

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

MÉMOIRE PRÉSENTÉ À

L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

COMME EXIGENCE PARTIELLE

DE LA MAÎTRISE ÈS SCIENCES (M. Sc.)

EN BIOPHYSIQUE

PAR

SAID BARAZZOUK

CARACTÉRISATION DES ÉTATS EXCITÉS DE PINACYANOL ET
DE LA CELLULE PHOTO-ÉLECTROCHIMIQUE UTILISANT LE
PINACYANOL COMME SENSIBILISATEUR

Aôut 2000

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

Au nom d'Allah le Très Miséricordieux, le Tout Miséricordieux

DÉDICACE

À mes très chers parents, mes frères et sœurs et à tous ceux qui me sont chers
à titre de reconnaissance, d'amour et d'affection je leur dédie ce travail.

REMERCIEMENTS

Je remercie mon directeur de recherche, Dr. Surat Hotchandani, de m'avoir fait confiance, laissé la liberté de prendre de nouvelles initiatives et pour tout ce qu'il m'a offert.

Je tiens aussi à remercier chaleureusement le Dr. Prashant V. Kamat du Radiation Laboratory (University of Notre Dame, Indiana, USA) de m'avoir accepté parmi son équipe de chercheurs et pour sa contribution à ma formation scientifique.

Lors des études graduées, la réussite et la concrétisation d'un projet de recherche requièrent toute la confiance et la collaboration de plusieurs personnes, je tiens à remercier tous ceux qui m'ont aidé à atteindre mon objectif.

RÉSUMÉ

Ce travail entre dans le cadre de la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique. Il présente des études effectuées sur le pinacyanol (PCYN) en solution et adsorbé comme films minces sur la surface d'un semi-conducteur nanocristallin en utilisant les techniques spectroscopiques, photo-électrochimiques et de photolyse par éclairs lasers. Ces études ont permis d'illustrer, grâce aux dynamiques à l'échelle des picosecondes, le rôle des états excités singulet et triplet des agrégats de PCYN dans le processus d'injection de charge. Ces résultats ont fait l'objet d'une publication scientifique dans la revue "*Journal of Physical Chemistry B*" (Barazzouk et al., 2000, 104, 3616-3623).

Nous avons montré qu'en présence de colloïdes SiO_2 et SnO_2 , les molécules de PCYN forment des agrégats de type-H avec une configuration "face-à-face". Cette agrégation qui se produit sur la surface des colloïdes, même à de très faibles concentrations des molécules PCYN, est le résultat d'une forte interaction électrostatique entre ces dernières et les colloïdes utilisés.

Lorsque nous avons excité les agrégats de PCYN avec un éclair laser à 532 nm, nous avons observé que l'état singulet excité de ces agrégats adsorbés sur la surface de SiO_2 a un temps de vie très court ($\tau < 30$ ps). Par contre, dans le cas de

SnO₂, nous avons observé la formation d'un radical cation avec un temps de vie assez long. La dépendance du rendement du radical à la concentration de SnO₂ et à l'intensité de l'excitation de l'éclair laser confirment le transfert direct des électrons entre l'agrégat excité et SnO₂.

L'étude de l'injection de charges dans la bande de conduction de SnO₂ nous a permis de conclure que les agrégats de PCYN sont les principaux responsables de ce processus avec des constantes de vitesse de l'ordre de 5×10^{10} et $7 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ représentant, respectivement, la participation des états excités singulet et triplet au processus d'injection de charges.

En exploitant ces propriétés des états excités de pinacyanol, surtout celles d'injection de charges dans la bande de conduction de SnO₂, nous avons développé une nouvelle cellule photo-électrochimique utilisant le PCYN comme un sensibilisateur adsorbé sur un film nanocristallin SnO₂. Cette cellule a généré un courant anodique dû à cette injection de charges. Ainsi, nous avons obtenu une efficacité de génération de photocourant de l'ordre de 2% qui a montré, pour la première fois, que les agrégats de cyanine peuvent être utilisés comme sensibilisateurs dans la fabrication des cellules photo-électrochimiques. Toutefois, cette efficacité reste faible et nous avons déduit que ceci résulte du processus de transfert inverse d'électrons.

FORME DU MÉMOIRE

Ce travail est, en général, présenté conformément aux normes de présentation des travaux de recherche dans les programmes d'études avancées de l'UQTR. Toutefois, les modifications citées et expliquées ci-dessous ont été apportées.

L'article inclus dans ce mémoire (chapitre 4) a été publié dans la revue "Journal of Physical Chemistry B" (JPC). Pour conserver l'uniformité des autres chapitres avec cet article, j'ai opté pour l'utilisation des normes du JPC pour la présentation des références de tous les chapitres.

Par ailleurs, pour faciliter la tâche du lecteur, au lieu de mettre une liste des figures pour l'article, j'ai mis chaque figure avec sa légende sur la même page. Un dernier changement mineur par rapport à la forme de l'article soumis, est la numérotation des figures afin d'organiser correctement la liste générale des figures. Ainsi, à titre d'exemple, la figure 1 de l'article (chapitre 4) est numérotée: figure 4.1.

TABLE DES MATIÈRES

	Page
DÉDICACE.....	ii
REMERCIEMENTS.....	ii
RÉSUMÉ.....	iv
FORME DU MÉMOIRE.....	vi
TABLES DES MATIÈRES.....	vii
LISTE DES FIGURES	xi
CHAPITRE	
1. INTRODUCTION	
1.1 Généralités.....	1
1.1.1 Problèmes des combustibles fossiles.....	2
1.1.2 Le piège du nucléaire.....	2
1.1.3 Pourquoi l'énergie solaire?.....	3
1.2 Cellules photo-électrochimiques pour la conversion énergétique.	4
1.2.1 Cellules photo-électrochimiques conventionnelles.....	4
1.2.2 Cellules photo-électrochimiques basées sur la photosensibilisation.....	5

	Page
1.3 L'agrégation.....	7
1.4 Objectifs de recherche.....	8
1.5 Références.....	11
2. THÉORIE	
2.1 Généralités sur les semi-conducteurs.....	14
2.2 Position des niveaux de bandes.....	18
2.3 Semi-conducteurs colloïdaux (Effet de la taille).....	19
2.4 Principe de fonctionnement de la CPE basée sur la photosensibilisation.....	21
2.5 Théorie de l'agrégation	24
2.6 Références.....	28
3. MÉTHODES EXPÉRIMENTALES	
3.1 Nettoyage des lamelles OTE.....	29
3.2 Préparation des suspensions colloïdales de SnO ₂ et de SiO ₂	29
3.3 Préparation des films semi-conducteurs nanocristallins de SnO ₂ ..	30
3.4 Modification surfacique de l'électrode OTE/SnO ₂ par les molécules sensibilisatrices du PCYN.....	32
3.5 Appareillages.....	32
3.5.1 Absorption.....	32

	Page	
3.5.2	Photolyse par éclairs lasers.....	33
3.6.2.1	Dans le domaine de la nanoseconde (ns).....	33
3.6.2.2	Dans le domaine de la picoseconde (ps).....	34
3.5.3	Mesures photo-électrochimiques.....	36
3.6	Références.....	38
4.	PHOTOSENSITISATION ASPECTS OF PINACYANOL H- AGGREGATES. CHARGE INJECTION FROM SINGLET AND TRIPLET EXCITED STATES INTO SnO_2 NANOCRYSTALLITES.	
4.1	Abstract.....	41
4.2	Introduction.....	42
4.3	Experimental section	45
4.3.1	Materials.....	45
4.3.2	Laser-flash photolysis experiments.....	46
4.3.3	Photoelectrochemical experiments.....	47
4.4	Results.....	48
4.4.1	Aggregation of PCYN on SiO_2 and SnO_2 Colloids.....	49
4.4.2	Excited Singlet State of Monomer and H-Aggregate forms of PCYN	50
4.4.3	Charge injection into SnO_2 Nanoparticles.....	52

	Page
4.4.4 Role of Oxide Support in inducing Excited State Electron Transfer.....	55
4.4.5 Reverse Electron Transfer between (PCYN)** and Injected Electrons.....	57
4.4.6 Photosensitized Current Generation in PCYN-Modified SnO ₂ Electrodes.....	57
4.5 Discussion.....	60
4.6 Conclusions.....	64
4.7 Acknowledgment.....	64
4.8 References.....	77
5. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	
5.1 Conclusions.....	83
5.2 Perspectives.....	86
5.3 Références.....	89

LISTE DES FIGURES

Figure	page
2.1: Diagramme énergétique des semi-conducteurs (a) intrinsèque, (b) type-n, et (c) type-p.....	15
2.2: Position des bandes d'énergie de plusieurs semi-conducteurs en contact avec un électrolyte aqueux à pH = 1.....	19
2.3: Illustration schématique de l'électrode OTE/Semi-conducteur colloïdal/Sensibilisateur en contact avec un électrolyte.....	21
2.4: Principe de fonctionnement d'une CPE régénérative basée sur la photosensibilisation.....	23
2.5: Schéma représentant la position des bandes d'absorption des agrégats de type-H et J par rapport à la bande d'absorption du monomère.....	25
2.6: Illustration schématique des niveaux d'énergie des monomères et des agrégats.....	27
3.2: Procédure de préparation d'un film semi-conducteur nanocristallin.....	31
3.2: Schéma de l'installation pour la photolyse par éclairs lasers (ns).....	34
3.3: Schéma du montage expérimental de la photolyse par éclair laser dans le domaine de la picoseconde.....	36
3.4 Montage expérimental pour les mesures photo-électrochimiques.....	37

4.1:	(A) Absorption spectra of aqueous PCYN (13.9 μM) at various amounts of SnO_2 colloids: (a) 0, (b) 43, (c) 86, (d) 107.5, (e) 172, (f) 258, and (g) 344 μM . (B) Absorption spectra of aqueous PCYN (13.9 μM) at various amounts of SiO_2 colloids: (a) 0, (b) 23.8, (c) 166.8, (d) 190.7, (e) 214.5, and (f) 238 μM	65
4.2:	(A) Transient absorption spectra of aqueous PCYN (20.8 μM) recorded at (a) 10, (b) 100, (c) 225, (d) 400 and (e) 1000 ps after 532 nm laser pulse excitation.....	67
4.2:	(B) Absorption time profiles spectra recorded following 532 laser pulse excitation of aqueous PCYN (20.8 μM) at (a) 460 nm and (b) 600 nm.....	68
4.3:	Transient absorption spectra of an aqueous solution containing 20.8 μM of PCYN and 238 μM SiO_2 recorded at (a) 0, (b) 20, (c) 30 and (d) 150 ps after 532 nm laser pulse excitation.....	69
4.4 :	Transient absorption spectra of an aqueous solution containing 20.8 μM of PCYN and 344 μM SnO_2 recorded at (a) 0, (b) 40 and (c) 100 ps after 532 nm laser pulse excitation. The inset shows the absorption time profile recorded at 460 nm following 532 laser pulse excitation.....	70

- 4.5: Time-resolved transient absorption spectra recorded following 532 laser pulse excitation of an aqueous solution containing 20.8 μM of PCYN and 344 μM SnO_2 . The spectra were recorded at $\Delta t = 10, 310$ and 710 ns after laser pulse excitation. The inset shows the dependence of the cation radical yield, at 450 nm, on the relative laser dose..... 71
- 4.6: Dependence of transient absorbance at 450 nm on the concentration of (a) SnO_2 and (b) SiO_2 colloids. The concentration of PCYN (20.8 μM) and Excitation laser intensity (~ 2 mJ) were kept constant..... 72
- 4.7: Absorption time profiles recorded following 532 laser pulse excitation of an aqueous solution containing 20.8 μM of PCYN and 238 μM SnO_2 at (a) 450 nm and (b) 490 nm..... 73
- 4.8: (A) Absorption spectra of PCYN adsorbed on nanostructured SnO_2 films. The adsorption of the dye was carried out by immersing OTE/ SnO_2 electrodes in a solution containing (a) 21 (b) 42 (c) 63 and (d) 84 μM of the dye in water for 2 hours..... 74

- 4.8: (B) Photocurrent action spectra of the electrodes in Figure 4.8 (A) using 0.2 M LiI in acetonitrile as an electrolyte. Inset shows the dependence of IPCE (at 495 nm) on the applied potential (CE: Pt, RE: Ag/AgCl). (Incident Photon to Photocurrent Generation Efficiency was determined from the expression $IPCE (\%) = [(1240/\lambda(\text{nm})) \times (i_{sc} (\text{A}/\text{cm}^2) / I_{inc} (\text{W}/\text{cm}^2))] \times 100$ 75
- 4.9: Participation of singlet and triplet excited states of the dye aggregate in the charge injection process..... 76

CHAPITRE 1

INTRODUCTION

1.1 Généralités

Notre niveau de consommation énergétique représente un poids insoutenable pour la planète qui ne fera que s'alourdir au fur et à mesure qu'un plus grand nombre d'habitants de la Terre se mettent à consommer autant que nous. La production mondiale d'électricité a triplé depuis 1960. Les pays industrialisés ne représentent que 25% de la population mondiale, mais consomment 80% de l'énergie.

L'homme a choisi de brûler les énergies fossiles et de casser les atomes tout simplement pour faire tourner des turbines. Un peu de recul devrait nous faire réfléchir au degré de sophistication technologique de la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique. Il s'agit, après tout, du résultat des extraordinaires progrès accomplis par la recherche spatiale lorsque les scientifiques se sont intéressés à cette énergie sans combustible.

1.1.1 Problèmes des combustibles fossiles

Les combustibles fossiles sont responsables de 90% des émissions de SO₂ et de NO_x. La combustion contribue aussi à l'effet de serre qui représente un des plus grands soucis de notre époque. 50% des causes de ce réchauffement planétaire est le résultat des émissions de H₂O et de gaz carbonique dont 85% sont le fait de l'homme. En 50 ans, la consommation de combustibles fossiles a quintuplé.

Selon l'Office of Technology Assessment du congrès américain, les réserves mondiales connues de pétrole seront épuisées en 2037. Cette source d'énergie n'aura été exploitée que durant 175 ans. Même si d'autres prétendent que le pétrole durera encore 60 ans, et que le gaz naturel tiendra encore quelques 120 ans, la nature du problème reste inchangée. Le pire, c'est que bien avant cela, l'équilibre naturel de la planète sera sérieusement menacé. En dernière analyse, la crise énergétique des années soixante-dix n'a pas été tellement ressentie comme un problème de pénurie, mais plutôt comme un problème de prix. Dès que les prix ont chuté et qu'on a découvert de nouvelles réserves, on a recommencé à gaspiller ces ressources comme si de rien n'était.

1.1.2 Le piège du nucléaire

Le Premier ministre de l'Ukraine a déclaré en 1997 qu'au moins 125 000 personnes sont mortes à cause de la catastrophe de Tchernobyl qui s'est produite

en 1986. 23% de la Biélorussie est contaminée par la radioactivité de longue durée (15-20 mCuries/m²).

Une des raisons majeure pour s'opposer au nucléaire, est la question des déchets radioactifs générés, quel que soit le type de réacteur utilisé. De plus, les coûts associés à la fermeture d'une centrale nucléaire sont 1000 fois supérieurs aux frais de construction, ce qui illustre bien le prix caché de cette technologie irresponsable. Ainsi, à la fin de la vie d'une centrale, presque tous les éléments doivent être encapsulés pendant au moins 22 000 ans.

Face aux dangers croissants et aux conséquences liées à la production et à l'utilisation de ces énergies, vue la limitation de certaines ressources, les recherches se sont orientées vers l'exploitation de l'énergie solaire. Cette dernière constitue un axe de recherche très intéressant. En effet, la quantité annuelle d'énergie solaire reçue par la terre est supérieure à celle correspondant aux ressources fossiles totales.

1.1.3 Pourquoi l'énergie solaire?

D'énormes progrès ont été réalisés jusqu'à présent dans le domaine de la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique. La recherche sur l'énergie solaire a connu un essor remarquable depuis la première moitié des années 70. Ceci est dû à l'obsession humaine face à une éventuelle crise énergétique, aux effets inévitables de la pollution résultante de la surexploitation des ressources naturelles

d'énergie et aux accidents dont les conséquences sont très désastreuses à la vie sur la terre.

On ne saurait entamer une véritable étude sur les propriétés des cellules solaires sans mentionner quelques travaux d'ampleur effectués par certains pionniers dans le domaine de l'exploitation de l'énergie solaire. Les premières piles solaires n'ont fait leur apparition qu'en 1954 grâce aux travaux de Chapin et ceux de Fuller.¹ Quatre ans plus tard, la NASA (National Aeronautics and Space Administration) décide d'utiliser les piles solaires comme source d'alimentation électrique sur ses satellites. Elle lançait ainsi le satellite Vanguard I. Mais, le problème majeur pour de telles utilisations reste le coût de fabrication des cellules solaires.

1.2 Cellule photo-électrochimique pour la conversion énergétique

On distingue deux types de cellules photo-électrochimiques (CPE). Les CPE conventionnelles et les CPE basées sur la photosensibilisation.

1.2.1 Cellules photo-électrochimiques conventionnelles

Les CPE conventionnelles sont constituées d'un semi-conducteur en contact direct avec un électrolyte. Ce type de cellule possède une efficacité de conversion de puissance élevée (10 à 25%), mais leur problème principal reste le coût de fabrication fort élevé, ce qui limite beaucoup l'exploitation de cette énergie. Le semi-conducteur utilisé dans ces CPE doit être de haute pureté, sans défaut, faute

de quoi les électrons et les trous se recombinent avant d'avoir pu être séparés. La fabrication de ce type de cellules est donc onéreuse, empêchant son emploi pour la production d'électricité à grande échelle. En effet, le transfert technologique relatif à la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique dépend essentiellement du coût de fabrication de telles cellules solaires. Elles sont faites à partir de matériaux inorganiques tels que le silicium (Si) ou l'arséniure de gallium (GaAs). Ainsi jusqu'à présent, l'utilisation de cette énergie se limite aux applications spatiales et à quelques applications industrielles. Pour trouver une autre alternative à ces matériaux inorganiques trop coûteux, d'intenses recherches se sont orientées vers l'utilisation des matériaux organiques grâce à leur coût réduit, la simplicité technologique de l'élaboration des cellules solaires à partir de ces matériaux, ainsi que leur grande capacité d'absorption de la lumière dans la majorité de la région du visible.

1.2.2 Cellules photo-électrochimiques basées sur la photosensibilisation

Les CPE basés sur la photosensibilisation diffèrent des CPE conventionnelles (sans sensibilisation), par le fait que les premières séparent la fonction d'absorption de la lumière de celle du transport de charges (électrons et trous).

L'absorption de la lumière par une monocouche de colorant adsorbé sur la surface d'un semi-conducteur polycristallin est toutefois très faible (moins de 1%) même avec un coefficient d'extinction molaire (ϵ) élevé. L'utilisation de plusieurs

L'absorption de la lumière par une monocouche de colorant adsorbé sur la surface d'un semi-conducteur polycristallin est toutefois très faible (moins de 1%) même avec un coefficient d'extinction molaire (ϵ) élevé. L'utilisation de plusieurs couches en excès augmente l'absorption de la lumière mais diminue l'efficacité de transport d'électrons. Par conséquent, l'efficacité de conversion de puissance de ces cellules demeure toujours faible.

Un regain d'intérêt se manifesta récemment par les travaux intéressants de Grätzel et ses collaborateurs.²⁻⁴ Ce groupe démontra qu'une CPE formée d'un film transparent de semi-conducteurs nanocristallins (TiO_2) sur lesquels est adsorbée une couche mince d'un complexe de ruthénium [Ru(II)] a une efficacité de conversion de $\sim 10\%$. L'originalité de leur approche réside dans l'utilisation d'un film semi-conducteur très poreux. En effet, lorsque la lumière pénètre dans "l'éponge" du semi-conducteur sensibilisé, elle traverse facilement les monocouches de pigment adsorbé. L'absorption de la lumière par le pigment parvient à des efficacités phénoménales allant jusqu'à 97%.⁵ Une grande attention est accordée à cette nouvelle cellule parce qu'elle est stable et coûte entre 10 et 20 % du prix des CPE conventionnelles.

D'autres chercheurs ont choisi une autre approche, soit la substitution des complexes du ruthénium par des molécules organiques. Pour cette raison, des

ces colorants organiques soient pourvus d'une très forte absorptivité dans le visible et que celle-ci couvre la majorité du spectre solaire, l'efficacité de génération de photocourant de leurs CPE demeure toujours basse.¹⁴⁻¹⁸

1.3 L'agrégation

Parmi les phénomènes qui se produisent lorsque les molécules du sensibilisateur organique sont adsorbées sur la surface des semi-conducteurs nanocristallins, on trouve le phénomène d'agrégation. L'effet de cette agrégation peut causer des changements significatifs au niveau de la capacité de photosensibilisation des molécules du sensibilisateur.

En général, l'agrégation est observée dans les solutions concentrées de colorants organiques.¹⁹⁻²⁴ Ce phénomène a été étudié dans des milieux hétérogènes, comme les micelles, les vésicules, les lipides, les films Langmuir-Blodgett (LB) et les polymères.²⁵⁻²⁸ Des études récentes ont montré que certaines molécules participant à la photosensibilisation forment des agrégats de type-H ou de type-J sur la surface des semi-conducteurs nanocristallins. Les agrégats de colorants organiques jouent un rôle très important dans d'autres domaines. Ils s'impliquent, par exemple, dans la photographie et la photocopie.²⁹⁻³²

L'orientation des dipôles moléculaires dans ces agrégats détermine avec précision la nature des déplacements spectraux des bandes d'absorption, cela étant montré par des études théoriques.³³⁻³⁴ Il est utile de noter que les études

d'absorption et d'émission sont nécessaires pour examiner cette interaction parce qu'elle est le résultat de la modification d'énergies des niveaux électroniques. Aussi, les conséquences de ces interactions sur le processus d'injection de charges restent à éclaircir. Cela nécessite l'étude des états excités des colorants responsables de l'injection de charges, des mécanismes de photosensibilisation et de transfert de charges, ainsi que de leurs propriétés électrochimiques et photo-électrochimiques.

1.5 Objectifs de recherche

En dépit de toutes les tentatives visant à améliorer le rendement de la cellule photo-électrochimique basée sur la photosensibilisation, l'efficacité de la conversion de puissance reste largement inférieure à l'espérance des chercheurs. Le défi que nous nous sommes alors imposé dans le domaine de la conversion artificielle de l'énergie solaire en énergie électrique se résume dans ce qui suit.

Puisque le colorant constitue l'un des éléments clés de la cellule photo-électrochimique, il doit posséder un spectre d'absorption de la lumière le plus large possible, être capable, à l'état excité, d'injecter les électrons dans la bande de conduction du semi-conducteur et, finalement, présenter une excellente stabilité qui lui permet d'assurer des dizaines, voir des centaines de millions de cycles excitation - oxydation - réduction.

Dans ce but, nous proposons le pinacyanol (iodure de 1,1'-diéthyl-2,2'-carbocyanine, PCYN), membre de la famille des cyanine, comme un colorant

organique adéquat. Ce dernier est capable de s'adsorber sur les surfaces en solution et surtout sur les films du semi-conducteur nanocristallin SnO₂.

En effet, le PCYN est un colorant organique qui représente un grand intérêt pour faire cette étude pour plusieurs raisons. Il absorbe dans la région du visible, son coefficient d'extinction molaire est élevé ($\epsilon = 1.3 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ à $\lambda = 600 \text{ nm}$) et il est disponible à l'état pur. En plus, le pinacyanol est largement utilisé en tant qu'absorbeur saturable, mode-locker et comme sensibilisateur dans la technologie d'imagerie. Son intérêt particulier vient de sa capacité de former des agrégats de type H et J dans des milieux hétérogènes. La grande force de dispersion associée avec la polarisabilité élevée de la chaîne chromophorique favorise l'agrégation des colorants cyanine dans des solutions aqueuses.

Les colorants organiques de la famille des cyanines ont reçu une large attention grâce à leurs applications dans la thérapie photodynamique,³⁵ dans les études de l'environnement cellulaire,³⁶ dans la photopolymérisation³⁷ ainsi que dans l'enregistrement des disques optiques.³⁸

L'une des particularités de ce travail est le phénomène d'agrégation qui se produit sur la surface des colloïdes même à faible concentration de PCYN (μM). Dès que nous avons observé ce phénomène, nous avons alors initié une étude détaillée de l'agrégation des molécules de PCYN sur les surfaces des colloïdes de SnO₂ et SiO₂. Notre but était d'examiner cette agrégation et d'élucider ses effets sur

le mécanisme d'injection de charges des molécules de PCYN au semi-conducteur SnO_2 . De plus, le fait que la formation des agrégats se produit à faible concentration nous a permis d'utiliser les techniques spectroscopiques d'absorption stationnaire et transitoire telles que la photolyse par éclairs lasers.

Notre travail a donc consisté, en premier lieu, en une étude spectroscopique détaillée des états fondamentaux et excités de PCYN (monomères et agrégats) pour les caractériser. Nous avons par la suite étudié le phénomène d'injection de charges de ces états excités aux semi-conducteur SnO_2 pour comprendre le processus de photosensibilisation. Cette approche nous a permis de savoir quelle forme (monomères ou agrégats) de PCYN participe au processus d'injection de charges. Nous avons complété ce travail par l'étude des propriétés photo-électrochimiques des CPE basées sur le PCYN adsorbé sur un film mince de semi-conducteur nanocristallin SnO_2 tout en discutant les différents résultats obtenus.

1.6 Références

- (1) Oregeret, M. *Les piles solaires: Le composant et ses applications*, Masson 1985, 1-24.
- (2) O'Regan, B.; Moser, J.; Etersson, M.; Grätzel, M. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 8720.
- (3) O'Regan, B.; Grätzel, M. *Nature* **1991**, *353*, 737.
- (4) Nazeeruddin, A.; Kay, I.; Rodicio, I.; Humphry, B. E.; Müller, E.; Liska, P.; Vlachopoulos, N.; Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6382.
- (5) Grätzel, M., *The artificial leaf, molecular photovoltaics achieve efficient generation of electricity from sunlight*, Science Publishers S.A. **1991**, Gordon and Breach, *12*, 93-111
- (6) Bedja, I.; Hotchandani, S.; carpentier, R.; Fessenden, R. W.; Kamat, P. V. *J. Appl.Phys.* **1994**, *75*, 5444.
- (7) Bedja, I.; Kamat, P. V.; Hotchandani, S. *J. Appl.Phys.* **1996**, *80*, 4637.
- (8) Tennakone, K.; Kumara, G. R. R. A.; Kumarsinghe, A.R.; Wijayantha, K. G. U.; Sirimanne, P. M. *Semicon. Sci. Technol.* **1995**, *10*, 1689.
- (9) Liu, D.; Kamat, P. V. *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142*, 835.
- (10) Liu, D.; Kamat, P. V. *Langmuir* **1996**, *12*, 2190.
- (11) Liu, D.; Kamat, P. V. *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 965.
- (12) Liu, D.; Fessenden, R. W.; Hug, G. L.; Kamat, P. V. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 2583.

- (13) Nasr, C.; Liu, D.; Hotchandani, S.; Kamat, P. V. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 11054.
- (14) Kay, A.; Grätzel, M. *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 6272.
- (15) Spitler, M. T.; Calvin, J. *J. Chem. Phys.* **1977**, 66, 4294.
- (16) Trosken, B.; Willig, F.; Schwarzburg, K. *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 5152.
- (17) Ferrere, S.; Zaban, A.; Gregg, B. A. *J. Phys. Chem. B*, **1997**, 101, 4490.
- (18) Sayama, K.; Sugino, M.; Sugihara, H.; Abe, Y.; Arakawa, H. *Chem. Lett.*, **1998**, 753.
- (19) Mataga, N. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1957**, 30, 375.
- (20) Selwyn, J.E.; Steinfeld, J. I. *J. Phys. Chem.*, **1972**, 76, 762.
- (21) Arbeloa, F.L.; Gonzalez, I.L.; Ojeda, P. R.; Arbeloa, I. L. *Faraday Trans. 2*, **1982**, 78, 989.
- (22) Arbeloa, F. L.; Ojeda, P. R.; Arbeloa, I. L., *Faraday Trans. 2*, **1988**, 84, 1903.
- (23) Arbeloa, F. L.; Arbeloa, T. L.; large, E. G.; Arbeloa, I. L. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **1991**, 56, 313.
- (24) Das, S.; Thanulingam, T.L.; Thomas, K.G.; Kamat, P.V.; George, M.V. *J. Phys. Chem.*, **1993**, 97, 13620.
- (25) Allingham, M. M.; Cullen, J. M.; Giles, C. H.; Jain, S. K.; Woods, J. S. *J. Appl. Phys.*, **1958**, 8, 108.
- (26) Bradley, D.F.; Wolf, M. K. *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S.*, **1959**, 45, 944.
- (27) Bergmann, K.; O'Konski, C. T. *J. Phys. Chem.*, **1963**, 67, 2169.

- (28) Deumie M.D.; Lorente, P.; Morizon, D. *Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, **1995**, 89, 239.
- (29) West, W.; Gilman, P. B. *The theory of the photography process*, James T. H. Eds, MacMilan, New York, **1977**.
- (30) Kemnitz, K.; Yoshihara, K.; Ohzeki, K. *Phys. Chem.*, **1990**, 94, 3099.
- (31) Spitler, M. T. *J. Imaging Sci.*, **1991**, 35, 351.
- (32) Law, K. Y. *Chem. Rev.*, **1993**, 93, 449.
- (33) McRae, E. G.; Kasha, M., *J. Chem. Phys.*, **1958**, 28, 721.
- (34) Kasha, M.; Rawls, H. R.; El-Bayoumi, M. A. *Pure Appl. Chem.*, **1965**, 11, 371.
- (35) Krieg, M.; Redmond, R. W. *Photochem. Photobiol.*, **1993**, 57, 472.
- (36) Grieser, F.; Lay, M.; Thistlethwaite, P. J. *J. Phys. Chem.*, **1985**, 89, 2065.
- (37) Chatterjee, S.; Sarkar, S.; Bhattacharyya, S. N. *J. Photochem. Photobiol.*, **1994**, A 81, 199.
- (38) Matsui, F. *Optical recording Systems* ; Plenum : New York, **1990**.

CHAPITRE 2

THÉORIE

La littérature sur l'énergie solaire et ses applications est très vaste. Aussi, il s'avère pertinent dans cette partie de travail de se limiter à énoncer les cas bien spécifiques qui contribueront à une meilleure compréhension du phénomène de transfert de charges dans les cellules photo-électrochimiques basées sur la photosensibilisation.

2.1 Généralités sur les semi-conducteurs

Les matériaux solides se divisent en deux catégories, les conducteurs (métaux) et les diélectriques (isolants et semi-conducteurs).

La différence entre les métaux, les isolants et les semi-conducteurs réside au niveau de la largeur de leurs bandes-interdites (domaines d'énergies sans états accessibles pour les électrons). Les matériaux, dont les énergies de la bande-interdite (E_g) sont comprises entre 0 et 4 eV, sont appelés des semi-conducteurs.¹ Un semi-conducteur est caractérisé par une bande de valence (BV), une bande de conduction (BC) et une bande-interdite située entre les deux (Figure 2.1), son niveau de Fermi dépendant principalement du dopage.

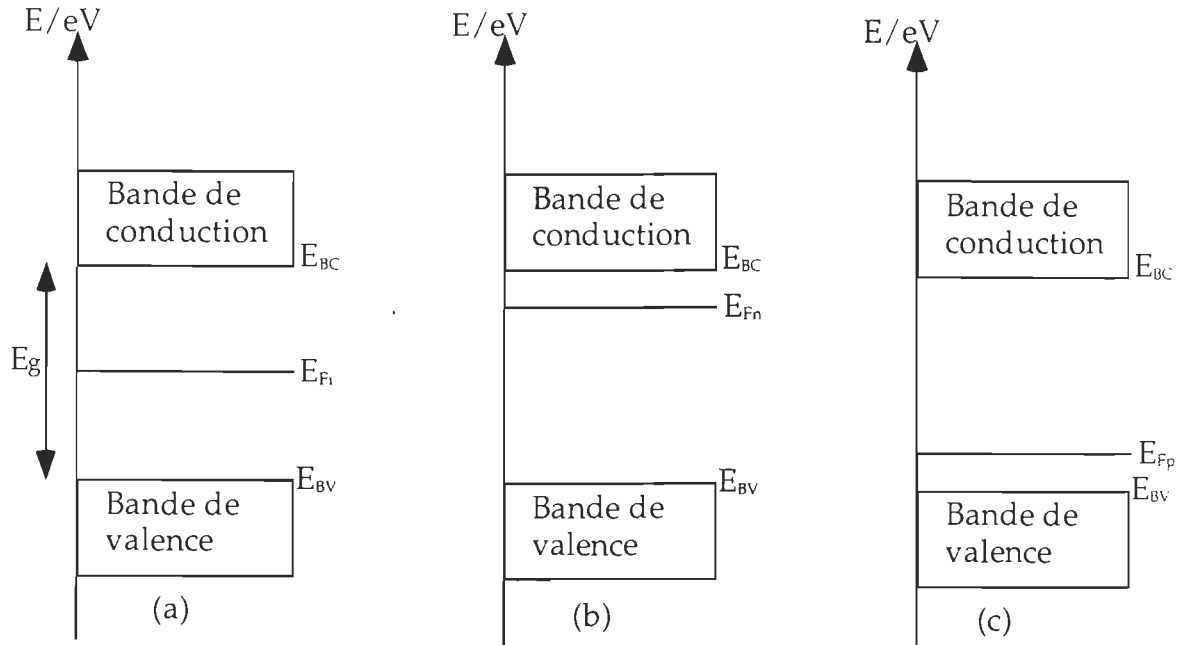


Figure 2.1: Diagramme énergétique des semi-conducteurs, (a) intrinsèque, (b) type-n et (c) type-p (Ref. 2).

On distingue deux types de semi-conducteurs: les semi-conducteurs intrinsèques et les semi-conducteurs extrinsèques. Dans le cas d'un semi-conducteur intrinsèque, les électrons de la bande de conduction proviennent seulement de l'excitation thermique et optique de ceux de la bande de valence (Figure 2.1.a). Il en résulte l'équation suivante:

$$n = p \text{ et par conséquent } n = p = n_i \quad (2.1)$$

où n et p représentent, respectivement, les densités des électrons et des trous libres. n_i est la densité des porteurs intrinsèques.³

Lorsque l'on dope le semi-conducteur par une densité de donneurs (N_d) ou d'accepteurs (N_a), on parle d'un semi-conducteur extrinsèque. À la température ambiante, l'énergie d'ionisation de l'accepteur (ou donneur) est de l'ordre de l'énergie thermique kT . Dans ce cas, l'équation de la neutralité électrique est la suivante:³

$$n + N_a = p + N_d \quad (2.2)$$

où N_a et N_d représentent, respectivement, les densités d'accepteurs et des donneurs.

On modifie considérablement les propriétés électriques d'un semi-conducteur en le dopant de manière contrôlée avec des atomes spécifiques. Souvent les imperfections et les impuretés dans un cristal donnent naissance à des niveaux d'énergie localisés. De tels niveaux d'impuretés peuvent être partagés entre les donneurs et les accepteurs. Comme exemple d'un niveau d'impureté donneur localisé, considérons un semi-conducteur de la colonne IV comme le silicium (Si), dans lequel on introduit un atome de la colonne V tel que l'arsenic (As).

Dans le réseau cristallin, l'atome d'arsenic remplace un atome de silicium et établit des liaisons avec ses quatre voisins. L'atome d'arsenic est alors entouré de 9 électrons dont 8 saturent les orbitales liantes du cristal. Le 9^{ème} électron occupe une orbitale beaucoup plus délocalisée dans le champ de l'ion positif As^+ . Les électrons

en excès demeurent faiblement liés au noyau de l'arsenic. Ils devraient se positionner à des niveaux plus élevés que les électrons de la bande de valence, et par conséquent, il suffit d'une petite perturbation pour qu'ils passent à la bande de conduction. Les électrons excédentaires vont se placer dans la bande interdite juste au-dessous de la bande de conduction.³

À la température ambiante ces électrons sont libérés dans le réseau par agitation thermique et occupent des états de la bande de conduction. Parallèlement l'arsenic a une charge positive excédentaire et devient un ion As^+ . La bande de conduction va se remplir d'une part par les électrons de la bande de valence et d'autre part par les électrons liés aux impuretés (Arsenic). Dans ces conditions, les porteurs majoritaires sont les électrons et les porteurs minoritaires sont les trous ($n > p$). Le semi-conducteur est dit de type-n (Figure 2.1.b).

Remplaçons l'atome d'arsenic par un atome de la colonne III, tel que le gallium (Ga). Dans la coordination tétraédrique, il apparaît maintenant un déficit d'un électron. L'électron manquant est alors facilement remplacé par un électron provenant d'une liaison voisine. Le passage d'un électron d'une liaison intrinsèque du cristal, vers l'atome du gallium, entraîne d'une part la création d'un trou dans la bande de valence et d'autre part l'apparition d'une charge négative excédentaire au voisinage de l'atome de gallium. L'atome de gallium, qui est appelé accepteur, devient alors un ion négatif Ga^- . Par analogie avec l'électron sur le donneur, on peut imaginer que le trou qui apparaît dans la bande de valence était piégé sur

l'accepteur. Dans ces conditions les niveaux d'impuretés (gallium) seront dans la bande interdite et juste au-dessus de la bande de valence. Les trous vont se créer d'une part par l'ionisation des atomes d'impuretés et d'autre part par le passage des électrons dans la bande de conduction. Les porteurs majoritaires sont les trous et les porteurs minoritaires sont les électrons ($n < p$). Le semi-conducteur est dit de type-p (Figure 2.1.c).

2.2 Position des niveaux de bandes

Les énergies des bandes de conduction, de valence et des bandes interdites d'un certain nombre de semi-conducteurs sont présentés sur la figure 2.2.

Les données se réfèrent aux conditions où le semi-conducteur est en contact direct avec des électrolytes redox aqueux à $\text{pH} = 1$. La connaissance de la position des bandes ou des potentiels des bandes plates est fort utile, dans la mesure où elle nous renseigne sur les limitations thermodynamiques liées aux photoréactions pouvant avoir lieu avec les porteurs de charges.

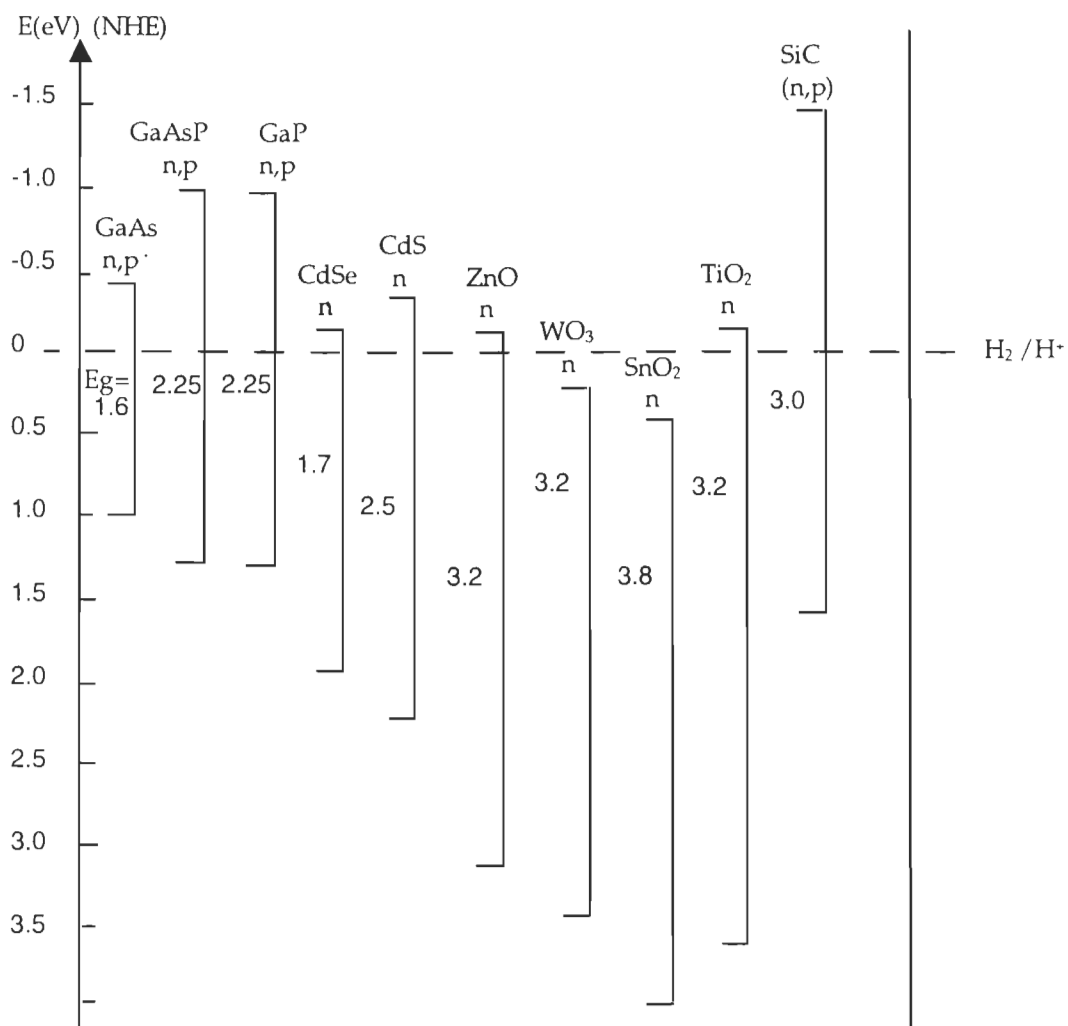


Figure 2.2: Position des niveaux de bande de plusieurs semi-conducteurs en contact avec un électrolyte aqueux à $\text{pH} = 1$ (Ref. 4). NHE: Normal Hydrogen Electrode.

2.3 Semi-conducteurs colloïdaux (Effet de la taille)

Les colloïdes sont des particules ayant des rayons inférieurs à 100 \AA dans l'espace tridimensionnel. Ils se distinguent des macroparticules par leur taille, ces dernières ayant des rayons supérieurs à 1000 \AA . Les macroparticules forment des

solutions turbides, alors que les colloïdes sont plus petits et forment des solutions claires.

Les particules des semi-conducteurs colloïdaux formant l'assemblage sont en contact électronique; ce qui permet le transport de charges électriques à travers le film. Une autre propriété très importante de la taille ultra-petite de ces particules est que les films formés à partir de ces dernières sont hautement poreux. Cette propriété est très intéressante pour les cellules photo-électrochimiques, car en plus d'accroître grandement le nombre de molécules des sensibilisateurs adsorbés sur la surface des semi-conducteurs, elle permet aussi à l'électrolyte d'être en contact avec toute la surface de ces derniers (Figure 2.3). De plus, la transparence des solutions et des films préparés à partir des suspensions colloïdales a rendu possible l'application de toutes les techniques spectroscopiques, particulièrement, celle de la photolyse par éclairs lasers.

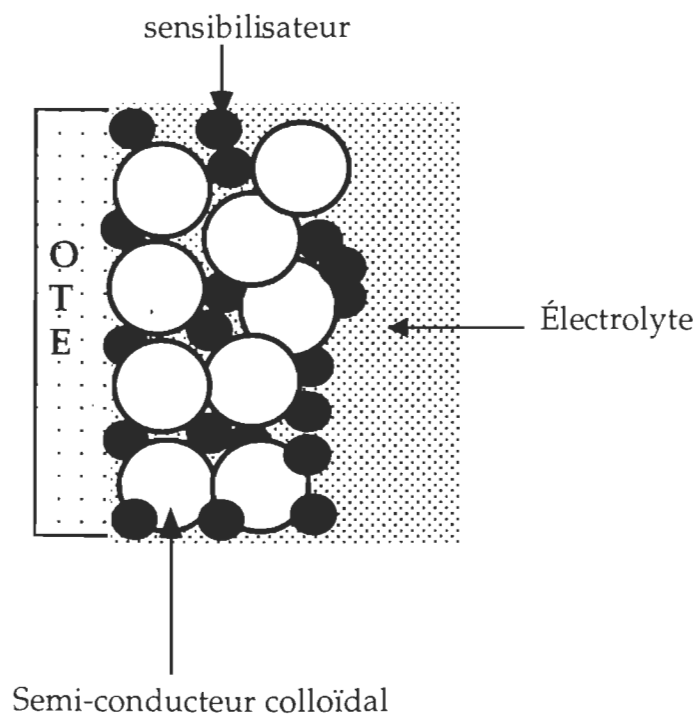


Figure 2.3: Illustration schématique de l'électrode:

OTE/Semi-conducteur colloïdal/Sensibilisateur en contact avec un électrolyte.

où OTE est une électrode optiquement transparente (Optically Transparent Electrode)

2.4 Principe du fonctionnement de la CPE basée sur la photosensibilisation

Lorsque l'électrode OTE/Semi-conducteur colloïdal/Sensibilisateur est illuminée par une lumière visible, le sensibilisateur, S , absorbe un photon d'énergie $h\nu$ (Figure 2.4, Chemin 1). Par la suite, le sensibilisateur injecte les électrons de son état excité S^* dans la bande de conduction du semi-conducteur (Chemin 2). Ces

électrons peuvent alors être collectés à la surface de l'électrode conductrice pour donner un courant anodique (photocourant) ou bien ils se recombinent avec les molécules oxydées du sensibilisateur (Chemin 3). Le photocourant ainsi créé est maintenu par la régénération rapide et continue du sensibilisateur grâce à un donneur d'électrons (D) (couple redox présent dans l'électrolyte) qui réduit le sensibilisateur oxydé (Chemin 4). La charge positive est transférée du sensibilisateur au couple redox, ou électrolyte, qui assure son acheminement vers la contre-électrode. Par ce dernier transfert d'électrons, le sensibilisateur est prêt à nouveau pour commencer un autre cycle de génération d'électrons. Puisque la génération du photocourant obtenu est reliée à la position du potentiel redox (E^0) du régénérateur (électrolyte) et à celle du niveau de Fermi du semi-conducteur, il est donc préférable de choisir un électrolyte dont le couple redox est le plus proche possible de $E^0(S/S^+)$ du sensibilisateur.

Par conséquent, les processus fondamentaux impliqués dans la conversion énergétique sont: (1) l'absorption de la lumière, (2) l'injection et la séparation de charges créées par l'absorption de cette lumière et (3) le transport et la collection des porteurs de charges dans le circuit extérieur pour produire l'électricité.

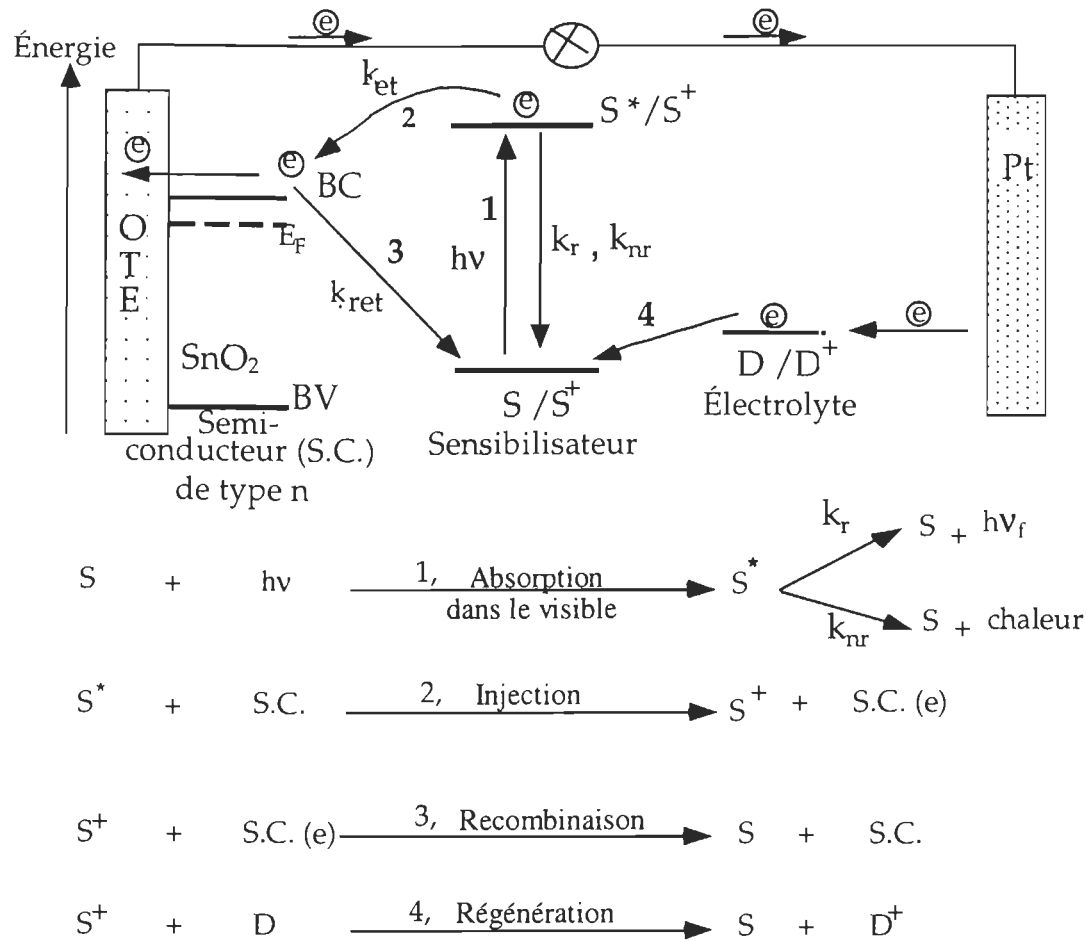


Figure 2.4: Principe de fonctionnement d'une CPE régénérative basée sur la photosensibilisation. BC, BV, S et D représentent, respectivement, les bandes de conduction et de valence du semi-conducteur (S.C.), le sensibilisateur et le donneur d'électrons; tandis que k_r , k_{nr} , k_{et} et k_{ret} sont, respectivement, les constantes de vitesse relatives aux processus radiatifs, non radiatifs, de transfert d'électrons et de transfert inverse d'électrons. Pt: est une contre-électrode en platine.

2.5 Théorie de l'agrégation

L'agrégation est un phénomène couramment rencontré dans les solutions concentrées de colorants organiques (10^{-4} – 10^{-3} M). Ce phénomène est dû à plusieurs facteurs parmi lesquels on trouve les forces de van der Waals, les forces de London ainsi que la constante diélectrique du solvant utilisé.

Dans les agrégats, l'interaction entre les molécules du sensibilisateur conduit à la formation de nouvelles bandes d'absorption. Lorsque la nouvelle bande d'absorption est déplacée vers le bleu, ou bien vers la région des plus courtes longueurs d'ondes, comparé à celle du monomère, l'agrégat obtenu est dit de type-H. Alors que le déplacement de la nouvelle bande d'absorption vers la région du rouge, ou bien vers la région des plus grandes longueurs d'ondes, comparé à celle du monomère, est caractéristique des agrégats de type-J (Figure 2.5). Pour élucider les facteurs qui déterminent l'association et ainsi que les mécanismes de ces déplacements spectraux, la théorie de l'agrégation⁵⁻⁶ offre une description satisfaisante du phénomène d'agrégation.

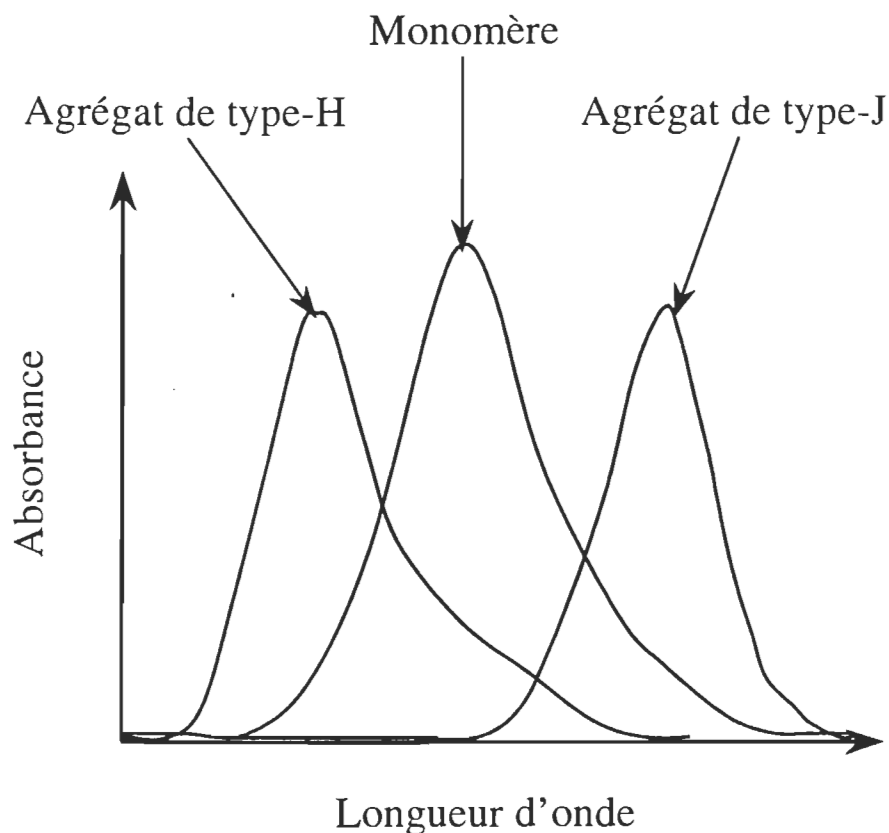


Figure 2.5 Schéma représentant la position des bandes d'absorptions des agrégats de type-H et J par rapport à la bande d'absorption du monomère.

À partir des déplacements spectraux par rapport à la bande d'absorption des monomères, il est possible de déterminer l'orientation des molécules des agrégats. Ces orientations sont proportionnelles à :

$$\Delta E = \frac{M^2}{R^3}(1 - 3\cos^2\theta) \quad (2.7)$$

où ΔE est la différence d'énergie entre l'énergie des monomères et celles des dimères, M représente le moment de transition dipolaire des monomères, θ est

l'angle entre l'axe passant à travers le centre des monomères et le moment de transition dipolaire de la molécule dans les agrégats, et R est une séparation entre deux monomères.

Par conséquent, les bandes d'absorption maximale se déplacent vers le bleu si $54^{\circ}44' < \theta < 90^{\circ}$, tandis que le déplacement vers le rouge se fait si $0^{\circ} < \theta < 54^{\circ}44'$, et ce, par rapport à la bande d'absorption des monomères. Les niveaux d'énergie qui montrent les propriétés spectrales des monomères et des agrégats sont illustrés à la figure 2.6. L'état excité singulet du dimère se divise en deux niveaux d'énergie (S^+ et S^-), un est plus énergétique et l'autre moins énergétique que celui de l'état excité singulet du monomère. Pour $54^{\circ}44' < \theta < 90^{\circ}$, les transitions optiques pour un agrégat de type-H sont permises entre son état fondamental S_0 et son état excité S^+ , mais interdites entre S_0 et son état excité S^- . La deuxième situation domine pour les agrégats de type-J pour lesquels on a: $0^{\circ} < \theta < 54^{\circ}44'$.

Nous observons un déplacement vers le rouge de la bande principale d'absorption pour les agrégats de type-J parce que la transition au niveau plus bas ($S_0 \rightarrow S^-$) est permise, alors que pour les agrégats de type-H, la transition au niveau plus haut ($S_0 \rightarrow S^+$) est autorisée, résultant en un déplacement vers le bleu du maximum d'absorption par rapport à la bande d'absorption des monomères.

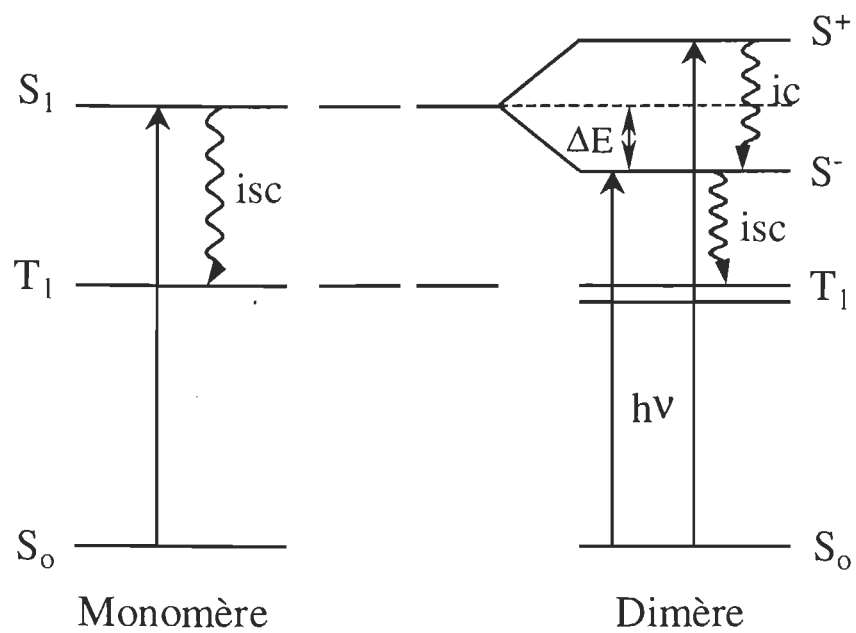


Figure 2.6: Illustration schématique des niveaux d'énergie des monomères et des agrégats (S: état singulet et T: état triplet). isc: intersystem crossing, ic: conversion interne.

2.6 Références

- (1) Kittel, C.; *Introduction to solid state physics, 6ème édition*, John Wiley et Sons, New York, 1986.
- (2) Hagfeldt, A.; Björkstén U.; Lindquist S.E. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 1993, 27, 293.
- (3) Mathieu, H. *Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques*, Masson, 1987, 59-76.
- (4) Grätzel, M.; *Heterogeneous photochemical electron transfer*, 1988, les Presses CRC, Inc, Boca Raton, Floride.
- (5) McRae, E.G.; Kasha, M., *J. Chem. Phys.*, 1958, 28, 721.
- (6) Kasha, M.; Rawls, H.R.; El-Bayoumi, M.A. *Pure Appl. Chem.*, 1965, 11, 371.

CHAPITRE 3

MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

3.1 Nettoyage des lamelles OTE

La qualité de l'interface des lamelles conductrices OTE (OTE: Optically Transparent Electrode) influence la performance des cellules photo-électrochimiques. Pour avoir une meilleure interface, on applique la procédure de lavage suivante: on plonge les lamelles dans l'éthanol environ 30 minutes pour se débarrasser de toute trace de poussière et de graisse. Les lamelles sont ensuite rincées avec l'éthanol puis séchées avec un courant d'azote.

3.2 Préparation des suspensions colloïdales de SnO₂ et SiO₂

La suspension colloïdale de SnO₂ (ou SiO₂) a été préparée en ajoutant 1 mL de la solution-mère de SnO₂ (ou SiO₂) à une solution contenant 47 mL d'eau distillée et 2 mL d'hydroxyde d'ammoniaque concentré (NH₄OH aide à stabiliser les films formés à partir de ces suspensions colloïdales).

3.3 Préparation des films semi-conducteurs nanocristallins de SnO₂

La procédure de préparation des films nanostructurés de SnO₂ est similaire à la méthode décrite par Nazeeruddin et al.¹ ainsi que par Ferrere et al.² Les particules colloïdales préparées en solution sont déposées, à l'aide d'une seringue (Figure 3.1), directement sur des lamelles de verre conductrices (OTE). Dans notre travail, nous avons déposé entre 0.5 et 0.75 µL de SnO₂ sur une surface totale OTE de (0.9 x 2.3) cm².

Les films de SnO₂ sont séchés à l'air ambiant sur une plaque chauffante (30-50 °C) puis ils sont placés dans un four à 400 °C pendant une heure afin d'assurer la cohésion entre l'ensemble des particules et l'élimination de l'humidité. Cette approche simple de déposition des colloïdes sur une surface donnée et l'incubation encourue produisent un film mince optiquement transparent et hautement poreux qui reste robuste avec une excellente stabilité en milieu acide ou alcalin (pH = 1 - 13).

L'épaisseur (e) approximative des films du semi-conducteur nanocristallin SnO₂ a été déterminée à partir de la densité du matériau SnO₂ et certains paramètres géométriques en utilisant l'expression suivante:

$$e = \frac{m}{d.S} \quad (3.1)$$

où m est la masse du film déposée sur l'OTE (mesurée en grattant le film solide de la surface), d ($= 1.15$) est la densité du SnO_2 et S ($= 0.9 \times 2.3 \text{ cm}^2$) est la surface du film déposé. L'épaisseur des films qu'on a préparés varie entre $1 - 3 \mu\text{m}$.

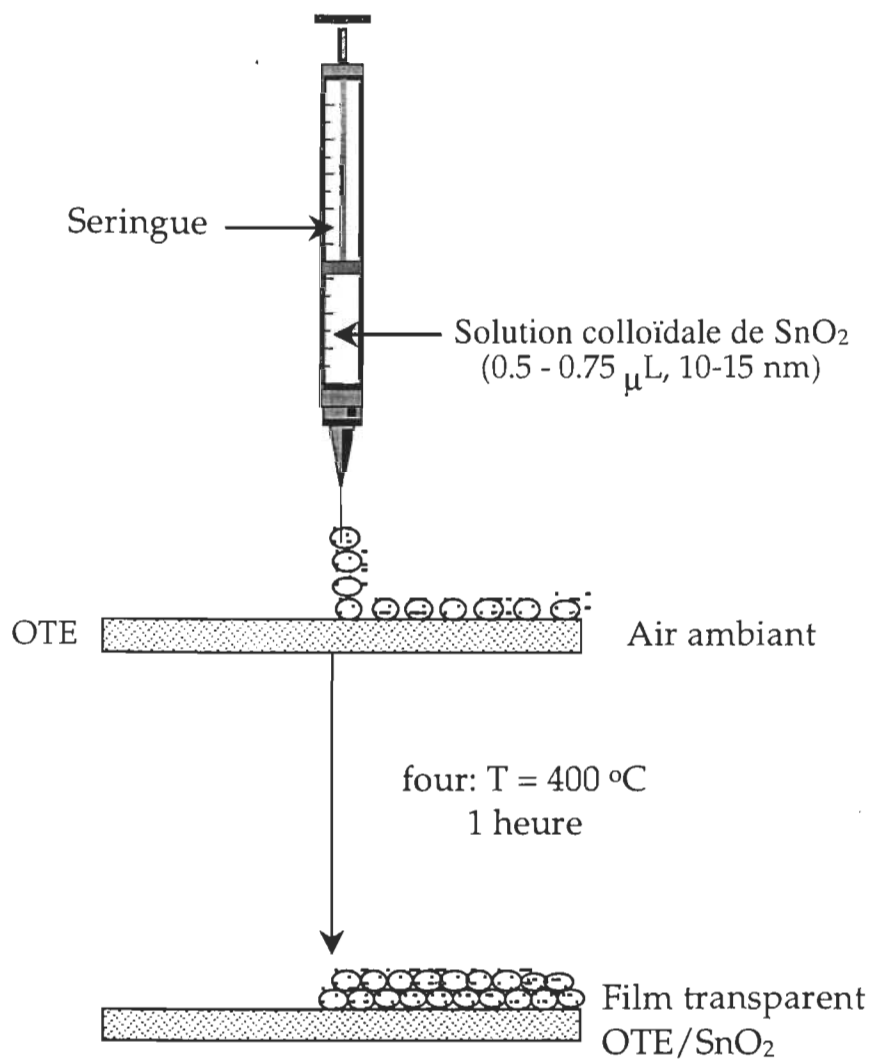


Figure 3.1: Procédure de préparation du film semi-conducteur nanocristallin OTE/SnO_2 .

3.4 Modification surfacique de l'électrode OTE/SnO₂ par les molécules sensibilisatrices du PCYN

Les films semi-conducteurs de SnO₂, préparés à partir des suspensions colloïdales, jouissent d'une grande affinité à interagir avec ce sensibilisateur. La déposition du colorant sur la surface du semi-conducteur nanocristallin se fera par adsorption des molécules du PCYN. La modification des électrodes OTE/SnO₂ par la solution de PCYN se fait comme suit:

Les électrodes de SnO₂ nanocristallins seront préalablement préparées puis immergées dans les solutions aqueuses de PCYN (14 - 82 µM) pour une période de 2 - 3 heures. Les électrodes modifiées sont, par la suite, rincées avec l'eau distillée pour enlever l'excès du sensibilisateur. Nous représentons dorénavant ce système de la façon suivante: OTE/SnO₂ /PCYN

3.5 Appareillages

3.5.1 Absorption

Les mesures de l'absorbance se font à l'aide d'un spectrophotomètre d'absorption à réseau de diodes de type Shimadzu modèle UV-3101 PC UV-VIS-proche-IR qui sert pour l'enregistrement des spectres d'absorption.

3.5.2 Photolyse par éclairs lasers

La technique de la photolyse par éclairs lasers a été introduite en 1949.^{3,4} C'est une technique puissante pour étudier les effets physico-chimiques suite à l'irradiation d'un échantillon avec un éclair de lumière d'intensité élevée et de très courte durée (nano ou picosecondes) provenant d'un laser à impulsion. Les espèces réagissantes, en se formant à la suite de l'étape primaire d'excitation, sont détectées grâce à cette spectroscopie rapide. La mesure de la variation de l'absorption de la lumière par l'échantillon, en fonction du temps et de la longueur d'onde, permet ainsi la détermination des durées de vie des espèces transitoires, et dans une certaine mesure, l'identification de ces dernières.

3.5.2.1 Dans le domaine de la nanoseconde (ns)

L'installation utilisée, schématisée sur la figure 3.2, permet d'effectuer les mesures de photolyse par éclairs lasers (ns). Le laser utilisé est le Quanta Ray modèle CDR-1 Nd:YAG opérant à 532 nm. La largeur et l'énergie de l'impulsion sont, respectivement, 6 ns et 2 mJ/impulsion.^{5,6}

Le signal laser est atténué en intensité à 2 mJ/impulsion et défocalisé afin de réduire les processus multiphotoniques par interposition de filtres atténuateurs devant le faisceau. Le banc optique est constitué d'une lampe à arc au xénon dont le faisceau, après avoir traversé un filtre, est focalisé dans la cellule CPE de quartz

de section carrée contenant l'échantillon et, par la suite, concentré sur la fente d'entrée du monochromateur.

L'intensité de lumière d'analyse est mesurée par un tube photomultiplicateur rapide. Le signal analogique provenant du détecteur est alors amplifié et converti en données numériques par un système d'acquisition (Digitaliseur programmable Tektronix 7912 AD). Le signal moyen digitalisé est transféré au microprocesseur LS - 11 interfacé avec l'ordinateur qui contrôle les expériences.

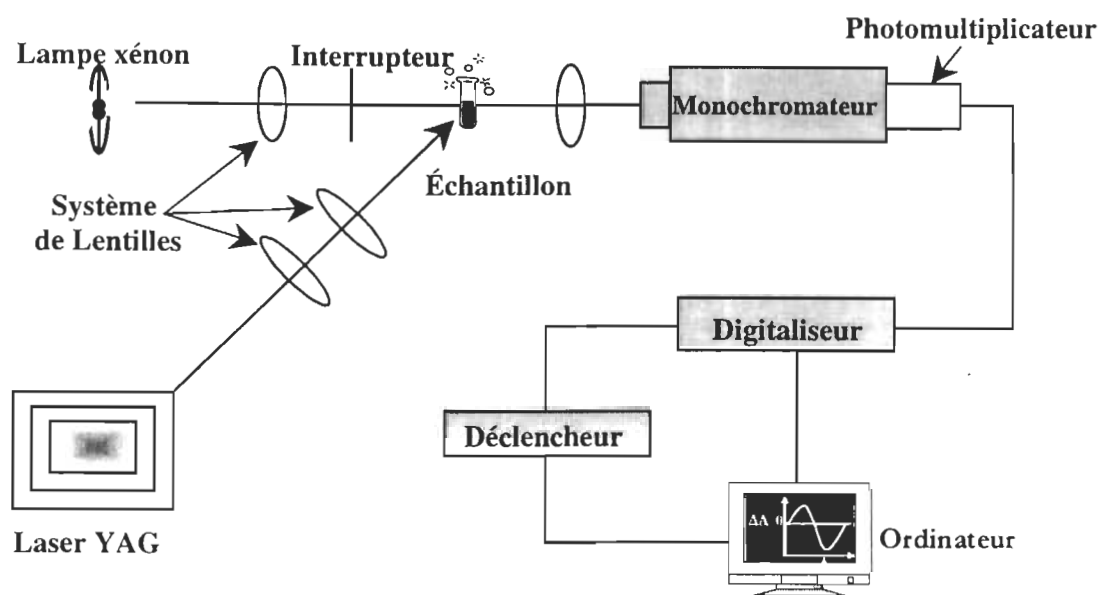


Figure 3.2: Schéma de l'installation pour la photolyse par éclairs laser (ns).

3.5.2.2 Dans le domaine de la picoseconde (ps)

Le laser utilisé est le modèle Q-switched Quantel YG-501 DP Nd:YAG opérant à 532 nm. La largeur et l'énergie de l'impulsion sont, respectivement, 18 ps

et 2-3 mJ / impulsion. La même source est utilisée à la fois pour produire les éclairs d'excitation et d'analyse. Pour ce faire, l'harmonique de 532 nm, générée par doublement de la fréquence fondamentale, est séparée de cette dernière par un filtre interférentiel. La fréquence fondamentale du laser est utilisée aussi pour générer un continuum de lumière blanche par focalisation dans une solution deutérée (D_2O/H_2O). Le signal d'analyse est transféré au spectrographe (HR-320, ISDA Instruments, Inc.) avec des câbles de fibres optiques et est, par la suite, analysé à l'aide d'un détecteur à double rangée de diodes (Princeton Instruments Inc.) interfacé avec un micro-ordinateur IBM AT. Pour plus de détails sur l'installation et les différentes opérations, voir les références 5 et 6. Le schéma du montage expérimental est montré dans la figure 3.3.

Le spectre d'absorption transitoire peut être enregistré directement à l'aide de ce montage en utilisant le générateur de continuum et le double rangée de diodes. En choisissant différents intervalles de temps à l'aide du miroir mouvant R (Fig. 3.3), un groupe de spectres peut être enregistré. Un spectre de profil d'absorption-temps est obtenu par tracage d'absorption transitoire, à des longueurs d'ondes choisies, en fonction du temps. La constante de vitesse de la réaction est obtenue par lissage de ce profil.

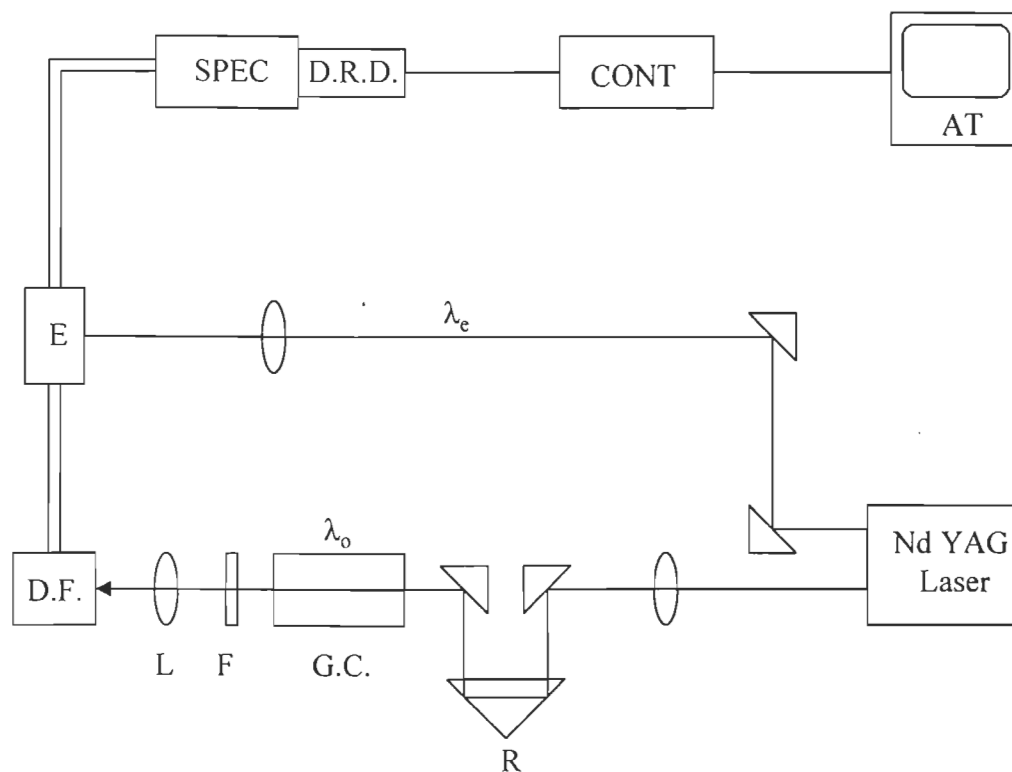


Figure 3.3: Schéma du montage expérimental de la photolyse par éclair laser dans le domaine de la picoseconde. L: lentille, R: miroir mouvant pour contrôler les différents temps de retardement, E : échantillon, G.C.: générateur du continuum D_2O/H_2O , F: filtre, D.F.: diviseur du faisceau, SPEC: spectromètre, D.D.R.: double rangée de diodes, CONT: contrôleur.

3.5.3 Mesures photo-électrochimiques

L'électrode OTE/ SnO_2 /PCYN est placée dans une cellule tricompartimentale en présence d'un électrolyte et d'une contre électrode en platine pour récupérer le courant dans le circuit extérieur. La figure 3.4 présente un

schéma global des différents éléments constituant le montage photo-électrochimique expérimental. Une source de lumière UV-visible, provenant d'une lampe à xénon de 250 W, est utilisée pour l'illumination de l'électrode lors des mesures photo-électrochimiques. Un monochromateur "Bauch and Lomb" est introduit dans le parcours du faisceau d'excitation pour sélectionner la longueur d'onde d'excitation.

Lors des mesures de photocourant dans le visible, on a introduit sur le parcours du faisceau de la lumière excitatrice un filtre coupant les longueurs d'onde inférieures à 420 nm afin d'éviter l'excitation directe du semi-conducteur SnO_2 dans l'électrode OTE/ SnO_2 /PCYN, qui absorbe dans la région de l'ultra violet. Nous avons utilisé un électromètre programmable de type Keithley (modèle 617) pour mesurer le photocourant et le photovoltage générés qui permettent d'évaluer les performances des cellules photo-électrochimiques.

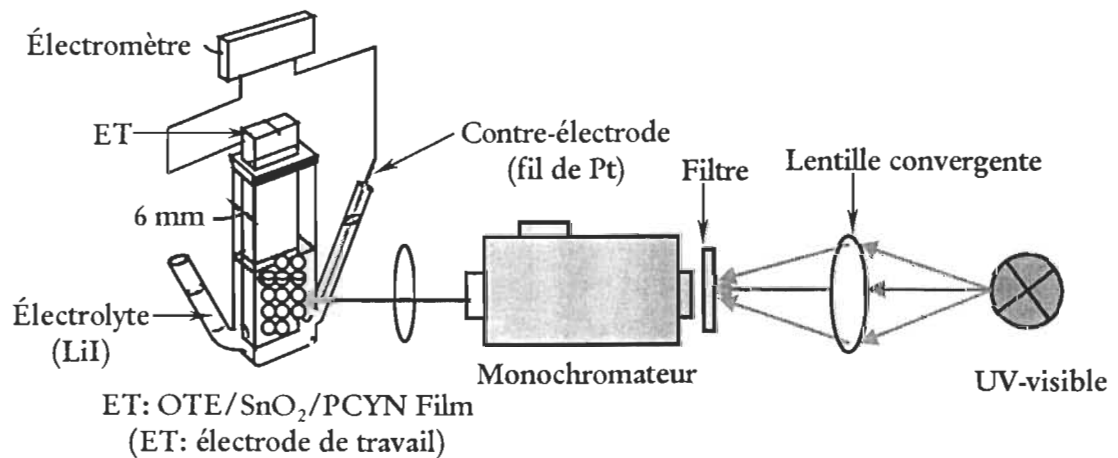


Figure 3.4: Montage expérimental pour les mesures photo-électrochimiques.

3.6 Références

- (1) Nazeeruddin, A.; Kay, I.; Rodicio, I.; Humphry, B. E.; Müller, E.; Liska, P.; Vlachopoulos, N.; Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 6382.
- (2) Ferrere, S.; Zaban, A.; Gregg, B. A. *J. Phys. Chem.B*, **1997**, 101, 4490.
- (3) Norrish, R. G. W.; Porter, G. *Nature*, **1949**, 164, 658.
- (4) Porter, G. *Proc. R. Soc. A.*, **1950**, 200, 284.
- (5) Nagarajan, V.; Fessenden, R. W. *J. Phys. Chem.*, **1985**, 89, 2330.
- (6) Ebbesen, T. W. *Rev. Sci. Instrum.*, **1988**, 59, 1307.

CHAPITRE 4

Photosensitization Aspects of Pinacyanol H-Aggregates. Charge
Injection from Singlet and Triplet Excited States into SnO₂
Nanocrystallites

publiée dans la revue

Journal of Physical Chemistry B
2000, 104 , 3616-3623

Soumis le 7 décembre 1999

Accepté le 5 février 2000

Photosensitization Aspects of Pinacyanol H-Aggregates. Charge
Injection from Singlet and Triplet Excited States into SnO₂
Nanocrystallites

by

Said Barazzouk^{a,c}, Hong Lee^{b,c}, Surat Hotchandani^a
and Prashant V. Kamat^{c*}

Groupe de Recherche en Énergie et Information Biomoléculaires,
Université du Québec à Trois Rivières, Trois Rivières, Québec, Canada G9A 5H7

and

Department of Chemistry, Won Kwang University, Iksan, 570-749, Korea

and

Radiation Laboratory, University of Notre Dame, Notre Dame, Indiana 46556

^a Université du Québec

^b Won Kwang University

^c University of Notre Dame (pkamat@nd.edu)

* Address correspondence to this author

4.1 Abstract

The singlet and triplet excited state behavior of a symmetric carbocyanine dye, 1,1'-diethyl-2,2'-carbocyanine (commonly referred as pinacyanol) adsorbed on SiO₂ and SnO₂ nanocrystallites have been investigated using transient absorption spectroscopy. The adsorption of the dye molecules on the negatively charged SiO₂ or SnO₂ colloids results in H-type aggregation. When excited with 532 nm laser pulse we observe short-lived ($\tau < 30$ ps) singlet excited state of the H-aggregate on SiO₂ surface. In contrast to this observation, a long-lived cation radical formation is seen on SnO₂ surface. The dependence of cation radical yield on the concentration of SnO₂ colloids and the intensity of laser pulse excitation confirms direct electron transfer between the excited aggregate and SnO₂ colloids. Both singlet and triplet excited states of the Pinacyanol aggregate participate in the charge injection process on SnO₂ surface with heterogeneous electron transfer rate constants of $> 5 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ and $7 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$, respectively. Such a charge injection process is also confirmed from the photocurrent generation at a dye-modified SnO₂ electrode. The fast reverse electron transfer between the photoinjected electron and the cation radical of the dye aggregate is considered to be a major limiting factor in achieving high photoconversion efficiencies.

4.2 Introduction

Dye aggregates are useful in developing light-harvesting arrays for artificial photosynthetic systems.^{1,2} Use of such dye aggregates as light-harvesting antennas as well as photosensitizers in photoelectrochemical cells have been demonstrated recently.^{3,4} Basic understanding of the dye aggregation on nanoparticle surface as well as the excited state interaction with the semiconductor support is important in developing efficient photoelectrochemical solar cells.

Carbocyanine dyes have received wide attention because of their application in photodynamic therapy,⁵ as a probe of the micellar environment,⁶ as initiators in photopolymerization,⁷ and as IR absorbing films for optical-disk recording.⁸ Pinacyanol (1,1'-diethyl-2,2'-carbocyanine iodide, PCYN), a member of polymethine class of dyes (Chart 1) is also widely used as a saturable absorber, mode-locker and sensitizer in imaging technology. Of particular interest is its ability to form H- and J-type aggregates in heterogeneous media.

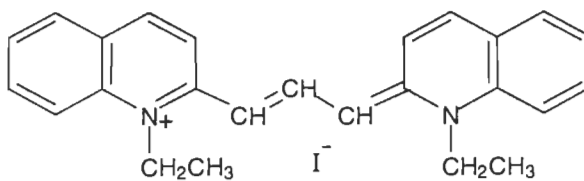


Chart 1. 1,1'-diethyl-2,2'-carbocyanine iodide, PCYN

A strong dispersion force associated with the high polarizability of the chromophoric chain favors aggregation of cyanine dyes in aqueous solution. The high dielectric constant of water facilitates the aggregation process by reducing the electrostatic repulsion between similarly charged dye molecules. Aggregation of these dyes occurs also in mixed solvents⁹⁻¹² and in heterogeneous media, e.g., micelles,^{13,14} DNA nanotemplates,¹⁵ vesicles,¹⁶ clay,¹⁷ and silica.¹⁸ Spectral shifts or development of new spectral bands in the absorption spectrum often accompanies strong electronic coupling between the molecules in dye aggregates. Both J- and H-type aggregates have been observed for cyanine dyes. For example, 1,1'-diethyl-2,2'-cyanine, or pseudoisocyanine (PIC), exhibit a J-type aggregation with a narrow absorption band at ~570 nm (red-shifted compared to the monomer band at 523 nm).¹⁹⁻²³ Other carbocyanine dyes, however, exhibit H-type aggregation with a blue-shifted absorption band.^{24,25}

Efforts have been made in recent years to investigate the excited state dynamics of cyanine dye aggregates in homogeneous media as well as on the surface of silica and AgBr. (See for example, refs 26-38) Cyanine dyes have also been found useful in the investigation of photoisomerization processes,³⁹⁻⁴² yet the information available on the excited state behavior of these dyes on semiconductor surfaces is rather limited. In the present study we have investigated photophysical, photochemical, and photoelectrochemical properties of PCYN H-aggregates adsorbed on SnO₂ and SiO₂ surfaces using transient absorption spectroscopy.

Picosecond dynamics that elucidate the role of the singlet and triplet excited dye aggregates in the charge injection process are presented.

4.3 Experimental section

4.3.1 Materials

PCYN was obtained from Aldrich Chemicals. SnO₂ colloidal suspension (15% particle diameter 10 - 15 nm) was obtained from Alfa Chemicals and used without further purification. SiO₂ colloidal suspension (15%, particle diameter 5 nm) was obtained from NALCO Chemical Co. All the colloidal concentrations indicated in this study are expressed as molecular concentrations. All other chemicals and solvents were analytical reagents of the highest available purity. Optically transparent electrodes (OTE) were cut from an indium tin oxide coated glass plate (1.3 mm thick, 20 ohms per square) obtained from Donnelly Corp., Holland, MI.

OTE/SnO₂ electrode was prepared by casting a thin film of SnO₂ nanoparticles on OTE plates by applying 2% colloidal SnO₂ (Alfa) solution and drying in air.⁴³ After the electrodes were annealed at 673 K for 1 h, they were modified with PCYN dye. An OTE/ SnO₂ electrode was immersed in an aqueous solution of PCYN (0.01-0.1 mM) for 2h. The adsorption of the dye could visibly be seen as the color of the film changed from colorless to purple. These electrodes are referred to as OTE/SnO₂/PCYN.

Absorption spectra were recorded with Shimadzu Model UV-3101 PC UV-VIS-near-IR scanning spectrophotometer. All the measurements were made in aqueous medium (pH ~ 9) at room temperature.

4.3.2 Laser-flash photolysis experiments

Nanosecond laser flash photolysis experiments were performed using 532 nm (second harmonic) laser pulse (~ 6 ns laser width) from a Quanta Ray model CDR-1 Nd: YAG laser system for excitation.⁴⁴ The laser output was suitably attenuated to about 2 mJ/pulse and defocused to minimize the multiphoton process. The experiments were performed in a rectangular quartz cell of 6 mm path length with a right angle configuration between the direction of laser excitation and analyzing light. The photomultiplier output was digitized with a Tektronix 7912 AD programmable digitizer. A typical experiment consisted a series of five replicate shots per single measurement. The average signal was processed with an LSI-11 micro processor interfaced to a VAX computer.

Picosecond laser flash photolysis experiments were performed with 532 nm laser pulses from a mode-locked, Q-switched Continuum YG-501 DP Nd:YAG laser system (output 2 mJ/pulse, pulse width ~18 ps). Passing the fundamental output through a D₂O/H₂O solution generated the white continuum picosecond probe pulse. The output was fed to a spectrograph (HR-320, ISDA Instruments, Inc.) with fiber optic cables and was analyzed with a dual diode array detector

(Princeton Instruments, Inc.) interfaced with a PC. The details of the experimental setup and its operation are described elsewhere.^{45,46} Time zero in these experiments corresponds to the end of the excitation pulse. All the lifetimes and rate constants reported in this study have an experimental error of $\pm 5\%$.

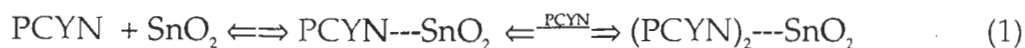
4.3.3 Photoelectrochemical Experiments

The measurements were carried out in a thin-layer cell consisting of a 5 mm path length quartz cuvette with two side arms attached for inserting reference (Ag/AgCl or SCE) and counter (Pt gauze) electrodes. The cell design is described elsewhere.⁴³ A Princeton Applied Research (PAR) model 173 potentiostat and model 175 universal programmer were used in the photoelectrochemical measurements. Photocurrent measurements were carried out with a Keithley model 617 programmable electrometer. The collimated light beam was from a 250 W xenon lamp. A Bausch and Lomb high-intensity grating monochromator was introduced into the path of the excitation wavelength. The illuminated area of the electrode was approximately half the area of the dye-modified electrode SnO₂ film.

4.4 Results

4.4.1 Aggregation of PCYN on SiO₂ and SnO₂ Colloids

PCYN is a cationic dye that exhibits two strong absorption bands in the visible with maxima at 600 and 550 nm in aqueous solution. Parts A and B in figure 4.1 show the absorption changes observed upon adsorption of the dye molecules on the negatively charged SnO₂ and SiO₂ colloids, respectively. We observe a blue shift in the absorption maximum (abs. Max. ~ 495 nm) in both these experiments. The monomer absorption bands at 600 and 550 nm decrease with simultaneous appearance of a new absorption band at 494 nm as the dye molecules are adsorbed on SiO₂ and SnO₂ nanoparticles. The observation of an isosbestic point at ~ 530 nm in these spectra further supports the argument that the monomer and aggregate forms of the dye are in equilibrium (eq 1).



The initial step of dye adsorption on the colloidal SiO₂ or SnO₂ particle surface involves strong electrostatic interactions. Intermolecular interaction between the neighboring dye molecules on the oxide surface results in aggregation effects. The shift of absorption band to higher energy region confirms the aggregation to be H-type. (Note that for H-type aggregates, the transition to upper, excitonic state S₁⁺ is only allowed). Similar H-type aggregation has been observed for several cationic dyes (rhodamine, cresyl violet and thionine)

adsorbed on various oxide surfaces.^{27,28,47,48} Such an H-type aggregation represents a sandwich type stacking of dye molecules on the surfaces of SiO₂ and SnO₂ nanoparticles.

At higher support concentrations, some deviation in the isosbestic point is noticeable. This we attribute to the possible dissociation of aggregates. Although few previous studies have succeeded in resolving absorption bands due to higher aggregates,⁴⁹ we were not able to resolve the overlapping transitions arising from different aggregates (dimer, trimer, etc.). The appearance of aggregate absorption band even at low dye concentrations suggests that the distribution of dye molecules on SiO₂ and SnO₂ colloid surface is not random, but they are bound preferentially to adjacent surface sites as pointed out by Bergman and O'Konski.⁵⁰ Similar observation was also made by Quitevis and coworkers in their study on the H-aggregates of 1,1'-diethyl-2,2'-dicarbocyanine (DDC) on colloidal silica.³⁴ They argued that aggregation would not be possible at very low coverage if the molecules were randomly distributed on the colloid surface. The aggregation in the present experiments occurred because of favorable dispersion interactions on SiO₂ and SnO₂ colloids. The aggregation phenomenon can be reversed if we induce dye desorption from the colloid surface. For example, in the presence of other cations, (e.g, upon addition of KCl) the monomer band reappears as the cations (K⁺) displace the dye molecules from the colloidal surface.

4.4.2 Excited Singlet States of monomer and H-Aggregate Forms of PCYN

Both the monomer and H-aggregate of PCYN do not exhibit any noticeable fluorescence under visible light excitation. This implies that internal conversion, intersystem crossing, and isomerization dominate the quick deactivation of the excited singlet state. Figure 4.2 (A) shows the difference absorption spectra recorded following 532 nm laser pulse (pulse width 18 ps) excitation of PCYN in aqueous solution. The singlet excited state of the monomeric form of the dye exhibits an absorption maximum at 460 nm and ground state depletion at wavelengths greater than 500 nm. The presence of an isosbestic point at 500 nm indicates the conversion of ground state dye into excited singlet following 532 nm laser excitation. The absorption band at 460 nm decays quickly as the singlet excited state gets deactivated. The lifetime of the singlet excited state as measured from the first order decay of the transient absorption at 460 nm (Figure 4.2 (B)) is 140 ps and matches well with the lifetime (149 ps) obtained from the recovery of the bleaching at 600 nm.

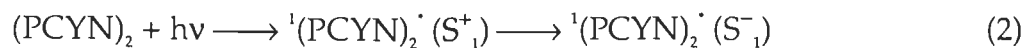
A few recent studies report photophysical aspects of different cyanine dye aggregates.^{26,38,51} Many of these studies have employed relatively high dye concentrations or altered the medium (e.g. addition of salts) to induce aggregation. Such an approach does not exclusively rule out the contribution from excited monomer since the monomer form remains in equilibrium with the aggregate

form. However, adsorption of the cyanine dye on SiO_2 or SnO_2 colloids yield aggregates even at very low dye concentrations. In an earlier study, Quitevis and coworkers³⁴ have employed a similar approach to investigate the excited state behavior of DDC dye aggregate on SiO_2 colloids. To investigate the singlet excited state properties of H-aggregates of PCYN, we excited the dye aggregates formed in colloidal SiO_2 suspension. Since SiO_2 is an inert support, it does not directly influence the excited state properties of adsorbed dye molecules.

The difference absorption spectra of the excited singlet state of H-aggregates of PCYN in SiO_2 suspension are shown in Figure 4.3. The difference absorption spectra recorded immediately after 532 nm laser pulse excitation show an intense bleaching at wavelengths greater than 450 nm. The transient bleaching with a maximum around 500 nm confirm the depletion of the ground state as it gets converted into singlet excited state. Absence of a positive absorbance in the difference absorption spectrum (Figure 4.3) indicated that the extinction coefficient of the excited singlet is smaller than the ground state $(\text{PCYN})_2$ in the visible region.

As discussed earlier,⁵²⁻⁵⁴ the internal conversion from the upper lying state S_1^+ to the lower lying state S_1^- is an ultrafast process which is completed within the laser pulse duration of 20 ps (eq 2). The decay of the singlet state observed in the present experiment essentially corresponds to the intersystem crossing process that leads to the formation of triplet excited state (eq 3). It may be noted that direct

conversion from S_1^- to S_0 is considered to be a forbidden transition in the case of H-aggregates.



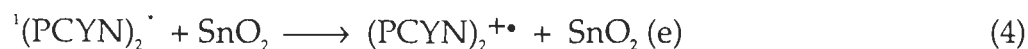
The recovery of bleaching of the 490 nm band is very fast and is completed within the duration of ~ 100 ps. We expect the lifetime of the H-aggregate to be less than 30 ps in colloidal SiO_2 suspension. Quitevis and co-workers³⁴ have found a distribution of cyanine dye aggregates with different lifetimes ranging from 20 to 200 ps in colloidal SiO_2 suspension. The residual bleaching observed at longer time (spectrum d in Figure 4.3) essentially shows the formation of triplet excited state of the aggregate.

4.4.3 Charge injection into SnO_2 Nanoparticles

Semiconducting oxides such as TiO_2 and SnO_2 directly interact with the excited dye molecules to induce heterogeneous electron transfer at the semiconductor/dye interface. This interesting property of sensitizing dyes is useful in the design of photochemical solar cells.⁵⁵ In a recent study we have shown that the excited dye aggregates can also independently compete with the excited monomers in the charge injection process.^{4,56} Moreover, the charge transfer between excited dye aggregate and the silver halide is considered to be an

important photochemical step in photographic applications. Such an interesting behavior of dye aggregates has prompted the investigation of excited state behavior of cyanine and other class of dyes on semiconductor surfaces.^{57,58}

Time-resolved transient absorption spectra recorded after 532 nm laser pulse excitation of (PCYN)₂ adsorbed on SnO₂ colloids are shown in Figure 4.4. The difference absorption spectrum recorded immediately after laser pulse excitation exhibits an absorption maximum at 460 nm. This transient absorption survives longer than the singlet excited lifetimes and does not decay even at times greater than 500 ps. We attribute this absorption band to the formation of the cation radical of the (PCYN)₂, an electron transfer product of the charge injection process (reaction 4).



The absorption-time profile recorded at 460 nm is shown in the inset of Figure 4.4. More than half of the absorption signal was prompt indicating the formation of this transient within the laser pulse duration of 20 ps. A slow growth component also follows this signal with a lifetime of about 140 ps. The fast component arises as a result of charge injection from the excited singlet of (PCYN)₂. (Although both singlet excited state and the cation radical of (PCYN)₂ have absorption bands in the 460 nm region, the transient behavior is quite different in these two cases. It may be recalled that we observed a fast decay of the excited

singlet in SiO_2 system decay within 100 ps). Thus, we expect the electron transfer rate constant for the charge injection from excited singlet to be greater than $5 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$, the resolution of which is limited by the pulse width of the excitation pulse. Earlier studies carried out with various dyes on semiconductor surfaces and their aggregates have shown that the charge injection process occurs over a time scale of femtosecond to picosecond time scale.^{29,35,37,59-63}

Although surface heterogeneity can contribute to slower charge injection rates,⁶⁴ it is not the principal reason for the observed slow rise in $(\text{PCYN})_2^{+\bullet}$ formation. The singlet excited state life time is too short (≤ 30 ps) to match the rise time (140 ps) of the slow-growth component in Figure 4. Hence, the slower growth of cation radical absorption (lifetime of 140 ps) represents the contribution from the reaction of long-lived triplet excited state with SnO_2 colloids. The rate constant for the charge injection from triplet excited state is $\sim 7 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$, a value significantly smaller than the one observed for the singlet excited state ($k_{\text{et}} > 5 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$). Triplet excited states are known to get populated in H-type aggregate because of the forbidden $S_1^+ \rightarrow S_0$ transition. Compared to the singlet excited state, the triplets are long-lived and hence are capable of injecting electrons even from a weakly coupled state. There are a few citations of charge injection from excited triplet state into the large bandgap semiconductor that exhibit relatively slower rate of electron injection than the singlet excited state.^{27,59,65-68}

4.4.4 Role of Oxide Support in Inducing Excited State Electron Transfer

Oxide supports play an important role in controlling the excited state behavior of adsorbed molecules. The charge injection process as discussed in previous section is usually observed with oxide supports that exhibit semiconducting properties. Figure 5 shows transient absorption spectra recorded immediately after 532 nm laser pulse (pulse width 6 ns) excitation of $(\text{PCYN})_2/\text{SnO}_2$ colloids. The difference absorption spectrum recorded immediately after the laser pulse excitation shows the formation of $(\text{PCYN})_2^{+\bullet}$ with an absorption maximum around 450 nm and a bleaching at 490 nm. As discussed in the previous section, the absorption band at 450 nm corresponds to the cation radical of the dye aggregates. Although a major fraction of the transient absorption decays during first few nanoseconds, we were able to characterize the electron transfer products in our nanosecond laser flash photolysis set up. The inset in Figure 4.5 shows the dependence of $(\text{PCYN})_2^{+\bullet}$ on the laser excitation intensity. The linear dependence of the electron transfer yield confirms that reaction 4 is a monophotonic process.

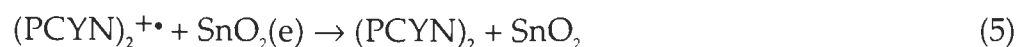
Other surface photochemical processes such as photoionization which could also produce $(\text{PCYN})_2^{+\bullet}$ have been avoided by decreasing the excitation intensities. The insulating oxide materials such as SiO_2 have large bandgap and cannot be sensitized with organic dyes. However, we can observe a biphotonic ionization of

PYCN if we increase our laser excitation intensity by ten fold (~ 20 mJ/pulse). The photoproduct, $(\text{PCYN})_2^{+\bullet}$, observed in this case also had spectral features similar to that illustrated in Figure 4.5. In all our experiments we employed low excitation intensity (~ 2 mJ) in order to minimize any multiphotonic processes.

Figure 4.6 shows the dependence of $(\text{PCYN})_2^{+\bullet}$ yield on the concentration of SnO_2 and SiO_2 colloids. The transient absorbance (450 nm) recorded immediately after the laser pulse excitation was monitored at different colloid concentration while keeping the dye concentration constant. In the absence of SnO_2 or SiO_2 colloids there is no detectable transient absorption at 450 nm, thus ruling out any possible contribution from monomeric form of the dye. With increasing SnO_2 colloid concentration the transient absorbance at 450 nm increases as more dye molecules aggregate and participate in the charge injection process. At concentrations greater than 0.5 mM SnO_2 , the yield of $(\text{PCYN})_2^{+\bullet}$ saturates as all the dye molecules get adsorbed on the SnO_2 particles and participate in the charge injection process. The experiments carried out with SiO_2 colloids using same conditions did not exhibit any detectable yield of $(\text{PCYN})_2^{+\bullet}$. These observations confirm direct participation of SnO_2 colloids in deactivating excited dye aggregates via electron transfer pathway.

4.4.5 Reverse Electron Transfer between (PCYN)₂^{+•} and Injected Electrons.

We also probed the decay of the cation radical of dye aggregate, (PCYN)₂^{+•}, in a nanosecond laser flash photolysis apparatus. Figure 4.7 shows the absorption-time profiles of (PCYN)₂^{+•} monitored at 450 and 490 nm. The rapid decay of (PCYN)₂^{+•} arises from the reverse electron transfer with injected electrons (reaction 5).



The transient absorbance-time profile of (PCYN)₂^{+•} exhibits multiexponential decay behavior and can be fitted to a biexponential kinetic fit. The two lifetimes, 29 and 255 ns, obtained from this analysis shows the upper and lower limits for the reverse electron transfer. The heterogeneity of the surface as well as the nature of trapped sites renders the heterogeneous electron transfer kinetics a more complex behavior.

4.4.6 Photosensitized Current Generation in PCYN-Modified SnO₂ Electrodes

The photosensitization aspects of PCYN aggregates was further evaluated by adsorbing the dye on to nanostructured SnO₂ films. When OTE/SnO₂ electrode (see experimental section for method of preparation) was immersed in an aqueous

solution containing PCYN, the color of the SnO₂ film changed to purple as the dye from solution was adsorbed. Figure 4.8 (A) shows the absorption spectra of OTE/SnO₂ electrodes after immersing in an aqueous solution containing different concentrations of PCYN. In all the 4 cases the absorption peak of (PCYN)₂ at 490 nm was prominently seen along with the monomer peaks at 550 and 590 nm. The ratio of aggregate to monomer absorption maxima ($A_{490\text{ nm}}/A_{590\text{ nm}}$) increased from 0.8 to 1.5 as we adsorb increasing amounts of dye on to the SnO₂ film. As discussed in the previous sections, the intermolecular interactions between the adsorbed dye molecules lead to the aggregation effects.

When we employ OTE/SnO₂/(PCYN)₂ electrode as a photoanode in a photoelectrochemical cell, prompt photocurrent generation could be seen. The photocurrent action spectrum shown in Figure 4.8 (B) confirms the participation of both monomer and aggregate forms of PCYN. It is interesting to note that the photocurrent generation efficiency (IPCE) at 520 nm is significant even at low dye coverage. This further confirms that the dye aggregates directly compete with the monomers to inject electrons into SnO₂ nanocrystallites. Although the IPCE maximum is low compared to other organic sensitizers (less than 2%), these experiments show the possibility of employing cyanine dye aggregates as photosensitizers. The IPCE can be improved further by application of an applied

bias (see inset in Figure 4.8 (B)). At potentials greater than the flat band potential (~ -0.2 V vs. Ag/AgCl) we observe an enhanced IPCE values at 495 nm excitation.

4.5 Discussion

The binding of cyanine dye molecules to SiO_2 and SnO_2 surfaces induces intermolecular interactions leading to an aggregation effect. The blue shift in the absorption band confirms the dye aggregation to be the H-type. The singlet excited state of the H-aggregate is short-lived as it quickly undergoes intersystem crossing to generate triplet excited state. Both singlet and triplet excited H-aggregates of PYCN are capable of injecting electrons into large bandgap semiconductor material such as SnO_2 .

One of the major factors influencing the reactivity of the excited states of the sensitizer is the type of interaction between the dye and the semiconductor surface. In the case where strong electronic coupling between the excited dye and the semiconductor surface dominates one observes electron transfer in less than 100 fs.^{61-63,69} Such a strong coupling is considered to be an essential factor in maximizing the photosensitization efficiency of photochemical solar cells. In the present experiments the cationic dye molecules are adsorbed on the negatively charged SnO_2 surface by electrostatic interactions. Such interactions are significantly weaker than the ones achieved via charge transfer interactions using carboxylate or phosphonate functional groups. Thus, the charge injection process from excited singlet competes with intersystem crossing to form excited triplets. Excited triplets accumulated during the deactivation of singlet excited singlet state

also participate in the charge injection process. The participation of singlet and triplet excited states are illustrated in Figure 4.9.

The energy difference between the excited states and the conduction band of SnO_2 plays a major role in controlling the kinetics of charge transfer process. The oxidation potential of PCYN is +0.47 V vs. SCE. By considering the singlet state energy of PCYN as ~ 2.0 eV, we estimate the oxidation potential of the excited state to be around -1.53 V. This energy level is more negative than the conduction band energy of SnO_2 (-0.35 V vs. SCE at pH 9).⁷⁰ The difference in energy between the two provides the necessary driving force for the charge injection process. In our previous study with Ru(II) polypyridyl complex, adsorbed on different semiconductors, we showed that the interfacial electron transfer rate constant is strongly dependent on the energy difference between the conduction band of the semiconductor and the oxidation potential of the excited dye.⁷¹ As can be seen from Figure 4.9, the driving force for the electron transfer from excited singlet dye into SnO_2 semiconductor is rather high ($\Delta E \approx 1.177$ V vs. SCE). This energy difference is expected to decrease for the charge injection from triplet excited state.

As a result of this we see both singlet and triplet excited states injecting electrons with rate constants of $> (5 \pm 0.1) \times 10^{10}$ and $(7 \pm 0.1) \times 10^9 \text{ s}^{-1}$, respectively. It is interesting to note that the charge injection rate constant for the triplet excited state is nearly an order of magnitude smaller than that of the singlet excited state.

The weaker semiconductor-dye interactions and decreased energy difference between the oxidation potential of triplet excited dye and the conduction band of SnO₂ are the likely factors influencing slower charge transfer kinetics. Similar slower charge injection from triplet excited state has been reported for other organic dyes.^{66,67,72}

The SnO₂ thin-film electrodes modified with PCYN aggregates exhibit low photocurrent conversion efficiencies (<6%). An important criterion for achieving better power conversion efficiencies in photochemical solar cells is to stabilize the injected charge in the semiconductor nanocrystallites. This enables the injected charge to migrate through the particulate film to the collecting surface of the electrode. The reverse electron transfer between injected electron and the cation radical of the sensitizer can limit the efficiency if it is not suppressed effectively. Often, the use of a redox couple (e.g., I₃⁻/I⁻) minimizes the loss due to reverse electron transfer by quickly regenerating the sensitizer. This technique is considered to be effective for Ru(II) polypyridyl/TiO₂ based systems.⁷³ However, for organic dye based systems the rate constant for the reverse electron transfer is 2–3 orders of magnitude faster than the one observed for the sensitization of SnO₂ and TiO₂ colloids with a ruthenium (II) bipyridyl complex.⁵⁶ It is evident that the fast reverse electron transfer in the (PCYN)₂/SnO₂ system ($k_{\text{ret}} = 0.4 - 3 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$) could be a limiting factor in achieving charge stabilization since it directly competes with the sensitizer regeneration via a redox couple in the electrolyte. The

photoelectrochemical measurements carried out under applied bias (insert in figure 4.8 (B)) further support this argument. At potentials more positive than the flat band potential of SnO_2 , we observe an increase in IPCE. By introducing additional driving force within the SnO_2 film we increase the probability of the injected electrons to reach the collecting surface of OTE.

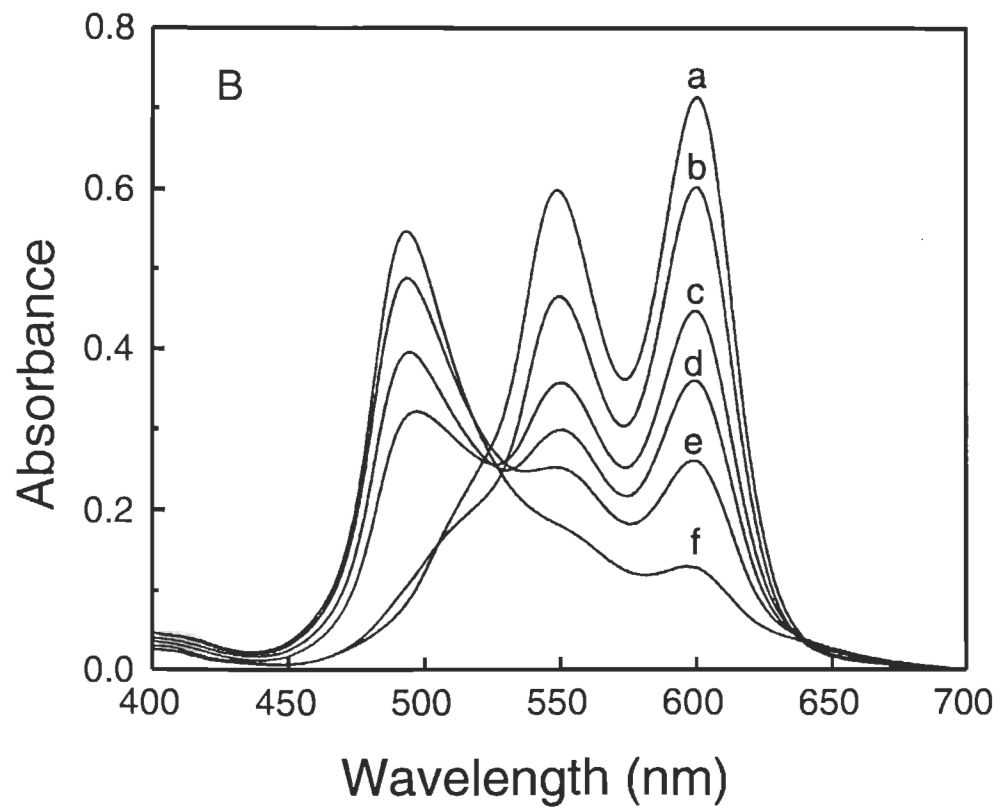
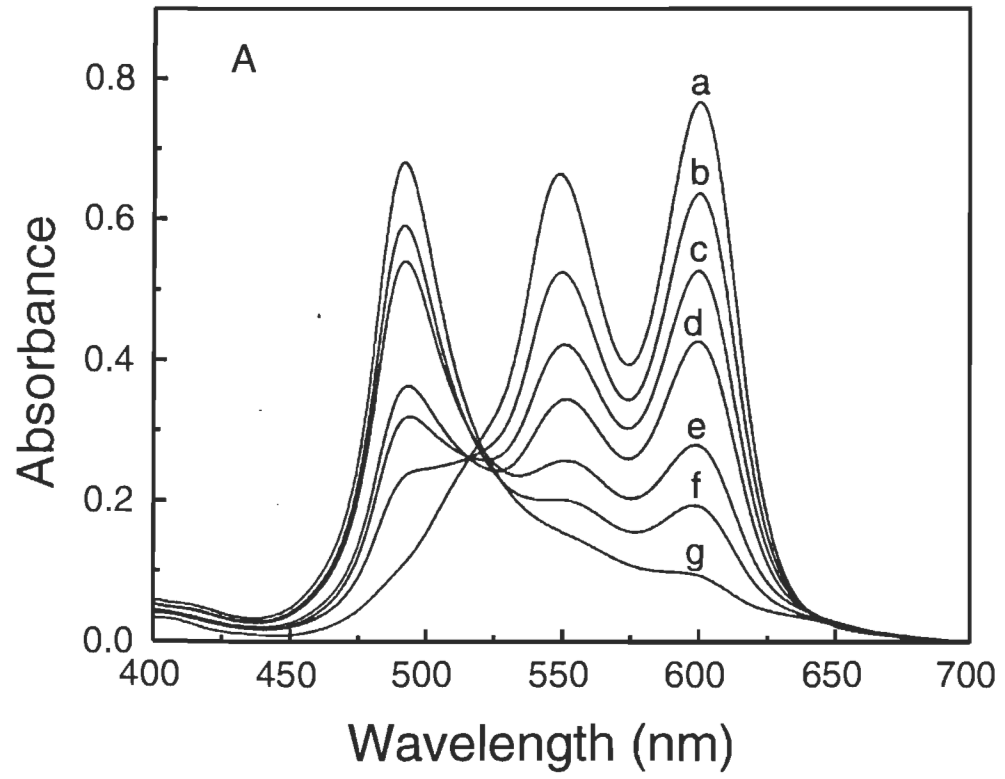
4.6 Conclusions

H-type aggregation effects are seen on SiO₂ and SnO₂ nanoparticles when PCYN molecules are adsorbed with favorable disperse interactions. The singlet excited monomer and H-aggregate of PCYN are short lived with lifetimes of 140 and < 30 ps respectively. SnO₂ nanoparticles directly interact with the excited aggregate while SiO₂ particles remain inert. The charge injection from the excited dye aggregate into SnO₂ nanocrystallites is marked by the formation of the cation radical, (PCYN)₂^{+•}. The rate constant of reverse electron transfer between the injected electron and the cation radical of the dye aggregate remains to be significantly high and thus makes this process a major limiting factor for achieving high photoconversion efficiencies.

4.7 Acknowledgement

We acknowledge the support of the Office of basic Energy Science of the U.S. Department of Energy (P. V. K.), University of Won Kwang, Iksan, Korea (H. L.) and Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada, Canada (S. B. and S. H.) to carry out this work. This is Contribution No. 4155 from the Notre Dame Radiation Laboratory.

Figure 4.1 (A) Absorption spectra of aqueous PCYN ($13.9 \mu\text{M}$) at various amounts of SnO_2 colloids: (a) 0, (b) 43, (c) 86, (d) 107.5, (e) 172, (f) 258, and (g) $344 \mu\text{M}$. (B) Absorption spectra of aqueous PCYN ($13.9 \mu\text{M}$) at various amounts of SiO_2 colloids: (a) 0, (b) 23.8, (c) 166.8, (d) 190.7, (e) 214.5, and (f) $238 \mu\text{M}$.



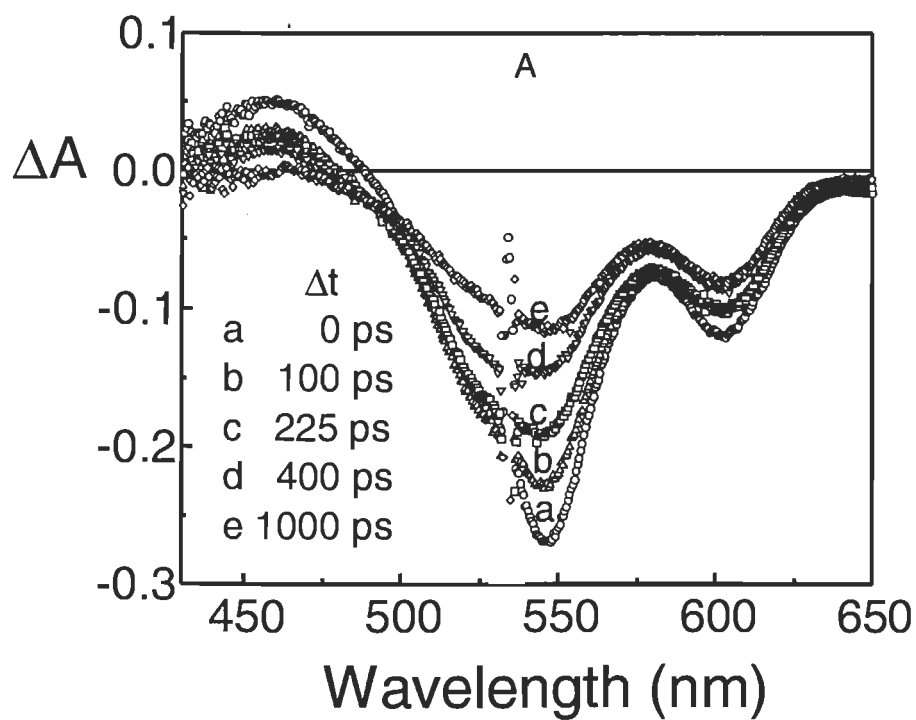


Figure 4.2 (A) Transient absorption spectra of aqueous PCYN (20.8 μM) recorded at (a) 10, (b) 100, (c) 225, (d) 400 and (e) 1000 ps after 532 nm laser pulse excitation.

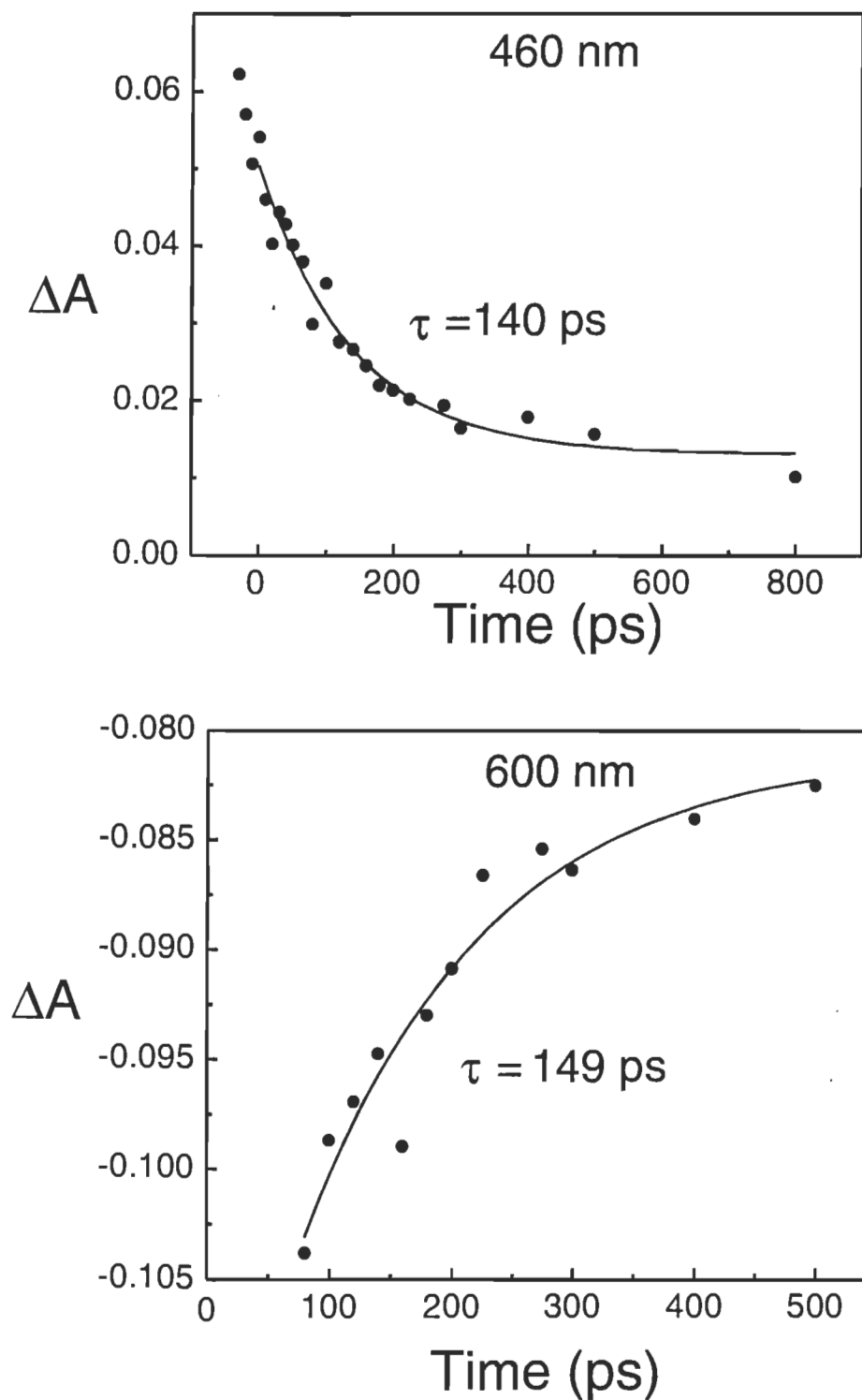


Figure 4.2 (B) Absorption time profiles spectra recorded following 532 laser pulse excitation of aqueous PCYN (20.8 μM) at (a) 460 nm and (b) 600 nm.

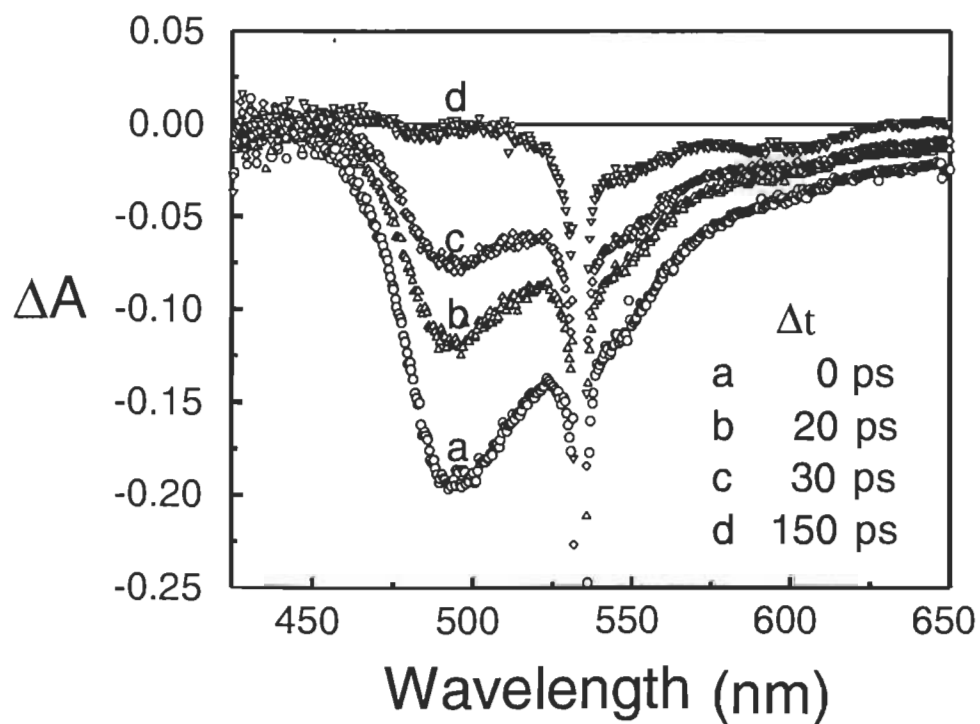


Figure 4.3 Transient absorption spectra of an aqueous solution containing 20.8 μM of PCYN and 238 μM SiO_2 recorded at (a) 0, (b) 20, (c) 30 and (d) 150 ps after 532 nm laser pulse excitation.

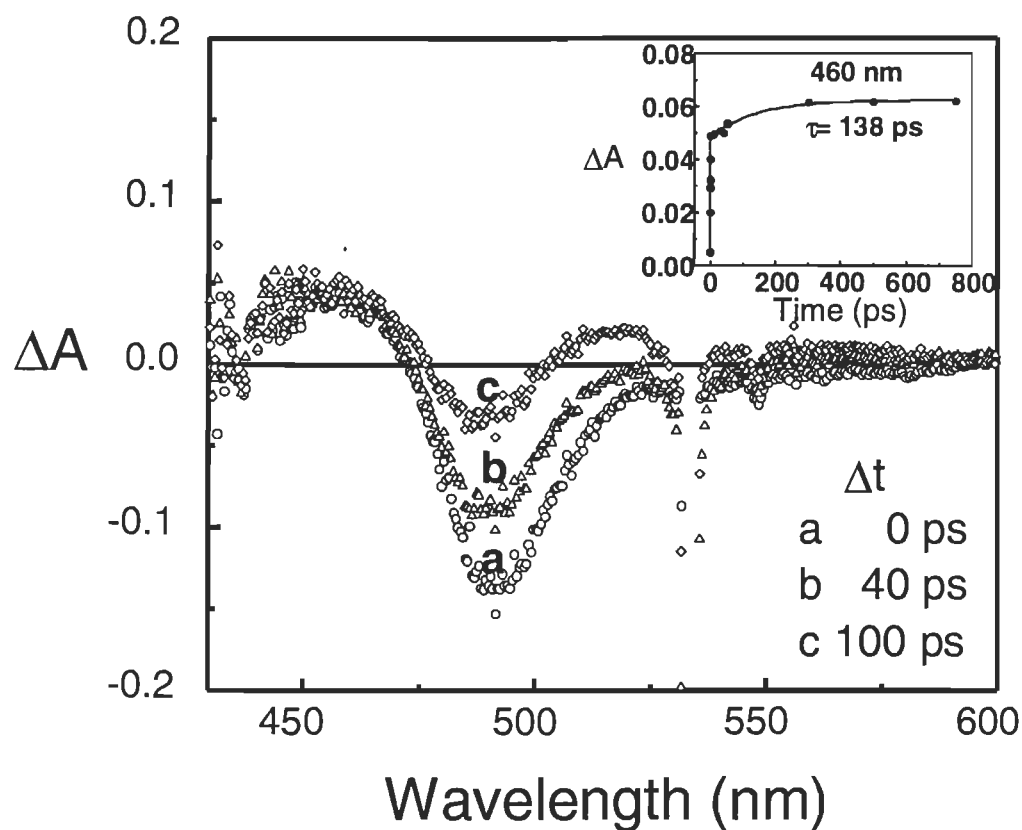


Figure 4.4 Transient absorption spectra of an aqueous solution containing 20.8 μM of PCYN and 344 μM SnO_2 recorded at (a) 0, (b) 40 and (c) 100 ps after 532 nm laser pulse excitation. The inset shows the absorption time profile recorded at 460 nm following 532 laser pulse excitation.

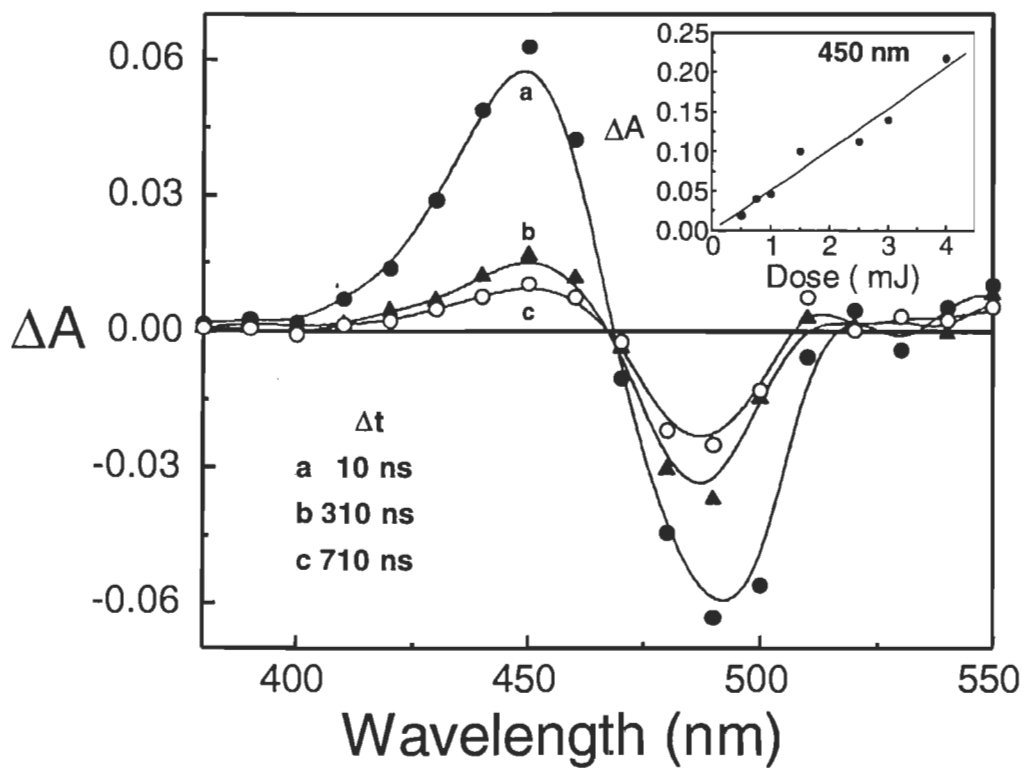


Figure 4.5 Time-resolved transient absorption spectra recorded following 532 laser pulse excitation of an aqueous solution containing 20.8 μM of PCYN and 344 μM SnO_2 . The spectra were recorded at $\Delta t = 10, 310$ and 710 ns after laser pulse excitation. The inset shows the dependence of the cation radical yield, at 450 nm, on the relative laser dose.

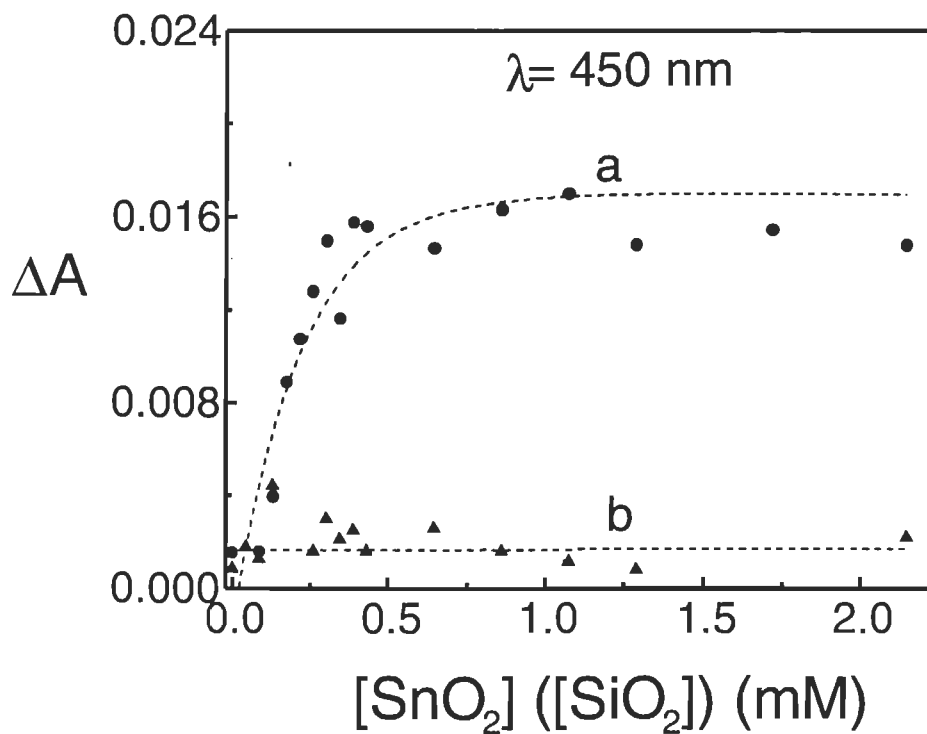


Figure 4.6 Dependence of transient absorbance at 450 nm on the concentration of (a) SnO₂ and (b) SiO₂ colloids. The concentration of PCYN (20.8 μ M) and excitation laser intensity (~ 2 mJ) were kept constant.

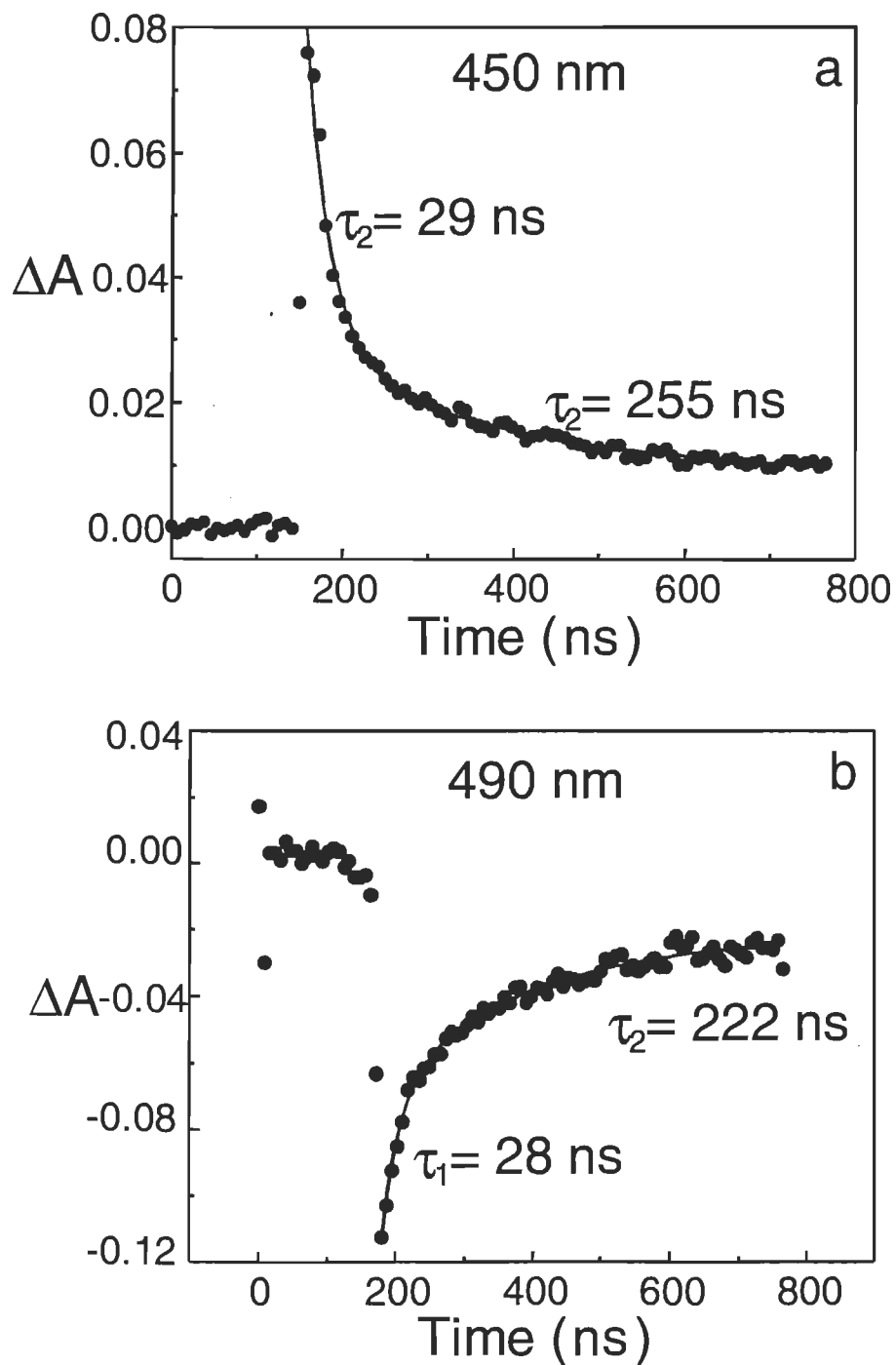


Figure 4.7 Absorption time profiles recorded following 532 laser pulse excitation of an aqueous solution containing 20.8 μM of PCYN and 238 μM SnO_2 at (a) 450 nm and (b) 490 nm.

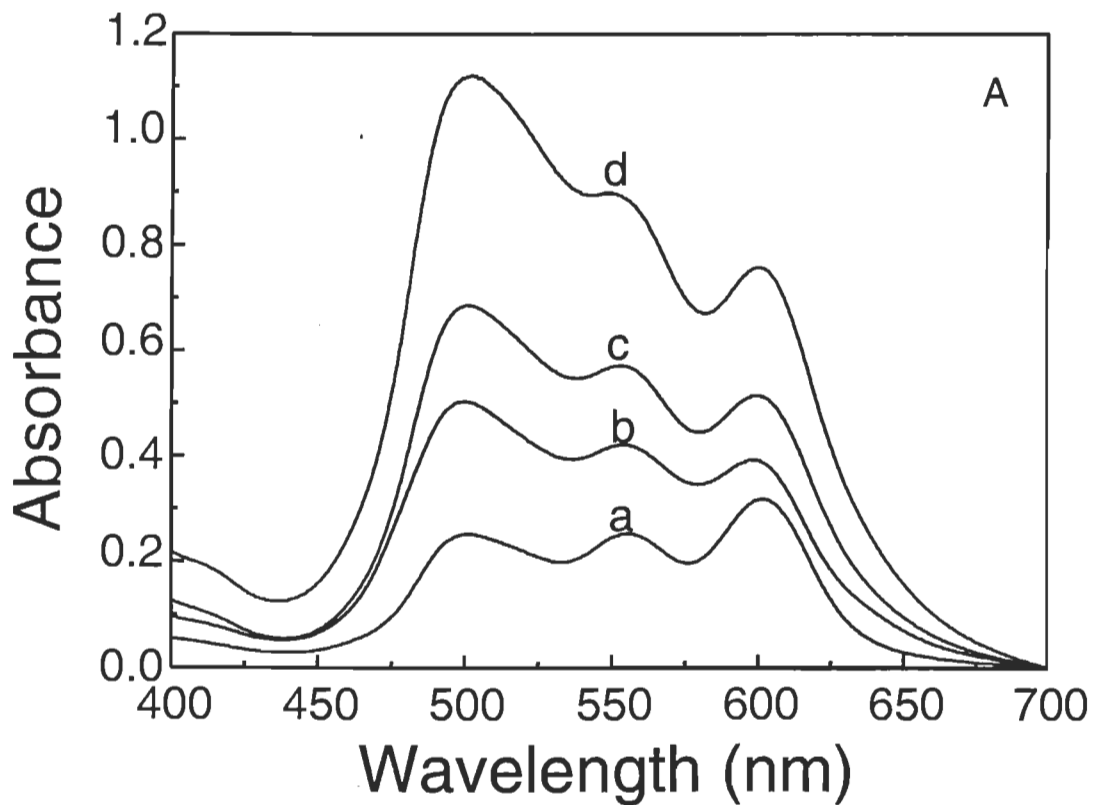


Figure 4.8 (A) Absorption spectra of PCYN adsorbed on nanostructured SnO₂ films. The adsorption of the dye was carried out by immersing OTE/SnO₂ electrodes in a solution containing (a) 21 (b) 42 (c) 63 and (d) 84 μM of the dye in water for 2 hours.

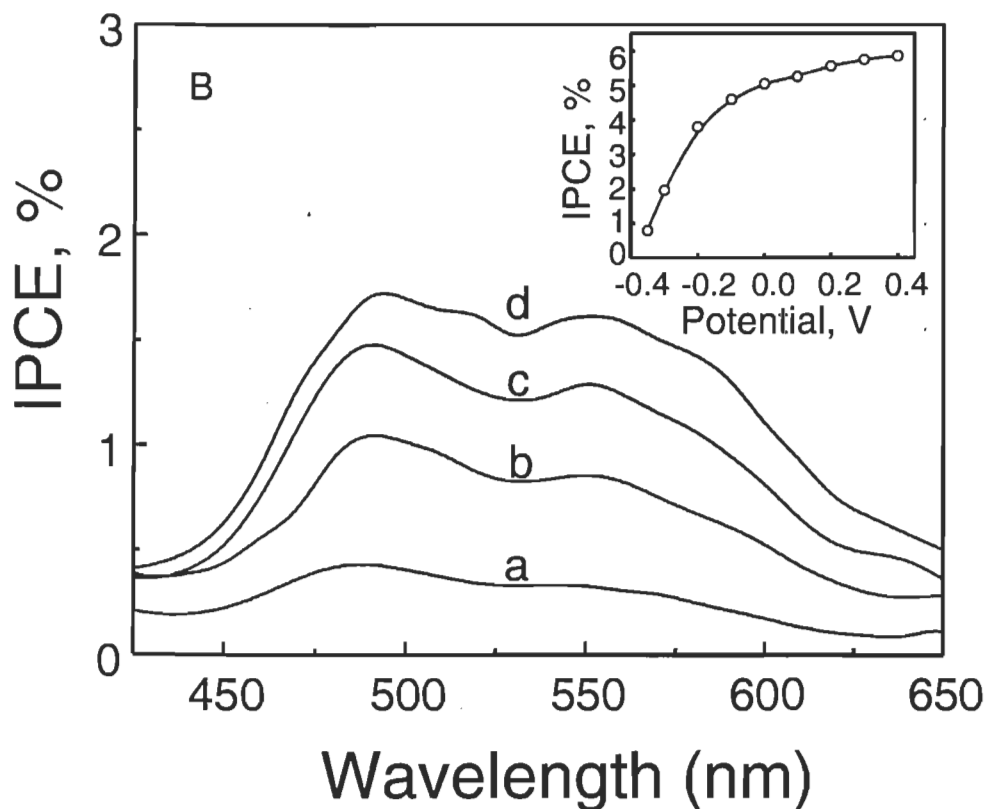


Figure 4.8 (B) Photocurrent action spectra of the electrodes in Figure 4.8 (A) using 0.2 M LiI in acetonitrile as an electrolyte. Inset shows the dependence of IPCE (at 490 nm) on the applied potential (CE: Pt, RE: Ag/AgCl). (Incident Photon to Photocurrent Generation Efficiency was determined from the expression $IPCE = (1240/\lambda) \times (i_{sc}/I_{inc}) \times 100$).

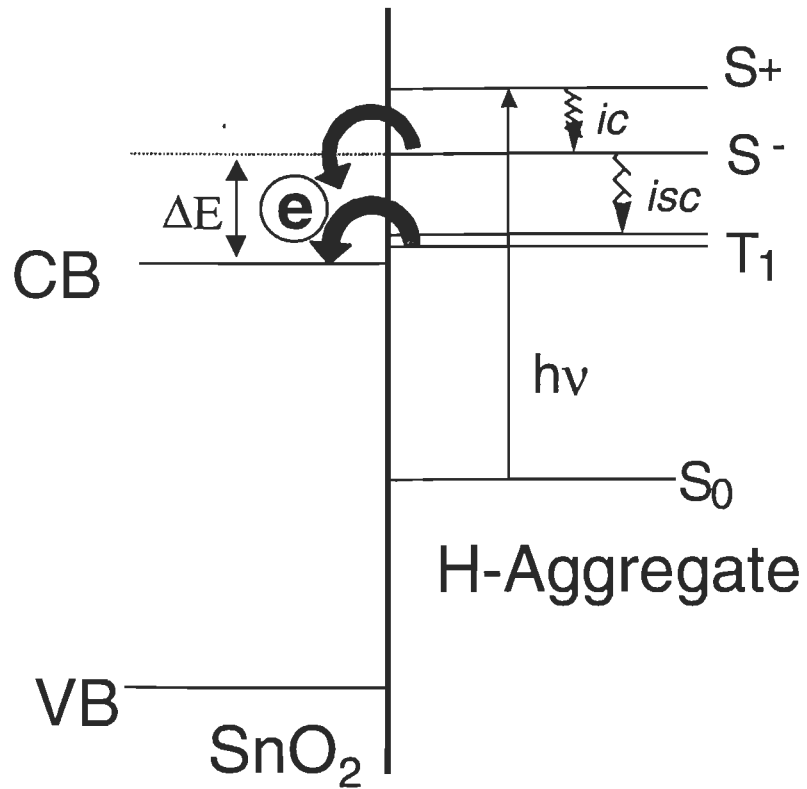


Figure 4.9 Participation of singlet and triplet excited states of the dye aggregate in the charge injection process.

4.8 REFERENCES

- (1) Muniro, M.; Nozawa, T.; Tamai, N.; Shimada, K.; Yamazaki, I.; Lin, S.; Knox, R. S.; Wittershaus, B. P.; Brune, D. C.; Blankenship, R. E. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 7503.
- (2) Wang, Y. *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *126*, 209
- (3) Das, S.; Kamat, P. V. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 209.
- (4) Khazraji, A. C.; Hotchandani, S.; Das, S.; Kamat, P. V. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 4693.
- (5) M. Krieg, M.; Redmond, R. W. *J. Photochem. Photobiol.* **1993**, *57*, 472.
- (6) Grieser, F.; Lay, M.; Thistlethwaite, P. J. *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 2065.
- (7) Chatterjee, S.; Sarkar, S.; Bhattacharyya, S. N. *J. Photochem. Photobiol., A* **1994**, *81*, 199.
- (8) Matsui, F. *Optical recording Systems*: Plenum: New York, **1990**.
- (9) Selwyn, J. E.; Steinfeld, J. I. *J. Phys. Chem.* **1972**, *76*, 762.
- (10) Arbeloa, F. L.; Gonzalez, I. L.; Ojeda, P. R.; Arbeloa, I. L. *Faraday Trans. 2* **1982**, *78*, 989.
- (11) Arbeloa, F. L.; P. R. Ojeda, P. R.; Arbeloa, I. L. *Faraday Trans. 2* **1988**, *84*, 1903.
- (12) Arbeloa, F. L.; Arbeloa, T. L.; Lage, E. G.; Arbeloa, I. L., De Schryver, F. C. *J. Photochem. Photobiol., A* **1991**, *56*, 313.

- (13) Kelkar, V. K.; Valalulikar, B. S.; Kunjappu, J. T.; Manohar, C. *Photochem. Photobiol.* **1990**, 52, 717.
- (14) Mialocq, J. C.; Hebert, P.; Armand, X.; Bonneau, R.; Morand, J. P. *J. Photochem. Photobiol., A* **1991**, 56, 323.
- (15) Seifert, J. L.; Conner, R. E.; Kushon, S. A.; Wang, M.; Armitage, B. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 2987.
- (16) Deumie, M. D.; Lorente, P.; Morizon, D. *J. Photochem. Photobiol., A* **1995**, 89, 239.
- (17) Arbeloa, F. L.; Estevez, M. J. T.; Arbeloa, T. L.; Arbeloa, I. L. *Langmuir* **1995**, 11, 3211.
- (18) D. Avnir, D. Levy, and R. Reisfeld, *J. Phys. Chem.* **1984**, 88, 5956.
- (19) Jelly, E. E. *Nature (London)* **1936**, 138, 1009.
- (20) Scheibe, G. *Angew. Chem.* **1936**, 49, 563.
- (21) Mattoon, R. W. *J. Chem. Phys.* **1944**, 12, 268.
- (22) Zimmermann, H.; Scheibe, G. *Z. Electrochem.* 1956, 60, 566.
- (23) Cooper, W. *Chem. Phys. Lett.* **1970**, 7, 73.
- (24) Emerson, E. S.; Conlin, M. A.; Rosenoff, A. E.; Norland, K. S.; Rodriguez, H.; Chin, C.; Bird, G. R. *J. Phys. Chem.* **1967**, 71, 2396.
- (25) West, W.; Pearce, S. *J. Phys. Chem.* **1965**, 69, 1894.
- (26) Khairutdinov, R. F.; Serpone, N. *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 2602.

- (27) Liu, D.; Kamat, P. V. *J. Chem. Phys.* **1996**, 105, 965.
- (28) Liu, D.; Hug, G. L.; Kamat, P. V. *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 16768.
- (29) Martini, I.; Hartland, G.; Kamat, P. V. *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 4826.
- (30) Watanabe, M.; Herren, M.; Morita, M. *J. Lumin.* **1994**, 58, 198.
- (31) Horng, M.L.; Quitevis, E. L. *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 6198.
- (32) Quitevis, E. L.; Horng, M.L.; Chen, S.Y. *J. Phys. Chem.* **1988**, 92, 256.
- (33) Kemnitz, K.; Yoshihara, K.; Ohzeki, K. *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 3099.
- (34) Chen, S.Y.; Horng, M.L.; Quitevis, E. L. *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 3683.
- (35) Butoi, C. I.; Langdon, B. T.; Kelley, D. F. *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 9635.
- (36) Trosken, B.; Wiilig, F.; Schwarzburg, K.; Ehret, A.; Spitler, M. *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 5152.
- (37) Tani, T.; Suzumoto, T.; Kemnitz, K.; Yoshihara, K. *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 2778.
- (38) Serpone, N.; Sahyun, M. R. V. *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 734.
- (39) Martin, M. M.; Plaza, P.; Meyer, Y. H. *Chem. Phys.* **1995**, 192, 367.
- (40) Chibisov, A. K. G.; Zakharova, V.; Goerner, H.; Sogulyaev, Y. A.; Mushkalo, I. L.; Tolmachev, A. I. *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 886.
- (41) Di Paolo, R. E.; Scaffardi, L. B.; Duchowicz, R.; Bilmes, G. M. *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 13796.

- (42) Onganer, Y.; Yin, M.; Bessire, D. R.; Quitevis, E. L. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 2344.
- (43) Bedja, I.; Hotchandani, S.; Kamat, P. V. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 4133.
- (44) Nagarajan, V.; Fessenden, R. W. *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 2330.
- (45) Ebbesen, T. W. *Rev. Sci. Instrum.* **1988**, *59*, 1307.
- (46) Kamat, P. V.; Ebbesen, T. W.; Dimitrijevic, N. M.; Nozik, A. J. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *157*, 384.
- (47) Liu, D.; Kamat, P. V. *Langmuir* **1996**, *12*, 2190.
- (48) Nasr, C.; Liu, D.; Hotchandani, S.; Kamat, P. V. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 11054.
- (49) Hyungsik, M.; Jeunghee, P.; Jongwan, Y.; Dongho, K. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1998**, Vol. 19, 650.
- (50) Bergmann, K.; O'Konski, C. T. *J. Phys. Chem.* **1963**, *67*, 2169.
- (51) Gomes, A. S. L.; Taylor, J. R. *J. Photochem.* **1986**, *32*, 325.
- (52) McRae, E. G.; Kasha, M. The molecular Exciton Model. In *Physical Processes in Radiation Biology*; Augenstein, L., Mason, R., Rosenberg, B., Eds.: Academic Press: New York, 1964; pp. 23-42.
- (53) Kasha, M.; Rawls, H. R.; El-Bayoumi, M. A. *Pure Appl. Chem.* **1965**, *11*, 371.
- (54) Scherer, P. O. J.; Fisher, S. F. *Chem. Phys.* **1984**, *86*, 269.

- (55) Graetzel, M. Nanocrystalline electronic junction. In *Semiconductor Nanoclusters - Physical, Chemical and Catalytic Aspects.*; Kamat, P. V., Meisel, D., Eds.: Elsevier Science: Amsterdam, 1997; pp. 353-375.
- (56) Liu, D.; Fessenden, R. W.; Hug, G. L.; Kamat, P. V. *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 2583.
- (57) Kietzmann, R.; Ehret, A.; Spitler, M.; Willig, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 1930.
- (58) Trosken, B.; Willig, F.; Schwarzburg, K. *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 5152.
- (59) Eichberger, R.; Willig, F. *Chem. Phys. Lett.* **1990**, 141, 159.
- (60) Tachibana, Y.; Moser, J. E.; Graetzel, M.; Klug, D. R.; Durrant, J. R. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 20056.
- (61) Hannappel, T.; Burfeindet, B.; Storck, W.; Willig, F. *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 6799.
- (62) Randy, J.; Ellingson, R. J.; Asbury, J. B.; Ferrere, S.; Ghosh, H. N. ; Sprague, J. R.; Lian, T.; Nozik, A. J. *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 6455.
- (63) Asbury, J. B.; Wang, Y. Q.; Lian, T. *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 6643.
- (64) Fessenden, R. W.; Kamat, P.V. *J. Phys. Chem. B* **1995**, 99, 12902.
- (65) Willig, F.; Eichberger, R.; Sundaresan, N. S.; Parkinson, B. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 2702.
- (66) Ryan, M. A.; Fitzgerald, E. C.; Spitler, M. T. *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 6150.

- (67) Patrick, B.; Kamat, P. V. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 1423.
- (68) Zang, L.; Rodgers, M. A. J. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 468.
- (69) Manin, I.; Hodak, J.; Hartland, G.; Kamat, P. V. *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 8064.
- (70) Nozik, A. J.; Memming, R. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 13061.
- (71) Kamat, P. V.; Bedja, I.; Hotchandani, S.; Patterson, L. K. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 4900.
- (72) Liu, D.; Kamat, P. V.; George Thomas, K.; Thomas, K. J.; Das, S.; George, M. *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 6404.
- (73) Nasr, C.; Hotchandani, S.; Kamat, P. V. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 4944.

CHAPITRE 5

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

5.1 Conclusions

L'étude des cellules photo-électrochimiques (CPE) basées sur la photosensibilisation des semi-conducteurs nanocristallins par des sensibilisateurs organiques suscite, depuis quelques années, un intérêt particulier avec la "cellule de Grätzel".¹ Cette dernière, basée sur un film semi-conducteur nanocristallin hautement poreux de TiO_2 photosensibilisé par un complexe de ruthénium (Ru(II), à grande efficacité de conversion (10-12%), demeure la source d'inspiration de la présente thèse. Dans ce qui suit, nous avons fait une analyse sommaire des résultats obtenus lors de ce mémoire ainsi que des perspectives pour des travaux futurs.

Notre but dans ce travail² était de sensibiliser le semi-conducteur nanocristallin de SnO_2 par des molécules organiques, faciles à synthétiser et possédant de bonnes propriétés photophysiques. Les résultats obtenus avec le Pinacyanol (PCYN) vont dans la même direction et nous l'avons intégré dans ce mémoire car nous avons remarqué un phénomène fort intéressant, soit l'agrégation

des molécules de PCYN sur la surface du semi-conducteur nanocristallin SnO₂. Cette agrégation se produit même à de faibles concentrations (μM) des molécules de PCYN et est le résultat d'une forte interaction électrostatique entre ces dernières et les colloïdes utilisés. Ainsi, en augmentant la concentration des colloïdes de SnO₂ et SiO₂, l'absorption du monomère à 600 et 550 nm décroît avec une apparition simultanée d'une nouvelle bande d'absorption à 495 nm. L'observation d'un point isobeste à 525 nm avec SnO₂ et SiO₂ suggère que les monomères et les agrégats sont en équilibre. Ces agrégats ont été identifiés à l'aide de la théorie d'agrégation³⁻⁴ comme étant des dimères de type-H avec une configuration "face-à-face". Nous avons proposé que l'agrégation se fasse en deux étapes, soit l'association, en premier lieu, d'une molécule de PCYN avec SnO₂ (SiO₂), suivie de son interaction sur la surface colloïdale avec une autre molécule de PCYN produisant ainsi l'agrégation. Pour confirmer la formation de ce type d'agrégat, nous avons calculé l'angle θ à l'aide de l'équation (2.7) en prenant comme valeurs de R, 3 et 5 Å entre deux molécules adjacentes de pinacyanol.⁵ Les valeurs obtenues de θ varient entre 80° et 90°, ce qui confirme, d'après la théorie d'agrégation, que les agrégats formés sont de type-H. En plus, les résultats des expériences de la fluorescence ont montré que ces agrégats ne fluorescent presque pas ce qui prouve d'avantage que les dimères de pinacyanol ont une configuration face-à-face.⁶

La technique de la photolyse par éclairs lasers dans le domaine des picosecondes ($\lambda=532$, $\tau=18$ ps) nous a permis d'identifier les différents états excités. Ainsi, Les états excités singulets du monomère, PCYN, et du dimère, $(\text{PCYN})_2$, ont une absorption transitoire maximale à 460 nm mais avec des durées de vies différentes, soit 140 ps et < 30 ps, respectivement. L'injection de charges dans SnO_2 a été sondée par l'utilisation de $(\text{PCYN})_2$ adsorbé sur la surface de SiO_2 comme référence et en prenant les spectres d'absorption transitoires à des délais de temps plus longs. En présence de SnO_2 , une nouvelle bande d'absorption transitoire à 460 est apparue contre aucune en présence de SiO_2 . Elle correspond à la formation du radical cation de $(\text{PCYN})_2$, soit $(\text{PCYN})_2^{+\bullet}$, résultat de l'injection de charges de $(\text{PCYN})_2^*$ dans la bande de conduction de SnO_2 . Le lissage (fitting) de la courbe représentant la formation du radical cation en fonction du temps nous a permis d'obtenir une constante de vitesse de l'injection de charges, k_{et} à partir de l'état triplet excité de l'ordre de $7 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$, une valeur qui est petite comparée à celle de l'état singlet excité ($k_{et} > 5 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$).

Nous avons, par la suite, construit la CPE: OTE/ SnO_2 / $(\text{PCYN})_2$ par déposition successive, sur une plaque conductrice OTE, d'un film de SnO_2 nanocristallin suivi de l'adsorption de molécules de PCYN. Ces dernières s'agrègent sur la surface du film semi-conducteur. La cellule construite a généré un photocourant anodique à la suite d'une excitation lumineuse dans le visible. La parfaite correspondance entre le spectre de l'IPCE et le spectre d'absorption des

monomères et des agrégats a confirmé la participation significative de ces dernières dans la génération du photocourant. Le mécanisme de génération du photocourant a aussi été examiné en étudiant sa dépendance avec un potentiel externe appliqué au film SnO₂.

Ces résultats montrent le rôle important des agrégats des cyanines, et en particulier les agrégats de type-H, dans le processus d'injection de charge et par la suite la génération de photocourant.

5.2 Perspectives

L'étude du fonctionnement de ces cellules photo-électrochimiques basées sur la photosensibilisation des semi-conducteurs nanocristallins est récente. Les perspectives de recherche sont encore intéressantes car plusieurs interrogations et problèmes tant sur le plan fondamental qu'appliqué doivent être solutionnés. Dans ce qui suit, nous aborderons quelques points essentiels en proposant de nouvelles approches et systèmes expérimentaux.

Lors de notre étude des cellules photo-électrochimiques basées sur la photosensibilisation, nous avons constaté qu'il y a plusieurs facteurs majeurs qui diminuent l'efficacité de génération de photocourant. Le facteur le plus important est le processus de recombinaison de charges, c.à.d., recombinaison entre les électrons de la bande de conduction de semi-conducteur et la forme oxydée du sensibilisateur (PCYN⁺). Pour atténuer ce processus, nous avons utilisé le donneur

d'électrons (I^-/I_2) qui régénère rapidement le PCYN. Nous suggérons aussi le traitement de la surface du semi-conducteur par le t-butyl pyridine qui diminue la densité des pièges surfaciques de ce dernier et permet de transporter rapidement les charges, injectées dans le semi-conducteur, vers la surface collectrice de l'électrode (OTE). En outre, nous pouvons utiliser des sensibilisateurs qui contiennent des groupements carboxyliques ou phosphonates qui permettent aux molécules du sensibilisateur de bien s'attacher à la surface du semi-conducteur en assurant ainsi une injection efficace des charges.

Pour améliorer la performance de la cellule photo-électrochimique basée sur la photosensibilisation, nous proposons l'utilisation d'un système couplé de semi-conducteurs. Alors, nous suggérons les deux semi-conducteurs TiO_2 et SnO_2 qui possèdent des niveaux d'énergie adéquats, tels que les charges photogénérées dans le sensibilisateur et injectées dans la bande de conduction de TiO_2 se trouvent rapidement dans la bande de conduction de SnO_2 , réduisant ainsi le processus de recombinaison des charges et améliorant, par conséquent, la performance de la cellule photo-électrochimique.⁷ Et dans le but d'augmenter l'efficacité de collection de la lumière, nous proposons l'utilisation d'un mélange de sensibilisateurs comme le pinacyanol (PCYN) et le pseudoisocyanine (PIC, un autre colorant organique de la famille des cyanines). En effet, comme nous avons vu à travers ce travail, le PCYN a un large spectre d'absorbance dans la région du visible et forme des agrégats de type-H en présence de SnO_2 . De même, d'autres expériences qu'on a

faites avec le PIC ont montré que ce dernier a aussi un large spectre d'absorbance dans le visible et forme des agrégats de type-J en présence de SnO₂ (ou TiO₂). Alors, l'utilisation de mélange de sensibilisateurs augmente l'efficacité de collection de la lumière et par conséquent va nous fournir un large domaine de photosensibilisation. Et finalement, nous proposons le développement d'une cellule photo-électrochimique utilisant le mélange de PCYN et PIC comme sensibilisateur adsorbé sur la surface du semi-conducteur couplé SnO₂/TiO₂, c.à.d, une cellule de type: OTE/SnO₂/TiO₂/(PCYN+PIC) et nous prévoyons une bonne efficacité de génération de photocourant.

5.3 Références

- (1) O'Regan, B.; Grätzel, M. *Nature* 1991, 353, 737.
- (2) Barazzouk, S.; Lee, H.; Hotchandani, S.; Kamat, P. V. *J. Phys. Chem. B* 2000, 104, 3616.
- (3) McRae, E.G.; Kasha, M., *J. Chem. Phys.*, **1958**, 28, 721.
- (4) Kasha, M.; Rawls, H.R.; El-Bayoumi, M.A. *Pure Appl. Chem.*, **1965**, 11, 371.
- (5) McRae, E. G.; Kasha, M. The Molecular Exciton Model. In *Physical Processes in Radiation Biology*; Augenstein, L., Mason, R., Rosenberg, B., Eds.: Academic Press: New York, 1964; pp. 23-42.
- (6) Frances, M. H.; *Cyanines Dyes and Related Compounds*, Volume 8, 1973.
- (7) Nasr, C.; Kamat, P. V.; Hotchandani, S. *J. Phys. Chem. B* 1998, 102, 1004.