'Equipe de Physico-Chimie des Polymères de l'IPREM à faire appel à des modélisations, dans le double but de guider leurs synthèses, leurs caractérisations et de prédire les propriétés des matériaux de demain. Une des spécificités de l'Equipe de Chimie Physique, dans laquelle a été développé ce travail, réside dans la mise en œuvre d'études fondamentales couplant des approches expérimentales et théoriques. En particulier, l'un des objectifs est de relever le défi du traitement quantique de systèmes chimiques complexes, afin que la chimie théorique soit une chimie prédictive pour le calcul de propriétés spécifiques.

Dans cette optique prédictive, la fonctionnalisation des deux types de matériaux présents au sein de l'hétérojonction, à savoir les polymères donneur et accepteur, a été envisagée au cours de ce travail de thèse. La modulation des propriétés électroniques de ces deux systèmes sous l'effet des différents greffages, mise en lumière par les outils calculatoires, a permis d'orienter la recherche du couple D:A « idéal » vers deux pistes d'intérêt, à savoir le P3HT fonctionnalisé d'une part, et le graphène en tant que nouveau matériau accepteur d'autre part.

En effet, du point de vue du système donneur, le matériau le plus étudié à ce jour reste le poly(3-hexylthiophène) (P3HT), son association avec le PCBM ayant constitué pendant longtemps le système de référence du point de vue des performances des cellules solaires organiques. Sa forte tendance à la cristallisation est un atout incontestable, cependant que son absorption demeure toujours limitée dans le proche infra-rouge. Aussi, les matériaux en voie de développement sont actuellement des polymères à plus faible bande interdite, permettant d'améliorer l'absorption du flux de photons vers ce domaine du spectre solaire. C'est cet objectif que nous avons poursuivi au cours de la première partie de ce travail de thèse, au travers de l'étude de différents greffages de substituants sur des polymères semi-conducteurs de type P3HT. Nous avons montré, à partir de modélisations quantiques et semi-empiriques sur des systèmes modèles, comment il pouvait s'avérer possible de prédire l'augmentation des performances des cellules, à travers l'amélioration de leur stabilité dans le temps, d'une part, et en favorisant le contact entre les composants participant tant au transport des charges qu'au processus de conversion photovoltaïque, d'autre part. Il s'agissait donc ici d'un travail prospectif fondamental de modification des propriétés tant opto-électroniques, de solubilité que de résistance à l'oxydation du mélange de polymères constitutif de la couche active des cellules OPV. En particulier, l'intuition des expérimentateurs, de chercher à greffer un substituant éther -OR susceptible de rendre plus aisée la synthèse, et pouvant potentiellement conduire à une amélioration de la conjugaison et de la rigidité, s'avère donc être judicieuse, d'autant plus que ces composés semblent ainsi tendre à être moins photoinstables : un résultat dont il faudra à l'avenir tenir compte pour le design des polymères actifs intervenant dans la conception de cellules OPV.

Concernant la conception et la tenue dans le temps des cellules OPV, les mécanismes par lesquels la plupart des polymères se dégradent sont, « en théorie », bien compris, et la chaîne latérale des polymères conjugués a été identifiée comme jouant un rôle essentiel dans les processus de dégradation des polymères. Tenant compte de ce second axe de recherche majeur, notre travail s'est focalisé, dans la continuité de l'étude des systèmes donneurs, sur la stabilité photochimique inattendue d'un

nouveau polymère « low-band gap », *i.e.* le poly(benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophène-altthieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione) (PBDTTPD), conçu pour les cellules solaires à hétérojonction de nouvelle génération. Le comportement photochimique de ces films a été étudié sous irradiation de lumière UV-visible, tandis que la photodégradation a été, quant à elle, contrôlée et caractérisée par diverses techniques spectroscopiques telles que les spectroscopies UV-visible, infrarouge et l'analyse par diffraction aux rayons X. Aussi, une étude computationnelle de la photo-oxydation de ce polymère modèle a été entreprise au cours de ce travail de thèse, dans le but de comprendre cette photostabilité inattendue du PBDTTPD. Les résultats suggèrent que la réactivité photochimique de ce polymère « low-band gap » est contrôlée par la morphologie des films. Le composé PBCTTPD semble favoriser l'apparition de structures organisées, capables d'inhiber la propagation du procédé d'oxydation, d'encapsuler les chaînes – nécessaires à l'initiation du mécanisme dégradatif d'oxydation – et de protéger de fait le cœur du matériau de la pénétration de l'oxygène. Les résultats obtenus dans ce travail ont permis d'avancer, à travers des modélisations quantiques, sur les connaissances des rôles électroniques et structuraux des substituants greffés, sur le polymère PBCTTPD en particulier, ainsi que sur le rôle des fonctions éthérées, déjà évoquées dans l'étude du P3HT. Les résultats concernant la photo-oxydation du système PBCTTPD devraient permettre l'amélioration de la connaissance des processus de dégradation autant que la conception de nouveaux polymères pour la mise en œuvre de cellules solaires organiques à haute efficacité et de plus longue durée de vie.

Dans une dernière partie, nous avons axés nos recherches sur un matériau accepteur optimal dans le sens du remplacement du système PCBM, qui constitue jusqu'à présent le composé accepteur le plus largement utilisé au sein des cellules photovoltaïques. Pour ce faire, nous avons fait le choix de porter notre étude sur le graphène, en tant que semi-conducteur aux potentialités remarquables et système unidimensionnel susceptible de pouvoir présenter une organisation intéressante au sein de l'hétérojonction (du point de vue de la favorisation du transfert de charges D:A). Suivant un raisonnement identique au schéma appliqué dans le cas des systèmes donneurs, nous avons donc réalisé la fonctionnalisation, par des substituants de natures chimiques variées, du graphène. Cette fonctionnalisation

visait à moduler les propriétés électroniques de ce matériau, afin de les rendre les plus compatibles possible avec les caractéristiques optoélectroniques des composés donneurs étudiés antérieurement. Il ressort de notre étude théorique prédictive que le greffage du graphène entraîne une variation des propriétés électroniques sur une gamme relativement étendue d'énergie, faisant de ce composé un matériau de choix pour des applications effectives au sein des cellules photovoltaïques. La mise en regard des données théoriques recueillies sur les systèmes donneur et accepteur conduit notamment à un système d'intérêt potentiel, présentant l'ensemble des critères énergétiques jugées « optimaux », à savoir le système constitué par le mélange du P3HT-OR avec un graphène substitué de fonctions acide carboxylique. Ce système D:A, à l'issue des calculs réalisés sur les 4 types de substituants envisagés, apparaît comme susceptible de présenter les propriétés optoélectroniques visées. Bien qu'il soit nécessaire de poursuivre l'investigation théorique du graphène sur un plus grand nombre de substituants, les résultats obtenus sont enthousiasmant, en cela qu'ils ont permis de mettre en lumière un système hautement modulable sur le plan électronique, et donc excellent candidat au remplacement du PCBM (dont les limitations sur ce plan, autant que du point de vue de la synthèse, sont bien connues et jusque là non dépassées) : le graphène. La finalisation de cette étude prédictive du graphène passe enfin par la prédiction de sa structuration, en mélange notamment avec le P3HT. En d'autres termes, l'adéquation avec le P3HT sur le plan structural devra être investiguée, au travers de la modélisation du système D:A, afin de conclure quant à la possibilité d'un transfert de charges effectif entre ces deux matériaux. Toutefois, de bons espoirs sont à placer dans ce mélange D:A, du fait de la grande capacité de ces deux systèmes à la délocalisation électronique, l'unidimensionnalité du graphène permettant de plus un empilement colonnaire de l'accepteur susceptible de faciliter la jonction entre la couche active et les électrodes, facilitant le transferts des charges final aux électrodes suivant ces colonnes de graphène.

Glossaire

$\alpha, \bar{\omega}$ -diCHO-P3HT : $\alpha, \bar{\omega}$ -diformyl-poly(3-hexylthiophène)

$\alpha, \bar{\omega}$ -HOCH₂-P3HT : $\alpha, \bar{\omega}$ -dihydroxymethyl-poly(3-hexylthiophène)

ω B97 : fonctionnelle hybride à séparation de portée

ω B97X : fonctionnelle hybride à séparation de portée

ω B97X-D : fonctionnelle hybride à séparation de portée avec correction empirique de la dispersion

AM1 : « AUSTIN Model 1 » (méthode semi-empirique)

AM 1.5 : « Air Mass 1.5 »

B3LYP : « BECKE, three-parameters, LEE-YANG-PARR » (méthode DFT hybride)

B88 : fonctionnelle de BECKE (version 1988)

B97 : fonctionnelle de BECKE (version 1997)

BDT : benzo[1,2-b:3,4-bdithiophene

BHJ : « Bulk HeteroJunction » (hétérojonction en volume)

BLA : « Bond Length Alternation » (alternance de longueur de liaison)

BSSE : « Basis Set Superposition Error » (erreur de superposition de base)

C12 : n-dodecane

CAM-B3LYP : B3LYP corrigé à longue distance par la méthode d'atténuation de COULOMB

CCSD(T) : « Coupled-Cluster Singles and Doubles, including perturbative Triple excitations »

CI : « Configuration Interaction » (interaction de configuration)

DFA : « Density Functional Approximation » (approximation de la théorie de la fonctionnelle de la densité)

DFT : « Density Functional Theory » (théorie de la fonctionnelle de la densité)

DFT-D : « DFT Diffuse »

DPE : diphényl éther

EQE : « External Quantum Efficiency » (rendement quantique externe)

E_g : Valeur du « gap »

FF : « Fill Factor » (facteur de forme)

GGA : « Generalized Gradient Approximation »

HBC : hexabenzocoronène

HF : HARTREE-FOCK (méthode *ab initio*)

HOMO : « Higher Occupied Molecular Orbital » (plus haute orbitale moléculaire occupée))

ITO : oxyde d'indium-étain

J_{sc} : densité de courant de court-circuit

KS : KOHN-SHAM

LCAO : « Linear Combination of Atomic Orbitals »

LC-DFT : « Long-range Corrected DFT »

LDA : « Local Density Approximation »

LR : « Long Range »

LSDA : « Local Spin Density Approximation »

LUMO : « Lower Unoccupied Molecular Orbital » (plus basse orbitale moléculaire inoccupée)

MDMO-PPV : poly[2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylene vinylene]

MP2 : Møller Plesset à l'ordre 2

OPV : « Organic PhotoVoltaic »

P3BT : poly(3-butylthiophène)

P3ET : poly(3-éthylthiophène)

P3HT : poly(3-hexylthiophène)

P3MOT : poly(3-méthoxythiophène)

P3TT : poly(3-tolylthiophène)

P3TT-b-P3HT : poly(3-tolylthiophène)-b-poly(3-hexylthiophène)

P(3TT-alt-P3HT) : poly[(3-tolylthiophène)-alt-(3-hexylthiophène)]

PANI : poly(aniline)

PBC : « Periodic Boundary Conditions » (conditions périodiques aux limites)

PBDTPD : poly(benzo[1,2-b :4,5-b']dithiophene-altthieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione)

PBE : fonctionnelle de PERDEW, BURKE et ERNZERHOF (méthode)

PBT : poly(3-benzylthiophène)
PCM : « Polarisable Continuum Model »
PCBM : [6,6]-phényl-C61-butanoate de méthyle
PCBTDP : poly[N-90-heptadecanyl-2,7carbazole-alt-3,6-bis(thiophen-5-yl)-2,5-dioctyl-2,5-dihydropyrrolo[3,4]pyrrole-1,4-dione
PCDTBT : poly[9-(1-octyl-nonyl)-9H-carbazole-2,7-diyl]-2,5-thiophenediyl-2,1,3-benzothiadiazole-4,7-diyl-2,5-thiophenediyl
PEDOT : poly(3,4-éthylènedioxythiophène)
PEN : poly(naphtalate d'éthylène)
PET : poly(téréphtalate d'éthylène)
PHBT : poly[3-(4-hexylbenzyl)thiophène]
PM6 : « Parametred Method 6 » (méthode)
P(P3HT-CH₂C60) : Poly{poly(3-hexylthiophène)-alt-[bis(méthyl)fullerène]}
P(P3HT-PyC60) : Poly{poly(3-hexylthiophène)-alt-[bis(N-méthylpyrrolidine)fullerène]}
POPOT : poly[3-(4-octylphénoxy)thiophène]
POPT : poly[3-(4-octylphényl)thiophène]
PPOT : poly(3-phénoxythiophène)
PPT : poly(3-phénylthiophène)
PPV : poly(p-phenylene vinylène)
PS : polystyrène
PSOEt : poly(éthoxystyrène)
PSS : poly(styrène sulfonate) de sodium
PV : PhotoVoltaïque
PVA : poly(alcool vinylique)
QDPT : « Quasi-Degenerate Perturbation Theory »
RES : Résolution de l'Equation vibrationnelle de Schrödinger
RSHX-LDA : DFT hybrides à correction de longue portée
SEP : Surface d'Énergie Potentielle
SIE : « Self-Interaction Error »
SR : « Short Range »
THF : tétrahydrofurane
THN : 1,2,3,4-tétrahydronaphtalène
TPD : thieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione

UB3LYP : « Unrestricted B3LYP »

VCC : « Vibrational Coupled Cluster »

VCI : « Vibrational Configuration Interaction »

VCI-P : « Vibrational Configuration Interaction with Perturbation »

VMFCI : « Vibrational Mean Field Configuration Interaction »

VSCF : « Vibrational Self-Consistent Field »

VSE : « Vibrational SCHRÖDINGER Equation » (équation vibrationnelle de SCHRÖDINGER)

V_{oc} : tension de circuit ouvert

Table des figures

I.1	Récapitulatif chronologique des rendements atteints pour les différents types de cellules photovoltaïques.	20
I.2	Structure classique.	22
I.3	Génération de courant dans une cellule photovoltaïque organique.	23
I.4	AM1,5 Global (ASTM G-173-03).	24
I.5	Courbe densité de courant - tension $J-V$ caractéristique d'une photocellule.	27
I.6	Principaux mécanismes de dégradation des cellules photovoltaïques organiques.	30
I.7	Diagramme énergétique du polymère et de l'oxygène.	31
I.8	PEDOT:PSS	32
I.9	Cellules de type bicouche et à gradient.	36
I.10	Cellules de type « bulk hétérojonction » et en peigne.	37
I.11	Cellules couplée à 3 électrodes et découplée à 4 électrodes.	38
I.12	Cellule découplée en V	38
I.13	Principe optique de la réflexion multiple.	44
I.14	Caractéristiques énergétiques du système P3HT/PCBM mises en regard du composé donneur idéal.	46
I.15	Zone d'absorption du P3HT superposée au spectre AM1.5.	47
I.16	Rendement théorique en fonction de $E_{LUMO}^{donneur}$ et E_g	48
I.17	Différentes approches possibles afin de diminuer le gap des systèmes polythiophéniques.	49
I.18	Impact des modifications chimiques sur la valeur de E_g	50
I.19	Représentation de la molécule d'hexabenzocoronène (HBC).	51
II.1	Interaction électrostatique entre charges.	68

II.2	Interaction entre dipôles électrostatiques.	70
II.3	Interaction entre une molécule polaire et une seconde polarisable.	71
II.4	Interaction entre deux dipôles instantanés.	72
II.5	Interaction entre une espèce chargée et une molécule polaire.	72
II.6	π -stacking dans le cas d'un dimère de benzène	73
IV.1	Parcours des charges au sein de la cellule.	120
IV.2	Synthèse du P3BT.	126
IV.3	Spectres UV-visible de films P3HT:PCBM et P3BT:PCBM.	127
IV.4	Courbes CES de P3HT représentatifs.	128
IV.5	Spectres UV-visible de P3HT de M_w différents en films minces.	130
IV.6	Evolution des caractéristiques photovoltaïques de cellules P3HT:PCBM. . .	131
IV.7	Structure des dérivés du polythiophène synthétisés.	132
IV.8	Spectres d'absorption UV-visible des polymères POPT, POPOT et P3HT. . .	133
IV.9	Géométrie des octamères de POPT et POPOT optimisés par DFT. . . .	135
IV.10	Spectres d'absorption UV-visible des copolymères à blocs et alternés. . .	136
IV.11	Schéma de la structure visée à l'état solide.	139
IV.12	Voies de synthèse pour le P(P3HT-PyC60) et P(P3HT-CH ₂ C60).	140
IV.13	Spectres d'absorption UV-Visible du précurseur $\alpha, \bar{\omega}$ -diCHO-P3HT et P(P3HT-PyC60).	141
IV.14	Orbitales frontières du P3HT-PyC60Py-P3HT obtenues par optimisation PM6 avec les chaînes de P3HT tordues.	142
IV.15	Orbitales frontières du bis adduit P3HT-CH ₂ -C60-CH ₂ -P3HT obtenues par optimisation PM6.	143
IV.16	Images AFM de phase du P(P3HT-PyC60) et du P(P3HT-CH ₂ C60). . .	143
IV.17	Représentation des systèmes réels et des systèmes modèles.	155
IV.18	Thiophène monosubstitué, bithiophène monosubstitué et terthiophène trisubstitué.	157
IV.19	Profil α des monomères.	158
IV.20	Phénoxybithiophène et benzylbithiophène.	159
IV.21	Hexylbithiophène.	160
IV.22	SEP de l'hexylbithiophène.	160
IV.23	Profil γ de l'hexylbithiophène.	160

IV.24	Profil α de l'hexylbithiophène.	161
IV.25	Méthoxybithiophène.	162
IV.26	SEP du méthoxybithiophène.	162
IV.27	Profil γ du méthoxybithiophène.	162
IV.28	Profil α du méthoxybithiophène.	162
IV.29	SEP de l'éthylbithiophène.	163
IV.30	Éthylbithiophène.	163
IV.31	Profil γ de l'éthylbithiophène.	163
IV.32	Profil α de l'éthylbithiophène.	163
IV.33	SEP du phénylbithiophène.	164
IV.34	Phénylbithiophène.	164
IV.35	Profil γ du phénylbithiophène.	164
IV.36	Profil α du phénylbithiophène.	164
IV.37	SEP du phénoxybithiophène.	165
IV.38	Phénoxybithiophène.	165
IV.39	Profil γ du phénoxybithiophène.	165
IV.40	Profil α du phénoxybithiophène.	165
IV.41	SEP du benzylbithiophène.	166
IV.42	Benzylbithiophène.	166
IV.43	Profil γ du benzylbithiophène.	167
IV.44	Profil α du benzylbithiophène.	167
IV.45	Triéthylterthiophène.	167
IV.46	SEP du triéthylterthiophène.	168
IV.47	Profil γ du triéthylterthiophène.	168
IV.48	Triméthoxyterthiophène.	168
IV.49	SEP du triméthoxyterthiophène.	169
IV.50	Profil γ du triméthoxyterthiophène.	169
IV.51	Simulation d'un polymère infini par translation.	170
IV.52	« Bond Length Alternation » (BLA).	171
IV.53	Représentation des positions symétrique et antisymétrique de deux noyaux thiophène en interaction.	172
IV.54	Profil énergétiques des interactions entre deux monomères et deux trimères non substitués.	173

IV.55	Variations des énergies des orbitales HOMO et LUMO de deux monomères et de deux trimères non substitués en interactions.	175
IV.56	Mécanisme d'oxydation photochimique et thermique du cycle thiophénique du P3HT.	177
IV.57	Mécanisme réactionnel de formation des hydroperoxydes sur la chaîne hexyle du P3HT.	177
IV.58	Mécanisme d'oxydation photochimique et thermique de la chaîne hexyle du P3HT.	178
IV.59	Interactions intermoléculaires.	182
IV.60	Systèmes modèles étudiés.	184
S.1	SEP du triméthylterthiophène (B3LYP).	186
S.3.a	Profil α des monomères (ω B97X-D/6-31G*).	186
S.3.b	Profil α des monomères (MP2/cc-pVTZ).	186
S.9.a	SEP du méthoxybithiophène (B3LYP/6-31G*).	186
S.9.b	SEP du méthoxybithiophène (MP2/cc-pVTZ).	186
S.13	SEP de l'éthylbithiophène (MP2/cc-pVTZ).	187
S.15	Profil γ de l'éthylbithiophène (MP2/cc-pVTZ).	187
S.16	Profil α de l'éthylbithiophène (MP2/cc-pVTZ).	187
S.17	SEP du phénylbithiophène (MP2/6-31G*).	187
S.20	Profil γ du phénylbithiophène (MP2/6-31G*).	187
S.21	SEP du phénoxybithiophène (B3LYP/6-31G*).	188
S.23	Profil γ du phénoxybithiophène (B3LYP/6-31G*).	188
S.24	Profil α du phénoxybithiophène (B3LYP/6-31G*).	188
S.25	SEP du benzylbithiophène (B3LYP/6-31G*).	188
S.28	Profil α du benzylbithiophène (B3LYP/6-31G*).	188
S.s.1	Profil γ du triéthylterthiophène (PM6).	189
S.s.2	SEP du trihéxylterthiophène (PM6).	189
S.s.3	Bis méthoxythiophène (ω B97X-D/6-31G*).	190
S.s.4	Bis triméthoxyterthiophène (ω B97X-D/6-31G*).	190
S.s.5	Bis éthylthiophène (ω B97X-D/6-31G*).	191
S.s.6	Bis triéthylterthiophène (ω B97X-D/6-31G*).	191
S.s.7	Exemple de coordonnées de système décimère étudié dans ce travail. . . .	193
IV.83	Structures chimiques du MDMO-PPV, du P3HT et du PCDTBT.	194

III.84	Chemical structure of PCDTBT and PCBTDP.	203
III.85	Relative decay of the visible absorbance during photooxidation of PBDTTPD, MDMO-PPV, P3HT, PCDTBT and PCBTDP.	203
III.86	Comparison of the IR spectra in the carbonyl region of PS and PSOEt submitted to 40 h exposure in the SEPAP device.	206
III.87	IR spectra changes in the 1550 – 900 cm ⁻¹ region of PBDTTPD	209
III.88	Relative decay of the visible absorbance during photooxidation of PBDTTPD processed from cold and hot solution.	213
III.89	Powder X-ray diffraction patterns of PBDTTPD.	214
III.90	Schematic representation of PBDTTPD intermolecular arrangement.	215
III.91	Schematic S–O interactions.	217
S.1	General photooxidation mechanism of polymers (PH).	222
S.2	Alkoxy radical decomposition of secondary and tertiary carbon atoms.	222
S.3	UV-visible spectra changes of PBDTTPD-cold.	223
S.3	Oxidation of the ether functions of MDMO-PPV.	224
S.5	Relative decay of the visible absorbance during photooxidation of PBDTTPD, MDMO-PPV, P3HT, PCDTBT and PCBTDP.	225
S.6	UV-visible spectra changes of PBDTTPD-hot.	225
S.7	UV-visible spectra of PBDTTPD processed at high and low temperature.	225
S.8	Comparison of the IR spectra of the ZP46 compound	226
III.100	PCBM.	228
III.101	Caractéristiques énergétiques du système P3HT/PCBM mises en regard du composé donneur idéal (E_g : largeur de la bande interdite ; V_{oc} : tension de circuit ouvert ; ΔE^{LUMO} : $E_{donneur}^{LUMO} - E_{accepteur}^{LUMO}$).	234
III.102	Structures géométriques des systèmes hexabenzocoronènes circulaire et triangulaires.	238
III.103	Composés hexa-substitués envisagés dans ce travail.	239
III.104	Résultats électroniques sur les composés hexa-substitués.	240
III.105	Courbe d'énergie potentielle du dimère HBC circulaire non substitué calculée au niveau ω B97X-D/6-31G*.	244
III.106	Voies de synthèses choisies pour la synthèse d'HBC circulaires et triangulaires.	245
III.107	Spectre RMN ¹ H 400 MHz du 1,3,5-tris(2'-bromophényl)benzène dans CDCl ₃ .	247

III.108	Spectre RMN ^{13}C 100 MHz du 1,3,5-tris(2'-bromophényl)benzène dans CDCl_3	247
III.109	Spectre RMN ^1H 400 MHz du 1,3,5-tris(2'-biphényl)benzène dans CDCl_3	248
III.110	Spectre d'absorption de l'HBC circulaire (solvant : THF).	248
III.111	Chemin réactionnel pour la synthèse de l'hexabenzocoronène hexa-substitué.	250
III.112		268

Liste des tableaux

III.1	Evolution de paramètres avec la taille du système	113
IV.1	Caractérisations photovoltaïques de cellules à base de P3BT:PCBM (1:1) dans les conditions AM 1,5.	126
IV.2	Masses molaires M_w et distribution des masses pour différents échantillons P3HT.	129
IV.3	Caractéristiques photovoltaïques obtenues en cellule avec les copolymères.	144
IV.4	Propriétés électroniques de divers décamères.	181
IV.5	Énergie de liaison.	184
IV.6	Indices de FUKUI [204].	184
IV.7	Moment dipolaire des liaisons C–H.	184
III.8	UB3YP/6-31G* energetic bonds calculations (kcal.mol ⁻¹) in PBDTTPD.	205
III.9	Assignments of the characteristic IR-active modes of the pristine PBDTTPD	208
III.10	X-ray diffraction peak profile analysis using the pseudo-Voigt function. .	216

Annexes

Sommaire

A	Topologie : Application au calcul des indices de réfraction de mélanges binaires	268
B	Méthodes Hartree-Fock	278
C	Méthodes <i>ab initio</i>	283
D	Méthode post-Hartree-Fock : MP2	286
E	Méthode semi-empirique : PM6	288

Annexe A : Topologie : Application au calcul des indices de réfraction de mélanges binaires

Afin d'automatiser la génération des fichiers input Gaussian, un script en langage Bash²⁷ a été écrit par nos soins. Ce langage, bien que d'apparence très basique, permet d'automatiser beaucoup de tâches dans la gestion, l'écriture et la modification de fichiers de type texte brut.

Ce script a été utilisé pour simuler l'effet de pression lors des calculs de la polarisabilité moléculaire des systèmes binaires étudiés. Dans un premier temps, les courbes d'énergies potentielles lors de l'interaction de deux molécules selon les trois axes x , y et z , de façon symétrique et anti-symétrique, ont été déterminées à partir d'optimisations partielles. Seuls les coordonnées idoine ont été fixées comme constantes dans la z-matrice xyz. Cela permet en effet de contraindre les deux molécules en interaction dans l'axe choisie, tout en permettant l'optimisation totale de chacune des molécules.

De la même façon, et en ne considérant que les sens d'interaction – symétrique ou anti-symétrique – les plus favorable, nous avons construit une « cage » de six molécules en faisant varier par incréments les distances entre centres de masse en prenant comme origine les distances d'équilibre préétablies. La figure III.112 représente les sept molécules de 1,2,3,4-tetrahydronaphtalène aux distances d'équilibre.

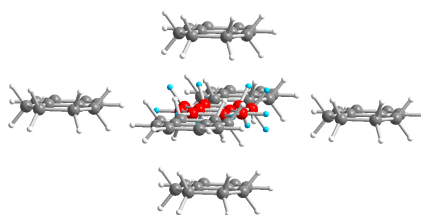


FIGURE IV.112

27. Bash (« Bourne again shell ») est l'interpréteur de commandes (« shell ») qui fait office d'interface entre l'utilisateur et le système d'exploitation par défaut dans Linux.

Concentration dependent refractive index of a binary mixture at high pressure

Fabrizio Croccolo,^{1,a)} Marc-Alexandre Arnaud,² Didier Bégué,² and Henri Battaller^{1,b)}

¹Laboratoire des Fluides Complexes - UMR 5150, Université de Pau et des Pays de l'Adour, BP 1155, 64013 Pau Cedex, France

²Institut Pluridisciplinaire de recherche sur l'Environnement et les Matériaux (IPREM) - UMR 5254, CNRS - Equipe de Chimie Physique, Université de Pau et des Pays de l'Adour, 2 avenue du Président Angot, 64053 Pau Cedex 9, France

(Received 27 September 2010; accepted 23 June 2011; published online 20 July 2011)

In the present work binary mixtures of varying concentrations of two miscible hydrocarbons, 1,2,3,4-tetrahydronaphthalene (THN) and n-dodecane (C12), are subjected to increasing pressure up to 50 MPa in order to investigate the dependence of the so-called concentration contrast factor (CF), i.e., $(\partial n / \partial c)_{p,T}$, on pressure level. The refractive index is measured by means of a Mach-Zehnder interferometer. The setup and experimental procedure are validated with different pure fluids in the same pressure range. The refractive index of the THN-C12 mixture is found to vary both over pressure and concentration, and the concentration CF is found to exponentially decrease as the pressure is increased. The measured values of the refractive index and the concentration CFs are compared with values obtained by two different theoretical predictions, the well-known Lorentz-Lorenz formula and an alternative one proposed by Looyenga. While the measured refractive indices agree very well with predictions given by Looyenga, the measured concentration CFs show deviations from the latter of the order of 6% and more than the double from the Lorentz-Lorenz predictions. © 2011 American Institute of Physics. [doi:10.1063/1.3610368]

I. INTRODUCTION

A number of fluid properties and phenomena can be accurately and conveniently investigated by means of refined quantitative optical techniques which take advantage of the use of some, typically coherent, light source. Just to give some examples close to our experience: fluid properties like the mass diffusion coefficient of binary mixtures,¹ the Soret coefficient,¹⁻⁵ phenomena like non-equilibrium fluctuations⁶⁻¹³ have been extensively studied through techniques such as Mach-Zehnder interferometry,¹ static and dynamic light scattering,^{10,11,14-17} beam deflection,²⁻⁵ shadowgraph^{6,8-10,12,13} and other scattering in the near field (SINF) techniques.^{11,12,18-21} In most of the aforementioned cases one needs to know *a priori* the dependence of the refractive index of the liquid under analysis on the relevant parameter (concentration, temperature, etc.) in order to derive accurate measurements. This dependence is also commonly referred to as the contrast factor (CF) defined as $(\partial n / \partial c)_{p,T}$ for the concentration CF and $(\partial n / \partial T)_{p,c}$ for the temperature CF. Unfortunately, literature data are not always available for the mixture of interest, and when available, they are not always of good quality as pointed out previously.^{22,23} Moreover, data are typically limited to atmospheric pressure, and theoretical predictions are not always reliable in many practical cases.

Recently, the oil industry has shown great interest in studying transport properties.²⁴ Since conditions under which crude oil is found underground imply high pressure (HP) and diffusion in porous media, it is important to analyze the influence of the pressure and the interaction with a porous medium on the transport properties of liquid mixtures.²⁵ This is done to achieve better reliability of the algorithms used for simulating the crude oil behavior in oil fields. Nevertheless, thermal diffusion data under reservoir conditions are very scarce and not very recent.^{26,27} In this view, we are interested in performing high-pressure interferometric measurements on binary mixtures stressed by a temperature gradient and going through Soret separation across a porous medium. For doing this we first attempted to precisely measure the concentration CF of a binary mixture in a wide pressure range. As a consequence we had the need to validate our experimental values with a theoretical approach able to account for the effect of pressure.

The choice of the particular model binary mixture to study has been mainly driven by the need of having a mixture which is already well characterized at atmospheric pressure,²⁸ and which also provides a strong Soret effect. On this basis the liquid mixture has been chosen as 1,2,3,4-tetrahydronaphthalene (THN)-n-dodecane (n-C12) kept at a constant temperature $T_{\text{mean}} = 25^\circ\text{C}$.

The remainder of this paper is organized as follows: in Sec. II, the experimental setup is described along with details of the high pressure thermodiffusion cell and the interferometric setup; in Sec. III, details are provided for the algorithm that allows us to obtain the refractive index as a function of the pressure and for the procedure to obtain the refractive

^{a)}Present address: Physics Department, University of Fribourg, CH-2600 Fribourg, Switzerland.

^{b)}Electronic mail: henri.battaller@univ-pau.fr.

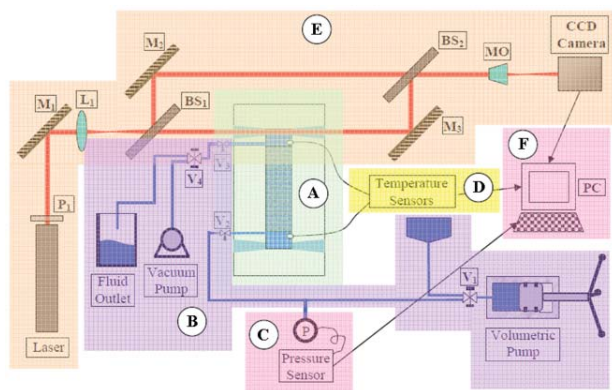


FIG. 1. Experimental set-up including: (A) high pressure cell without porous media inside, (B) filling and high pressure system, (C) pressure measurement, (D) temperature measurement, (E) Mach-Zehnder interferometer, and (F) control hardware and software.

index derivative $(\partial n/\partial c)_{p,T}$; in Sec. IV, experimental results are presented and compared with theory; and finally several conclusions are provided in Sec. V.

II. EXPERIMENTAL SET-UP

The core of the experimental apparatus is a high pressure cell, specifically designed for performing thermodiffusion experiments at high pressure and across a porous medium. In Fig. 1 the whole apparatus is sketched to summarize the functional elements, consisting of

- (A) high pressure cell;
- (B) filling and high pressure system;
- (C) pressure measurement;
- (D) temperature measurement;
- (E) Mach-Zehnder interferometer;
- (F) control hardware and software.

A. High pressure cell

The design of the high pressure cell has been optimized for performing interferometric measurements at high pressure for a liquid mixture under a temperature gradient and filling a porous medium. The high pressure cell consists of a stainless steel cylinder with two liquid circuits at its top and bottom. Pure water circulating through these loops comes from two distinct temperature controlled baths to keep the top and bottom of the cell at two distinct temperatures with a stability of $\pm 0.1^\circ\text{C}$ over many days. Figure 2 shows the detail of the cell. The interior of the cell has a volume $V = 3.5$ ml with a height $h = 45$ mm. Its central part has a cylindrical shape whose diameter is $d = 10$ mm. Most of this volume is normally filled by a porous medium consisting of a monolithic silica cylinder of the same diameter of the cell interior and height $h' = 32.2$ mm. The porous medium is essential for our studies in which we attempt to mimic the behavior of fluids within oil fields. In fact, typical oil fields conditions are that of fluids moving through porous media at high pressure and with temperature

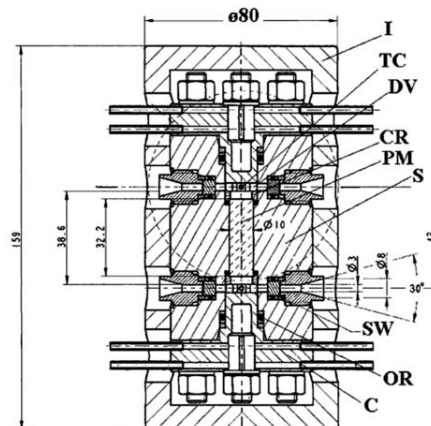


FIG. 2. High pressure cell: (C) cap filled with water; (OR) O-ring; (SW) sapphire window; (S) steel; (PM) porous media; (CR) centering ring; (DV) dead volume; (TC) thermocouple; and (I) insulator.

gradients. The porous media also helps to avoid convection in the cell. At the two extremities of the porous medium, two free volumes which we refer to as dead volumes (DVs) allow refractive index measurements by means of interferometry. The optical access to the two DVs is provided by two opposing sapphire windows for each DV letting a laser beam pass through the fluid perpendicular to the cell axis. Figure 3 shows the detail of one DV. As it can be seen, the DV has a “T” shape. As explained in Sec. IV, the value of the optical path has been obtained from the analysis of experimental data taken with pure toluene, hexane, and water, and it is $d^* = 21.5 \pm 0.3$ mm. The cell is designed to maintain a liquid mixture in a pressure range between 1 and 1000 bar and in a temperature range between 5°C and 40°C . The cell is externally covered by a ceramic insulator in order to limit heat transfer between the cell walls and the environment. Since the experiments we report in this work have been performed in isothermal conditions and influence due to the porous medium was to be avoided, the latter has been removed from the cell before starting the experiment campaign.

B. Filling and high pressure system

The cell is filled by connecting it to a filling system consisting of: a rotary vacuum pump able to evacuate most of the air from the cell before filling operations down to a residual pressure of about 10 Pa; a fluid vessel at atmospheric pressure; a manual volumetric pump, and a number of valves to

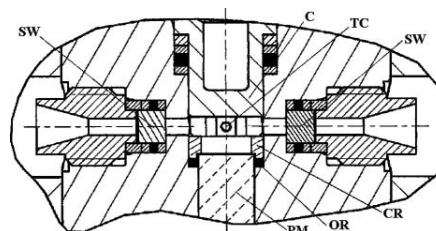


FIG. 3. Detail of the dead volume in the cell: (PM) upper part of the porous media; (OR) O-ring; (CR) centering ring; (SW) sapphire window; (TC) thermocouple; and (C) cap filled with water.

facilitate the procedure. Briefly, after a low vacuum is made inside the cell, the mixture to be studied is transferred to the cell by letting it enter from its bottom side. In this phase, visual inspection through the sapphire windows is needed to check bubble presence. The cell is then abundantly fluxed with the fluid mixture. At the end of the procedure the valve V_4 is closed and the volumetric pump is operated to modify the liquid pressure within the cell and perform the experimental runs.

C. Pressure measurement

A manometer (Keller, PAA-33X/80794, pressure range: $0.1 \div 100$ MPa, precision ± 0.03 MPa) is connected between the volumetric pump and the cell and constantly checks the pressure of the fluid mixture. The manometer signal is transferred using an acquisition card (National Instruments, NI 9215) interfaced to a computer in order to save pressure data in synchrony with optical measurements.

D. Temperature measurement

At the top and bottom of the cell, two K-type thermocouples are positioned within the two DVs in contact with the liquid. Also the thermocouples are connected to the computer to save synchronized data. The connections between the electronics and the acquisition card needed separate and accurate grounding to limit the level of periodic noise in the temperature measurements.

E. Mach-Zehnder interferometer

The optical setup for the Mach-Zehnder interferometer is shown in Fig. 1. An He-Ne laser (Melles Griot, 25 LHP 151-230) operating with a wavelength of $\lambda = 632.8$ nm and a power of $P = 15$ mW generates a TEM₀₀ plane wave which is used as is without further spatial filtering. The beam intensity is modulated by rotating a linear polarizer P_1 in front of the laser tube before performing each experiment. The beam is deflected by a metallic mirror M_1 and is made to diverge by means of a positive lens L_1 ($f = 2$ cm). A 50/50 beam splitter BS_1 divides the beam into two beams of equal intensity, the former passing through one DV of the cell (and then bent again by mirror M_3), while the latter is deflected by mirror M_2 . The beams are recombined at a second 50/50 beam splitter BS_2 and eventually propagate to the CCD camera (Cohu, 7712-3000, 8-bit camera) after being captured by a microscope objective MO ($f = 2$ mm, 4X) placed at a distance $L = 15$ cm from the sensor plane. It has been chosen to investigate just one vertical line out of the entire image, because this is enough for a good characterization of the sinusoidal intensity modulation. The intensity of the laser and the exposure time of the CCD camera are tuned to prevent saturation of the CCD.

271

In the typical configuration for performing thermodiffusion experiments, the two cell DVs are within the two arms of the interferometer, thus allowing recovery of the refractive index differences between the two DVs. However, since in

the present work the cell is isothermal and no concentration gradient is supposed to be present in the fluid mixture, only one DV is crossed by one interferometer arm, the other beam passing through air. In this way the variations of the refractive index of the fluid inside the cell are measured over time.

The entire optical set-up is mounted on an optical table, extensive tests have been performed to evaluate the effect of environmental vibrations on the quality of the interferometric measurements and different actions have been taken to reduce the noise, mainly provided by the thermostatic baths operating very close to the optical table. These actions led to a satisfactory reduction of high frequency noise such that the RMS noise afterwards was on the order of 0.1 fringes over 24 h.

III. EXPERIMENTAL PROCEDURE

The aim of the interferometric measurements is to get quantitative information about the phase difference between the two laser beams at the interference plane which is conjugated to the sensor plane by the microscope objective. Since one of the two beams passes through the cell while the other one is a reference beam passing in air, the interferogram phase that is acquired by the CCD camera changes as a function of the refractive index variation inside the cell. The phase difference at the interference plane can be written as

$$\vartheta = -(k_l - k_o) \cdot d^* = -\frac{2\pi}{\lambda_o} (n_l - n_o) \cdot d^*, \quad (1)$$

where k_l is the wave vector of the laser beam passing through a length d^* of the liquid with refractive index n_l , k_o is the wave vector of both beams in air, and λ_o is the wavelength of the laser beam in vacuum. To obtain the desired information one has to identify the phase change in the recorded interference fringe pattern.

To achieve this, the pixel intensities over one vertical line (perpendicular to the fringe pattern) are fit with the following function via custom LABVIEW® software:

$$I(y) = a \cdot \cos^2(b \cdot y - c') + d. \quad (2)$$

In Eq. (2) the quantity of interest is the phase term c' , the other three terms being not expected to change too much during the experiment execution, as we checked by analyzing the fitting outputs. In order to improve the fitting results, the data are first normalized before feeding the fit procedure. The normalization aims at providing a uniform height to the sinusoidal function, which is not the case for the raw data because of beam non-uniformity and imperfect overlap of the two interfering beams, both caused by defects of the optical elements.

The fitting software takes the output values of each fitting sequence as the initial values for the following one, thus actually performing automatic unwrapping of the phase. This means that the obtained phase values c' are not limited to the range $[-\pi/2, \pi/2]$ and do not need further unwrapping. In Fig. 4, a plot of the normalized pixel values as a function of the spatial position over the vertical line is plotted along with the fitting curve. Data points shown in Fig. 4 have also been averaged along the horizontal axis thus providing a consistent noise reduction. This procedure, however, does not

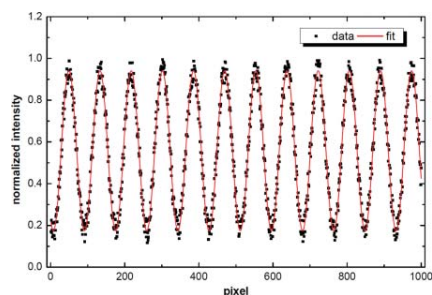


FIG. 4. Normalized values of interference intensities as recorded by the CCD camera as a function of the vertical position after averaging over horizontal lines (black square dots) and values for fitting function (red continuous line).

significantly increase the quality of the fitting, for this reason all the analyses in the following have been performed by fitting data points of one single line, thus reducing the amount of resources needed for performing the fitting live.

The experimental procedure begins by introducing the given sample mixture (at one concentration value) into the cell with the procedure described in Sec. II, after which the cell is pressurized up to approximately 10 MPa. The pressure is manually changed at increments of 2.5 MPa using the volumetric pump from atmospheric pressure until 40 MPa and by increments of 1 MPa until 50 MPa. First the pressure is increased and then it is decreased over the same range. While the pressure is manually increased the software acquires an image every 100 ms and extracts in real-time one vertical line, previously chosen upon visual inspection of the interferograms, on which the fitting procedure is performed. The temperatures of the top and bottom DVs are also acquired together with the pressure within the cell. For each pressure slot a text file is saved containing the values of time, pressure, temperatures and phase as obtained by the fitting procedure. The pressure and the scrolled fringes as a function of time are shown for one pressure slot in Fig. 5. Noise in the pressure measurement is due to the somewhat low precision of the pressure sensor.

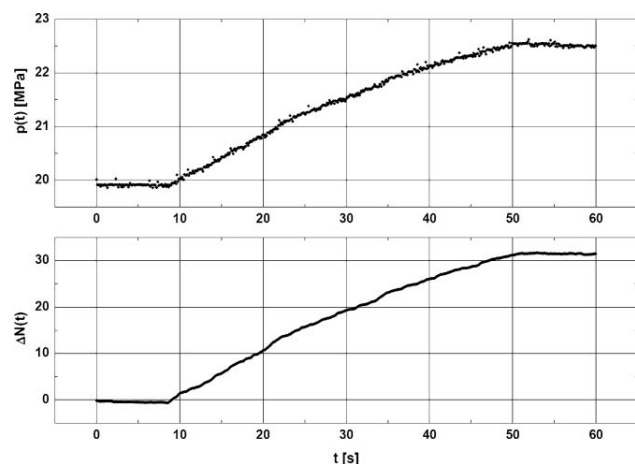


FIG. 5. The upper figure shows the pressure $p(t)$ and the lower figure shows the number of scrolled fringes $\Delta N(t)$ as a function of time t during the pressure increase from 20 and 22.5 MPa for the 50 wt.% binary mixture.

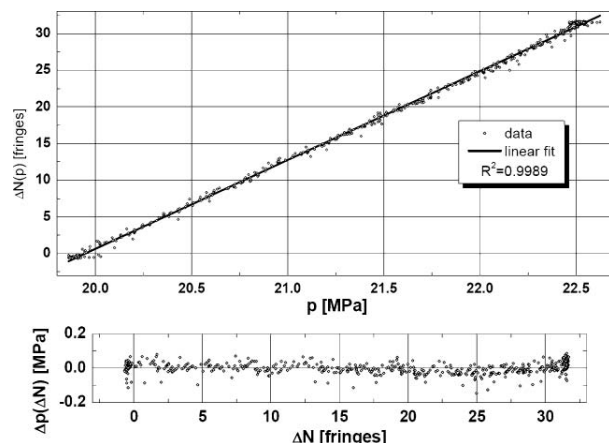


FIG. 6. The upper figure shows the number of scrolled fringes $\Delta N(p)$ as a function of pressure p for the same slot as Fig. 5, together with a linear fit. The lower figure shows the deviation of the pressure from the linear fit Δp as a function of the scrolled fringes ΔN .

In all measurements the phase variation as a function of pressure is always close to about one scrolled fringe per 0.1 MPa of pressure change within the cell. This poses a limit in the speed at which the pressure is changed during the experiment. We roughly limited the speed to less than 0.1 MPa/s, thus being sure to observe at least 10 recordings for each fringe scroll, sufficient to be sure not to lose fringes from the phase computation. During the pressure change, constant visual checks of the intensity profile and the fitting (as in Fig. 4) were also performed to be sure that the fitting procedure did not fail. There were few instances of fitting failures and the corresponding datasets were discarded and the corresponding measurements repeated.

To obtain the value of the variation of the phase as a function of the pressure, a linear fit was applied to the resulting data of fringe scrolling versus pressure for each pressure slot, as shown in Fig. 6.

As can be noticed by inspection of Figs. 5 and 6, the pressure values close to the extremities of the pressure slot consist of many data points because the recording is started some seconds before the pressure increase is initiated and stopped somewhat after its end. To avoid these points weighting too much in the fitting procedure, their frequency was calculated and its square inverse was used as a weight for the linear fit. Figure 6 also shows the deviation of the pressure from the values of the linear fit as a function of the scrolled fringes. From this representation one can notice that the pressure measurements are randomly scattered around the linear fit behavior with an RMS of 0.03 MPa. From the resulting $\Delta N/\Delta p$ fit one can obtain the refractive index of the mixture at different pressure levels through the following relation:

$$n(p_b) = n(p_a) + \frac{\lambda}{d^*} \cdot \frac{\Delta N}{\Delta p} (p_b - p_a), \quad (3)$$

where p_b is the final pressure, p_a the initial pressure in a slot, and the refractive index values at atmospheric pressure were taken from literature.

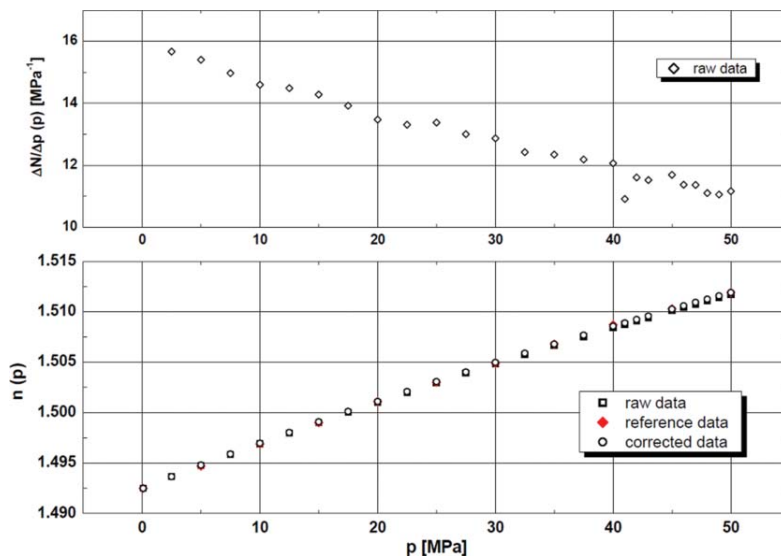


FIG. 7. The upper figure shows the number of scrolled fringes per MPa of pressure change $\Delta N/\Delta p(p)$ as a function of pressure p for pure toluene at 20 °C. The lower figure shows measured ($\square$), reference values from literature (Ref. 29) ($\blacklozenge$) and corrected ($\circ$) refractive index $n(p)$ as a function of pressure p .

Before starting the experimental runs with the binary system, we performed calibration measurements with toluene, hexane, and water.

IV. RESULTS AND DISCUSSION

A. Validation of the experimental procedure

In order to validate the high pressure cell and the measurement technique, we measured the refractive index of three different pure fluids (toluene, hexane, and water, which refractive indices as a function of pressure are given in literature^{29–31}) as a function of pressure in the range from atmospheric pressure up to 50 MPa. In Fig. 7, we report the values of $\Delta N/\Delta p$ as a function of pressure for pure toluene at 20 °C, together with the refractive index as a function of pressure as recovered by using Eq. (3).

As suggested by Takagi *et al.*²⁹ as the pressure is increased the measurement of $\Delta N/\Delta p$ is overestimated and this can be taken into account by including a correction factor into Eq. (3). Including this correction, Eq. (3) can be written as

$$n(p_b) = n(p_a) + \frac{\lambda}{d^*} \cdot \left(\frac{\Delta N}{\Delta p} - \xi(p) \right) (p_b - p_a), \quad (4)$$

where $\xi(p)$ is the correction term for the strain on the optical windows due to pressure. Moreover, the determination of the refractive index is very much sensitive to the value of the optical path d^* . Therefore, aiming at calibrating our procedure, we proceeded in fitting our data to the reference values by using $\xi(p)$ and d^* as two fitting parameters. Following Takagi we use a linear equation for the correction term: $\xi(p) = ap + b$, but the first order term is typically much smaller than the constant one, so that we decided to neglect it and fit our data with the simpler function $\xi(p) = b$.

After fitting the data for all the three pure fluids the resulting optical path was $d^* = 21.5 \pm 0.3$ mm, the uncertainty

being given by the deviation from the mean value, while our reference value from the cell provider was $d^* = 21.5 \pm 0.3$ mm. Also, the correction factor was $\xi(p) = 0.21 \pm 0.05$ MPa^{−1}.

In Fig. 8 we report the deviation of the toluene measurements from reference values at 20 and 30 °C, with and without the correction factor.

With the correction described above, the deviation of the corrected data from reference values has an RMS of about 5×10^{-5} and is randomly distributed around zero. Similar graphs and deviations were obtained for hexane and water. It is worth pointing out that this correction affects only the absolute determination of the refractive index, but does not affect the measurement of the concentration CF, since the latter is calculated as a derivative of values at different concentrations, but at the same pressure.

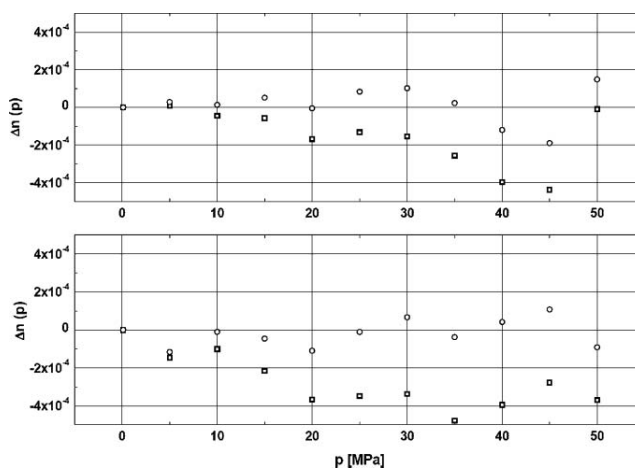


FIG. 8. Refractive index deviation from reference data (Ref. 29) for the measured values ($\square$) and corrected with Eq. (4) measurements ($\circ$) as a function of the pressure p for the toluene at 20 °C in the upper figure and 30 °C in the lower figure.

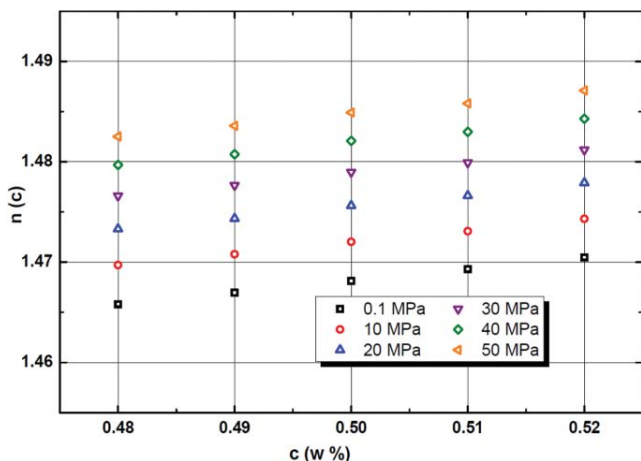


FIG. 9. Refractive index $n(c)$ of the THN + C12 mixture as a function of the concentration c , and for different pressure levels ranging from 0.1 up to 50 MPa.

B. Measurements with the binary system

Sample mixtures of 1,2,3,4-tetrahydronaphthalene (THN) and n-dodecane (C12) are prepared at different concentrations ranging from 48 up to 52 wt.%, by preparing 100 g of solution. The balance sensitivity is on the order of 10^{-3} g, the uncertainty on c is thus estimated to be $\pm 1 \times 10^{-4}$.

The atmospheric values for the refractive index of the mixture are obtained by the empirical formula:³²

$$n(c) = 1.418 + 0.0836c + 0.0333c^2, \quad (5)$$

which is valid for the THN + C12 mixture for all concentrations and at 25 °C. After introducing the samples and waiting for temperature equilibrium, we start the recording of the number of scrolled fringes per MPa. The refractive index is recursively calculated for all the pressure values up to 50 MPa as in Sec. III. The uncertainty on n is estimated at ± 0.00001 at 2.5 MPa and ± 0.0001 at 50 MPa.

In Fig. 9, the refractive index is shown as a function of the concentration of the THN + C12 mixture for different pressure levels: for the sake of clarity not all pressure values are shown.

The concentration CF is then given by $CF(c_o) = \partial n / \partial c(c_o)|_{p,T}$. A linear fit was performed on the experimental values of $n(c)$, the slope of which is assumed to be equal to the concentration CF at $c_o = 0.5 = 50$ wt.%. Figure 10 shows the calculated concentration CF as a function of pressure.

The solid curve in Fig. 10 corresponds to an exponential decay fit, the equation of which is:

$$\frac{\partial n}{\partial c} = 0.1141 + 0.0027 \exp\left(-\frac{p}{12.6}\right). \quad (6)$$

From this we can deduce some qualitative information about the concentration contrast factor behavior as a function of pressure. First, the contrast factor is always positive, meaning that an increase of the refractive index is obtained if the mixture is enriched in THN whatever the pressure, as at atmospheric pressure. Second, there is a decrease of the value of the concentration contrast factor as pressure increases, mean-

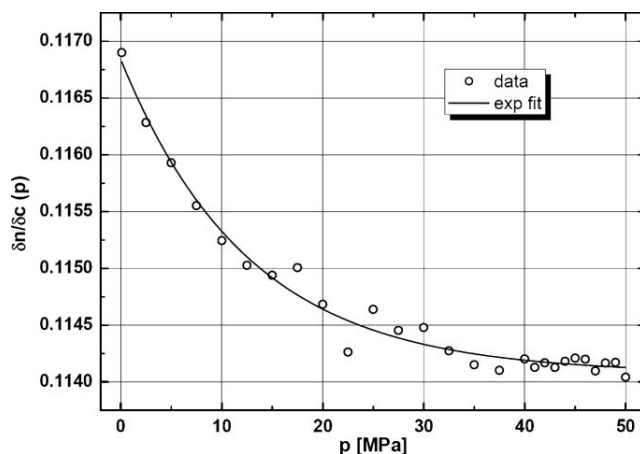


FIG. 10. Concentration CF for the mixture THN + C12 at 25 °C as a function of the pressure. Open circles represent experimental data points, while the continuous line is an exponential decay fit.

ing that the same variation of the concentration of the mixture gives rise to a smaller variation of its refractive index at high pressure. Third, the exponential decay shows a high pressure limit of 0.1141 which differs from the atmospheric pressure value of 0.1169 by about 3%.

C. Discussion

1. Working equations

The refractive index of a fluid can be theoretically predicted by the well-known Lorentz-Lorenz (LL) formula:^{22,33}

$$\left[\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right]_{(LL)} = \frac{4\pi}{3} N_A \rho \frac{\alpha}{M}, \quad (7)$$

in which N_A is Avogadro's number, ρ the density of the fluid, M the molar mass, and α the molecular polarizability of the component. There exist different variants of the LL formula, among which the Looyenga (LO) approach provides the following result:^{22,34}

$$[n^{2/3} - 1]_{(LO)} = \frac{4\pi}{3} N_A \rho \frac{\alpha}{M}. \quad (8)$$

Both these equations can be extended to fluid mixtures once a suitable mixing rule is provided. As a first and simple attempt, we will use a linear additive mixing rule so that the two formulas are extended to mixtures as follows:²²

$$\left[\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right]_{(LL)} = \frac{4\pi}{3} N_A \rho \sum_i \frac{c_i \alpha_i}{M_i}, \quad (9)$$

274

$$[n^{2/3} - 1]_{(LO)} = \frac{4\pi}{3} N_A \rho \sum_i \frac{c_i \alpha_i}{M_i}, \quad (10)$$

in which c_i is the mass fraction, M_i the molar mass, and α_i the molecular polarizability of component i .

The concentration CF for a binary mixture with a linear mixing rule can be deduced to be

$$\left(\frac{\partial n}{\partial c}\right)_{p,T(LL)} = \frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{6n} \times \left[\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial c}\right)_{p,T} + \frac{\frac{\alpha_1}{M_1} - \frac{\alpha_2}{M_2}}{\frac{c\alpha_1}{M_1} + \frac{(1-c)\alpha_2}{M_2}} \right], \quad (11)$$

$$\left(\frac{\partial n}{\partial c}\right)_{p,T(LO)} = \frac{3}{2}(n - n^{1/3}) \times \left[\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial c}\right)_{p,T} + \frac{\frac{\alpha_1}{M_1} - \frac{\alpha_2}{M_2}}{\frac{c\alpha_1}{M_1} + \frac{(1-c)\alpha_2}{M_2}} \right], \quad (12)$$

in which $1/\rho (\partial \rho / \partial c)_{p,T} = \beta$ is the mass expansion coefficient of the mixture.

Two kind of comparison can be performed to validate our measurements. First, one can compare the left hands of Eqs. (9) and (10) (with the experimental values of n) with the corresponding right hands of the respective equations, in order to check the measured values of the refractive index n against the two different theoretical approaches. Second, one can compare the left hands of Eqs. (11) and (12) (with the measured values of the concentration CF) against the right hands of the same formulas. In this way, a check of the concentration CF against the two theories is obtained. In order to perform these comparisons one needs to know the values of the molecular polarizability of the two molecules as well as the density and the mass expansion coefficient of the mixture as a function of the pressure. While the latter have been measured by some of us in a previous experiment,³⁵ the former is not easy to measure and there exist no reference value in literature for the two components of choice at high pressure.

In order to obtain the polarizability, quantum calculations have been performed as detailed in the Appendix. Essentially these calculations showed a marginal dependence of

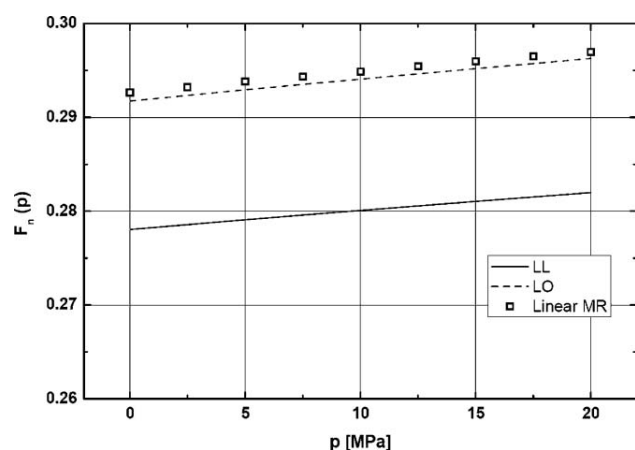


FIG. 11. Corresponding values of the function $F(n)$ as a function of the pressure for the binary mixture THN + C12 at 50 wt.%. The solid line represents the application of the LL formula (Eq. (9)) to the experimental data, while the dotted line represents the LO one (Eq. (10)). Open squares represent the right hand side of both equations and include the values of the molecular polarizability obtained by quantum calculations.

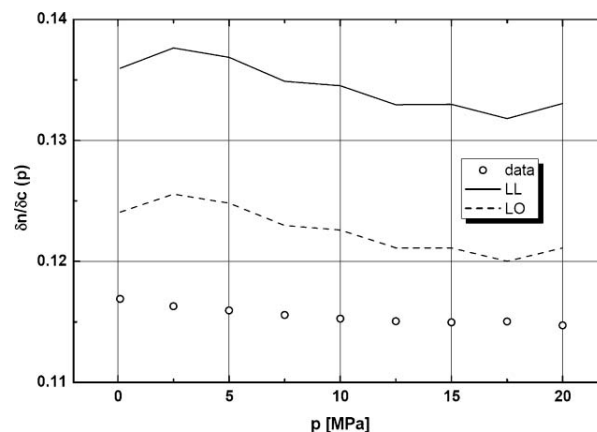


FIG. 12. Comparison between the experimental values of the concentration CF (empty circles) and theoretical predictions given by LL (continuous line) and LO (dashed line) approaches.

the molecular polarizability upon pressure change and provided the values to be used in Eqs. (9)–(12).

2. Comparison with theory

The density and mass expansion coefficient of the THN + C12 mixture were previously measured³⁵ in the pressure range from atmospheric pressure up to 20 MPa. For this reason the comparison between experimental data and theoretical predictions will be performed only up to this pressure level. The values of the density and the mass expansion coefficient together with the calculated polarizabilities and the molar masses ($M_1 = 132.2 \text{ g mol}^{-1}$ for THN, $M_2 = 170.34 \text{ g mol}^{-1}$ for C12) allowed us to perform a comparison between the experimental values of n and the concentration CF with the theoretical predictions provided by the LL and LO approaches, as by Eqs. (9)–(12). Figure 11 shows the results of the comparison between the experimental values for $F(n)$ (the left hand of Eqs. (9) and (10)) and the theoretical values provided by the right hand side of the same equations for the binary mixture THN + C12 at a mass fraction of 50%.

The calculated values fit well to those obtained from the LO formula, thus confirming the observations of Sengers and co-workers.²² In Fig. 12, the experimental values of the concentration CF (empty circles) are compared with the theoretical predictions given by Eqs. (11) and (12), i.e., the theoretical values provided by the LL formula (continuous line) and by the LO formula (dashed line) with a linear mixing rule.

Again the predictions provided by the LO formula provide a better match with our experimental data points, even if, for the concentration CF that is a derived quantity, the discrepancy between experiment and theory is not negligible on the order of 6%. The discrepancy between experiment and the values given by LL formula is of the order of 14%.

V. CONCLUSIONS

In sight of future measurements of the Soret coefficients at high pressure for the mixture of THN + C12 at $c = 0.5$ and lacking of available data, our Mach-Zehnder interferometer

has been modified to measure the concentration contrast factor $(\partial n/\partial c)_{P,T}$ at different pressures in the range between atmospheric pressure and 50 MPa. Measurements demonstrated an exponential decay in the concentration CF with pressure in the pressure range under investigation for this mixture. A comparison with theory required the calculation of the two molecules polarizabilities as a function of pressure. The comparison between our experimental results of n and the concentration CF with the results provided by Lorentz-Lorenz and Looyenga formulas extended to binaries with a linear mixing rule showed very good agreement with the Looyenga formula for the refractive index and a certain agreement with the deduced expression of concentration CF.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was financially supported by the European Space Agency and the PRES of Bordeaux. Ian Block is gratefully thanked for critically revising the paper. F.C. acknowledges present support from the European Union under Marie Curie funding, contract No. IEF-251131, DyNeFI Project.

APPENDIX: POLARIZABILITY QUANTUM CALCULATIONS

Ab initio calculations of (hyper)polarizabilities are nowadays of routine for molecular systems into gas phase, i.e., isolated systems.³⁶ Theoretical studies concerning many molecular systems developed with the help of analytical or numerical approaches is prolix in this field. So, it is not surprising to find theoretical data on systems studied in this work.³⁷ Nevertheless, pressure information is not available and models are generally not adapted to take into account this parameter. Automatic algorithms devoted to the calculation of local properties like individual polarizability under pressure must then be developed as detailed in the following.

Different configurations of the isolated and/or embedded THN and C12 fluids have been tested, the environmental effects such as pressure and interaction energies being key parameters in explaining the refractive index dependence, shown in the LL or LO formulas. *Ab initio* calculations were applied by using the 6-311+G** basis set.³⁸ The method used was the density functional theory (DFT), namely wB97XD (Ref. 39) including a long-range corrected hybrid density functional with damped atom-atom dispersion corrections. Optimized geometries, energies, and analytical first derivatives were obtained with the GAUSSIAN 09 package.⁴⁰ Zero-

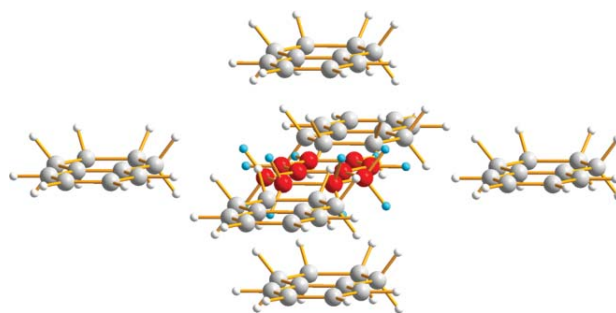


FIG. 13. Geometric equilibrium configuration for the six-embedded THN molecule for a given pressure.

point energy, (an)harmonic frequencies,⁴¹ dipole moments, mean static polarizability data,⁴² molar volumes, and non-bonding orbital (NBO) atomic charges were also calculated. Basis-set superposition error was corrected with the use of the counterpoise method.

For each system, calculations were first carried out on up to six-embedded THN and C12 molecules in order to simulate the effect of pressure on global structures. Global relaxations on both the central and the lateral molecules were generated with the use of a Kshell/bash script devoted to the potential energy surfaces (PES) constructions and analysis. Three values of the pressure (0.1, 25, and 50 MPa) were taken into account corresponding to three different densities for each fluid (see Table I), and further generating three different values of the distance from the equilibrium state between six of the nearest neighbors and the central molecule as can be seen in the Fig. 13 for the THN molecule.

Eventually, the corresponding perturbed wave function of the central investigated system was then used to successfully solve the Schrödinger equation. The strategy used to calculate the electrical properties of the isolated wave-function under pressure effect is based on the polarizable solvent model (PCM) principle.⁴³ A molar model volume was used to calculate both refined relaxations and molecular densities. The analysis of correlations between PES and molar densities provides access to the conformation of the central system. The role of the environment was secondly taken into account in this system by using both cluster-conductor-like polarizable continuum model CPCM and SDM models.^{44,45} In this approach, a continuous surface charge formalism ensures the continuity of the reaction field by expanding the apparent surface charge that builds up at the solute-environment interface in terms of spherical Gaussian functions located at each

TABLE I. THN and C12 density, polarizability, and Δd absolute variation distance between molecules from ground equilibrium state at atmospheric pressure as a function of the pressure.

Pressure (MPa)	THN			C12		
	Density (g cm ⁻³)	Polarizability (a.u.)	Δd^a (Å)	Density (g cm ⁻³)	Polarizability (a.u.)	Δd^a (Å)
0.1	0.9647	121.8350	0.000	0.7457	160.4777	0.000
25	0.9781	121.8387	0.014	0.7624	160.4967	0.017
50	0.9901	121.8419	0.028	0.7764	160.5119	0.033

^aDistances are expressed between the centers of masses.

surface element in which the cavity surface is discretized. The solute radius (in Angstroms) was expressed in terms of molar density. Moreover, a dielectric constant of $\varepsilon = 1.911$ was chosen for the present study (similar to a non-polar solvent such as heptane). Finally, DFT analytical second derivatives were calculated for the determination of the three components α_{xx} , α_{yy} , and α_{zz} , as well as the mean polarizability $\bar{\alpha} = (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})/3$ of the central molecule $\bar{\alpha}(P)$. Results are expressed in Table I in atomic unit (a.u.) corresponding to $0.148184 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$.

The density of THN was measured with an HP 700 Anton-Paar densimeter, while the density of C12 was taken from handbooks. The dependence of the molecules polarizability until 50 MPa is weak. The values of the molecular polarizability of the two molecules we will take into account in the discussion are then: 121.84 ± 0.01 a.u. for the THN and 160.50 ± 0.02 a.u. for the C12 molecules.

Note that the theoretical model proposed in this work is unambiguous. It consists of directly taking into account the environmental effect (pressure) with the use of a polarizable continuum model (PCM). The computational choices made for the polarizability calculations are relative to the necessity to describe the polarization of the solute's electric field. So, both diffuse and not extended basis sets were used. At the same time, because of prime intermolecular interaction importance, the use of a dispersive DFT was also made. The absolute variations of the mean intermolecular distances from ground equilibrium state at atmospheric pressure are reported in Table I. As expected in the experimental range and because it concerns long range intermolecular phenomenon, very small variations are observed in those structural parameters. Nevertheless, if these variations seem very small reduce to a polarizability calculation, there are always significant and vary in the good direction regardless of the studied system.

As a simple test we have calculated the polarizability of the liquid toluene at 5 MPa. The calculated value is 91.88 a.u. For comparison the value calculated using Eq. (7) (LL formula) is 82.55 a.u. and using Eq. (8) (LO formula) we obtain 87.03 a.u. (we use the value of n and density of toluene at 5 MPa from literature). The deviation is of 11% from LL formula and 6% from LO formula. This allows us validating the quantum calculation procedure. Again we find a better agreement with LO formula.

¹A. Mialdun and V. M. Shevtsova, *Int. J. Heat Mass Transfer* **51**, 3164 (2008).

²M. Giglio and A. Vendramini, *Phys. Rev. Lett.* **38**, 26 (1977).

³R. Piazza and A. Guarino, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 208302-1 (2002).

⁴K. J. Zhang, M. E. Briggs, R. W. Gammon, and J. V. Sengers, *J. Chem. Phys.* **104**, 6881 (1996).

⁵P. Kolodner, H. Williams, and C. Moe, *J. Chem. Phys.* **88**, 6512 (1988).

⁶A. Vailati and M. Giglio, *Nature (London)* **390**, 262 (1997).

⁷A. Vailati and M. Giglio, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 1484 (1996).

⁸D. Brogioli, A. Vailati, and M. Giglio, *Phys. Rev. E* **61**, R1 (2000).

⁹F. Croccolo, D. Brogioli, A. Vailati, M. Giglio, and D. S. Cannell, *Ann. N.Y. Acad. Sci.* **1077**, 365 (2006).

¹⁰F. Croccolo, D. Brogioli, A. Vailati, M. Giglio, and D. S. Cannell, *Phys. Rev. E* **76**, 41112 (2007).

¹¹F. Croccolo, D. Brogioli, A. Vailati, M. Giglio, and D. S. Cannell, *Appl. Opt.* **45**, 2166 (2006).

¹²F. Croccolo, R. Cerbino, A. Vailati, and M. Giglio, in *Anomalous Fluctuation Phenomena in Complex Systems: Plasmas, Fluids, and Financial Markets*, edited by C. Riccardi and H. E. Roman (Research Signpost, Trivandrum, 2008).

¹³O. Ana, S. Ana, and A. Teklu, *Appl. Opt.* **49**, 86 (2010).

¹⁴H. C. van de Hulst, *Light Scattering by Small Particles* (Dover, New York, 1981).

¹⁵B. Chu, *Laser Light Scattering: Basic Principles and Practice* (Dover, New York, 2007).

¹⁶B. J. Berne and R. Pecora, *Dynamic Light Scattering: With Applications to Chemistry, Biology and Physics* (Dover, New York, 2000).

¹⁷P. N. Pusey and R. J. A. Tough, *Dynamic Light Scattering* (Plenum, New York, 1985).

¹⁸D. Brogioli, F. Croccolo, V. Cassina, D. Salerno, and F. Mantegazza, *Opt. Express* **16**, 20272 (2008).

¹⁹D. Brogioli, D. Salerno, V. Cassina, S. Sacanna, A. P. Philipse, F. Croccolo, and F. Mantegazza, *Opt. Express* **17**, 1222 (2009).

²⁰D. Brogioli, D. Salerno, V. Cassina, and F. Mantegazza, *Opt. Express* **17**, 15431 (2009).

²¹F. Croccolo and D. Brogioli, *Appl. Opt.* **50**, 3419 (2011).

²²W. B. Li, P. N. Segrè, R. W. Gammon, J. V. Sengers, and M. Lamvik, *J. Chem. Phys.* **101**, 5058 (1994).

²³A. Becker, W. Köhler, and B. Müller, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **99**, 600 (1995).

²⁴S. Van Vaerenbergh, A. Shapiro, G. Galliero, F. Montel, J. Legros, J. Caltagirone, J.-L. Daridon, and M. Z. Saghir, *Multicomponent Processes in Crudes* in European Space Agency Special Publication, Vol. 1290 (ESA Communications Production, Noordwijk, the Netherlands, 2005), pp. 202–213.

²⁵F. Croccolo, H. Bataller, and G. Pijaudier-Cabot, *AIP Conf. Proc.* **1254**, 157 (2010).

²⁶W. M. Rutherford and H. G. Drickamer, *J. Chem. Phys.* **22**, 1157 (1954).

²⁷W. M. Rutherford and J. G. Roof, *J. Phys. Chem.* **63**, 1506 (1959).

²⁸J. K. Platten, M. M. Bou-Ali, P. Costesèque, J. F. Dutrieux, W. Köhler, C. Leppla, S. Wiegand, and G. Wittko, *Philos. Mag.* **83**, 1965 (2003).

²⁹T. Takagi and H. Teranishi, *J. Chem. Eng. Data* **27**, 16 (1982).

³⁰A. J. Richard, *J. Chem. Phys.* **72**, 4063 (1980).

³¹A. H. Harvey, J. S. Gallagher, and J. M. H. Sengers, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **27**, 761 (1998).

³²G. Wittko and W. Köhler, *Philos. Mag.* **83**, 1973 (2003).

³³H. A. Lorentz, *The Theory of Electrons* (Dover, New York, 1952).

³⁴H. Looyenga, *Mol. Phys.* **9**, 501 (1965).

³⁵H. Bataller, C. Miqueu, F. Plantier, J.-L. Daridon, T. J. Jaber, A. Abbasi, M. Z. Saghir, and M. M. Bou-Ali, *J. Chem. Eng. Data* **54**, 1710 (2009).

³⁶A. Avramopoulos, M. G. Papadopoulos, and H. Reis, *J. Phys. Chem. B* **111**, 2546 (2007).

³⁷A. M. Mkadmh, A. Hinchliffe, and F. M. Abu-Award, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **901**, 9 (2007).

³⁸J. D. Dill and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **62**, 2921 (1975).

³⁹J.-D. Chai and M. Head-Gordon, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 6615 (2008).

⁴⁰M. J. Frisch *et al.*, GAUSSIAN 09, Revision A.1, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2009.

⁴¹D. Bégué, I. Baraille, P. A. Garrain, A. Dargelos, and T. Tassaing, *J. Chem. Phys.* **133**, 034102 (2010).

⁴²M. Mérawa, D. Bégué, and A. Dargelos, *J. Phys. Chem. A* **107**, 9628 (2003).

⁴³S. Miertuš, E. Scrocco, and J. Tomasi, *Chem. Phys.* **55**, 117 (1981).

⁴⁴V. Barone and M. Cossi, *J. Phys. Chem. A* **102**, 1995 (1998).

⁴⁵A. V. Marenich, C. J. Cramer, and D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. B* **113**, 6378 (2009).

Annexe B : Méthodes Hartree-Fock [104]

Dans le cadre de l'approximation des particules indépendantes, *i.e.* l'approximation orbitalaire, la résolution de l'équation de SCHRÖDINGER se résumera donc dans un premier temps à une solution approchée par le biais d'une fonction d'onde Ψ décrite sous la forme d'un produit de fonctions monoélectroniques ψ_i qui ne dépendent chacune que du vecteur position d'un seul électron. Nous nous libérons ainsi de la contrainte du terme biélectronique de l'hamiltonien $\hat{h}_{12}$. L'équation de SCHRÖDINGER (C-34 page 284) se décompose alors en une somme d'opérateurs monoélectroniques s'écrivant sous la forme :

$$\hat{h}_i(i)\psi_i(\vec{r}_i) = \epsilon_i\psi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{B-2})$$

Dans ce cadre, la fonction d'onde électronique est le produit des n fonctions monoélectroniques :

$$\Psi_{el} = \prod_i^n \psi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{B-3})$$

et l'énergie électronique du système correspond à la somme des énergies orbitales :

$$E_{el} = \sum_i^n \epsilon_i \quad (\text{B-4})$$

Afin de prendre en compte les interactions entre les électrons, *i.e.* la corrélation électronique, et ainsi d'améliorer le modèle de la fonction d'onde utilisé Ψ_{el} , elle doit désormais être exprimée en fonction de spin-orbitales $\phi_{i(\vec{q}_i)}$. Les coordonnées d'espace et de spin²⁸ étant indépendantes, les spins-orbitales se décomposent alors en produit d'une fonction d'espace ψ_i et d'une fonction de spin σ_i . Dans le cadre de l'approximation orbitalaire, un électron est donc caractérisé par une spin-orbitale $\phi_{i(\vec{q}_i)}$ de type :

28. Le spin d'une particule est son moment angulaire intrinsèque. Il prend des valeurs demi-entières dans le cas des fermions et entier dans celui des bosons.

$$\begin{aligned}\phi_{i(\vec{q}_i)} &= \phi_{i(\vec{r}_i, s_i)} \\ &= \psi_{i(\vec{r}_i)} \sigma_{i(s_i)}\end{aligned}\tag{B-5}$$

L'opérateur de spin, qui est la composante de l'opérateur de spin S suivant l'axe z , est défini par l'équation B-6 dans laquelle la fonction de spin σ_i est soit égale à $+\frac{1}{2}$ pour les spins α et $-\frac{1}{2}$ pour les spins β .

$$S_Z \phi_{i(\vec{q}_i)} = \sigma_i \phi_{i(\vec{q}_i)}\tag{B-6}$$

De plus, Wolfgang PAULI a démontré en 1925 que deux électrons ne peuvent pas à un instant donné être dans un même état quantique, *i.e.* avoir leurs quatre nombres quantiques principaux (n, l, m_l, m_s) identiques.²⁹ Afin de satisfaire à cette condition, appelée principe d'exclusion de Pauli, la fonction d'onde multiélectronique devant être antisymétrique lors de la permutation de deux électrons, le produit antisymétrique de n spin-orbitales orthonormées est traduit par un déterminant de Slater Φ_K propre à chaque configuration électronique :

$$\Phi_K = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_{1(\vec{q}_1)} & \phi_{2(\vec{q}_1)} & \cdots & \phi_{n(\vec{q}_1)} \\ \phi_{1(\vec{q}_2)} & \phi_{2(\vec{q}_2)} & \cdots & \phi_{n(\vec{q}_2)} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_{1(\vec{q}_n)} & \phi_{2(\vec{q}_n)} & \cdots & \phi_{n(\vec{q}_n)} \end{vmatrix}\tag{B-7}$$

avec $\frac{1}{\sqrt{n!}}$: coefficient de normalisation de la fonction d'onde,

les fonctions d'espace $\phi_{i(\vec{r}_i)}$ étant orthogonales entre elles par la relation suivante, en notation de Dirac :

$$\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij}\tag{B-8}$$

La méthode Hartree-Fock est donc monodéterminantale.

29. Ce principe a ensuite été étendu aux fermions, particules de spin demi-entier, par Paul DIRAC en 1930.

L'énergie électronique associée à la fonction d'onde Φ_0 de l'équation B-7 page précédente est évaluée en utilisant le théorème variationnel :

$$E_0^{HF} = \frac{\langle \Phi_0 | \hat{H}_{el} | \Phi_0 \rangle}{\langle \Phi_0 | \Phi_0 \rangle} = \langle \Phi_0 | \hat{H}_{el} | \Phi_0 \rangle \geq E_0^{exacte} \quad (\text{B-9})$$

Pour une configuration électronique donnée, les fonctions d'espace sont alors variées sous contrainte d'orthonormalité (B-8 page précédente) jusqu'à l'obtention d'un déterminant de Slater Φ_0 associé à l'énergie minimale E_0 du système. L'énergie électronique du système est donc minimisée pour les orbitales calculées et le déterminant de Slater correspond à la meilleure représentation de l'état fondamental du système. Ce principe variationnel est exprimé par l'équation suivante :

$$\frac{\partial E_{el}(\phi)}{\partial \phi} = 0 \quad (\text{B-10})$$

Dans le cadre d'un système à couches fermées, *i.e.* avec un nombre pair d'électrons appariés, l'énergie HF peut s'exprimer sous la forme d'une somme d'opérateurs biélectroniques sur les $n/2$ orbitales moléculaires doublement occupées :

$$\begin{aligned} E_0^{HF} &= \langle \Phi_0 | \hat{H}_{el} | \Phi_0 \rangle \\ &= 2 \sum_i^{n/2} h_{ii} + \sum_i^{n/2} \sum_j^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij}) \end{aligned} \quad (\text{B-11})$$

où

$$h_{ii} = \int_{\text{espace}} \phi_i^*(1) \hat{h}_1 \phi_i(1) . d\vec{r} = \langle i | \hat{h}_1 | i \rangle \quad (\text{B-12})$$

$$J_{ij} = \iint_{\text{espace}} \phi_i^*(1) \phi_j^*(2) \hat{h}_{12} \phi_i(1) \phi_j(2) . d\vec{r}_1 . d\vec{r}_2 = (ii|jj) \quad (\text{B-13})$$

$$K_{ij} = \iint_{\text{espace}} \phi_i^*(1) \phi_j^*(2) \hat{h}_{12} \phi_j(1) \phi_i(2) . d\vec{r}_1 . d\vec{r}_2 = (ij|ji) \quad (\text{B-14})$$

avec J_{ij} : intégrale de Coulomb,

K_{ij} : intégrale d'échange.

Il y a naturellement deux fois plus d'intégrales de Coulomb que d'échange car, si tous les électrons se repoussent par interactions de Coulomb, seuls les électrons de même spin peuvent s'échanger lorsque la fonction d'onde est décrite par un seul déterminant de Slater.

$$\hat{F}\psi_i = \epsilon_i\psi_i \quad (\text{B-15})$$

$$\hat{F}(1) = \hat{h}_1(1) + \sum_j^{n/2} (2\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1)) \quad (\text{B-16})$$

où

$$\hat{J}_j(1)\phi_i(1) = \int_{\text{espace}} \phi_j^*(2)\hat{h}_{12}\phi_j(2).d\vec{r}_2\phi_i(1) \quad (\text{B-17})$$

$$\hat{K}_j(1)\phi_i(1) = \int_{\text{espace}} \phi_j^*(2)\hat{h}_{12}\phi_i(2).d\vec{r}_2\phi_j(1) \quad (\text{B-18})$$

$$\nu_i^{HF} = \sum_i^{n/2} \sum_j^{n/2} (2\hat{J}_j - \hat{K}_j) \quad (\text{B-19})$$

F est l'opérateur de Fock

$$\sum_{\mu}^m F_{\mu\nu}c_{\nu i} = \epsilon_i \sum_{\mu}^m S_{\mu\nu}c_{\nu i} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} \mu & \in [1, m] \\ i & \in [1, m] \end{cases} \quad (\text{B-20})$$

$$FC = SC_{\epsilon} \quad (\text{B-21})$$

$$S_{\mu\nu} = \int_{\text{espace}} \chi_{\mu}^*(1)\chi_{\nu}(1).d\vec{r}_1 \quad (\text{B-22})$$

$$F_{\mu\nu} = \int^{espace} \chi_{\mu}^*(1) \hat{F}(1) \chi_{\nu}(1) . d\vec{r}_1 \quad (\text{B-23})$$

$$= H_{\mu\nu} + \sum_{\rho}^m \sum_{\sigma}^m P_{\rho\sigma} \left[(\mu\nu|\rho\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\sigma|\rho\nu) \right] \quad (\text{B-24})$$

où

$$H_{\mu\nu} = \int^{espace} \chi_{\mu}^*(1) \hat{h}_1 \chi_{\nu}(1) . d\vec{r}_1 \quad (\text{B-25})$$

$$(\mu\nu|\rho\sigma) = \iint^{espace} \chi_{\mu}^*(1) \chi_{\rho}^*(2) \hat{F}_{12} \chi_{\nu}(1) \chi_{\sigma}(2) . d\vec{r}_1 . d\vec{r}_2 \quad (\text{B-26})$$

$$P_{\rho\sigma} = 2 \sum_1^{n/2} c_{\rho i} c_{\sigma i} \quad (\text{B-27})$$

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + G_{\mu\nu} \quad \text{où} \quad G_{\mu\nu} = \sum_{\rho\sigma} P_{\rho\sigma} \left[(\mu\nu|\rho\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\sigma|\rho\nu) \right] \quad (\text{B-28})$$

Annexe C : Méthodes *ab initio*

Dans le cadre des états stationnaires, c'est-à-dire indépendants du temps, la fonction d'onde multiélectronique d'un système chimique peut-être trouvée par la résolution de l'équation de SCHRÖDINGER :

$$\hat{H}\Psi_{(r,R)} = E\Psi_{(r,R)} \quad (\text{C-29})$$

avec $\hat{H}$: opérateur Hamiltonien,
 Ψ : fonction d'onde multiélectronique contenant toutes les informations sur l'état quantique du système,
 r et R : ensemble des coordonnées électroniques et nucléaires,
 E : énergie du système.

Pour un système de N noyaux et de n électrons, le Hamiltonien $\hat{H}$ non-relativiste s'écrit comme étant la somme d'un terme d'énergie cinétique $\hat{T}$ et d'un terme d'énergie potentiel $\hat{V}$:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad (\text{C-30})$$

dans laquelle

$$\begin{aligned} \hat{T} &= \hat{T}_e + \hat{T}_N \\ &= \sum_i^n \frac{-\hbar}{2m_e} \nabla_i^2 + \sum_I^N \frac{-\hbar}{2m_I} \nabla_I^2 \end{aligned} \quad (\text{C-31})$$

$$\begin{aligned} \hat{V} &= \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} \\ &= \sum_I^N \sum_i^n \frac{q_i Q_I}{4\pi\epsilon_0 r_{Ii}} + \sum_{j>i}^n \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \sum_{J>I}^N \frac{Q_I Q_J}{4\pi\epsilon_0 R_{IJ}} \end{aligned} \quad (\text{C-32})$$

avec i et j : indices courant sur les électrons (e),
 I et J : indices courant sur les noyaux (N),
 m : masse des particules,
 q et Q : charges des particules,
 r et R : distances interparticules,
 $\hbar$: constante de Plank h divisée par 2π ,
 ϵ_0 : permittivité du vide,
 ∇^2 : Laplacien.

La fonction d'onde Ψ est donc une fonction de $3(n + N)$ coordonnées. Les deux termes $\hat{T}_e$ et $\hat{T}_N$ correspondent respectivement à l'énergie cinétique des électrons et à celle des noyaux. De même, les termes de $\hat{V}$ font référence aux interactions électrostatiques attractives entre les électrons et les noyaux ($\hat{V}_{Ne}$), aux répulsions électrons - électrons ($\hat{V}_{ee}$) et noyaux - noyaux ($\hat{V}_{NN}$).

Exprimé dans les unités atomiques ($m_e = 1$, $\hbar = 1$ et $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} = 1$ ³⁰), le Hamiltonien total peut s'écrire sous la forme :

$$\hat{H} = \underbrace{-\sum_i^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_I^N \frac{1}{2m_I} \nabla_I^2}_{\hat{T}=\hat{T}_e+\hat{T}_N} - \underbrace{\sum_I^N \sum_i^n \frac{Z_I}{r_{Ii}} + \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{J>I}^N \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}}}_{\hat{V}=\hat{V}_{Ne}+\hat{V}_{ee}+\hat{V}_{NN}} \quad (\text{C-33})$$

Dans le cadre de l'approximation de BORN-OPPENHEIMER, le Hamiltonien électronique $\hat{H}_{el}$ peut s'exprimer sous la forme :

$$\hat{H}_{el} \Psi_{el} = E_{el} \Psi_{el} \quad (\text{C-34})$$

avec $\hat{H}_{el}$ tel que :

$$\begin{aligned} \hat{H}_{el} &= \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \\ &= -\sum_i^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_I^N \sum_i^n \frac{Z_I}{r_{Ii}} + \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} \end{aligned} \quad (\text{C-35})$$

30. Notons que $q_i = -e$ et $Q_I = Z_I e$

En effet, les noyaux étant environ 1800 fois plus lourds que les électrons, les mouvements des électrons et des noyaux peuvent être découplés, et les propriétés électroniques du système calculées pour une position fixe des noyaux. Ainsi, dans l'équation C-33 page ci-contre, le terme d'énergie cinétique des noyaux ($\hat{T}_N$) peut être négligé et le terme de répulsion entre noyaux ($\hat{V}_{NN}$) considéré comme constant pour une géométrie donnée.

L'équation C-34 page précédente est donc une équation aux valeurs propres dont les solutions donnent la fonction d'onde électronique ψ_{el} ,³¹ et l'énergie électronique du système E_{el} . $\hat{H}_{el}$ peut se reformuler comme la somme d'opérateurs mono ($\hat{h}_1$) et biélectronique ($\hat{h}_{12}$) :

$$\hat{H}_{el} = \sum_i^n \hat{h}_1(i) + \sum_{j>i}^n \hat{h}_{12}(i, j) \quad (\text{C-36})$$

où

$$\hat{h}_1(i) = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_I^N \frac{Z_I}{r_{Ii}} \quad (\text{C-37})$$

$$\hat{h}_{12}(i, j) = \hat{V}_{ee} = \sum_i^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{C-38})$$

L'énergie totale du système E_{tot} s'exprime alors comme la somme d'une énergie électronique E_{el} et du terme de répulsion nucléaire E_{nucl} :

$$E_{tot} = E_{el} + E_{nucl} \quad \text{avec} \quad E_{nucl} = \sum_{J>I}^N \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}} \quad (\text{C-39})$$

La présence du terme biélectronique $\hat{h}_{12}$ (C-36) ne rend possible la résolution exacte de l'équation de SCHRÖDINGER que dans le cas des systèmes monoélectroniques, *i.e.* dans le cas de l'hydrogène ou des ions hydrogénoïdes. Des approximations sont alors à mettre en place afin de pouvoir traiter des systèmes polyélectroniques.

31. Ψ_{el} dépend des coordonnées électroniques q_i (variables) et des coordonnées nucléaires Q_I (paramètres)

Annexe D : Méthode post-Hartree-Fock : MP2

La méthode de perturbation Møller-Plesset [109] est une des méthodes permettant la description d'une partie de la corrélation. Elle est une adaptation aux systèmes polyélectroniques de la théorie, plus générale, développée par RAYLEIGH et SCHRÖDINGER et connue sous le nom de théorie des perturbations à plusieurs corps (MBPT).

Dans la théorie de perturbation de Møller-Plesset, le Hamiltonien total est séparé en deux :

- une partie contenant les fonctions propres et les valeurs propres du déterminant Hartree-Fock
- une partie perturbée V .

L'énergie est alors exprimée comme une somme de ces deux contributions :

$$\hat{H} |\Phi_i\rangle = (\hat{F} + \hat{V}) |\Phi_i\rangle = \epsilon_i |\Phi_i\rangle \quad (\text{D-40})$$

$\hat{F}$ étant l'opérateur de Fock, et $\hat{V}$ étant le potentiel de corrélation défini par :

$$\hat{V} = \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i (2\hat{J}_i - \hat{K}_i) \quad (\text{D-41})$$

On connaît déjà les solutions de l'équation :

$$\hat{F} |\Phi_i\rangle = E_i^{(0)} |\phi_i\rangle \quad (\text{D-42})$$

La théorie des perturbations stipule que si $\hat{V}$ est petit par-rapport à $\hat{F}$, on peut alors développer l'opérateur $\hat{H} = \hat{F} + \lambda\hat{V}$ en série de Taylor selon λ , λ étant un paramètre qui quantifie l'ordre de la perturbation :

$$\epsilon_i = E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \dots \quad (\text{D-43})$$

$$|\Phi_i\rangle = |\phi_i^{(0)}\rangle + \lambda |\phi_i^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\phi_i^{(2)}\rangle + \dots \quad (\text{D-44})$$

et on peut ainsi montrer que :

$$E_i^{(0)} = \langle \phi_i^{(0)} | \hat{F} | \phi_i^{(0)} \rangle \quad (\text{D-45})$$

$$E_i^{(1)} = \langle \phi_i^{(0)} | \hat{V} | \phi_i^{(0)} \rangle \quad (\text{D-46})$$

$$E_i^{(2)} = \sum_j \frac{|\langle \phi_i^{(0)} | \hat{V} | \phi_j^{(0)} \rangle|^2}{E_i^{(0)} - E_j^{(0)}} \quad (\text{D-47})$$

La perturbation la plus utilisée est la perturbation au deuxième ordre, plus connue sous l'acronyme MP2 [109]. Cette méthode permet de récupérer une grande partie de la corrélation. Malgré quelques problèmes de convergence, cette méthode est très efficace et requiert dans la pratique des temps de calculs acceptables, proportionnels à N^5 , où N est le nombre d'électrons du système étudié.

Annexe E : Méthode semi-empirique : PM6

La « Parametric Method number 6 », noté PM6 et développée par STEWART, est une méthode semi-empiriques de type NDDO (Neglect of Diatomic Differential Overlap) paramétrisée selon un grand nombre de données (9000 molécules) issues de bases de données de référence (CSD, NIST, WebBook et de calculs de type *ab initio*). La plupart des approximations faites dans le cadre de la méthode PM6 sont les mêmes que celles imposées dans les méthodes AM1 et PM3. Seuls la description des interactions noyaux-noyaux, des fois spécifiques à certaines diatomiques, et la prise en compte des orbitales d pour les atomes allant de l'hydrogène à l'argon.

Références bibliographiques

- [1] M.T. Dang, L. Hirsch, and G. Wantz. *Advanced Materials*, 23 :3597, 2011.
- [2] N.S. Sariciftci, L. Smilowitz, D. Braun, G. Srdanov, V. Srdanov, F. Wudl, and A.J. Heeger. *Synthetic Metals*, 55 :3125, 1993.
- [3] B. Kraabel, C.H. Lee, D. McBranch, D. Moses, N.S. Sariciftci, and A.J. Heeger. *Chemical Physics Letters*, 213 :389, 1993.
- [4] N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, and F. Wudl. *Synthetic Metals*, 59 :333, 1993.
- [5] American society for testing and materials. <http://www.astm.org>.
- [6] C. Gueymard, D. Myers, and K. Emery. *Solar Energy*, 73 :443–467, 2002.
- [7] C. Gueymard. Simple model of the atmospheric radiative transfert of sunshine. <http://www.nrel.gov/rredc/smarts/>.
- [8] United States Committee on Extension to the Standard Atmosphere. U.s. standard atmosphere, 1976, 1976.
- [9] J.L. Brédas, D. Beljonne, V. Coropceanu, and J. Cornil. *Chemical Reviews*, 104 :4917, 2004.
- [10] C.J. Bradec, A. Cravino, D. Meissner, N.S. Sariciftci, T. Fromherz, M.T. Rispens, L. Sanchez, and J.C. Hummelen. *AFM*, 11 :374, 2001.
- [11] M.C. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A.J. Heeger, and C.L. Brabec. *Advanced Materials*, 18 :789, 2006.
- [12] A. Moujoud, S.H. Oh, J.J. Hye, and H.J. Kim. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95 :1037, 2011.
- [13] M.O. Reese, M.S. White, G. Rumbles, D.S. Ginley, and S.E. Shaheen. *Applied Physics Letters*, 92 :053307, 2008.

- [14] M.O. Reese, A.J. Morfa, M.S. White, N. Kopidakis, S.E. Shaheen, G. Rumbles, and D.S. Ginley. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 92 :746, 2008.
- [15] R. De Bettignies, J. Leroy, M. Firon, and C. Sentein. *Synthetic Metals*, 156 :510, 2006.
- [16] Mikkel Jørgensen, Kion Norrman, and Frederik C. Krebs. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 92 :686, 2008.
- [17] B.M. Henry, F. Dinelli, K.-Y. Zhao, C.R.M. Grovenor, O.V. Kolosov, G.A.D. Briggs, A.P. Roberts, R.S. Kumar, and R.P. Howson. *Thin Solid Films*, 500 :355, 1999.
- [18] K. Norrman and F.C. Krebs. *Surface and Interface Analysis*, 36 :1542, 2004.
- [19] K. Norrman, N.B. Larsen, and F.C. Krebs. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90(17) :2793, 2006.
- [20] A. Tournebize, P.O. Bussiere, P. Wong-Wah-Chung, S. Therias, A. Rivaton, J.L. Gardette, S. Beaupre, and M. Leclerc. *Advanced Energy Materials*, 3 :478, 2013.
- [21] A. Dkhissi, F. Louwet, L. Groenendaal, D. Beljonne, R. Lazzaroni, and J.L. Brédas. *Chemical Physics Letters*, 359 :466, 2002.
- [22] V.M. Geskin, A. Dkhissi, and J.L. Brédas. *International Journal of Quantum Chemistry*, 91 :350, 2003.
- [23] M.S.A. Abdou and S. Holdcroft. *Macromolecules*, 26 :2954, 1993.
- [24] N. Dam, R.D. Scurlock, B. Wang, L. Ma, M. Sundahl, and P.R. Ogilby. *Chemistry of Materials*, 11 :1302, 1302.
- [25] H.W. Sarkas, W. Kwan, S.R. Flom, C.D. Merritt, and Z.H. Kafafi. *Journal of Physical Chemistry*, 100 :5169, 1996.
- [26] M. Manceau, S. Chambon, A. Rivaton, J.-L. Gardette, S. Guillerez, and N. Lemaitre. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 94 :1572, 2010.
- [27] A. Rivaton, S. Chambon, M. Manceau, J.-L. Gardette, N. Lemaitre, and S. Guillerez. *Polymer Degradation and Stability*, 95 :278, 2010.
- [28] S. Chambon, A.s. Rivaton, J.-L. Gardette, and M. Firon. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 92 :785, 2008.

- [29] P.J. Krusic, E. Wasserman, B.A. Parkinson, B. Malone, E.R. Holler, P.N. Keizer, J.R. Morton, and K.F. Preston. *Journal of the American Chemical Society*, 113 :6274, 1991.
- [30] P.J. Krusic, E. Wasserman, P.N. Keizer, J.R. Morton, and K.F. Preston. *Science*, 254 :1183, 1991.
- [31] K.M. Creegan, J.L. Robbinsa, W.K. Robbins, J.M. Millara, R.D. Sherwood, P.J. Tindall, D.M. Cox, J.P. McCauleya, and D.R. Jones. *Journal of the American Chemical Society*, 114/3 :1103, 1992.
- [32] J.O. Escobedo, A.E. Frey, and R.M. Strongin. *Tetrahedron Letters*, 43 :6117, 2002.
- [33] G.H. Kroll, P.J. Benning, Y. Chen, T.R. Ohno, J.H. Weaver, L.P.F. Chibante, and R.E. Smalley. *Chemical Physics Letters*, 181 :112, 1991.
- [34] C. Taliani, G. Ruani, R. Zamboni, R. Danieli, S. Rossini, V.N. Denisov, V.M. Burlakov, F. Negri, G. Orlandi, and F. Zerbetto. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 3, 1993.
- [35] S. Chambon, A. Rivaton, J.-L. Gardette, and M. Firon. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91/5 :394, 2007.
- [36] A.M. Nardes, M. Kemerink, M.M. de Kok, E. Vinken, K. Maturova, and R.A.J. Janssen. *Organoc Electronics*, 9 :727, 2008.
- [37] Kenji Kawano, Roberto Paciosc, Dmitry Poplavskyy, Jenny Nelsonc, Donald D.C. Bradleyc, and James R. Durrantb. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90(20) :3520, 2006.
- [38] K. Kawanoa, R. Pacios, D. Poplavskyy, J. Nelson, D.D.C. Bradley, and J.R. Durrant. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90 :3520, 2006.
- [39] M. Manceau, A. Rivaton, J.-L. Gardette, S. Guillerez, and N. Lemaitre. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95 :1315, 2011.
- [40] R. Pacios, A.J. Chatten, K. Kawano, J.R. Durrant, D.D.C. Bradley, and J. Nelson. *Advanced Functional Materials*, 16 :2117, 2006.
- [41] K. Kawano, R. Pacios, D. Poplavsky, J. Nelson, D.D.C. Bradley, and J.R. Durrant. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90 :3520, 2006.

- [42] M.O. Reesea, M.S. White, G. Rumbles, D.S. Ginleya, and S.E. Shaheen. *Applied Physics Letters*, 92 :053307, 2008.
- [43] M.T. Lloyd, D.C. Olson, P. Lu, E. Fang, D.L. Moore, M.S. White, M.O. Reese, D.S. Ginley, and J.W.P. Hsu. *Journal of Materials Chemistry*, 19 :7638, 2009.
- [44] K. Norrman and F.C. Krebs. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90 :213, 2006.
- [45] K. Norrman, S.A. Gevorgyan, and F.C. Krebs. *Applied Materials Interfaces*, 1 :102, 2009.
- [46] F.C. Krebs, J.E. Carlé, N. Cruys-Bagger, M. Andersen, M.R. Lilliedal, M.A. Hammond, and S. Hvidt. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 86 :499, 2005.
- [47] M. Lögdlund and J.L. Brédas. *Journal of Chemical Physics*, 101 :4357, 1994.
- [48] C.W. Bulle-Lieuwma, W.J.H. VanGenip, J.K.J. Van Duren, P. Jankheim, R. Janssen, and J.W. Niemantsverdiel. *Applied Surface Science*, 203 :547, 2003.
- [49] G.-F. Wang, X.-M. Tao, and R.-X. Wang. *Nanotechnology*, 19 :145201, 2008.
- [50] A.J. Moulé and K. Meerholz. *Applied Physics B*, 86 :721, 2007.
- [51] F. Monestier, J.-J. Simon, P. Torchio, L. Escoubas, F. Flory, S. Bailly, R. de Bettignies, S. Guillerez, and C. Defranoux. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91 :405, 2007.
- [52] K.R. Moritz. *Applied Physics Letters*, 92 :076101, 2008.
- [53] P. Destruel and I. Seguy. *Techniques de l'ingénieur*, page 1, 2004.
- [54] S.R. Forrest. *MRS Bulletin*, 30 :28, 2005.
- [55] G. Yu, J. Gao, J.C. Hummelen, F. Wudl, and A.J. Heeger. *Science*, 270 :1789, 1995.
- [56] S. Barrow, T. Heiser, F. Richard, C. Brochon, C. Ngov, K. van de Wetering, G. Hadzioannou, D.V. Anokhin, and D. Ivanov. *Macromolecules*, 41 :2701, 2008.

- [57] S.K. Hau, H.-L. Yip, N.S. Baek, J. Zou, K. O'Malley, and A.K.Y. Jen. *Applied Physics Letters*, 92 :253301, 2008.
- [58] F. Zhang, X. Xu, W. Tang, J. Zhang, Z. Zhuo, J. Wang, J. Wang, Z. Xu, and Y. Wang. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95 :1785, 2011.
- [59] Martin Brinkmann and Patrice Rannou. *Advanced Functional Materials*, 0000(00) :1, 2006.
- [60] Martin Brinkmann and Patrice Rannou. *Macromolecules*, 2009.
- [61] S. Bertho, G. Janssen, T.J. Cleij, B. Conings, W. Moons, A. Gadisa, J. D'Haen, E. CGoovaerts, L. Lutsen, J. Manca, and D. Vanderzande. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 92 :753, 2008.
- [62] J.C. Hindson, B. Ulgut, R.H. Friend, E.A. Greenham, B. Norder, A. Kotlewski, and T.J. Dingemans. *J. Mater. Chem.*, 20 :937, 2010.
- [63] B.J. Kim, Y. Miyamoto, B. Ma, and J.M.J. Fréchet. *Advanced Functional Materials*, 19 :2273, 2009.
- [64] M. Drees, H. Hoppe, C. Winder, H. Neugebauer, N.S. Sariciftci, M. Schwinger, F. Schäßler, C. Topf, M.C. Scharber, Z. Zhu, and R. Gaudiana. *Journal of Materials Chemistry*, 15 :5158, 2005.
- [65] S. Miyanishi, K. Tajima, and K. Hashimoto. *Macromolecules*, 42 :1610, 2009.
- [66] F. Giacalone and N. Martín. *Advanced Materials*, 22 :4220, 2010.
- [67] A. Marcos Ramos, M.T. Rispens, J.K.J. van Duren, J.C. Hummelen, and R.A.J. Janssen. *Journal of the American Chemical Society*, 123 :6714, 2001.
- [68] N. Sary, F. Richard, C. Brochon, N. Leclerc, P. Lévêque, J.-N. Audinot, S. Berson, T. Heiser, G. Hadziioannou, and R. Mezzenga. *Advanced Materials*, 22 :763, 2010.
- [69] H. Klauk, J.-R. Huang, J.A. Nichols, and T.N. Jackson. *Thin Solid Films*, 366 :272, 2000.
- [70] J.W. Lim and M. Isshiki. *Journal of Applied Physics*, 99 :213, 2006.
- [71] C.C. Wu, C.I. Wu, J.C. Sturm, and A. Kahn. *Applied Physics Letters*, 70 :1348, 1997.

- [72] B.H. Cumpston, I.D. Parker, and K.F. Jensen. *Journal of Applied Physics*, 81 :3716, 1997.
- [73] N.R. Armstrong, C. Carter, C. Donley, A. Simmonds, P. Lee, M. Brumbach, B.Kippelen, B. Domercq, and S. Yoo. *Thin Solid Films*, 445 :342, 2003.
- [74] V. Shrotriya, G. Li, Y. Yao, C.-W. Chu, and Y. Yang. *Applied Physics Letters*, 88 :073508, 2006.
- [75] S. Karg, J.C. Scott, J.R. Salem, and M. Angdopoulos. *Synthetic Metals*, 80 :111, 1996.
- [76] G. Gustafsson, G.M. Treacy, Y. Cao, F. Klavetter, N. Colaneri, and A.J. Heeger. *Synthetic Metals*, 57 :4123, 1993.
- [77] H. Frohne, S.E. Shaheen, C.J. Brabec, D.C. Müller, N.S. Sariciftci, and K. Meerholz. *ChemPhysChem*, 3 :795, 2002.
- [78] S.B. Rim, S. Zhao S.R. Scully, M.D. McGehee, and P. Peumans. *Applied Physics Letters*, 91 :243501, 2007.
- [79] F.C. Krebs. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2006.
- [80] B.C. Thompson and M.J. Fréchet. *Angewandte Chemie International Edition*, 47 :58, 2008.
- [81] P. Schlinsky, C. Waldauf, and C.J. Brabec. *Applied Physics Letters*, 81 :3885, 200.
- [82] J. Xue, S. Uchida, B.P. Rand, and S.R. Forrest. *Applied Physics Letters*, 85 :5757, 2004.
- [83] V. Lukes, M. Breza, T. Palszegi, V. Laurinc, and i. Vrabel. *Macromolecular Theory and Simulations*, 10 :592, 2001.
- [84] J. Roncali and C. Thobiegauthier. *Advanced Materials*, 6 :846, 1994.
- [85] L. Walmsley, O.R. Nascimento, A. Pawlicka, A.A. Correa, A.A.J. Oliveira, L.O.S Bulhoes W.A. Ortiz, and E.C. Pereira. *Synthetic Metals*, 101 :355, 1999.
- [86] F. Wudl, M. Kobayashi, and A.S. Heeger. *J. Org. Chem.*, 49 :3382, 1984.
- [87] F. Ouhib, R.C. Hiorns R. de Bettignies, S. Baillg, J. Desbrières, and C. Dagron-Lartigau. *Thin Solid Films*, 516 :7199, 2008.

- [88] J.-M. Raimundo. PhD thesis, University of Angers, 2000.
- [89] J.G. Mei, K.R. Graham, R. Stalder, and J.R. Reynolds. *Organics Letters*, 12 :660, 2010.
- [90] Würthner. *J. Mater. Chem.*, 20 :240, 2010.
- [91] V.D. Mihailetschi, J.K.J. van Duren, P.W.M. Blom, J.C. Hummelen, R.A.J. Janssen, J.M. Kroon, M.T. Rispens, W.J.H. Verhees, and M.M. Wienk. *Advanced Functional Materials*, 13 :43, 2003.
- [92] M.M. Wienk, J.M. Kroon, W.J.H. Verhees, J. Knol, J.C. Hummelen, P.A. van Hal, and R.A.J. Janssen. *Angewandte Chemie International Edition*, 42 :3371, 2003.
- [93] A.K. Geim and K.S. Novoselov. *Nat. Mater.*, 6 :183, 2007.
- [94] H.B. Heersche, P. Jarillo-Herrero, J.B. Oostinga, L.M.K. Vandersypen, and A.F. Morpurgo. *Nanotechnology*, 446 :56, 2007.
- [95] H.B. Heersche, P. Jarillo-Herrero, J.B. Oostinga, L.M.K. Vandersypen, and A.F. Morpurgo. *Solid State Commun*, 143 :72, 2007.
- [96] Y.B. Zhang, Y.W. Tan, H.L. Stormer, and P. Kim. *Nanotechnology*, 438 :201, 2005.
- [97] Z. Liu, Q. Liu, Y. Huang, Y. Ma, S. Yin, and X. Zhang. *Advanced Materials*, 20 :3924, 2008.
- [98] X. Feng, W. Pisula, M. Takase, X. Dou, V. Enkelmann, M. Wagner, N. Ding, and K. Müllen. *Chemistry of Materials*, 20 :2872, 2008.
- [99] E. Ostunia. *Liquid Crystals*, 26 :541, 1999.
- [100] Erwin Schrödinger. La situation actuelle en mécanique quantique. 1935.
- [101] Gordon Moore. *Electronics Magazine*, 1965.
- [102] J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. *Physical Review Letters*, 77 :3865, 1996.
- [103] C. Adamo and V. Barone. *Journal of Chemical Physics*, 110 :6158, 1999.
- [104] C. Adamo and V. Barone. *Chemical Physics Letters*, 274 :274, 1997.
- [105] A.D. Becke. *Journal of Chemical Physics*, 98 :5648, 1993.

- [106] A. D. Becke. *Physical Revue A*, 38 :3098, 1988.
- [107] C.T. Lee, W.T. Yang, and R.G. Parr. *Physical Review B*, 37 :785, 1988.
- [108] A. D. Boese and J. M. Martin. *Journal of Chemical Physics*, 121 :3405, 2004.
- [109] C. Møller and M. S. Plesset. *Physical Revue*, 46 :618, 1934.
- [110] A.D. Becke. *Journal of Chemical Physics*, 107 :8554, 1997.
- [111] F. A. Hamprecht, A. J. Cohen, D. J. Tozer, and N. C. Handy. *Journal of Chemical Physics*, 109 :6264, 1998.
- [112] P. J. Wilson, T. J. Bradley, and D. J. Tozer. *Journal of Chemical Physics*, 115 :9233, 2001.
- [113] T. W. Keal and D. J. Tozer. *Journal of Chemical Physics*, 123 :121103, 2005.
- [114] H. Iiakura, T. Tsuneda, T. Yanai, and K. Hirao. *Journal of Chemical Physics*, 115 :3540, 2001.
- [115] J.-D.Chai and M. Head-Gordon. *Journal of Chemical Physics*, 128 :084106, 2008.
- [116] J.-D. Chai and M. Head-Gordon. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 10 :6615, 2008.
- [117] P.Barchewitz. *Spectroscopie atomique et moléculaire*. 1971.
- [118] E.B.Wilson, J.C.Decius, and P.C. Cross. *Molecular Vibrations*. 1955.
- [119] G.Herzberg. *Infrared and Raman Spectra*. D. Van Nostrand, 1945.
- [120] C.Pouchan. *Approche de la fonction potentielle nucléaire à partir du calcul de fonction d'onde (Application à l'étude des modes de vibrations moléculaires)*. Thèse d'état, Université de Pau et des PAys de l'Adour, Mars 1978.
- [121] K.Zaki. *Étude des modes de vibration au-delà de l'approximation harmonique : Application de la résolution des problèmes vibrationnels de molécules de type X_2CNX ($X=F,H$)*. PhD thesis, Université de Pau et des Pays de l'Adour, juillet 1996.
- [122] C.Eckart. *Phys. Rev.*, 47 :552, 1935.
- [123] H.B.G.Casimir. *The Rotation of Rigid Body in Quantum Mechanics*. Leyden, 1931.

- [124] P.Pulay, G.Fogarasi, F.Pang, and J.E.Boggs. *J. Am. Chem. Soc.*, 101 :2550, 1979.
- [125] L.Pauling and E.B.Wilson. *Introduction to Quantum Mechanics*. 1935.
- [126] W.H.Shaffer. *J. Chem. Phys.*, 9 :607, 1941.
- [127] W.H.Shaffer. *Rev. Mod. Physics*, 16 :245, 1944.
- [128] J.D.Louck and W.H.Shaffer. *J. Mol. Spectr.*, 4 :285, 1960.
- [129] P.Carbonnière. *Calcul ab initio de spectres vibrationnels anharmoniques - Développement méthodologique pour le traitement de systèmes de grande taille*. PhD thesis, Université de Pau et des Pays de l'Adour, décembre 2002.
- [130] G.Simons, R.G.Parr, and J.M.Finlan. *J. Chem. Phys.*, 59 :3229, 1973.
- [131] W.Meyer, P.Botschwina, and P.G.Burton. *J. Chem. Phys.*, 84 :891, 1986.
- [132] P.E.Maslen, D.Jayatilaka, S.M.Colwel, R.D.Amos, and N.C.Handy. *J. Chem. Phys.*, 95 :7409, 1991.
- [133] R.Hoy, I.M.Mills, and G.Strey. *Mol. Phys.*, 24 :1265, 1972.
- [134] H.H.Nielsen. *Revs. Modern Phys.*, 23 :90, 1951.
- [135] J.F.Gaw, Y.Yamagouchi, R.B.Remington, Y.Osamura, and H.F.Schaefer. *Chem. Phys.*, 109 :237, 1986.
- [136] P.Pulay. *Mol. Phys. Rev.*, 17 :197, 1969.
- [137] N.C. Handy and H.F.Schaefer. *J. Chem. Phys.*, 81 :5031, 1984.
- [138] J.Gauss and J.F.Stanton. *Chem. Phys. Lett.*, 276 :70, 1997.
- [139] P.Carbonniere and V.Barone. *Chem. Phys. Lett.*, 399 :226, 2004.
- [140] P.Carbonniere, T.Lucca, C.Pouchan, N.Regia, and V.Barone. *J. Comput. Chem.*, 26 :384, 2005.
- [141] D.Bégué, P.Carbonnière, and C.Pouchan. *J. Phys. Chem. A*, 109(20) :4611, 2005.
- [142] A.D.Boese, W.Klopper, and J.M.L.Martin. *Mol. Phys.*, 103(6-8) :863, 2005.
- [143] A.D.Boese, W.Klopper, and J.M.L.Martin. *Int. J. Quant. Chem.*, 104 :830, 2005.

- [144] D.Bégué, A.Bénidar, and C.Pouchan. *Chem. Phys. Lett., sous presse*, 430 :215, 2006.
- [145] D.Bégué and C.Pouchan. *J. Comput. Chem.*, 28 :1456, 2007.
- [146] D.Bégué, S.Elissalde, E.Péré, P.Iratçabal, and C. Pouchan. *Journal of Physical Chemistry A*, 110 :7793, 2006.
- [147] P.Barchewitz. *Spectroscopie infrarouge - Vibrations moléculaires*. Gauthier-Villars et Cie, Paris, 1961.
- [148] D.Papousek and M.R.Aliev. *Molecular Vibrational-Rotational Spectra*. Elsevier, 1982.
- [149] J.H.Van Vleck. *Phys. Rev.*, 33 :467, 1929.
- [150] T.Oka. *J. Chem. Phys.*, 47 :5410, 1967.
- [151] 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, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian, Inc., and Wallingford CT.
- [152] E.Fermi. *Z. Physik.*, 71 :250, 1931.
- [153] B.T.Darling and D.M.Dennison. *Phys. Rev.*, 57 :128, 1940.
- [154] J.M.L. Martin and P.R. Taylor. *Spectrochimica Acta Part A*, 1997.
- [155] H.H. Nielsen. *Reviews of Modern Physics*, 1951.
- [156] J.-O. Jung and R.B. Gerber. *Journal of Chemical Physics*, 1996.

- [157] L.S. Norris, M.A. Ratner, A.E. Roitberg, and R.B. Gerber. *Journal of Chemical Physics*, 1996.
- [158] C.Pouchan and K.Zaki. *J. Chem. Phys.*, 107 :342, 1997.
- [159] S.Carter, S.J. Culik, and J.M.Bowman. *J. Chem. Phys.*, 107 :10458, 1997.
- [160] J.Koput, S.Carter, and N.C.Handy. *J. Chem. Phys.*, 115 :8345, 2001.
- [161] P.Cassam-Chenaï and J.Lievin. *Int. J. Quant. Chem.*, 93 :245, 1993.
- [162] N.Gohaud, D.Bégué, C.Darrigan, and C.Pouchan. *J. Comp. Chem.*, 26 :743, 2005.
- [163] F.Culot and J.Lievin. *Theoret. Chim. Acta*, 89 :227, 1995.
- [164] R.E. Wyatt, C. Lung, and C. Leforestier. *Acc. Chem. Res.*, 1995.
- [165] D. Bégué, N. Gohaud, C. Pouchan, P. Cassam-Chenai, and J. Lievin. *Journal of Chemical Physics*, 127 :164115, 2007.
- [166] J.M. Bowman. *Journal of Chemical Physics*, 1978.
- [167] J.M. Bowman. *Acc. Chem. Res.*, 1986.
- [168] R.B. Gerber and M.A. Ratner. *Adv. Chem. Phys.*, 1988.
- [169] R.B. Gerber and M.A. Ratner. *Chemical Physics Letters*, 1979.
- [170] S. Carter, N.C. Handy, and J.M. Bowman. *Mol. Phys.*, 2009.
- [171] P. Seidler, E. Matito, and O. Christiansen. *Journal of Chemical Physics*, 2010.
- [172] K. Yagi, S. Hirata, and K. Hirao. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2008.
- [173] J.M.Bowman. *J. Chem. Phys.*, 68 :608, 1978.
- [174] K.M.Christoffel and J.M.Bowman. *Chem. Phys. Lett.*, 85 :200, 1982.
- [175] T.C.Thomson and D.G. Truhlar. *Chem. Phys. Lett.*, 75 :87, 1980.
- [176] D.C.Carney, L.L.Sprandel, and W.Kern. *Adv. Chem. Phys.*, 37 :305, 1978.
- [177] H.Romanovski, J.M.Bowman, and L.B.Harding. *J. Chem. Phys.*, 82 :4155, 1985.
- [178] R.B. Gerber and M.A.Ratner. *Chem. Phys. Lett.*, 68 :195, 1979.
- [179] P.Cassam-Chenaï and J.Liévin. *Int. J. Quantum Chem.*, 93 :245, 2003.

- [180] P.Cassam-Chenaï and J.Liévin. *J. Comput.Chem.*, 27 :627, 2006.
- [181] F.Ribeiro, C.Iung, and C.Leforestier. *Chem. Phys. Lett.*, 362 :199, 2002.
- [182] I. Baraille, C. Larrieu, A. Dargelos, and M. Chaillet. *Chem. Phys.*, 273 :91, 2001.
- [183] C. Pouchan and K. Zaki. *Journal of Chemical Physics*, 1997.
- [184] C. Pouchan, M. Aouni, and D. Bégué. *Chemical Physics Letters*, 2001.
- [185] Y. Scribano and D.M. Benoit. *Chemical Physics Letters*, 2008.
- [186] D. Bégué, G. GuangHua Qiao, and C. Wentrup. *Journal of the American Chemical Society*, 134 :5339, 2012.
- [187] R.C. Hiorns, R. de Bettignies, J. Leroy, S. Bailly, M. Firon, C. Sentein, A. Koukh, H. Preud’homme, and C. Dagron-Lartigau. *Advanced Functional Materials*, 16 :2263, 2006.
- [188] F. Ouhib. PhD thesis, Université de Pau et des Pays de l’Adour, 2008.
- [189] F. Ouhib, A. Dkhissi, R.C. Hiorns, P. Iratçabal, A. Khoukh, J. Desbrières, C. Pouchan, and C. Dagron-Lartigau. *Journal of Polymer Science Part A*, 46 :7505, 2008.
- [190] N.E. Jackson, B.M. Savoie, K.L. Kohlstedt, M. Olvera de la Cruz, G.C. Schatz, L.X. Chen, and M.A. Ratner. *Journal of the American Chemical Society*, page in press.
- [191] R.C. Hiorns, P. Iratçabal, D. Bégué, A. Khoukh, R. de Bettignies, J. Leroy, M. Firon, C. Sentein, H. Martinez, H. Preud’homme, and C. Dagron-Lartigau. *J. of Polymer Chem. Part A*, 47 :2304, 2009.
- [192] E.F. de Oliveira, A. Camilo Jr, L.C. de Silva-Filho, and F. Lavarda. *J. Polym Sci Part B : Polym Phys.*, 51 :842, 2013.
- [193] C.W. Tang. *Applied Physics Letters*, 48 :183, 1986.
- [194] J.U. Lee, W. Jung, J.W. Jo, and W.H. Jo. *Journal of Materials Chemistry*, 22 :24265, 2012.
- [195] F. Croccolo, M.-A. Arnaud, D. Bégué, and H. Bataller. *Journal of Chemical Physics*, 135 :034901, 2011.
- [196] J.J.P. Stewart. *J. Mol. Model.*, 13 :1173, 2007.

- [197] E. Yurtsever. *Synthetic Metals*, 427 :135, 2003.
- [198] J.S. deMelo, L.M. Silva, L.G. Arnaut, and R.S. Becker. *Journal of Chemical Physics*, 111 :5427, 1999.
- [199] R. Dovesi, R. Orlando, B. Civalleri, C. Roetti, V.R. Saunders, and C. M. Zicovich-Wilson. *Z. Kristallogr.*, 220 :571, 2005.
- [200] R. Dovesi, V.R. Saunders, C. Roetti, R. Orlando, C.M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, B. Civalleri, K. Doll, N.M. Harrison, I.J. Bush, P. D’Arco, , and M. Llunell. *Crystal09 user’s manual*, 2009.
- [201] A. Tournebize, P.-O. Bussière, P. Wong-Wah-Chung, S. Thérias, A. Rivaton, J.-L. Gardette, S. Beaupré, and M. Leclerc. *Advanced Energy Materials*, 3 :478, 2012.
- [202] M. Manceau, A. Rivaton, J.-L. Gardette, S. Guillerez, and N. Lemaître. *Polymer Degradation and Stability*, 94 :898, 2009.
- [203] M. Manceau, J. Gaume, A. Rivaton, J.-L. Gardette, G. Monier, and L. Bideux. *Thin Solid Films*, 518 :7113, 2010.
- [204] J. Cioslowski, M. Martinov, and S.T. Mixon. *Journal of Chemical Physics*, 97 :10948, 1993.
- [205] N.Gohaud, D.Begue, and C.Pouchan. *Chem. Phys.*, 310 :85, 2005.
- [206] D. Bégué, I. Baraille, P.-A. Garrain, A. Dargelos, and T. Tassaing. *Journal of Chemical Physics*, 133 :034102, 2010.
- [207] Y. Zou, A. Najari, P. Berrouard, S. Beaupre, B. Reda Aich, Y. Tao, and M. Leclerc. *Journal of the American Chemical Society*, 132(15) :5330, 2010.
- [208] T. Roisnel and J. Rodriguez-Carvajal. Ed. R. Delhez and E.J. Mittenmeijer, 2000.
- [209] E.J. Mittemeijer and U. Welzel. *Z. Kristallogr.*, 223 :552, 2008.
- [210] S. Lois, J.-C. Florès, J.-P. Lère-Porte, F. Serein-Spirau, J. Moreau, K. Miqueu, J.-M. Sotiropoulos, P. Baylère, M. Tillard, and C. Belin. *European Journal of Organic Chemistry*, page 4019, 2007.
- [211] J. Xue, B.P. Rand, S. Uchida, and S.R. Forrest. *Advanced Materials*, 17 :66, 2005.

- [212] F. Yang, M. Shtein, and S.R. Forrest. *nature materials*, 4 :37, 2005.
- [213] J. Liu, Y.J. Shi, and Y. Yang. *Advanced Functional Materials*, 11 :420, 2001.
- [214] B.J. Landi, R.P. Ruffaello, S.L. Castro, and S.G. Bailey. *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, 13 :165, 2005.
- [215] E. Kymakis, E. Koudoumas, I. Franghiadakis, and G.A.J. Amaratunga. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 39 :1058, 2006.
- [216] E. Kymakis, I. Alexandrou, and G.A.J. Amaratunga. *Journal of Applied Physics*, 93 :1764, 2003.
- [217] J.X. Geng and T.Y. Zeng. *Journal of the American Chemical Society*, 128 :16827, 2006.
- [218] E. Kymakis and G.A.J. Amaratunga. *Applied Physics Letters*, 80 :112, 2002.
- [219] S. Gilje, S. Han, M. Wang, and R.B. Kaner. *Nano Letters*, 7 :3394, 2007.
- [220] S. Watcharotone, D.A. Dikin, S. Stankovich, R. Piner, I. Jung, G.H.B. Dommett, G. Evremenko, S.E. Wu, S.F. Chen, C.P. Liu, S.T. Nguyen, and R.S. Ruoff. *Nano Letters*, 7 :1888, 2007.
- [221] X. Wang, L. Zhi, and K. Müllen. *Nano Letters*, 8 :323, 2008.
- [222] L.-S. Li and X. Yan. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 1 :2572, 2010.
- [223] X. Yan, X. Cui, B. Li, and L.-S. Li. *Nano Letters*, 10 :1869, 2010.
- [224] X. Yan, B. Li, X. Cui, Q. Wei, K. Tajima, and L. Li. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2 :1119, 2011.
- [225] D.M. Chapin, C.S. Fuller, and G.L. Pearson. *Journal of Applied Physics*, 25 :676, 1954.
- [226] A. Geetzberger and C. Hebling. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 62 :1, 2000.
- [227] M.T. Dang, L. Hirsch, G. Wantz, and J. D. Wuest. *Chemical Reviews*, 113 :3734, 2013.
- [228] Y. Kim, S. Cook, S.M. Tuladhar, S.A. Choulis, J. Nelson, J.R. Durrant, D.D.C. Bradley, M. Giles, I. Mcculloch, C.S. Ha, and M. Ree. *nature materials*, 5 :197 and references therein, 2006.

- [229] Y.-J. Cheng, S.-H. Yang, and C.-S. Hsu. *Chemical Reviews*, 109 :5868, 2009.
- [230] F. Bonaccorso, Z. Jun, T. Hasan, and A.C. Ferrari. *Nature Photonics*, 4 :611, 2010.
- [231] X. Zhao and X. Zhan. *Electron transporting semiconducting polymers in organic electronics – The Royal Society of Chemistry*, 2011.
- [232] F. Ouhib, A. Khoukh, J.-B. Ledeuil, H. Martinez, J. Desbrieres, and C. Dagron-Lartigau. *Macromolecules*, 41 :9736, 2008.
- [233] X. Yang, J. Loos, S.C. Veenstra, W.J.H. Verhees, M.M. Wienk, J.M. Kroon, M.A.J. Michels, and R.A.J. Janssen. *Nano Letters*, 5 :579, 2005.
- [234] C. Müller, T.A.M. Ferenczi, M. Campoy-Qfules, J.M. Frost, D.D.C. Bradley, P. Smith, N. Stingelin-Stutzmann, and J. Nelson. *Advanced Materials*, 20 :3510, 2008.
- [235] M.A. Arnaud, D. Bégué, H. Santos Silva, E. Guille, A. Rivaton, E.F. de Oliveira, F.C. Lavarda, C. Dagron-Lartigau, P. Iratçabal, and R. Hiorns. *publication soumise*.
- [236] R. Goddard, M.W. Haenel, W.C. Herndon, C. Krüger, and M. Zander. *Journal of the American Chemical Society*, 117 :30, 1995.
- [237] N.M. Carballeira, D. Sanabria, and D. Oyola. *Arkivoc*, page 49, 2007.
- [238] X. Feng, M. Liu, W. Pisula, M. Takase, J. Li, and K. Mullen. *Advanced Materials*, 20 :2684, 2008.
- [239] G. Rouillé, M. Steglich, F. Huisken, T. Henning, and K. Müllen. *Journal of Chemical Physics*, 131 :204311, 2009.
- [240] R. Goddard, M.W. Haenel, W.C. Herndon, C. Krüger, and M. Zander. *Journal of the American Chemical Society*, 117 :30, 1995.
- [241] B. Park, J.W. Shim, H.J. Choi, and Y.W. Park. *Synthetic Metals*, 56 :3258, 1993.
- [242] I.D. Mackie and G.A. DiLabio. *Journal of Physical Chemistry A*, 112 :10968 and references therein, 2008.
- [243] X. Feng, J. Wu, V. Enkelmann, and K. Müllen. *Organics Letters*, 8 :1145, 2006.

- [244] X. Feng, J. Wu, M. Ai, W. Pisula, L. Zhi, J.P. Rabe, and K. Müllen. *Angewandte Chemie International Edition*, 46 :3033, 2007.
- [245] S. H. Wadumethrige and R. Rathore. *Organics Letters*, 10 :5139, 2008.
- [246] L.T. Scott, M.M. Boorum, Mc. Mahon, B.S. Hagen, J. Mack, J. Blank, H. Wegner, and D. Meijere. *Science*, 295 :1500, 2002.
- [247] C. Simpson. PhD thesis, Mainz University, 2006.
- [248] P. Lulinski, B. Krassowska-Swiebocka, and L. Skulski. *Macromolecules*, 9 :595, 2004.
- [249] B. Krassowska-Swiebocka, G. Prokopienko, and L. Skulski. *Macromolecules*, 10 :394, 2005.
- [250] L.C. Brazdil and C.J. Cutler. *J. Org. Chem.*, 61 :9621, 1996.
- [251] A. Carpita, L. Manocci, and R. Rossi. *Eur. J. Org. Chem.*, page 1859, 2005.
- [252] R. Chinchilla and C. Najera. *Chemical Reviews*, 107 :874, 2007.
- [253] A. Vitérissi, A. Orsini, J.-M. Weibel, and P. Pale. *Tet. Lett.*, 47 :2779, 2006.