

T. Roland^a, J. Léonard^a, G. Hernandez Ramirez^a, S. Méry^a, S. Ludwigs^{b,c}, O. Yurchenko^b, S. Haacke^a

^a Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg, Université de Strasbourg - CNRS, 67034 Strasbourg Cedex 2, France

^b Freiburg Material Research Center and Freiburg Institute for Advanced Studies, University of Freiburg, 79104 Freiburg, Germany

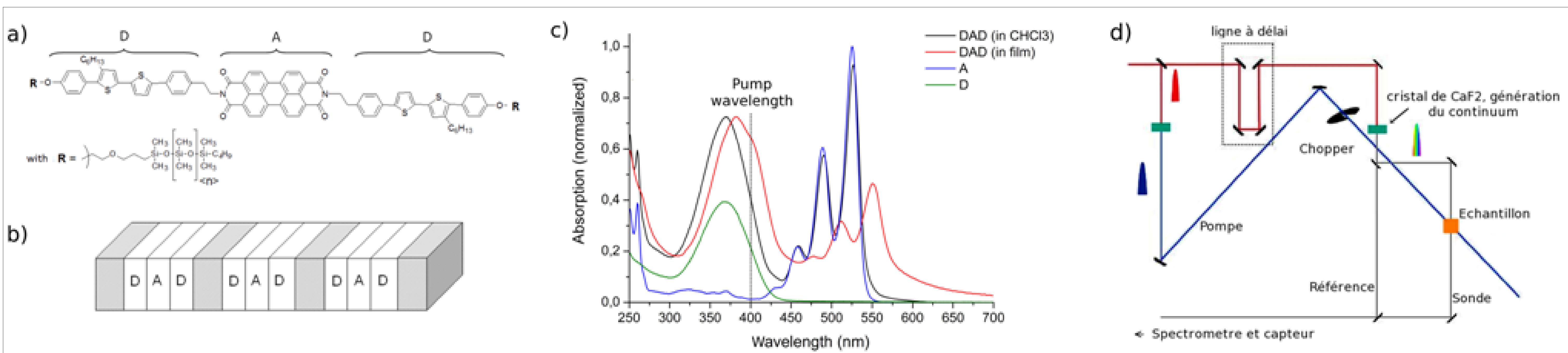
^c Institute of Polymer Chemistry, University of Stuttgart, 70569 Stuttgart, Germany

Présentation

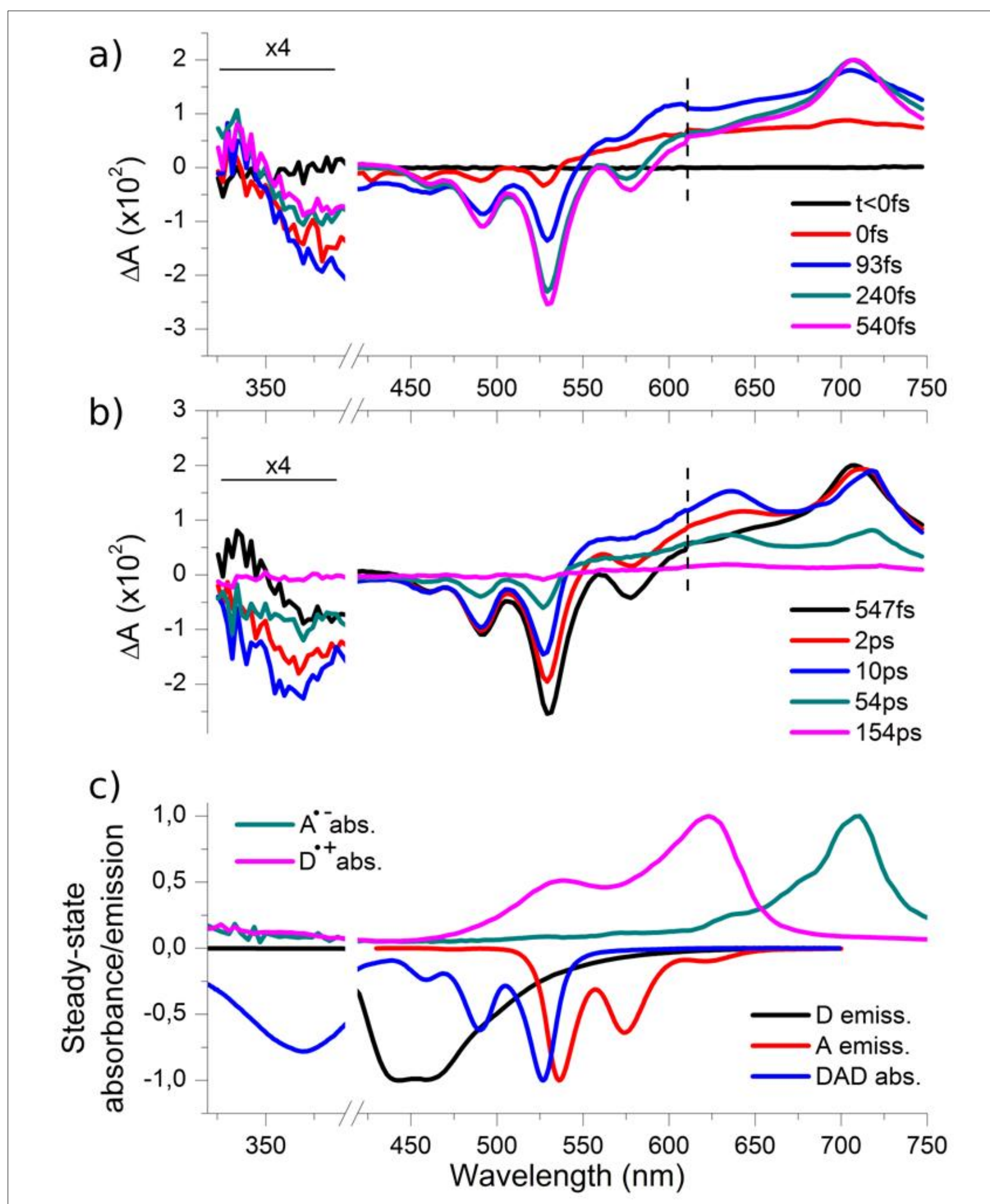
Nous étudions la dynamique (entre quelques femto- et quelques nano-secondes) d'une nouvelle triade Donneur-Accepteur-Donneur (DAD, cf. figures a et b) développée pour le photovoltaïque, à l'état cristal liquide à température ambiante. Les intérêts de cette molécule sont :

- la proximité immédiate du donneur et de l'accepteur, ce qui permet la dissociation immédiate des excitons (pas de diffusion).
- la structuration obtenue par l'état cristal liquide (cf. figure b) qui forme des domaines bi-dimensionnels qui doivent permettre aux charges de contourner les défauts.
- la possibilité pour cette structure de s'auto-réparer grâce au désordre intrinsèque de l'état cristal liquide.
- une conductivité relativement élevée grâce à l'empilement (homo-stacking) des molécules.
- la complémentarité des spectres du donneur (D) et de l'accepteur (A) qui permet de couvrir le spectre visible (cf. figure c).

Les mesures sont faites avec une expérience pompe-sonde (schématisée figure d) nous donnant accès aux spectres d'absorption différentielle (ΔA) de la molécule en solution et en film, à des temps allant de quelques femto-secondes à plusieurs nano-secondes.



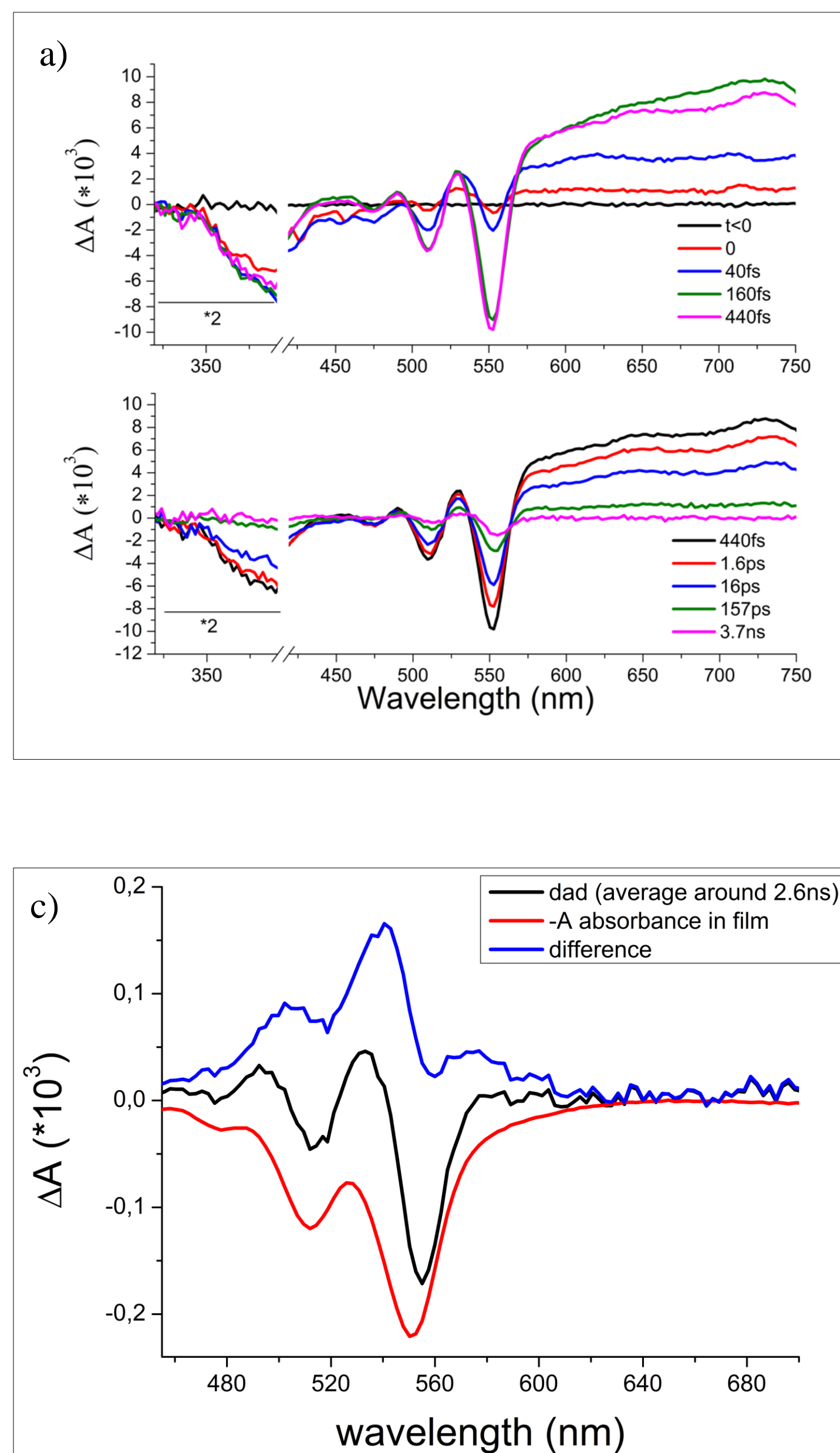
En solution



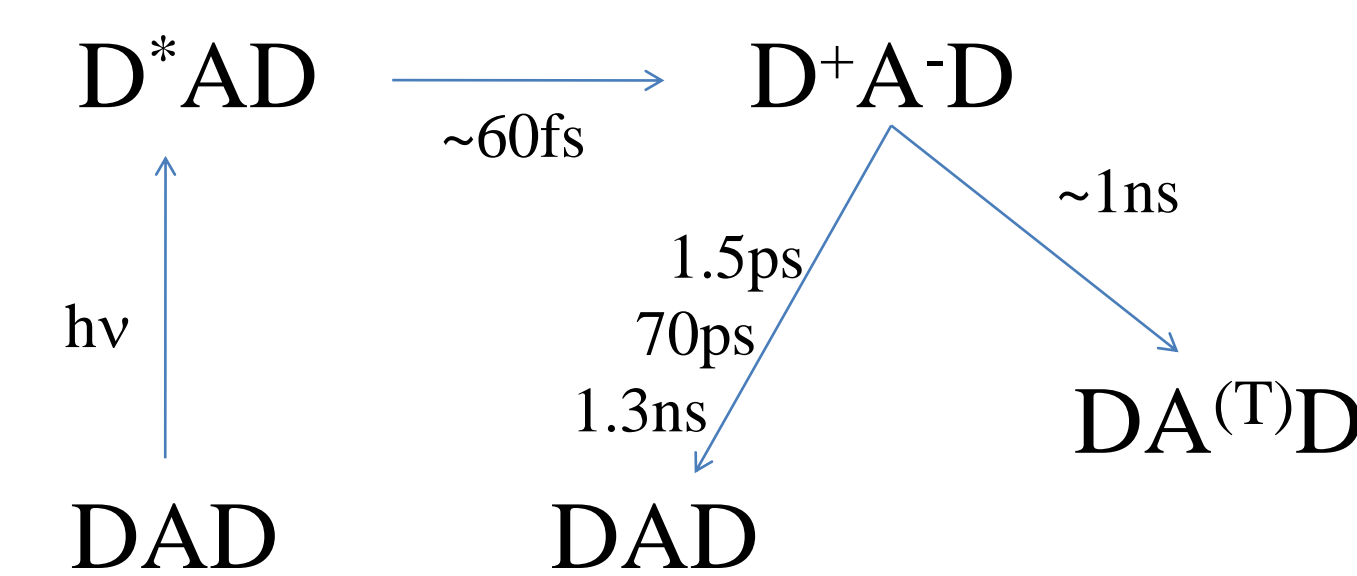
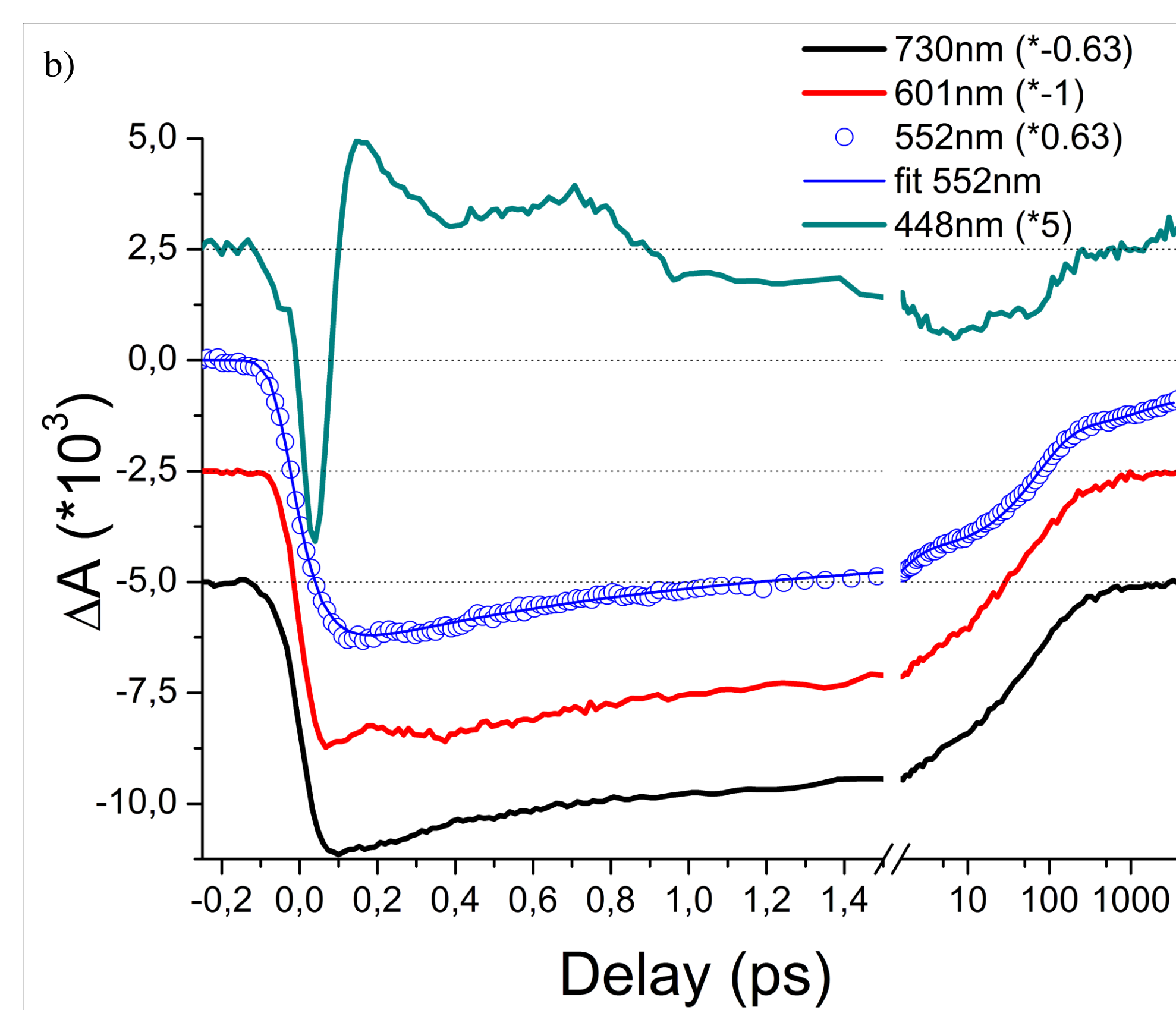
L'analyse des spectres ΔA (ci-dessus) et des traces cinétiques permet de proposer le schéma réactionnel suivant:



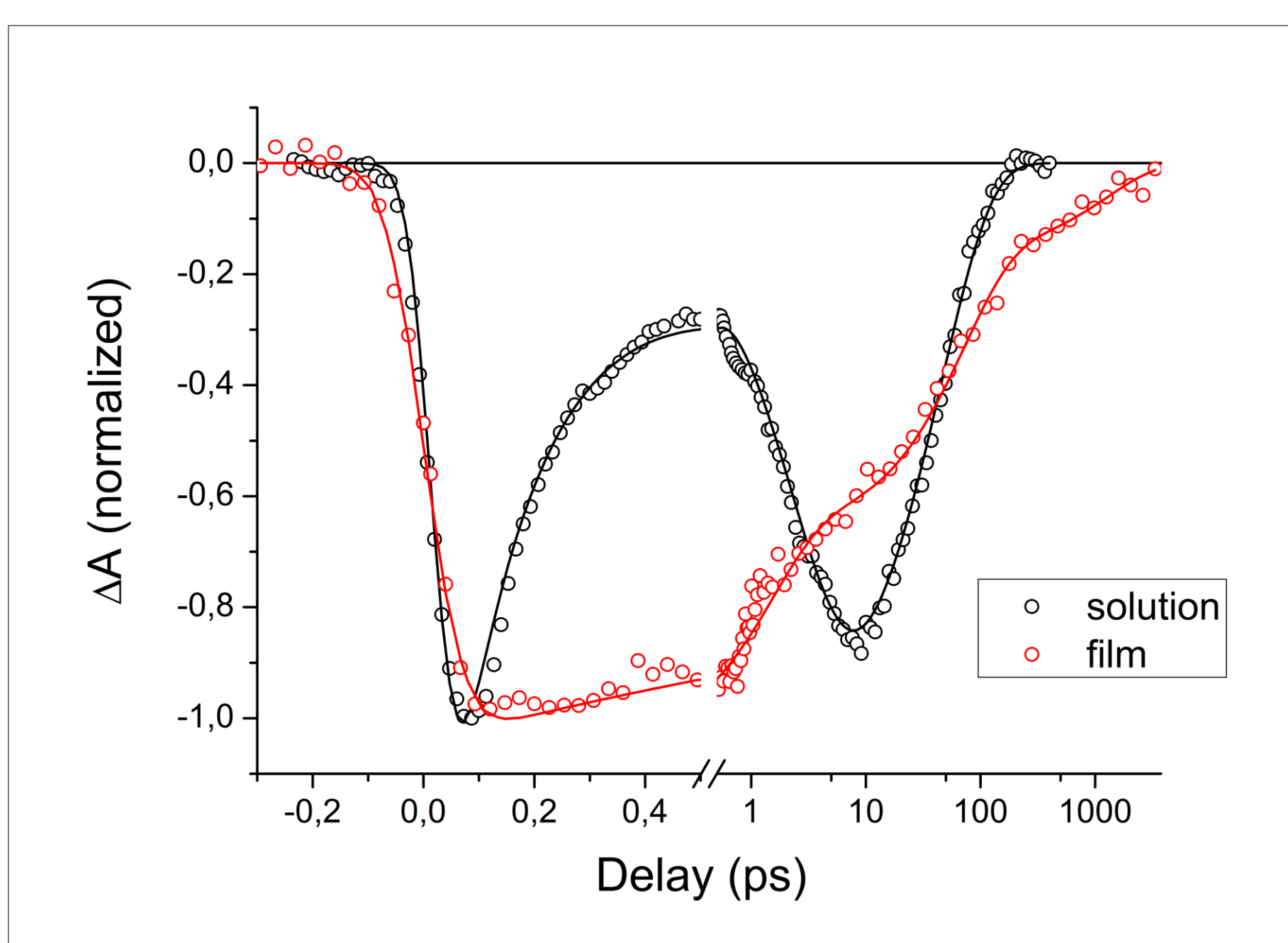
En film (phase smectique)



- 3 grandes différences par rapport à la molécule en solution:
- pas de FRET de D vers A : formation directe en moins de 100fs de l'état à transfert de charge (cf. figure b),
 - plusieurs processus de recombinaison,
 - une fraction de A recombine dans l'état triplet (cf. figure c).



Conclusion



Tous les phénomènes mis en jeu ne sont pas élucidés, mais nous mettons malgré tout en avant une forte différence de comportement entre la molécule isolée et en film (cf. figure ci-contre, bleach du donneur dans les 2 cas)

Alors qu'en solution un FRET du donneur vers l'accepteur précède la formation de l'état à transfert de charge, en film cette dernière étape a lieu beaucoup plus rapidement, ce que l'on peut imputer à des contraintes géométriques différentes et à des propriétés de cohérence excitonique.

La recombinaison est elle aussi différente dans les deux cas, si elle est mono-exponentielle en solution, en film différents phénomènes apparaissent et conduisent à une recombinaison multi-exponentielle. Une première recombinaison très rapide (de l'ordre de la pico-seconde) doit encore être expliquée. La constante de temps intermédiaire (70ps) est semblable à celle observée en solution (55ps), où seule une recombinaison intramoléculaire est attendue, et est donc attribuée à ce même phénomène. Finalement, la constante de temps longue (1.3ns) est associée à une recombinaison intermoléculaire, résultant de la délocalisation possible sur plusieurs molécules des états à transfert de charge.

Si la formation des états à transfert de charge semble très efficace en film, nous craignons que les différents processus de recombinaison et la formation de triplets limitent sévèrement les possibilités pour cette molécule dans des applications photovoltaïques. D'autres molécules similaires sont mises au point afin de limiter ces effets, et seront étudiées de la même façon.