

Titre: Étude expérimentale et théorique des dynamiques de spin pour
Title: l'amélioration de la luminescence des matériaux organiques

Auteur: Alexandre Malinge
Author:

Date: 2026

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Malinge, A. (2026). Étude expérimentale et théorique des dynamiques de spin
Citation: pour l'amélioration de la luminescence des matériaux organiques [Thèse de
doctorat, Polytechnique Montréal]. PolyPublie.
<https://publications.polymtl.ca/76091/>

 **Document en libre accès dans PolyPublie**
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/76091/>
PolyPublie URL:

**Directeurs de
recherche:** Stéphane Kéna-Cohen
Advisors:

Programme: Génie physique
Program:

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

**Étude expérimentale et théorique des dynamiques de spin pour l'amélioration
de la luminescence des matériaux organiques**

ALEXANDRE MALINGE

Département de génie physique

Thèse présentée en vue de l'obtention du diplôme de *Philosophiæ Doctor*

Génie physique

Avril 2026

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

Cette thèse intitulée :

**Étude expérimentale et théorique des dynamiques de spin pour l'amélioration
de la luminescence des matériaux organiques**

présentée par **Alexandre MALINGE**

en vue de l'obtention du diplôme de *Philosophiæ Doctor*

a été dûment acceptée par le jury d'examen constitué de :

Alain ROCHEFORT, président

Stéphane KÉNA-COHEN, membre et directeur de recherche

David MÉNARD, membre

Jean-François MORIN, membre externe

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier ma famille et mes amis pour le soutien inconditionnel qu'ils m'ont apporté durant mon doctorat. Que ce soit à quelques pas ou au-delà d'un océan, ils m'ont toujours soutenu dans les bons comme dans les mauvais moments. Toutes les personnes que j'ai croisées durant ces six années, aussi différentes soit elles, m'ont fait grandir, m'ont appris à prendre du recul sur moi et sur mon rapport aux autres. Au-delà d'une quête de connaissance, ce doctorat m'aura appris la valeur de la diversité, du rapport humain et que l'intelligence ne se mesure pas à la quantité de savoir d'un individu. Chacun connaît plus de choses que ce qu'il peut bien croire et nos expériences inspirent et font évoluer les autres.

Je tiens également à remercier mon directeur de recherche Stéphane Kéna-Cohen pour m'avoir fait confiance sur un projet hautement pluridisciplinaire. Même si nous ne parlions pas toujours le même langage scientifique, tu m'as fait confiance et tu m'as permis de diversifier mes connaissances avec une liberté que peu de directeur m'aurait permis. Tu étais toujours disponible et j'ai beaucoup appris à tes côtés. Je remercie aussi mes collègues, Julien, Pierre-Luc, Louis et Orlando et tous ceux qui ont permis de rendre mes journées de laboratoire bien plus amusantes. Nous nous sommes soutenus, avons traversé la période de la pandémie ensemble et nous nous sommes vu évoluer. Certains ont fondés des familles, d'autres de grandes amitiés et cette période restera dans ma mémoire.

Enfin, je remercie toutes les personnes qui ne me connaissent pas mais qui ont construit celui que je suis aujourd'hui durant ces années. Ceux qui luttent, ceux qui se donnent aux autres, ceux qui prennent les problèmes de société au bout de leur bras pour faire changer les choses, pour un monde plus juste et plus durable. Vous avez changé la personne que je suis durant ces six années et je ne vous en remercierais jamais assez.

RÉSUMÉ

La luminescence des molécules organiques repose sur des transitions électroniques radiatives dont l'efficacité est déterminée par la nature des états de spin et par la compétition avec les voies de désactivation non radiatives. En particulier, le développement de dispositifs électroluminescents efficaces est fortement limité par la présence d'états excités de spin triplet, qui sont formés à environ 75 % lors d'une excitation électrique mais qui ne sont généralement pas émissifs en raison des règles de sélection de spin. Dans cet ouvrage, nous étudions deux approches complémentaires visant soit à limiter l'impact des états triplets dans les systèmes organiques luminescents en exploitant le couplage spin-orbite induit par des matériaux hôtes ou en s'affranchissant des états triplets par l'utilisation de systèmes radicalaires.

Dans une première partie, nous explorons l'impact de la fonctionnalisation par des halogènes sur les propriétés photophysiques du 1,3-bis(N-carbazolyl)benzène (mCP), un matériau hôte couramment utilisé dans les diodes électroluminescentes organiques. À partir de mesures de photoluminescence stationnaire et résolue en temps à 6 K, nous étudions l'influence du type, du nombre et de la position des halogènes sur les taux de croisement intersystème et de phosphorescence de ces composés. La fonctionnalisation du mCP par cinq atomes de brome entraîne une augmentation significative du taux de croisement intersystème d'un facteur 300, atteignant une valeur de $(1,5 \pm 0,1) \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ et le taux de phosphorescence est environ 100 fois plus grand. Nous constatons que le taux de désactivation radiative du singulet n'est pas significativement modifié pour aucun des composés étudiés. Ensuite, nous décrivons l'influence de ces composés en tant qu'hôte sur le croisement intersystème inverse (*reverse intersystem crossing*, rISC) du 7,10-bis(4-(diphenylamino)phényl)-2,3-dicyanopyrazino-phénanthrène (TPA-DCPP), un émetteur TADF. Leur utilisation conduit à une augmentation du taux de rISC de $(8,1 \pm 0,8) \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ pour le mCP à $(2,7 \pm 0,1) \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ pour le mCP-Br₅. L'effet est encore plus marqué pour l'analogue du mCP-I, pour lequel un taux de rISC de $(3,3 \pm 0,1) \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ est obtenu. Des résultats similaires sont obtenus sur le 1,2,3,5-tetrakis(carbazol-9-yl)-4,6-dicyanobenzène (4CzIPN), ce qui démontre la versatilité de l'approche pour augmenter l'efficacité de collecte des états triplet des émetteurs TADF. Enfin, des calculs DFT et TDDFT montre l'importance de l'ajustement de fonctionnelles à séparation de portée pour prédire l'effet de l'halogénéation sur les propriétés optiques des molécules hôtes. Ces calculs permettent de relier les

effets de l'halogénéation sur l'intensité des éléments de matrice de couplage spin-orbite entre les états excités singulet et triplet des différents composés.

Dans une seconde partie, nous étudions la photophysique de radicaux organiques verdazyle. Les verdazyles constituent une classe polyvalente de radicaux organiques stables à l'air, utilisés dans diverses applications, notamment pour leurs propriétés magnétiques. Malgré le développement d'un grand nombre de dérivés, aucun ne présente de photoluminescence significative. Afin d'en comprendre les raisons, nous combinons des mesures d'absorption et d'émission stationnaire, des mesures d'absorption transitoire ultrarapide et des calculs DFT et TDDFT. Dans le 2,4,6-triphenylverdazyle substitué par un carbazole (TPV-Cz), l'absorption transitoire révèle une conversion interne ultrarapide du premier état excité sur une échelle de temps de $0,5 \pm 0,1$ ps, suivie d'une relaxation vibrationnelle avec une durée de vie de $3,7 \pm 0,4$ ps. Des calculs SF-TDDFT révèlent que cette conversion ultrarapide provient d'une intersection conique de basse énergie entre les états D_1 et D_0 , induite par une distorsion hors du plan du cycle verdazyle. Cette distorsion est observée et demeure énergétiquement accessible dans le cycle verdazyle isolé (VR), dans le 2,4,6-triphenylverdazyle (TPV) et dans le TPV-Cz. Ces résultats montrent que la géométrie de l'intersection conique constitue une caractéristique récurrente des dérivés du verdazyle et expliquent l'absence d'émission malgré différentes stratégies de fonctionnalisation. Nos résultats fournissent ainsi une compréhension mécanistique des propriétés photophysiques des radicaux verdazyles et ouvrent des perspectives pour la conception future de dérivés émissifs.

ABSTRACT

The luminescence of organic molecules relies on radiative electronic transitions whose efficiency is governed by the nature of the spin states and by the competition with non-radiative deactivation pathways. In particular, the development of efficient electroluminescent devices is strongly limited by the presence of triplet excited states, which are formed at 75% upon electrical excitation but are generally non-emissive due to spin selection rules. In this work, we investigate two complementary approaches to limit the impact of triplet states in luminescent organic systems by exploiting spin-orbit coupling induced by host materials, or by intrinsically get rid of triplet states through the use of radical systems.

In a first part, we explore the impact of halogen functionalization on the photophysical properties of 1,3-bis(N-carbazolyl)benzene (mCP), a host material widely used in organic light-emitting diodes (OLEDs). Using steady-state and time-resolved photoluminescence measurements at 6 K, we investigate the influence of the type, number, and position of the halogens on the intersystem crossing and phosphorescence rates of these compounds. In particular, functionalization of mCP with five bromine atoms leads to a significant enhancement of the intersystem crossing rate by a factor of 300, reaching a value of $(1,5 \pm 0,1) \times 10^{10} s^{-1}$, while the phosphorescence rate increases by two orders of magnitude. We find that the singlet radiative decay rate is not significantly modified for any of the studied compounds. We then describe the influence of these materials on the reverse intersystem crossing (rISC) of 7,10-bis(4-(diphenylamino)phenyl)-2,3-dicyanopyrazino-phenanthrene (TPA-DCPP), a TADF emitter, through an external heavy-atom effect. Their use results in an increase of the rISC rate from $(8,1 \pm 0,8) \times 10^3 s^{-1}$ for mCP to $(2,7 \pm 0,1) \times 10^4 s^{-1}$ for mCP functionalized with five bromine atoms. The effect is even more pronounced for the mCP analogue containing a single iodine atom, for which an rISC rate of $(3,3 \pm 0,1) \times 10^4 s^{-1}$ is obtained. DFT and TDDFT calculations highlight the importance of using long-range corrected functionals to accurately predict the effect of halogenation on the optical properties of mCP and the relativistic ZORA approximation is employed to investigate the influence of halogenation on the magnitude of the spin-orbit coupling matrix elements between the singlet and triplet excited states of the different mCP derivatives.

In a second part, we investigate the photophysics of verdazyls. Verdazyl radicals are a versatile class of air-stable organic radicals used in various applications, especially for their magnetic properties. Despite the development of a wide range of verdazyl derivatives, however, they are all non-emissive. To investigate the reasons behind this and to understand the excited-state dynamics of verdazyls, we combine steady-state and femtosecond pump-probe spectroscopy with quantum chemical calculations. In the carbazole-substituted 2,4,6-triphenylverdazyl (TPV-Cz), we observe ultrafast internal conversion of the first excited state on a timescale of 0.5 ± 0.1 ps, followed by vibrational relaxation with a lifetime of 3.7 ± 0.4 ps. Spin-flip time-dependent density functional theory calculations reveal that the sub-picosecond non-radiative decay comes from a low-energy conical intersection between the D_1 and D_0 states, driven by an out-of-plane distortion of the verdazyl ring. This distortion is observed and remains energetically accessible in the isolated verdazyl ring (VR), in 2,4,6-triphenylverdazyl (TPV) and in TPV-Cz. This shows that the conical intersection geometry is a recurring feature across different types of verdazyl derivatives and explains why all verdazyls are non-emissive despite different functionalization. Our results provide a mechanistic understanding of the photophysical properties of verdazyl radicals and offers a pathway for the future design of emissive verdazyl derivatives.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	III
RÉSUMÉ.....	IV
ABSTRACT	VI
LISTE DES TABLEAUX.....	XI
LISTE DES FIGURES.....	XIII
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS	XXI
LISTE DES ANNEXES.....	XXIII
CHAPITRE 1 INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE	3
2.1 Mécanisme de photoluminescence.....	3
2.1.1 Processus radiatif.....	3
2.1.2 Fluorescence et phosphorescence.....	5
2.1.3 Transfert d'énergie	7
2.1.4 Transfert d'électron photoinduit.....	11
2.2 Fluorescence retardée activée thermiquement	15
2.2.1 Principe et conception moléculaire	15
2.2.2 Couplage spin-orbite	19
2.3 Radicaux organiques luminescents	22
2.3.1 États et interactions électroniques	22
2.3.2 Design moléculaire et stabilité	24
2.3.2.1 Triphenylméthyle	24
2.3.2.2 Verdazyles.....	30
2.3.2.3 Autres radicaux organiques stables	35

2.3.2.4 Nitroxydes	35
2.3.2.5 Radical de Blatter	36
2.3.3 Application des radicaux luminescents	37
2.3.3.1 Diodes électroluminescentes organiques.	37
2.3.3.2 Sondes fluorescentes	40
2.3.3.3 Magnétoluminescence	42
2.3.3.4 Lecture optique du spin	44
CHAPITRE 3 MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE	46
3.1 Préparation de couches minces	46
3.1.1 Évaporation résistive sous vide	46
3.1.2 Spin-coating	48
3.2 Rendement quantique de photoluminescence	49
3.3 Durée de vie des états excités.....	51
3.3.1 Caméra à balayage	51
3.3.2 Absorption transitoire.....	52
3.4 Calcul de structure électronique.....	54
3.4.1 DFT	54
3.4.2 TDDFT	57
CHAPITRE 4 EFFET D'ATOME LOURD INTERNE ET EXTERNE PAR HALOGENATION DANS LE MCP	60
4.1 Contexte et objectifs.....	60
4.2 Méthodes expérimentales	63
4.3 Effet d'atome lourd interne	64
4.3.1 Analyse photophysique	65

4.3.2	Étude computationnelle.....	73
4.4	Effet d'atome lourd externe.....	78
4.5	Conclusion.....	84
CHAPITRE 5 ÉTUDE DE LA LUMINESCENCE DES RADICAUX VERDAZYLS.....		86
5.1	Contexte et objectifs.....	86
5.2	Méthodes expérimentales.....	87
5.3	Impact énergétique des mouvements des groupes phényles dans le TPV	89
5.4	Intersection conique par distorsion du cycle verdazyl	94
5.5	Effet de la substitution par un carbazole sur la dynamique des états excités.....	97
5.6	Conclusion.....	105
CHAPITRE 6 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS		106
RÉFÉRENCES.....		109
ANNEXES		132

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 4.1 : Récapitulatif des propriétés photophysiques des dérivés de mCP à 6 K.	72
Tableau 4.2 : Influence de la fonctionnelle utilisée pour les calculs TD-DFT sur la longueur d'onde d'absorption et la force d'oscillateur (f) de la transition $S_0 \rightarrow S_1$ des dérivés du mCP. Les longueurs d'onde d'absorption expérimentales (λ_{abs}) et les coefficients d'extinction molaire (ϵ) sont inclus à des fins de comparaison.	75
Tableau 4.3 : Comparaison des valeurs de SOCME entre l'état S_1 et les états T_n ($n = 1-8$) pour les dérivés de mCP, obtenues à partir de calculs B3LYP/ZORA-TZVP.	77
Tableau 4.4 : Récapitulatif des propriétés photophysiques et des constantes du rISC calculées pour des couches minces dopées à 10 % massique de TPA-DCPP dans différents dérivés du mCP.	81
Tableau 5.1 : Variation des angles dièdres ($^\circ$) d'inclinaison et de torsion entre les géométries optimisées D0 et D1 du TPV. La structure moléculaire avec l'étiquetage des atomes utilisé tout au long de ce travail est montrée à droite.	91
Tableau 5.2 : Énergies de la transition verticale $D_0 \rightarrow D_1$ et de l'intersection conique D_0/D_1 , ainsi que les angles dièdres $NNNN$ et $NNNR$ dans les géométries optimisées D_0 et IC du VR, du TPV et du TPV-Cz. R correspond à H pour VR et à C pour le TPV et le TPV-Cz.	101
Tableau 5.3 : Longueur d'onde d'absorption, force d'oscillateur et localisation des orbitales HOMO et SOMO des différents composés 6-oxoverdazyles en fonction de la position du groupement carbazole.	103
Tableau A.1 : Paramètres des fits biexponentiel des décroissances de photoluminescence transitoire de couches minces de dérivés du mCP dopées à 1 % massique dans le PMMA, mesurées à 6 K, avec une longueur d'onde d'émission de 360 nm.	139
Tableau A.2 : Paramètres d'ajustement biexponentiel des décroissances de photoluminescence transitoire de couches minces dopées à 10 % massique de TPA-DCPP dans le mCP et ses dérivés, à une longueur d'onde d'émission de 630 nm.	140

Tableau A.3 : Paramètres d'ajustement biexponentiel des décroissances de photoluminescence transitoire de couches minces dopées à 10 % massique de 4CzIPN dans le mCP et ses dérivés, à une longueur d'onde d'émission de 550 nm.	145
Tableau A.4 : Récapitulatif des propriétés photophysiques et des constantes du rISC calculées pour des couches minces dopées à 10 % massique de 4CzIPN dans différents dérivés du mCP.	145

LISTE DES FIGURES

- Figure 2.1 : (a) Diagramme d'énergie représentant les potentiels électroniques fondamental et excité et les transitions vibroniques associées au processus d'absorption et d'émission. (b) Fonctions d'onde vibrationnelles des deux états électroniques et représentation de la transition la plus intense selon le principe de Franck-Condon. (c) Spectres d'absorption et d'émission avec les transitions vibroniques associés. Le spectre résultant de la convolution des transitions vibroniques est représenté en pointillés. 5
- Figure 2.2 : Diagramme de Jablonski présentant les processus d'absorption et de photoluminescence (fluorescence et phosphorescence), le processus de conversion interne (CI), le croisement intersystème (ISC) et croisement intersystème inverse (rISC). 7
- Figure 2.3 : Mécanisme de transfert d'énergie a) radiatif, b) de Förster et c) de Dexter triplet-triplet, entre un donneur (D) excité (*) et un accepteur (A) au niveau d'énergie fondamental. 9
- Figure 2.4 : Annihilation exciton-exciton de type a) singulet-triplet par FRET et b) triplet-triplet par transfert d'énergie de Dexter. Le TTA mène à un état singulet excité entraînant une fluorescence retardée. 11
- Figure 2.5 : Mécanisme du PET où la molécule excitée est a) donneuse ou b) acceptrice d'électron 12
- Figure 2.6 : Diagramme de Marcus illustrant l'énergie de réorganisation λ , la variation d'énergie libre ΔG^0 et la barrière d'énergie $\Delta G^\ddagger$ pour un transfert électronique entre un donneur D et un accepteur A. 13
- Figure 2.7 : Haut : Diagramme de Marcus pour le transfert d'électrons en un donneur D et un accepteur A pour $\Delta G^0 < \lambda$, $\Delta G^0 = \lambda$ et $\Delta G^0 > \lambda$. Bas : Évolution de la constante de transfert d'électron k_{ET} en fonction de ΔG^0 , mettant en évidence le régime normal et inverse de Marcus. La ligne pointillée correspond à la constante de diffusion k_d 14
- Figure 2.8 : Schéma énergétique représentant le mécanisme menant à une émission TADF ainsi que les autres processus de désexcitation. k_S , r_p et k_S , r_d représentent respectivement le taux de fluorescence et de fluorescence retardé, k_{ISC} (kr_{ISC}) le croisement intersystème

(inverse), kS, nr et kT, nr respectivement le taux de désexcitation non radiative depuis l'état singulet et triplet et kT, r le taux de phosphorescence. 17

Figure 2.9 : Schéma comparatif des architectures TADF : (a) Molécule TADF de type donneur-accepteur-donneur (D-A-D) dans laquelle les unités donneuses et acceptrice sont liées par des liaisons covalentes. (b) Illustration d'un exciplexe formé entre une molécule donneuse et une molécule acceptrice et montrant un état CT intermoléculaire. (c) Représentation d'une molécule (DABNA-1) de type MR-TADF, montrant la localisation spatiale alternée des orbitales frontières au sein d'un squelette rigide. Les régions en bleu correspondent à la localisation de la HOMO et les régions en rouge correspondent à la localisation de la LUMO. 19

Figure 2.10 : Illustration du mouvement relatif du noyau autour de l'électron conduisant au couplage entre le moment angulaire orbital l et de spin S de l'électron. 21

Figure 2.11 : Schéma des transitions électroniques dans un radical organique. Deux configurations peuvent conduire au premier état excité doublet D_1 selon l'ordre énergétique relatif des orbitales (1) une excitation HOMO $\rightarrow$ SOMO ou (2) une excitation SOMO $\rightarrow$ LUMO. (3) L'excitation HOMO $\rightarrow$ LUMO à plus haute énergie peut conduire à un état excité quartet Q_1 non émissif. 23

Figure 2.12 : Mécanisme d'ISC amélioré induit par le couplage entre un chromophore et un radical. L'interaction avec le spin du radical transforme la conversion intersystème du chromophore en une transition permise $D_2 \rightarrow D_1$ et la quasi-dégénérescence entre D_1 et Q_1 entraîne la population rapide de l'état Q_1 non-émissif. 24

Figure 2.13 : Structure moléculaires du radical triphénylméthyle, TTM et PTM. 25

Figure 2.14 : Réaction de photolyse du PTM. 26

Figure 2.15 : a) Représentation de la structure alternante du triphénylméthyle. b) Diagramme d'énergie montrant les orbitales HOMO, SOMO et LUMO des molécules alternantes. Les excitations HOMO $\rightarrow$ SOMO et SOMO $\rightarrow$ LUMO sont de même énergie. c) Formation des états excités doublets D_1 et D_2 associée à des moments de transition dipolaire respectivement nul ou fortement augmenté. d) Diagramme des niveaux d'énergie mettant en évidence une transition $D_1 \rightarrow D_0$ conduisant à une émission négligeable. 27

Figure 2.16 : Structures de différents radicaux triphénylméthyle luminescents (Positions $\alpha - \delta$: sites de la substitution aza).....	28
Figure 2.17 : Schéma de la synthèse originale du TTM et du TTM-Cz.	30
Figure 2.18 Structures moléculaires des différents types de verdazyls.....	31
Figure 2.19 Réaction de disproportionation entre deux molécules de TPV.....	33
Figure 2.20 Synthèse du TPV et du 6-oxoTPV selon la procédure de a) Kuhn, b) Neugebauer et de c) Milcent.	34
Figure 2.21 Structures moléculaires des principaux types de radicaux nitroxydes et du radical de Blatter.	36
Figure 2.22 : Architecture d'une OLED et comparaison des mécanismes d'émission singulet et doublet.	38
Figure 2.23 : Structure moléculaire des émetteurs radicalaires utilisé dans des OLEDs.....	39
Figure 2.24 : Schéma réactionnel d'une sonde profluorescente constituée d'un chromophore lié à un radical nitronyl-nitroxyde, illustrant les processus d'oxydation, de réduction et de captation radicalaire permettant de restaurer la fluorescence du composé.	41
Figure 2.25 : Distribution de population de l'état fondamental singulet et triplet et diagramme énergétique des états dans le PyBTM conduisant à l'émission du monomère ou de l'excimère en fonction du champ magnétique.	43
Figure 2.26 : Mécanisme d'émission pour la lecture optique de spin dans le système radical-anthracène et dans le système radical-TADF.....	45
Figure 3.1 : Illustration du principe d'évaporation résistive sous vide.	47
Figure 3.2 : Étapes du procédé de spin-coating en mode statique conduisant à la formation d'une couche mince. Le solvant est représenté en bleu et la molécule à déposer en jaune.	48
Figure 3.3 : Illustration du principe d'utilisation d'une sphère d'intégration pour le calcul du PLQY absolue. Une source d'excitation est focalisée sur l'échantillon et les photons non-absorbés (bleu) et émis (rouge) sont collectés par le détecteur.....	51
Figure 3.4 : Principe de fonctionnement d'une caméra à balayage.	52

Figure 3.5 : Illustration du montage expérimental d'absorption transitoire pompe-sonde.	53
Figure 3.6 : Schéma des populations électroniques dans l'état fondamental (0) et les états excités (1 et 2) en l'absence et en présence de la pompe. Les spectres d'absorption associés sont représentés et la différence entre les spectres avec et sans pompe permet d'obtenir le spectre d'absorption transitoire final.	54
Figure 3.7 : Schéma du processus itératif pour la résolution des orbitales de Kohn-Sham en DFT.	57
Figure 4.1 : Structures moléculaires des différents dérivés du mCP.	65
Figure 4.2 : Photoluminescence à 6 K, montrant la fluorescence (330-400 nm) et la phosphorescence (400-600 nm) du mCP et de ses dérivés, excités à 320 nm. Le spectre est normalisé par rapport au nombre total de photons émis.	66
Figure 4.3 : a) Fluorescence transitoire mesurée à 360 nm et b) phosphorescence transitoire mesurée à 450 nm pour des films de PMMA dopés à 1 % massique avec les dérivés du mCP à 6 K ($\lambda_{ex} = 320$ nm). Les lignes pleines correspondent à des ajustements biexponentiels pour la fluorescence et monoexponentiels pour la phosphorescence.	67
Figure 4.4 : Spectre d'absorption du mCP et des dérivés halogénés dans le toluène à une concentration de 10^{-5} M.	69
Figure 4.5 : Photoluminescence des films de PMMA dopés à 1 % massique avec les dérivés du mCP en fonction de la température.	70
Figure 4.6 : Orbitales de transition naturelle (NTO) de $S_0 \rightarrow S_1$ (ISO = 0,02) au niveau CAM-B3LYP/6-31+g(d,p) avec $\alpha = 0,10$, $\beta = 0,90$, $\mu = 0,15$	76
Figure 4.7 : Photoluminescence transitoire de couches minces dopées à 10 % massique de TPA-DCPP dans différents hôtes mCP halogénés ($\lambda_{exc} = 600$ nm ; $\lambda_{em} = 630$ nm).	79
Figure 4.8 : Spectres d'absorption normalisés (gauche) et d'émission normalisés (droite) de films dopés à 10 % massique de TPA-DCPP dans différents dérivés du mCP et dans le PMMA.	80
Figure 4.9 : (a) Architecture des OLEDs à base de TPA-DCPP et de 4CzIPN dopé dans les différents dérivés du mCP. Rendement quantique externe (EQE) en fonction de la densité de	

courant pour des OLED à base de 10 %m. de TPA-DCPP dopé dans du (b) mCP et du (c) mCP-Br₅ et de 20%_m. de 4CzIPN dopé dans du (d) mCP et du (e) mCP-Br₅..... 83

Figure 5.1 : Surfaces d'énergie potentielle (PES) des états D₀ et D₁ du TPV le long des coordonnées de torsion et d'inclinaison du (a) N-phényle, (b) C-phényle et (c) interconversion issue de la déformation symétrique des N-phényles (c). Les déformations appliquées sont illustrées au-dessus des PES. Les atomes d'hydrogène sont omis pour plus de clarté..... 92

Figure 5.2 : (a) NTO principale (contribution de 94 %) pour la transition D₀ → D₁, (b) SOMO du radical verdazyle, (c) Densité de différence électronique $\Delta\rho$ de la transition D₀ → D₁, montrant la redistribution électronique lors de l'excitation. Les lobes rouges et bleus représentent les phases positive et négative de la fonction d'onde (ou de la densité de différence), valeur d'isodensité : 0,004)..... 94

Figure 5.3 : (a) PES relaxée du VR le long des coordonnées *NNNN* et *NNNH*, montrant les minima D₀ et D₁ ainsi que la IC. (b) Chemin d'énergie minimale (MEP) calculé par la méthode NEB (*nudged elastic band*) entre le minimum D₀ et la géométrie de la IC. Les énergies des trois premiers états excités sont également représentées le long de la coordonnée réactionnelle. (c) Norme du NACME entre les états D₀ et D₁ states le long du MEP. 95

Figure 5.4 : (a) Densité de spin électronique des états D₀ et D₁ du VR. Les lobes rouges indiquent une densité de spin positive (valeur d'isodensité : 0,005). (b) Densité de différence électronique $\Delta\rho$ de la transition D₀ → D₁ (valeur d'isodensité : 0,004). Les lobes rouges et bleus représentent respectivement des différences de densité positives et négatives. 96

Figure 5.5 : Schéma réactionnel de la synthèse du TPV-Cz. 98

Figure 5.6 : (a) Spectre d'absorption dans le toluène et spectre d'émission dans le PMMA (5 % massique) du TPV-Cz (excitation à 710 nm). (b) Carte d'absorption transitoire 3D, évolution temporelle des spectres d'absorption transitoire entre (c) 0.0 et 1.0 ps et entre (d) 0.0 et 50.0 ps et (e) traces cinétiques avec ajustements monoexponentiels à différentes longueurs d'onde, du TPV-Cz dans le toluène après excitation à 750 nm. 99

Figure 5.7 : NTO principale (contribution de 93 %) pour la transition D₀ → D₁ de TPV-Cz (valeur d'isodensité : 0,04). 102

Figure A.1 : Fluorescence transitoire à 360 nm du mCP dopées à 0,1 % massique dans le PMMA à 6 K et excités à 315 nm.....	141
Figure A.2 : Photoluminescence à 6 K et 300 K montrant les émissions de fluorescence (330-400 nm) et de phosphorescence (400-600 nm) du mCP, mCP-Br et mCP-Br5, dopés à 0,1% massique dans le PMMA et excités à 315 nm.	141
Figure A.3 : Calculs TD-DFT montrant a) la longueur d'onde d'absorption de la transition $S_0 \rightarrow S_1$, b) le décalage spectral de la longueur d'onde d'absorption induit par l'halogénéation, c) la force d'oscillateur et d) la différence d'énergie entre les états S_1 et T_1 pour (de gauche à droite) le mCP, le mCP-I et le mCP-Br5, obtenus avec le niveau CAM-B3LYP/6-31+g(d,p) en utilisant différents paramètres d'ajustement ($\mu, \alpha, \beta = 1 - \alpha$).....	143
Figure A.4 : Photoluminescence transitoire de couches minces dopées à 10 % massique de 4CzIPN dans différents hôtes mCP halogénés ($\lambda_{\text{exc}} = 400 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{em}} = 550 \text{ nm}$).	144
Figure B.1 : Spectre RMN ^1H du 9-(4-((2-phenylhydrazineylidene)methyl)phenyl)-9H-carbazole.	150
Figure B.2: Spectre RMN ^{13}C du 9-(4-((2-phenylhydrazineylidene)methyl)phenyl)-9H-carbazole.	151
Figure B.3 : Spectre RMN ^1H du 3-(4-(9H-carbazol-9-yl)phenyl)-1,5-diphenylformazane.	152
Figure B.4 : Spectre RMN ^{13}C du 3-(4-(9H-carbazol-9-yl)phenyl)-1,5-diphenylformazane....	153
Figure B.5 : Spectre LCMS haute résolution du TPV-Cz.....	154
Figure B.6 : Spectre EPR du TPV-Cz.....	155
Figure B.7 : Énergie électronique totale (en Hartree) en fonction de la taille du jeu de bases. L'énergie se stabilise au niveau def2-TZVP, indiquant que la convergence du jeu de bases est atteinte.....	157
Figure B.8 : (haut) Énergies des transitions verticales et forces d'oscillateur calculées avec différents fonctionnelles hybrides, regroupés par classe : hybrides GGA (B3LYP, PBE0), hybrides méta-GGA (M06-2X, TPSSh) et hybrides à séparation de portée (CAM-B3LYP, ω B97X). (bas) Spectres d'absorption simulés obtenus avec B3LYP et TPSSh en utilisant un	

élargissement gaussien. Le spectre d'absorption expérimental est présenté à des fins de comparaison.	158
Figure B.9 : Surfaces d'énergie potentielle (PES) des états D0 et D1 le long des coordonnées de torsion (haut) et d'inclinaison (bas) du C-phényle.	159
Figure B.10 : Surfaces d'énergie potentielle (PES) des états D0 et D1 le long des coordonnées de torsion (haut) et d'inclinaison (bas) du N-phényle.	160
Figure B.11 : Surfaces d'énergie potentielle (PES) des états D0 et D1 le long des coordonnées d'inclinaison du C-phényle et N-phényle.	161
Figure B.12 : Spectres de photoluminescence de TPV-Cz à 1 et 5 % massique dans le PMMA à 4 K, excités à 710 nm.	162
Figure B.13 : Traces d'absorption transitoire du TPV-Cz à 10 % massique dans le PMMA à 500 nm (excitation à 750 nm), avec des ajustements monoexponentiels pour différentes puissances de pompe (15-100 %). Les constantes de temps associées à chaque puissance de pompe sont indiquées dans le tableau en encart.	162
Figure B.14 : Données d'absorption transitoire (excitation à 750 nm) de TPV-Cz à 5 % massique dans le PMMA. (gauche) Carte 3D de l'absorption transient (ΔA) et (droite) traces cinétiques des deux bandes d'absorption d'état excité (ESA) à 550 nm et 850 nm.	163
Figure B.15 : Traces d'absorption transitoire de TPV-Cz à 5 et 10 % massique dans le PMMA à 500 nm (excitation à 750 nm), avec des ajustements monoexponentiels. Les constantes de temps associées à chaque concentration sont indiquées dans le tableau en encart.	163
Figure B.16 : Décomposition en valeurs singulières des données d'absorption transitoire. Le spectre des valeurs propres (bas) indique que deux valeurs sont significativement supérieures au bruit, confirmant la présence de deux composantes cinétiques indépendantes dans l'ensemble de données.	164
Figure B.17 : Schéma réactionnel pour la synthèse du 6-oxoTPV à partir d'hydrazine fonctionnalisée selon la procédure de Milcent.	165

Figure B.18 : Schéma réactionnel pour la synthèse du 6-oxoTPV par couplage d'Ullmann du dérivé verdazyle iodé.	165
---	-----

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

ACQ	Désactivation par agrégation (<i>Aggregation-caused quenching</i>)
AIE	Émission induite par agrégation (<i>Aggregation-Induced Emission</i>)
CBP	4,4'-bis(N-carbazolyl)-1,1'-biphenyl
CT	Transfert de charge (<i>Charge transfer</i>)
DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité (<i>Density functional theory</i>)
DPPH	N,N-diphényl-N-picrylhydrazyle
EML	Couche émettrice (<i>Emitting layer</i>)
ESA	Absorption de l'état excité (<i>Excited state absorption</i>)
ETL	Couche de transport d'électron (<i>Electron transport layer</i>)
FRET	Transfert d'énergie résonant de Förster (<i>Förster resonance energy transfer</i>)
GDB	Déplétion de l'état fondamental (<i>Ground state bleaching</i>)
HAE	Effet d'atome lourd (<i>Heavy atom effect</i>)
HOMO	Orbitale moléculaire occupée la plus haute (<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>)
HTL	Couche de transport de trou (<i>Hole transport layer</i>)
IC	Intersection conique
ISC	Croisement intersystème (<i>Intersystem crossing</i>)
LUMO	Orbitale moléculaire vacante la plus basse (<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>)
MR	Multi-résonnant
OLED	Diode électroluminescente (<i>Organic light-emitting diode</i>)
PET	Transfert d'électron photoinduit (<i>Photoinduced electron transfer</i>)
PLQY	Rendement quantique de photoluminescence (<i>Photoluminescence quantum yield</i>)
PMMA	Poly(méthacrylate de méthyle)
PTM	Perchloro-triphénylméthyle

rISC Croisement intersystème inverse (*Reverse intersystem crossing*)

SOC Couplage spin-orbite (*Spin-orbit coupling*)

SOCME Éléments de matrice du couplage spin-orbite (*Spin-orbit coupling matrix element*)

SOMO Orbitale moléculaire occupé par un seul électron (*Singly occupied Molecular Orbital*)

TADF Fluorescence retardée activée thermiquement (*Thermally activated delayed fluorescence*)

TDDFT Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (*Time-dependent density functional theory*)

TPV 1,3,5-triphénylverdazyle

TTA Annihilation triplet-triplet (*Triplet-triplet annihilation*)

TTM tris(2,4,5-trichlorophenyl)méthyle

VR Cycle verdazyle

Φ_{ph} Rendement quantique de phosphorescence

Φ_f Rendement quantique de fluorescence

Φ_p Rendement quantique de fluorescence prompte

Φ_d Rendement quantique de fluorescence retardée

k_r Taux de désactivation radiative

k_{nr} Taux de désactivation non radiative

k_{ISC} Taux de croisement intersystème

k_{rISC} Taux de croisement intersystème inverse

τ_f Temps de vie de la fluorescence

τ_{ph} Temps de vie de la phosphorescence

τ_d Temps de vie de la fluorescence retardée

LISTE DES ANNEXES

ANNEXE A Données complémentaires du Chapitre 4	132
ANNEXE B Données complémentaires du Chapitre 5	139

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

La fluorescence est un phénomène de luminescence résultant de l'émission radiative d'une molécule à la suite de l'absorption d'un photon. Les premières observations de ce phénomène remontent au XVIème siècle, lorsque N. Monardes rapporte la fluorescence bleutée d'une infusion de *Lignum nephriticum*, utilisée par les peuples aztèques à des fins médicales [1]. Ce n'est toutefois qu'en 1852, à la suite des travaux de G. G. Stokes, que le terme de fluorescence est introduit pour décrire l'émission bleue observée dans des solutions de sulfate de quinine [2].

En 1953, André Bernanose rapporte l'étude de deux molécules organiques émettrices: la gonacirine et l'orangé d'acridine, déposées sur des feuilles de cellulose [3]. Sous l'action d'un champ électrique alternatif, la première électroluminescence provenant de molécules organiques est observée. L'électroluminescence organique présente cependant à cette époque peu d'intérêt car elle nécessite une grande tension électrique pour une faible luminescence. En 1987, les travaux fondateurs de Tang et Van Slyke marque un tournant décisif en démontrant la faisabilité de diodes électroluminescentes organiques (*organic light-emitting diodes*, OLEDs) en utilisant une structure multicouche permettant de réduire la tension de fonctionnement des dispositifs [4]. Depuis, les OLEDs se sont imposées dans de nombreuses applications, notamment pour la conception d'écrans ou pour l'éclairage. Elles constituent aujourd'hui un marché technologique majeur de 64,21 milliards USD en 2025, principalement dominé par les secteurs de la téléphonie, de la télévision et de l'informatique et est estimé à 322,56 milliards USD en 2034 [5].

Malgré ces avancées et ce marché grandissant, l'obtention d'une luminescence organique efficace, stable et robuste demeure un défi fondamental. Par exemple, une limitation intrinsèque des matériaux organiques provient de la formation majoritaire d'états excités de spin triplet lors d'une excitation électrique. En raison des règles de sélection de spin, ces états sont généralement non émissifs et possèdent des durées de vie longues, favorisant les processus de désactivation non radiatifs. Bien que des stratégies telles que la phosphorescence ou la fluorescence retardée activée thermiquement (*Thermally activated delayed fluorescence*, TADF) permettent de valoriser ces états triplets, leur long temps de vie limite les performances lorsque la densité des porteurs de charge augmente.

L'objectif général de cette thèse est d'explorer de nouvelles approches permettant de répondre aux contraintes imposées par les états triplets dans les systèmes organiques luminescents. Deux stratégies complémentaires sont étudiées. La première repose sur l'amélioration du couplage spin-orbite par la modification chimique de matériaux hôtes. Cela a pour but de réduire la durée de vie des états triplets des émetteurs TADF utilisés comme dopants. La seconde vise à s'affranchir intrinsèquement de la problématique des états triplets par l'étude de systèmes radicalaires organiques, dont la structure électronique permet la formation exclusive d'états excités émissifs.

Dans ce manuscrit, nous présentons tout d'abord les mécanismes fondamentaux de la photoluminescence et les principales voies de désexcitation dans les molécules organiques ainsi que les concepts associés aux émetteurs TADF et aux radicaux organiques. Les techniques expérimentales et computationnelles utilisées au cours de ces travaux sont également décrites. Ensuite, nous étudions l'impact de l'halogénéation sur les propriétés photophysiques de matériaux hôtes couramment utilisés dans les OLEDs, en analysant à la fois l'émission phosphorescente des hôtes et leur influence sur la fluorescence retardée d'émetteurs utilisés comme dopants. Enfin, nous nous intéressons à la photophysique des radicaux organiques de type verdazyle, en combinant la spectroscopie ultrarapide et des calculs de structure électronique afin d'identifier les mécanismes responsables de leur absence de photoluminescence et de proposer des pistes pour le développement futur de verdazyles émissifs.

Cette thèse a également été pensée comme un outil pédagogique, visant à proposer une lecture accessible d'un champ de recherche fortement interdisciplinaire, mobilisant des notions de physique quantique, de chimie organique, de spectroscopie et de modélisation.

CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE

Cette revue de la littérature présente les notions nécessaires à la compréhension des propriétés photophysiques des molécules à fluorescence retardée et des radicaux organiques luminescents. Tout d'abord, les fondements des mécanismes de photoluminescence des molécules organiques et les principaux processus de transfert d'énergie et d'électron sont introduits. Ensuite, l'origine et l'intérêt du phénomène de fluorescence retardée et ses implications sur la structure moléculaire des chromophores sont décrits. Enfin, l'évolution récente des radicaux organiques en tant que matériaux luminescents, leurs spécificités électroniques ainsi que leurs principales applications et perspectives de développement sont présentées.

2.1 Mécanisme de photoluminescence

2.1.1 Processus radiatif

Lorsqu'une molécule absorbe un photon, l'électron est promu d'une orbitale moléculaire occupée vers une orbitale vacante à condition que l'énergie du photon soit supérieure ou égale à l'énergie de la transition électronique correspondante. La transition de plus basse énergie correspond à la transition HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) $\rightarrow$ LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) mais un photon plus énergétique peut exciter la molécule vers des états électroniques plus élevés. Pour une même transition électronique, on observe généralement plusieurs énergies d'absorption différentes car l'électron peut atteindre divers niveaux vibrationnels de l'état excité. On parle alors de transition vibronique. Selon l'approximation de Born-Oppenheimer et le principe de Franck-Condon, la transition électronique est quasiment instantanée ($\sim 10^{-15}$ s) par rapport au mouvement des noyaux. Les noyaux n'ayant pas le temps de se déplacer, la transition se produit donc verticalement sur le diagramme d'énergie potentiel (Figure 2.1a) [6].

Le taux de transition entre deux états, donné par la règle d'or de Fermi, est proportionnel au carré du moment dipolaire de transition de la molécule, qui traduit la redistribution électronique associée à la transition. Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, on peut séparer les fonctions d'onde électroniques (ψ) et vibrationnelles (ν) et écrire le taux transition (k) entre un état initial (i) et un état final (f) selon [7]:

$$k_{i \rightarrow f} \propto |\vec{\mu}_{fi}|^2 \propto |\langle \psi_f | \vec{\mu} | \psi_i \rangle|^2 \times |\langle v'_f | v_i \rangle|^2$$

Ce taux dépend donc du moment dipolaire de transition électronique mais également du facteur de Franck-Condon, qui quantifie le recouvrement entre les fonctions d'onde vibrationnelles des états fondamental et excité. Ce dernier dépend directement du déplacement de la géométrie d'équilibre entre les deux états électroniques, caractérisé par le facteur de Huang–Rhys [8]:

$$S = \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta Q}{Q_0} \right)^2$$

avec ΔQ le déplacement de la géométrie à l'équilibre et Q_0 l'amplitude du niveau vibrationnel fondamental.

Un changement géométrique important entraîne l'apparition de plusieurs transitions vibroniques tandis qu'un faible déplacement de la géométrie d'équilibre favorise le recouvrement des ondes vibrationnelles 0 et 0' (Figure 2.1b).

A la suite de ce processus d'absorption, des collisions vibrationnelles non radiatives entraînent une dissipation progressive de l'énergie vibrationnelle, permettant à la molécule d'atteindre le niveau vibrationnel le plus bas de l'état excité. Ces processus sont bien plus rapides que l'émission radiative ($\sim 10^{-9}$ s) Ils sont donc systématiquement favorisés pour dissiper l'énergie avant toute émission de lumière [9].

La molécule se désexcite ensuite vers l'un des états vibrationnels de l'état fondamental en émettant un photon. En effet, si l'écart d'énergie entre l'état excité et l'état fondamental est trop important pour être entièrement dissipé par des processus vibrationnels non radiatifs, la désexcitation se produit par émission de lumière. Après cette émission, la molécule se relaxe rapidement vers le niveau vibrationnel fondamental de l'état électronique fondamental.

L'absorption est toujours observée à des énergies plus élevées que l'émission car elle se produit avant toute relaxation vibrationnelle de la molécule dans l'état excité. La transition 0-0 présente, en principe, la même énergie en absorption et en émission puisqu'aucune relaxation vibrationnelle

n'intervient (Figure 2.1c). Cependant, l'environnement chimique de la molécule (solvant, matrice ou interactions intermoléculaires) peut stabiliser différemment les états fondamental et excité et affecter la différence d'énergie entre les bandes d'absorption et d'émission [10]. La différence d'énergie entre les maximums d'absorption et d'émission est appelé décalage de Stokes.

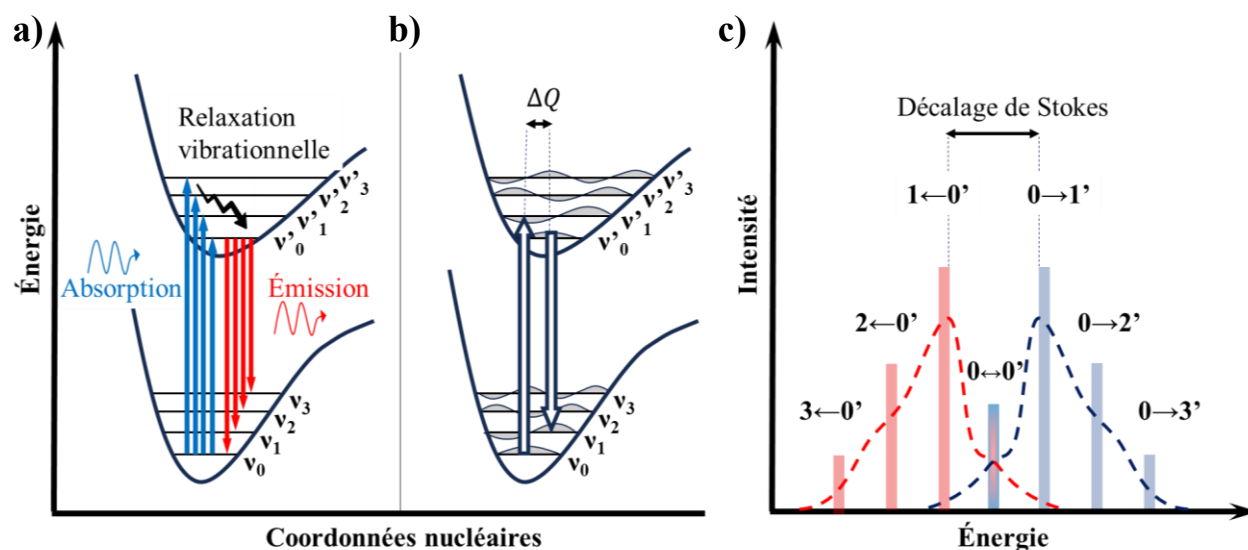


Figure 2.1 : (a) Diagramme d'énergie représentant les potentiels électroniques fondamental et excité et les transitions vibroniques associées au processus d'absorption et d'émission. (b) Fonctions d'onde vibrationnelles des deux états électroniques et représentation de la transition la plus intense selon le principe de Franck-Condon. (c) Spectres d'absorption et d'émission avec les transitions vibroniques associés. Le spectre résultant de la convolution des transitions vibroniques est représenté en pointillés.

2.1.2 Fluorescence et phosphorescence

Les états électroniques sont caractérisés par le spin total (S) du système et possèdent une multiplicité de $2S + 1$. Dans l'état fondamental, les deux électrons occupent la même orbitale électronique. Le principe d'exclusion de Pauli impose alors une fonction de spin antisymétrique, conduisant à un état singulet de spin total nul ($S = 0$) et de multiplicité 1. Après excitation, l'occupation d'orbitales différentes autorise des combinaisons de spins symétriques ou antisymétriques. La combinaison symétrique correspond alors à un état triplet ($S = 1$) de multiplicité 3.

Les états excités de spin triplet se trouvent à plus basse énergie à cause de l'interaction d'échange des électrons. La fonction d'onde totale des fermions étant antisymétrique, la fonction spatiale des états de spin triplets est antisymétrique et les deux électrons ne peuvent pas occuper un même endroit de l'espace. Ils subissent donc en moyenne moins de répulsion électronique, ce qui abaisse leur énergie par rapport à l'état singulet.

Lors de la transition électronique, les règles de sélection imposent que le spin du système soit conservé ($\Delta S = 0$). Par conséquent, après l'absorption d'un photon, la molécule excitée se trouve dans un état singulet. La molécule peut se trouver dans un état excité de haute énergie mais se relaxe alors rapidement vers l'état excité électronique de même multiplicité le plus bas. Cette relaxation, appelée conversion interne (CI), est un processus non radiatif rapide ($\sim 10^{-14} - 10^{-11}$ s), rendu efficace par le faible écart énergétique entre les niveaux vibrationnels des différents états excités [11]. La photoluminescence à partir de cet état excité singulet, appelé fluorescence (Figure 2.2), est autorisée et rapide ($\sim 10^{-9}$ s) [12].

Il est également possible d'observer à l'état excité, le passage d'un état singulet vers un état triplet par un processus appelé conversion intersystème (*intersystem crossing*, ISC). La transition subséquente de l'état triplet vers l'état fondamental est alors interdite de spin et le processus radiatif est beaucoup plus long ($10^{-6} - 10^1$ s). Cette photoluminescence depuis l'état triplet est appelée phosphorescence [13].

Le passage analogue d'un état triplet vers un état singulet peut également être observé et est appelé conversion intersystème inverse (*reverse intersystem crossing* : rISC). Elle est à la base des processus de fluorescence retardée.

L'efficacité des processus d'émission est généralement caractérisée par le rendement quantique de photoluminescence (*Photoluminescence quantum yield*, PLQY), défini comme le rapport entre le nombre de photons émis et le nombre de photons absorbés.

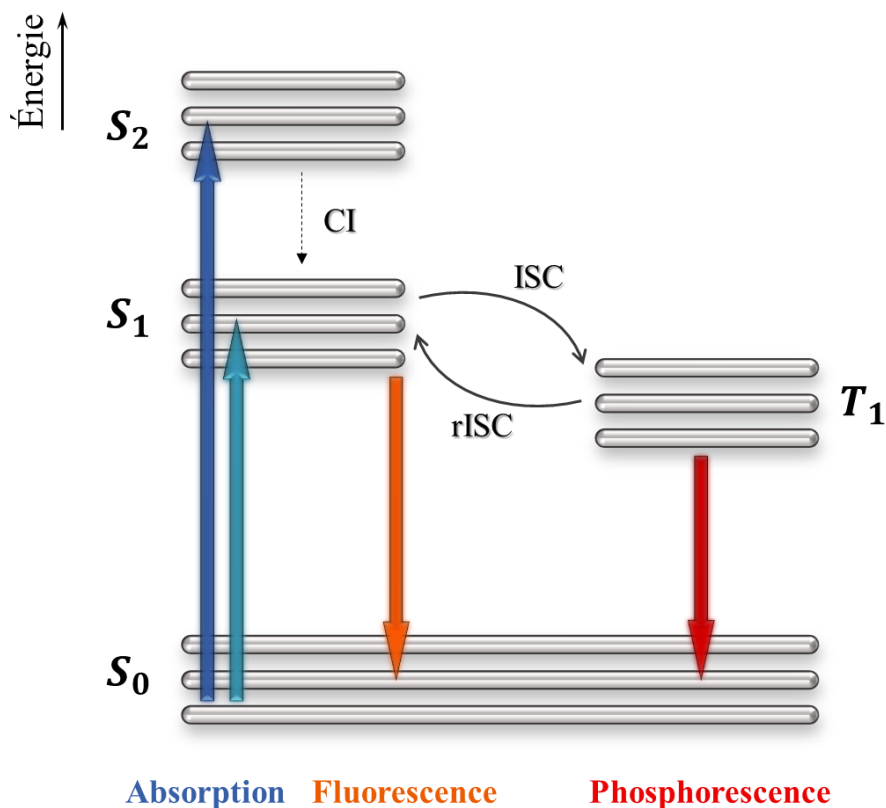


Figure 2.2 : Diagramme de Jablonski présentant les processus d'absorption et de photoluminescence (fluorescence et phosphorescence), le processus de conversion interne (CI), le croisement intersystème (ISC) et croisement intersystème inverse (rISC).

2.1.3 Transfert d'énergie

Lors d'un processus de désactivation dynamique, une molécule excitée peut être désactivée en transférant son énergie à une autre molécule située à proximité. Plusieurs mécanismes peuvent être distingués selon la nature de l'interaction entre le donneur et l'accepteur.

Un premier mécanisme correspond au transfert radiatif entre deux molécules [7]. Dans ce cas, le chromophore donneur se désexcite par émission d'un photon qui est ensuite réabsorbé par l'accepteur (Figure 2.3a). Ce processus ne nécessite pas de contact direct entre les molécules et le donneur et l'accepteur peuvent être de nature différente. La probabilité de transfert dépend du recouvrement spectral entre l'émission du donneur et l'absorption de l'accepteur et de l'intensité

de ces transitions ainsi que de la direction d'émission du photon. En pratique, ce mécanisme est principalement observé dans des milieux fortement concentrés en accepteur.

Il existe également des phénomènes de transfert d'énergie non-radiatif. Deux mécanismes principaux peuvent être distingués selon la distance d'interaction. Le transfert d'énergie de Förster (*Förster resonance energy transfer*, FRET) peut apparaître à longue distance tandis que le transfert d'énergie de Dexter n'intervient qu'à courte portée [14].

Le FRET repose sur une interaction coulombienne de type dipôle-dipôle entre le donneur (D) et l'accepteur (A) (Figure 2.3b). Il nécessite une bonne orientation des dipôles de transition des deux molécules et dépend de la distance R entre le donneur et l'accepteur ainsi que du chevauchement spectral de l'émission du donneur et l'absorption de l'accepteur.

Le taux de FRET est donné par [15] :

$$k_F = \frac{1}{\tau} \left(\frac{R_0}{R} \right)^6$$

où τ est le temps de vie de l'état excité du donneur. R_0 est le rayon de Förster de sorte que lorsque $R = R_0$, la désexcitation spontanée ou par transfert du donneur soient équiprobables et est donné (en unité SI) par:

$$R_0^6 = \frac{2.07}{128\pi^5 N_A} \frac{\kappa^2 \Phi_D J}{n^4} \quad J = \int \lambda^4 f_D(\lambda) \varepsilon_A(\lambda) d\lambda$$

où κ est le facteur d'orientation entre le donneur et l'accepteur Φ le rendement quantique de photoluminescence, J est l'intégrale de chevauchement spectral entre l'émission du donneur et l'absorption de l'accepteur, n est l'indice de réfraction du milieu, ε est le coefficient d'absorption molaire de l'accepteur, f est la fluorescence normalisée et λ est la longueur d'onde.

Cette interaction dipolaire est observable pour des distances jusqu'à 10 nm et ne permet pas le transfert d'état triplet à cause des transitions interdites de spin entre l'état triplet et l'état fondamental.

Le transfert de Dexter provient quant à lui du recouvrement des nuages électroniques du donneur et de l'accepteur et ne peut donc s'effectuer qu'à courte distance. Il s'agit d'un transfert simultané d'un électron de l'état excité du donneur vers l'état excité de l'accepteur et d'un transfert d'un électron de l'état fondamental de l'accepteur vers le donneur (Figure 2.3c). Ce transfert n'entraîne pas de changement de spin de l'électron et permet le transfert d'état triplet contrairement au FRET. Cependant, ce transfert est observé pour des distances allant jusqu'à 10 Å, soit environ dix fois moins que le transfert de Förster.

Le taux de transfert de Dexter est donné par :

$$k_D = \frac{2\pi}{h} \exp\left(-\frac{2R}{L}\right) K * J$$

où h est la constante de Planck, R est la distance entre les molécules, L est la somme des rayons de van der Waals des molécules, K est une constante proportionnelle au recouvrement des orbitales du donneur et de l'accepteur et J est l'intégrale de chevauchement spectral entre l'émission du donneur et l'absorption de l'accepteur.

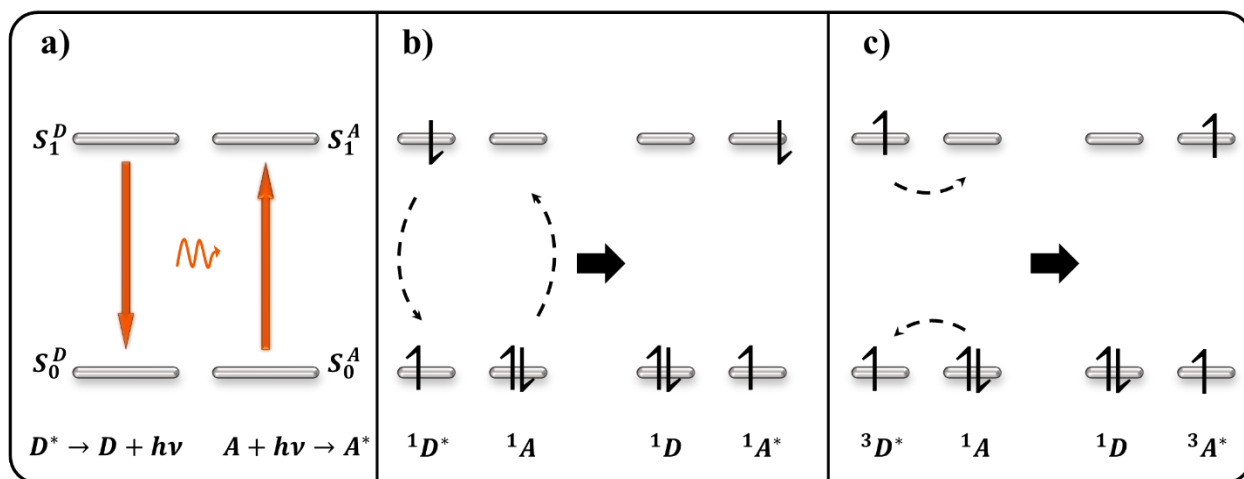


Figure 2.3 : Mécanisme de transfert d'énergie a) radiatif, b) de Förster et c) de Dexter triplet-triplet, entre un donneur (D) excité (*) et un accepteur (A) au niveau d'énergie fondamental.

Les mécanismes de transfert d'énergie impliquant des espèces excitées ou chargées peuvent également intervenir et devenir particulièrement limitants dans les dispositifs optoélectroniques.

En effet, à forte densité de courant, l'augmentation de la population d'excitons (paires électron-trou) sur les molécules émettrices et de molécules chargées (polarons) favorise les interactions entre ces espèces [16].

Le transfert d'énergie exciton-polaron entraîne la désactivation non radiative de l'émetteur par un transfert d'énergie vers le polaron suivie d'une dissipation thermique de l'énergie excédentaire de ce dernier. Les transferts d'énergie entre les excitons conduisent, quant à eux, à un mécanisme d'annihilation exciton-exciton, qui regroupe les interactions singulet-singulet, singulet-triplet et triplet-triplet [17]. Les annihilations impliquant des excitons singulets peuvent se faire par FRET ou par transfert d'énergie de Dexter à courte distance. En revanche, l'annihilation triplet-triplet (*Triplet-triplet annihilation*, TTA) repose exclusivement sur un mécanisme de transfert d'énergie de type Dexter. Ces processus d'annihilation sont favorisés par une forte densité d'excitons et sont donc particulièrement importants pour les états triplets en raison de leur longue durée de vie [18].

Dans le cas d'une interaction singulet-triplet médiée par un FRET, l'exciton singulet agit comme donneur d'énergie (Figure 2.4a) [19]. L'énergie est transférée vers l'exciton triplet, qui se retrouve à plus haute énergie avant de se relaxer vers son état triplet initial par conversion interne.

Dans le cas d'une interaction entre triplets, le transfert d'énergie peut conduire à la formation d'un exciton singulet excité (Figure 2.4b). La TTA peut donc avoir des conséquences contrastées selon le mécanisme d'émission du dispositif. Dans les dispositifs fluorescents, ce processus peut être favorable car la formation d'un exciton singulet excité permet une émission radiative retardée. En revanche, lorsque l'émission repose sur l'exploitation des excitons triplets, la TTA constitue un mécanisme de perte important, réduisant la population d'états excités utiles et limitant les performances du dispositif [20].

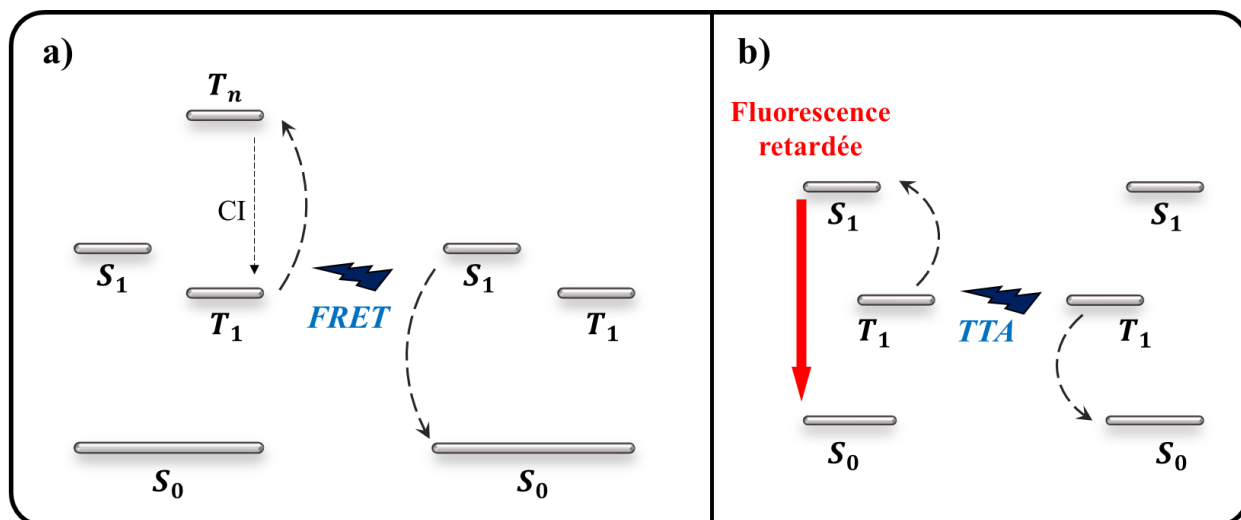


Figure 2.4 : Annihilation exciton-exciton de type a) singlet-triplet par FRET et b) triplet-triplet par transfert d'énergie de Dexter. Le TTA mène à un état singlet excité entraînant une fluorescence retardée.

2.1.4 Transfert d'électron photoinduit

Le transfert d'électron photoinduit (*photoinduced electron transfer* : PET) correspond à un transfert d'électron entre une molécule excitée et une molécule à l'état fondamental [21]. Ce processus conduit à la création d'espèces chargées par un mécanisme d'oxydo-réduction et constitue un canal de désactivation non radiative de l'état excité.

À la suite de l'absorption d'un photon, la molécule excitée peut interagir avec une autre molécule à l'état fondamental. Selon les niveaux énergétiques relatifs des deux espèces, la molécule excitée peut jouer le rôle de donneur ou d'accepteur d'électron. Les états excités sont à la fois de meilleurs oxydant et réducteur que l'état fondamental car la transition abaisse respectivement l'énergie du trou et augmente l'énergie de l'électron. Si la molécule excitée agit comme accepteur (donneur) d'électron, elle est alors réduite (oxydée) et la molécule donneuse (acceptrice) est oxydée (réduite) (Figure 2.6).

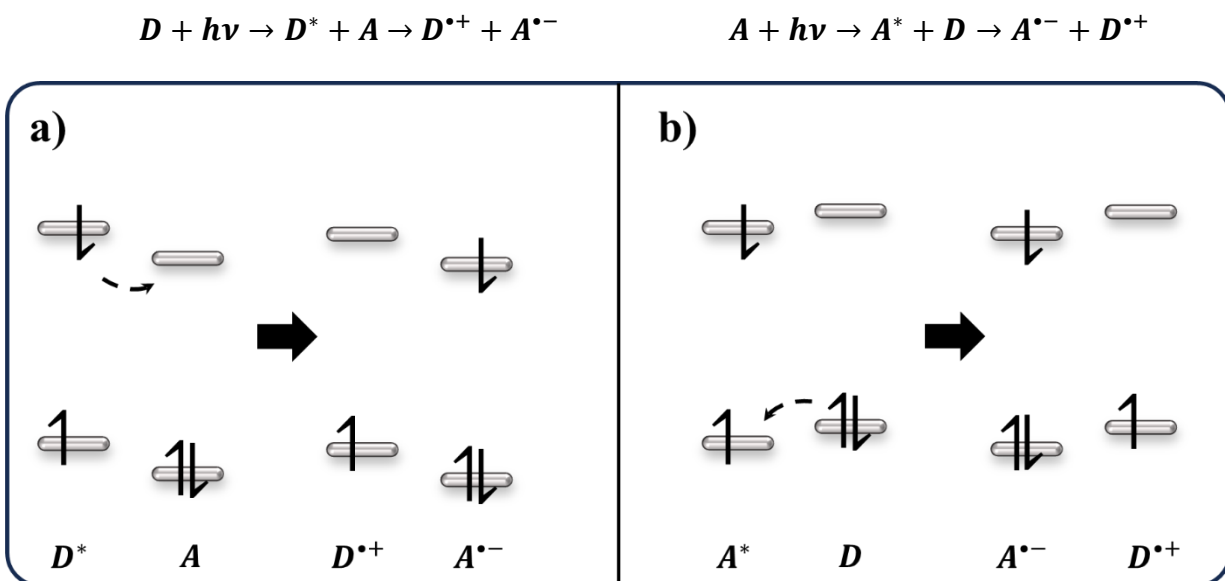


Figure 2.5 : Mécanisme du PET où la molécule excitée est a) donneuse ou b) acceptrice d'électron

Au niveau moléculaire, la cinétique du PET est décrite par la théorie de Marcus [22]. Elle dépend de la variation nette d'énergie libre lors du processus d'oxydo-réduction ΔG° et de la réorganisation géométrique intrinsèque des molécules chargées et du solvant environnant (Figure 2.6).

La variation nette d'énergie libre lors du processus d'oxydo-réduction photoexcité est donnée par:

$$\Delta G^\circ = e[E^\circ(D^{\bullet+}/D) - E^\circ(A/A^{\bullet-})] - \Delta E_{00} - C$$

où e est la charge élémentaire, E° est le potentiel standard d'oxydo-réduction et ΔE_{00} la différence d'énergie de la transition et C un terme de correction prenant en compte l'attraction électrostatique dans les produits $D^{\bullet+}$ et $A^{\bullet-}$.

Dans le cadre de la théorie de Marcus, les molécules de solvant bougent de façon simultanée avec le processus de transfert électronique. La barrière énergétique $\Delta G^\ddagger$ lors du transfert électronique dépend alors de l'énergie de réorganisation (λ) des molécules :

$$\Delta G^\ddagger = \frac{(\lambda + \Delta G^0)^2}{4\lambda}$$

Le taux de transfert des électrons k_{ET} s'exprime dans la théorie de Marcus selon [23]:

$$k_{ET} = \frac{2\pi}{\hbar} |H_{if}|^2 \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda k_B T}} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{k_B T}}$$

où H est le couplage électronique entre l'état final (f) et initial (i), k_B est la constante de Boltzmann et T la température.

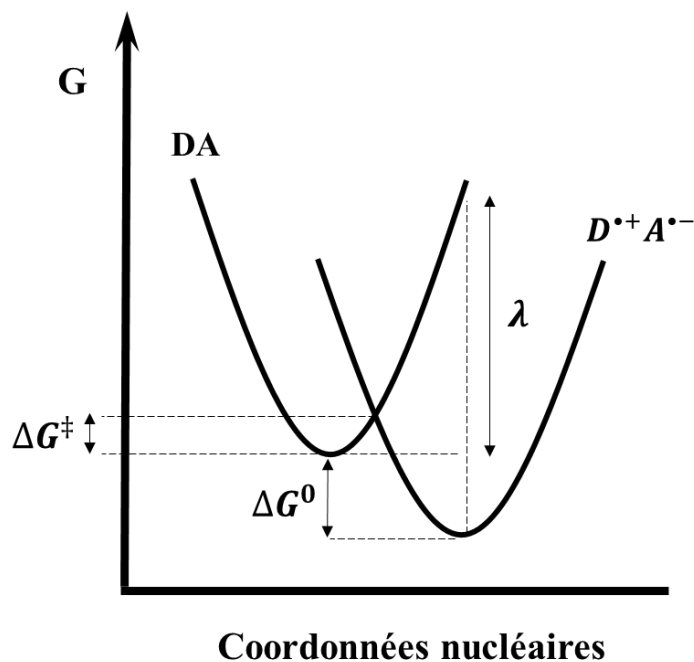


Figure 2.6 : Diagramme de Marcus illustrant l'énergie de réorganisation λ , la variation d'énergie libre ΔG^0 et la barrière d'énergie $\Delta G^\ddagger$ pour un transfert électronique entre un donneur D et un accepteur A.

Pour de faibles écarts énergétiques, lorsque ΔG^0 diminue, la barrière $\Delta G^\ddagger$ diminue également et le taux de transfert augmente jusqu'à atteindre un maximum pour $\Delta G^0 = -\lambda$, correspondant à la

région dite normale de Marcus (Figure 2.7). Pour des réactions très exergoniques, un comportement contre-intuitif apparaît alors puisque la diminution de ΔG^0 entraîne alors une augmentation de la barrière d'activation, conduisant à une diminution du taux de transfert d'électron. Ce régime est connu sous le nom de régime de Marcus inverse.

La cinétique observable du transfert d'électron peut toutefois être contrôlée par la diffusion moléculaire. Lorsque le transfert d'électron devient suffisamment rapide, la constante de vitesse observée k est alors limitée par la diffusion (k_d). Cette limitation explique pourquoi l'observation expérimentale du régime de Marcus inverse a longtemps été difficile et n'a pu être que clairement observée 30 ans plus tard dans des systèmes de transfert d'électron intramoléculaire pour lesquels

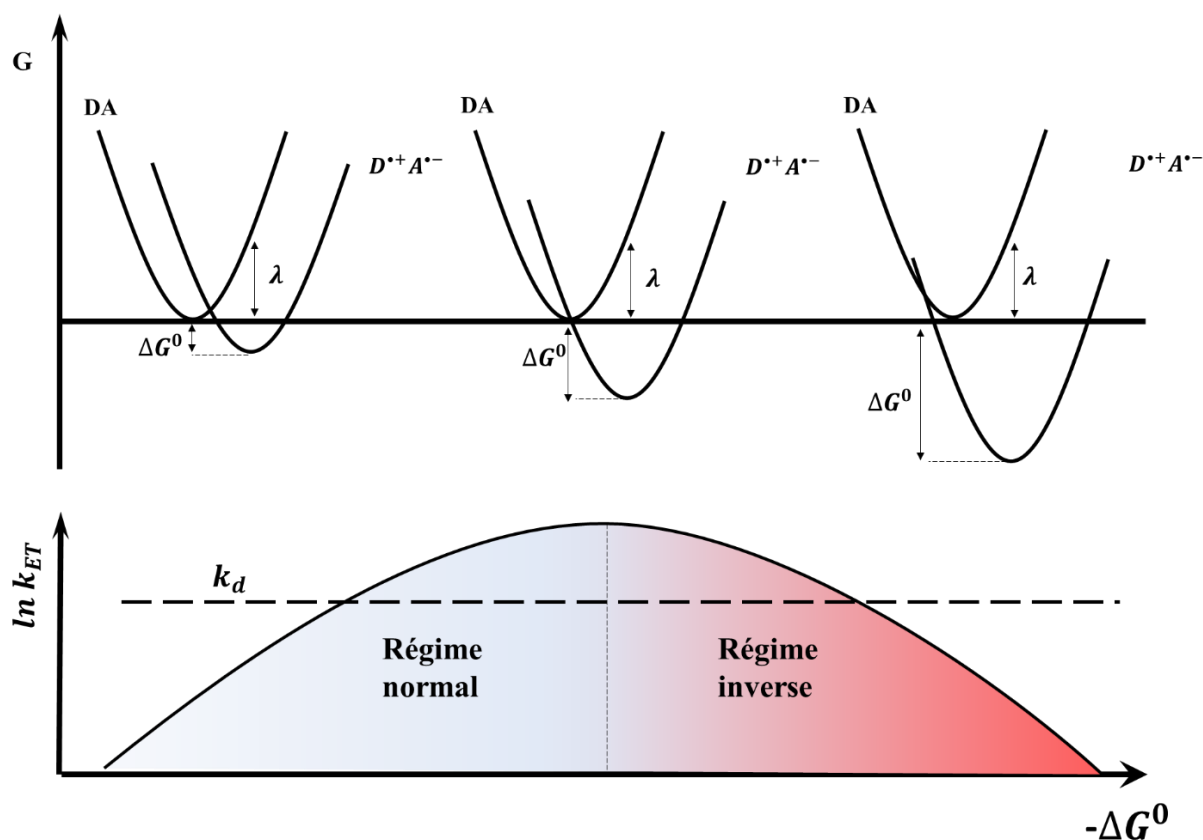


Figure 2.7 : Haut : Diagramme de Marcus pour le transfert d'électrons en un donneur D et un accepteur A pour $\Delta G^0 < \lambda$, $\Delta G^0 = \lambda$ et $\Delta G^0 > \lambda$. Bas : Évolution de la constante de transfert d'électron k_{ET} en fonction de ΔG^0 , mettant en évidence le régime normal et inverse de Marcus. La ligne pointillée correspond à la constante de diffusion k_d .

la distance donneur -accepteur est fixée [24].

2.2 Fluorescence retardée activée thermiquement

2.2.1 Principe et conception moléculaire

Dans les fluorophores organiques classiques, l'émission provient essentiellement de la transition radiative $S_1 \rightarrow S_0$. L'émission depuis l'état triplet vers l'état fondamental est interdite et fortement concurrencée par des processus non radiatifs. Ce phénomène est particulièrement problématique dans les dispositifs électroluminescents où l'injection simultanée d'électrons et de trous génère statistiquement 25 % d'excitons singulets et 75 % d'excitons triplets non-émissifs. Cette statistique de spin impose par exemple une limite intrinsèque à l'efficacité interne des diodes électroluminescentes organiques fluorescentes. L'introduction d'atomes lourds comme par exemple l'iridium dans le Ir(ppy)₃ ou le Ir(piq)₃ ont cependant permis d'obtenir une phosphorescence efficace depuis l'état triplet, permettant ainsi d'obtenir théoriquement la recombinaison radiative de 100% des excitons.

Le concept de fluorescence retardée activée thermiquement (Thermally Activated Delayed Fluorescence : TADF) a été démontré dès 1961 puis étudié dans une série de thiones aromatiques en 1986 [25] [26]. En 2009, une électroluminescence attribuée à un mécanisme TADF est observée dans un complexe porphyrinique à base de Sn^{4+} [27] et constitue l'une des premières démonstrations du phénomène TADF pour la récolte des excitons triplets dans des dispositifs électroluminescents.

Dans un émetteur TADF, l'émission observée comporte deux composantes distinctes. La fluorescence prompte correspond à l'émission directe depuis l'état S_1 et la fluorescence retardée provient quant à elle d'une émission depuis l'état S_1 à la suite de la population de cet état à partir du triplet par rISC. Ce retour vers l'état singulet introduit un délai caractéristique de l'ordre de la micro à la milliseconde.

Le taux de rISC (k_{rISC}) dépend de l'écart énergétique (ΔE_{ST}) entre l'état singulet émissif et l'état triplet impliqué et doit être suffisamment faible pour être accessible thermiquement [28], [29], [30], [31]:

$$k_{rISC} \propto |\langle S | \hat{H}_{SO} | T \rangle|^2 e^{-\frac{\Delta E_{ST}}{k_B T}}$$

où $\langle S | \hat{H}_{SO} | T \rangle$ est l'élément de matrice du couplage spin-orbite entre l'état singulet S et triplet T, k_B est la constante de Boltzmann et T la température.

Cet écart a longtemps été considérée comme le critère clé pour obtenir un effet TADF efficace. Il est directement relié à l'intégrale d'échange J selon :

$$\Delta E_{ST} = E_S - E_T = 2J$$

Ce terme d'échange peut être diminué en réduisant le recouvrement spatial entre les orbitales impliquées :

$$J = \iint \phi(r_1)\varphi(r_2) \frac{1}{|r_1 - r_2|} \phi(r_2)\varphi(r_1) dr_1 dr_2$$

où ϕ et φ sont respectivement les fonctions d'onde HOMO et LUMO et r_1 et r_2 sont des vecteurs de position.

Cela se fait généralement par une séparation spatiale de la HOMO et de la LUMO dans la molécule en utilisant des architectures de type donneur-accepteur où la HOMO se localise sur le donneur et la LUMO sur l'accepteur. Cette séparation peut également être amplifiée en ajoutant une torsion importante entre les deux unités.

Cette architecture entraîne un état excité dits de transfert de charge (*charge transfer* : CT) avec un dipôle à l'état excité important et donc un solvatochromisme prononcé [32]. En effet, plus le solvant a une forte polarité, plus l'interaction dipolaire entre la molécule excitée et le solvant est grande, ce qui se traduit par une stabilisation de l'état excité et un décalage de l'émission du composé vers les basses énergies.

Cependant, le faible recouvrement spatial des orbitales HOMO et LUMO pour des états CT entraîne généralement une faible force d'oscillateur de la transition $S_1 \rightarrow S_0$. La conception de molécules TADF repose donc sur un compromis entre un caractère CT suffisant pour obtenir un rISC efficace tout en permettant de conserver une émission radiative suffisante.

Dans les premières descriptions des molécules TADF, le mécanisme permettant un rISC efficace a été initialement interprété comme provenant d'une transition directe entre deux états CT. Dans cette approche, la condition principale pour obtenir un rISC efficace était donc la réduction du gap singulet-triplet afin de rendre la transition thermiquement accessible. Cependant, plusieurs observations expérimentales ont rapidement mis en évidence les limites de ce modèle [33]. Des molécules présentant un écart ΔE_{ST} faible pouvaient présenter un rISC lent et un effet TADF peu

efficace et d'autres systèmes avec un écart plus élevé présentaient un rISC rapide. De plus, des études ont montré que le couplage entre états de même nature électronique et de multiplicités différentes, possible par un couplage hyperfin est intrinsèquement faible et ne devient significatif que pour des écarts énergétiques extrêmement réduits (inférieurs au meV) [34]. Les taux de conversion associés à ce mécanisme restent alors trop faibles pour rendre compte des vitesses de rISC mesurées expérimentalement dans les émetteurs TADF.

Pour comprendre l'origine du rISC, il est nécessaire de considérer le couplage vibronique entre différents états triplets, les états ^3LE et ^3CT (Figure 2.8). Des signatures spectroscopiques caractéristiques d'états triplet localement excités (LE) ont en effet été observées dans des molécules TADF et des simulations théoriques ont montré que la suppression artificielle du couplage vibronique entre ces deux états triplets entraînait une chute drastique du rISC [30], [35], [36].

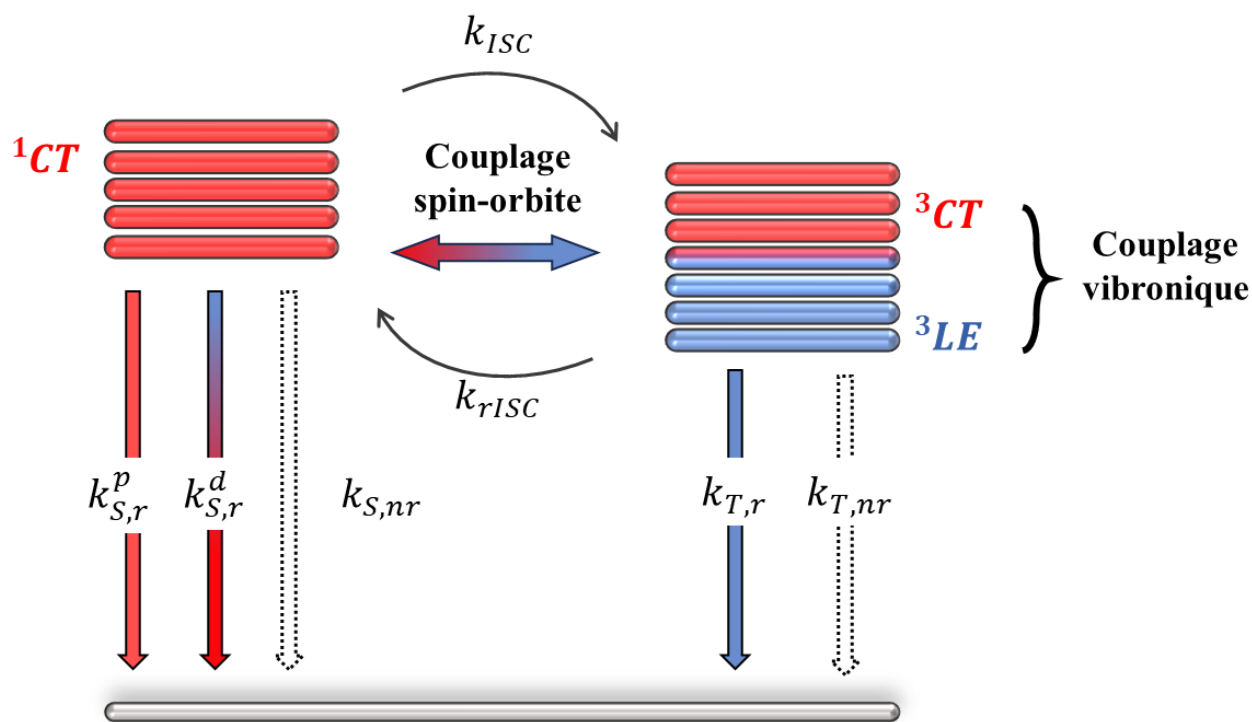


Figure 2.8 : Schéma énergétique représentant le mécanisme menant à une émission TADF ainsi que les autres processus de désexcitation. $k_{S,r}^p$ et $k_{S,r}^d$ représentent respectivement le taux de fluorescence et de fluorescence retardée, k_{ISC} (k_{rISC}) le croisement intersystème (inverse), $k_{S,nr}$ et $k_{T,nr}$ respectivement le taux de désexcitation non radiative depuis l'état singulet et triplet et $k_{T,r}$ le taux de phosphorescence.

Ce couplage vibronique, dépendant de la température, permet la transition singulet-triplet entre deux états de nature différentes ($^3\text{LE} \leftrightarrow ^1\text{CT}$), rendu possible par le couplage spin-orbite. Selon les architectures moléculaires et les alignements énergétiques, des états triplets plus élevés peuvent également contribuer au couplage effectif.

Dans ce contexte, la rigidité moléculaire et la polarité jouent un rôle important. Il a été montré expérimentalement qu'une rigidification excessive de la molécule réduit l'amplitude des mouvements intramoléculaires et peut supprimer le couplage vibronique entre les états triplets, conduisant ainsi à une extinction de l'effet TADF. De plus, la polarité du solvant ou de la matrice hôte modifie l'écart énergétique entre les états CT et LE, ce qui affecte directement le taux de rISC [37].

Enfin, bien que la TADF permette théoriquement la récolte de l'ensemble des excitons, les performances des dispositifs électroluminescents restent limitées par l'accumulation d'excitons triplets liée à leur long temps de vie.

D'autres architectures comme les exciplexes ou des systèmes multi-résonants (MR) ont également été développées afin d'obtenir un effet TADF efficace (Figure 2.9). Les systèmes exciplexe-TADF reposent sur la formation d'un état excité de transfert de charge intermoléculaire à l'interface entre une molécule donneuse et une molécule acceptrice [38], [39]. Dans ces systèmes, la séparation spatiale intrinsèque des orbitales électroniques conduit naturellement à un très faible écart singulet-triplet permettant d'obtenir un rISC efficace. La nature intermoléculaire présente également l'avantage d'une grande flexibilité dans le choix du donneur et de l'accepteur.

En 2016, un autre développement majeur dans le domaine des émetteurs TADF a été l'introduction des matériaux de type multi-résonance TADF (MR-TADF) [40]. Dans les MR-TADF, l'alternance entre des atomes accepteurs et donneurs d'électrons (généralement de l'azote et du bore) à des positions spécifiques au sein d'un squelette carboné aromatique et rigide permet une séparation spatiale très fine entre la HOMO et la LUMO. Cela donne lieu à des états excités de type CT à courte portée qui présentent à la fois un écart singulet-triplet très faible et une force d'oscillateur importante. De plus, ces structures conduisent à des émissions étroites et un faible décalage de Stokes grâce à un faible dipôle à l'état excité et à une grande rigidité. Plusieurs dérivés ont été réalisés afin d'étendre la gamme spectrale des MR-TADF tout en conservant une forte photoluminescence [41], [42], [43].

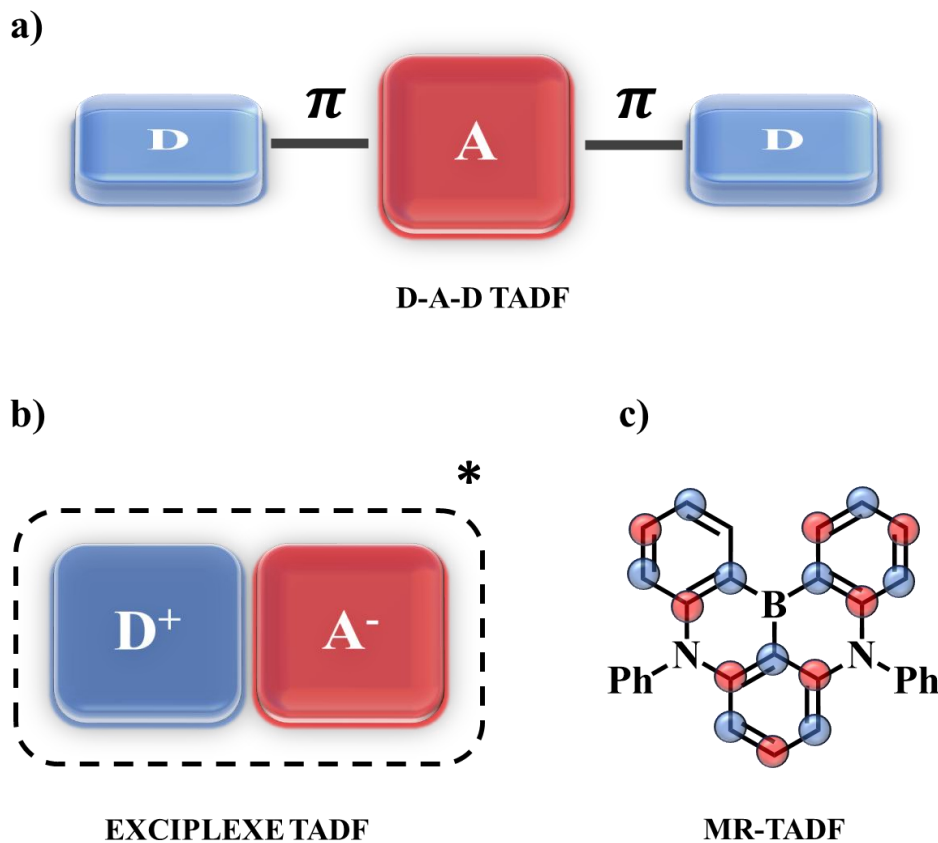


Figure 2.9 : Schéma comparatif des architectures TADF : (a) Molécule TADF de type donneur-accepteur-donneur (D-A-D) dans laquelle les unités donneuses et acceptrice sont liées par des liaisons covalentes. (b) Illustration d'un exciplexe formé entre une molécule donneuse et une molécule acceptrice et montrant un état CT intermoléculaire. (c) Représentation d'une molécule (DABNA-1) de type MR-TADF, montrant la localisation spatiale alternée des orbitales frontières au sein d'un squelette rigide. Les régions en bleu correspondent à la localisation de la HOMO et les régions en rouge correspondent à la localisation de la LUMO.

2.2.2 Couplage spin-orbite

Le couplage spin-orbite (*spin-orbit coupling*, SOC) est un effet relativiste fondamental résultant de l'interaction entre le moment angulaire orbital d'un électron $\vec{l}$ et son moment angulaire de spin $\vec{S}$ (Figure 2.10). Ce couplage constitue un mécanisme fondamental pour les molécules phosphorescentes et TADF car il permet le mélange des états de spin singulet et triplet [44].

Dans le référentiel électronique, le mouvement de l'électron dans le potentiel électrique du noyau est alors équivalent à un mouvement relatif du noyau autour de l'électron. Cela crée alors un champ magnétique $\vec{B}$ proportionnelle au gradient radial du potentiel électrique et au moment angulaire orbital de l'électron [45] :

$$\vec{B} = \frac{1}{m_e r c^2} \frac{dV(r)}{dr} \vec{l}$$

où m_e est la masse de l'électron, r est la distance entre l'électron et le noyau, c est la vitesse de la lumière et V est le potentiel électrique.

Ce champ interagit avec le moment magnétique de spin $\vec{\mu}_s$:

$$\vec{\mu}_s = g \frac{-e}{2m_e} \vec{S}$$

où g est le facteur de Landé avec $g \approx 2$ pour le spin électronique, e est la charge de l'électron et $\vec{S}$ est le moment angulaire de spin.

Cette interaction conduit à l'hamiltonien spin-orbite :

$$H_{SO} = -\vec{\mu}_s \cdot \vec{B} = -g \frac{e}{2m_e^2 c^2 r} \frac{dV(r)}{dr} \vec{l} \cdot \vec{S}$$

Cette expression doit cependant être corrigée pour tenir compte du caractère non inertiel du référentiel de l'électron. Cette correction relativiste, connue sous le nom de précession de Thomas réduit l'intensité effective du champ magnétique d'un facteur 1/2.

En tenant compte de cette correction et dans le cas d'un potentiel hydrogénique $V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$,

l'Hamiltonien spin-orbite s'écrit :

$$H_{SO} = -\vec{\mu}_s \cdot \vec{B} = -\frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0 m_e^2 c^2 r^3} \vec{l} \cdot \vec{S}$$

où Z est la charge nucléaire et ϵ_0 est la permittivité du vide.

Pour un atome hydrogénique avec les nombres quantique n et l , l'énergie du couplage spin-orbite montre une dépendance à la puissance quatre de la charge nucléaire :

$$E_{SO} = \langle nl | H_{SO} | nl \rangle = \frac{Z^4 2\pi\alpha^2 R_\infty c}{n^3 l(l+1/2)(l+1)\hbar} \langle \vec{l} \cdot \vec{S} \rangle$$

où α est la constante de structure fine, R_∞ est la constante de Rydberg et $\hbar$ est la constante de Planck réduite.

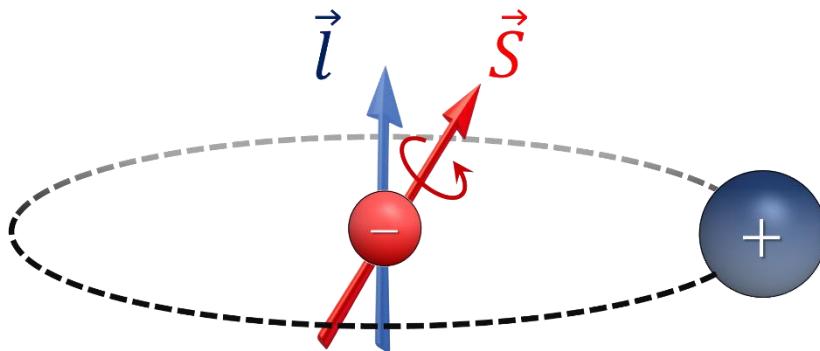


Figure 2.10 : Illustration du mouvement relatif du noyau autour de l'électron conduisant au couplage entre le moment angulaire orbital $\vec{l}$ et de spin $\vec{S}$ de l'électron.

Dans un système moléculaire, les électrons occupent des orbitales spatialement distinctes et subissent donc des couplages spin-orbite de magnitudes différentes. Cela induit un mélange partiel des fonctions d'onde de spin antisymétriques et symétriques et lève partiellement l'interdiction de transitions entre les états singulets et triplets [46]. Cela est particulièrement important pour promouvoir l'ISC et la transition radiative du triplet dans les matériaux phosphorescents et le rISC dans les molécules TADF. En effet, le taux de rISC est proportionnel au carré de l'élément de matrice de couplage spin-orbite :

$$k_{rISC} \propto |\langle S | \hat{H}_{SO} | T \rangle|^2$$

Étant donné que l'énergie d'interaction spin-orbite présente une forte dépendance en Z^4 , l'introduction d'atomes lourds dans une molécule constitue une stratégie efficace pour améliorer ce couplage. Ainsi, la grande majorité des matériaux phosphorescents utilisés dans les dispositifs luminescents reposent sur des complexes à base de métaux de transition tels que le platine, l'iridium

ou l'euporium [47], [48], [49], [50], [51]. De plus, le couplage spin-orbite dépend également de la symétrie des fonctions d'onde électroniques et du recouvrement des orbitales des états considérés. Selon la règle d'El-Sayed, le couplage spin-orbite est significativement renforcé lorsque la transition implique un changement de caractère orbital. Cela explique ainsi l'importance, dans les matériaux TADF, de concevoir des états excités de nature électronique différente afin de maximiser le couplage spin-orbite et de favoriser la conversion intersystème inverse.

2.3 Radicaux organiques luminescents

2.3.1 États et interactions électroniques

Les radicaux organiques sont des molécules possédant un ou plusieurs électrons non-appariés. Leur orbitale de valence est appelé SOMO (*Singly occupied molecular orbital*) et ne comporte qu'un seul électron. Selon le principe Aufbau, cette orbitale se trouve entre la HOMO et la LUMO. L'état fondamentale est donc caractérisé par un spin total de $S = 1/2$ et est donc de multiplicité doublet (D_0).

Lors d'une excitation électronique, la transition la plus basse en énergie correspond à une transition $HOMO \rightarrow SOMO$ ou $SOMO \rightarrow LUMO$, donnant également un état doublet (D_1) (Figure 2.11). Les deux états ayant une multiplicité similaire, la transition est autorisée et l'émission depuis l'état D_1 est rapide (10^9 s). Cela contraste avec la photoluminescence des molécules non radicalaires où la transition de plus basse énergie ($T_1 \rightarrow S_0$) est interdite. Pour cette raison, le rendement quantique interne théorique d'électroluminescence contenant des radicaux peut atteindre 100 %, sans les inconvénients associés aux architectures actuelles fondées sur l'exploitation des états triplets tel que la perte d'efficacité à haute densité de courant dû au long temps de vie des états triplets.

Il existe également au sein des radicaux des états de spin plus élevés ($S = 3/2$) appelés états quartet (Q) pour lesquels les transitions vers l'état fondamentale sont interdites. Ces états se caractérisent par la présence de 3 électrons non-appariés, résultant par exemple d'une transition $HOMO \rightarrow LUMO$. La formation de l'état Q_1 est généralement à plus haute énergie que l'état D_1 et ne constitue donc pas une voie de désexcitation compétitive pour la fluorescence. Cependant, dans les cas où l'interaction d'échange est suffisamment forte, il est possible que l'état quartet soit suffisamment stabilisé pour devenir un état excité de basse énergie.

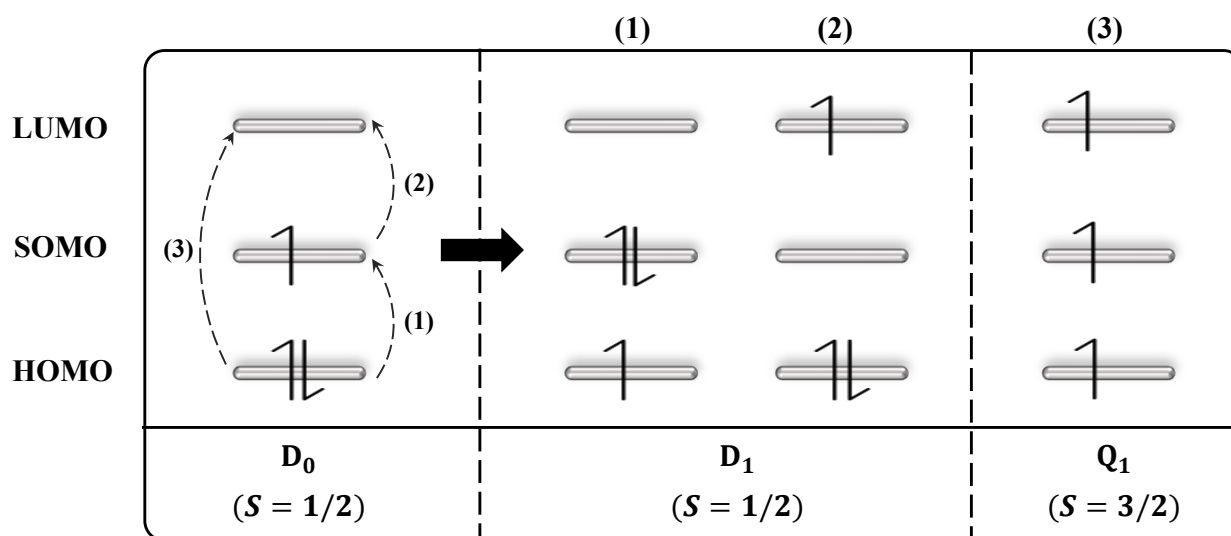


Figure 2.11 : Schéma des transitions électroniques dans un radical organique. Deux configurations peuvent conduire au premier état excité doublet D_1 selon l'ordre énergétique relatif des orbitales (1) une excitation $HOMO \rightarrow SOMO$ ou (2) une excitation $SOMO \rightarrow LUMO$. (3) L'excitation $HOMO \rightarrow LUMO$ à plus haute énergie peut conduire à un état excité quartet Q_1 non émissif.

Les radicaux organiques ont été principalement étudiés pour leur capacité à éteindre la fluorescence plutôt que pour en produire. En effet, les radicaux sont généralement de très bon désactivateur de fluorescence et les processus de désexcitation du chromophore par un radical sont multiples. Les plus courants sont les transferts d'électrons ou d'énergie et l'ISC amélioré. Les deux premiers sont des mécanismes bien connus dans les molécules organiques mais le dernier est spécifique aux radicaux. Le mécanisme d'ISC amélioré se caractérise par des interactions d'échange de spin ferro- ou antiferromagnétiques entre le radical et le chromophore et favorise l'alignement de spins des électrons non appariés du chromophore (Figure 2.12). En effet, l'interaction entre le singulet du chromophore et l'électron du radical crée un état doublet D_2 et deux états Q_1 et D_1 quasi-dégénéré sont créés depuis l'état triplet. La transition $D_2 \rightarrow D_1$ est alors autorisée de spin, ce qui améliore grandement l'ISC.

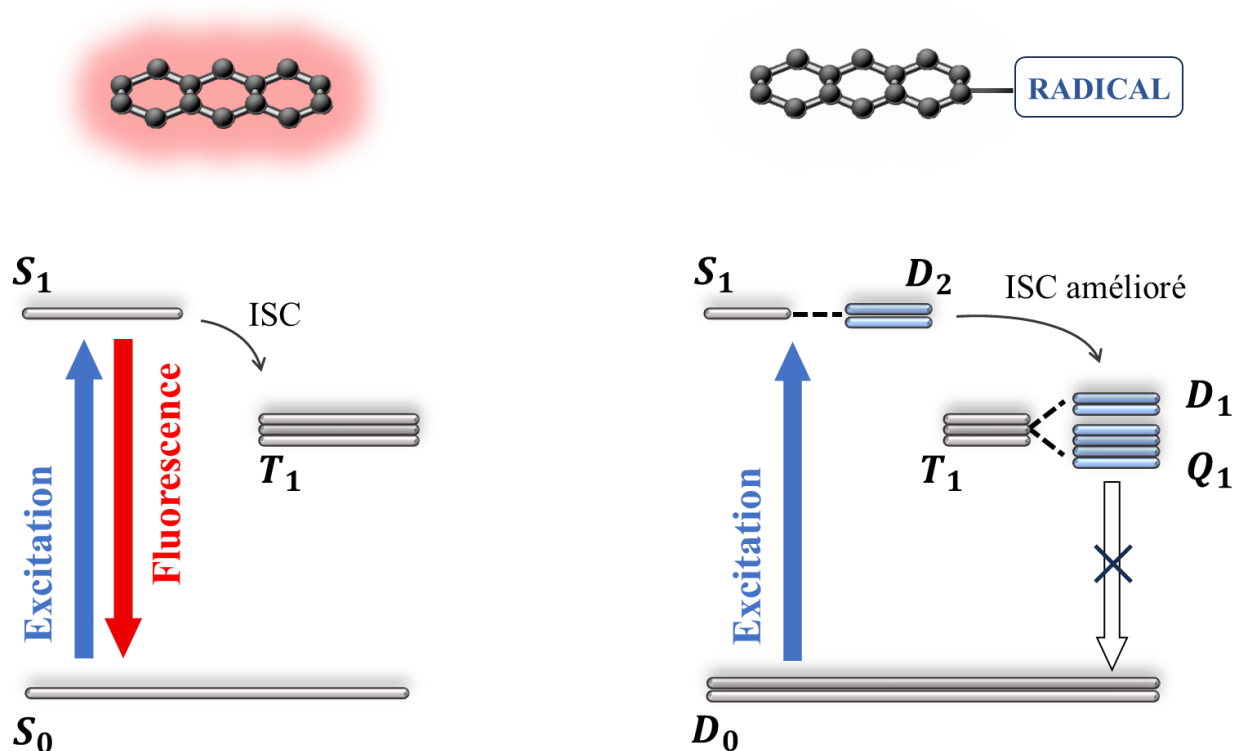


Figure 2.12 : Mécanisme d'ISC amélioré induit par le couplage entre un chromophore et un radical. L'interaction avec le spin du radical transforme la conversion intersystème du chromophore en une transition permise $D_2 \rightarrow D_1$ et la quasi-dégénérescence entre D_1 et Q_1 entraîne la population rapide de l'état Q_1 non-émissif.

2.3.2 Design moléculaire et stabilité

2.3.2.1 Triphénylméthyle

Le triphénylméthyle (Figure 2.12), découvert par Gomberg en 1900, est le premier radical organique ayant une stabilité suffisante pour permettre l'étude des propriétés optiques des radicaux organiques à basse température [52]. Sa stabilité relative provient de l'hybridation sp^2 de l'atome central de carbone permettant la délocalisation partielle de l'électron sur les trois groupement phényles. La première observation de sa fluorescence a été réalisé par Lewis et al. en 1944[53]. L'expérience consistait à refroidir brutalement le triphénylméthyle dans un mélange de solvant (éther diéthylique, isopentane et éthanol) à 90 K afin d'éviter la dimérisation du système et d'empêcher toute réaction photochimique. Sous excitation optique, ils ont obtenu les spectres

d'absorption et de fluorescence avec une structure vibronique de neuf bandes similaires pour les deux spectres. Le maximum d'absorption et d'émission est ainsi observé respectivement à 511 nm et 515 nm. En 1954, Weissman améliorent la résolution du spectre d'émission du triphénylméthyle en réalisant des solutions diluées dans des cristaux de triphénylamine à 77 et 4 K [54].

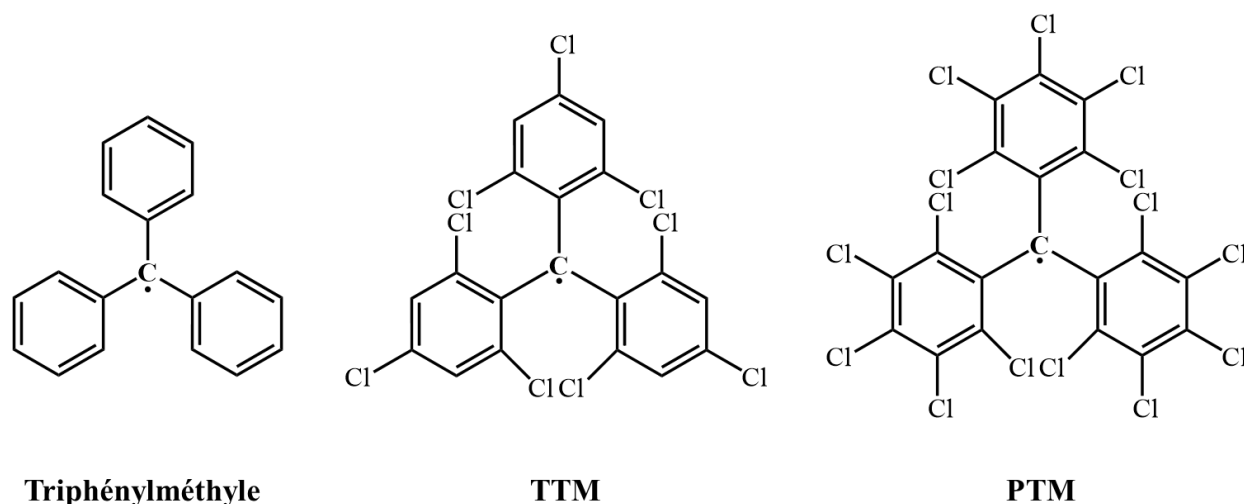


Figure 2.13 : Structure moléculaires du radical triphénylméthyle, TTM et PTM.

Dans les années 1970, la présence d'atomes de chlore dans le dérivé perchloro-triphenylméthyle (PTM) induit un encombrement stérique qui limite efficacement la dimérisation du radical et améliore sa stabilité à l'air libre [55]. La PTM présente alors un PLQY de 1,5% dans le tétrachlorure de carbone. La stabilité reste cependant limitée puisque la photocyclisation reste le principal problème de ces molécules. Sous irradiation, le PTM se décompose en perchloro-9-phenylfluorenyl avec un rendement quantique de 30% (Figure 2.14), bien au-dessus du PLQY [56]. Durant cette même année, le radical tris(2,4,5-trichlorophenyl)méthyle (TTM), un analogue du PTM avec moins d'atome chlore est synthétisé[57]. Son PLQY de 0,6% dans le cyclohexane reste très faible et sa réactivité est similaire à celle du PTM mais sa structure moins encombrée facilite sa fonctionnalisation.

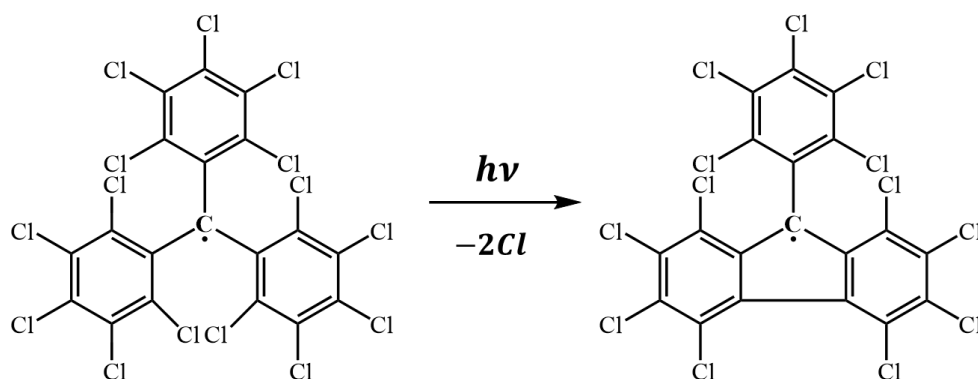


Figure 2.14 : Réaction de photolyse du PTM.

La faible luminescence du PTM, TTM et des autres dérivés produits à cette époque peut être expliqué par le modèle des hydrocarbures radicalaires alternés de Longuet-Higgins et Pople (Figure 2.15) [58]. Les systèmes alternés sont des systèmes conjugués pour lesquels il est possible de séparer les atomes du système conjugué en deux groupes de sorte qu'aucun atome ne soit voisin d'un atome du même groupe. Dans le cas hydrocarbures radicalaires alternés, les orbitales liantes et anti-liantes sont énergétiquement distribué de façon symétrique de part et d'autre de l'orbitale SOMO. Ainsi pour le TTM, Les transitions HOMO $\rightarrow$ SOMO et SOMO $\rightarrow$ LUMO ont la même énergie, la même amplitude du moment dipolaire de transition et mène à deux états excités dégénérés [59]. Cette dégénérescence est alors levée pour former deux états : l'un provenant d'un mélange en opposition de phase à plus basse énergie (D_1) qui vient alors annuler le moment dipolaire de transition et l'un provenant d'un mélange en phase (D_2) avec un moment dipolaire de transition deux fois plus intense. La transition $D_0 \rightarrow D_1$ est alors caractérisé par une très faible force d'oscillateur et explique la nature non-émissive du TTM ou des autres analogues alternants.

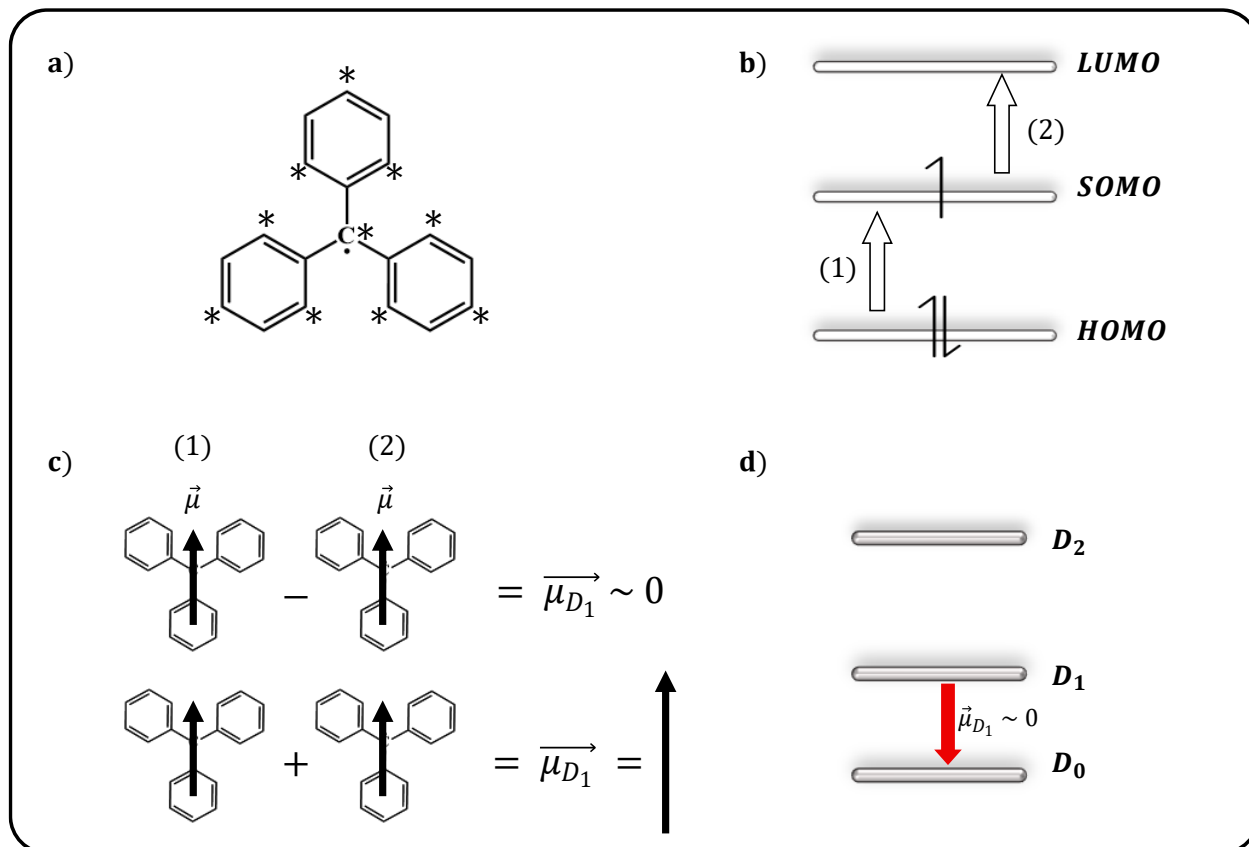


Figure 2.15 : a) Représentation de la structure alternante du triphénylméthyle. b) Diagramme d'énergie montrant les orbitales HOMO, SOMO et LUMO des molécules alternantes. Les excitations HOMO $\rightarrow$ SOMO et SOMO $\rightarrow$ LUMO sont de même énergie. c) Formation des états excités doublets D_1 et D_2 associée à des moments de transition dipolaire respectivement nul ou fortement augmenté. d) Diagramme des niveaux d'énergie mettant en évidence une transition $D_1 \rightarrow D_0$ conduisant à une émission négligeable.

Une avancée majeure est réalisée en 2006 avec la fonctionnalisation du radical TTM par un groupement carbazole (TTM-Cz) [60]. Cette modification rend la structure non alternante et lève la dégénérescence des transitions électroniques. Le TTM-Cz se caractérise par un état de transfert de charge, avec l'orbitale HOMO localisée sur le carbazole et la SOMO sur le radical TTM. Cette fonctionnalisation entraîne un décalage bathochrome des spectres d'absorption et d'émission et conduit à une augmentation drastique de la photoluminescence, avec un PLQY de 53 % dans le cyclohexane à 628 nm, contre 3 % à 542 nm pour le TTM non substitué. La redistribution de la densité électronique à l'état excité limite également la photocyclisation du radical, la demi-vie de l'intensité d'émission sous irradiation continue passant de 48 s pour le TTM à $2,4 \times 10^3$ s pour le TTM-Cz [61].

Cette découverte ouvre la voie au développement d'une large famille de dérivés, reposant notamment sur l'introduction de plusieurs groupements carbazole [62], [63], [64], [65], [66], l'ajout de nouveaux groupements donneurs [67], [68], [69], [70], [71], [72], [73], ou encore sur des fonctionnalisations spécifiques du carbazole ou du groupement TTM [59], [61], [63], [69], [74], [75], [76], [77], [78], [79]. Ces stratégies permettent de moduler la longueur d'onde d'émission des émetteurs, d'améliorer leur stabilité et d'augmenter leur PLQY.

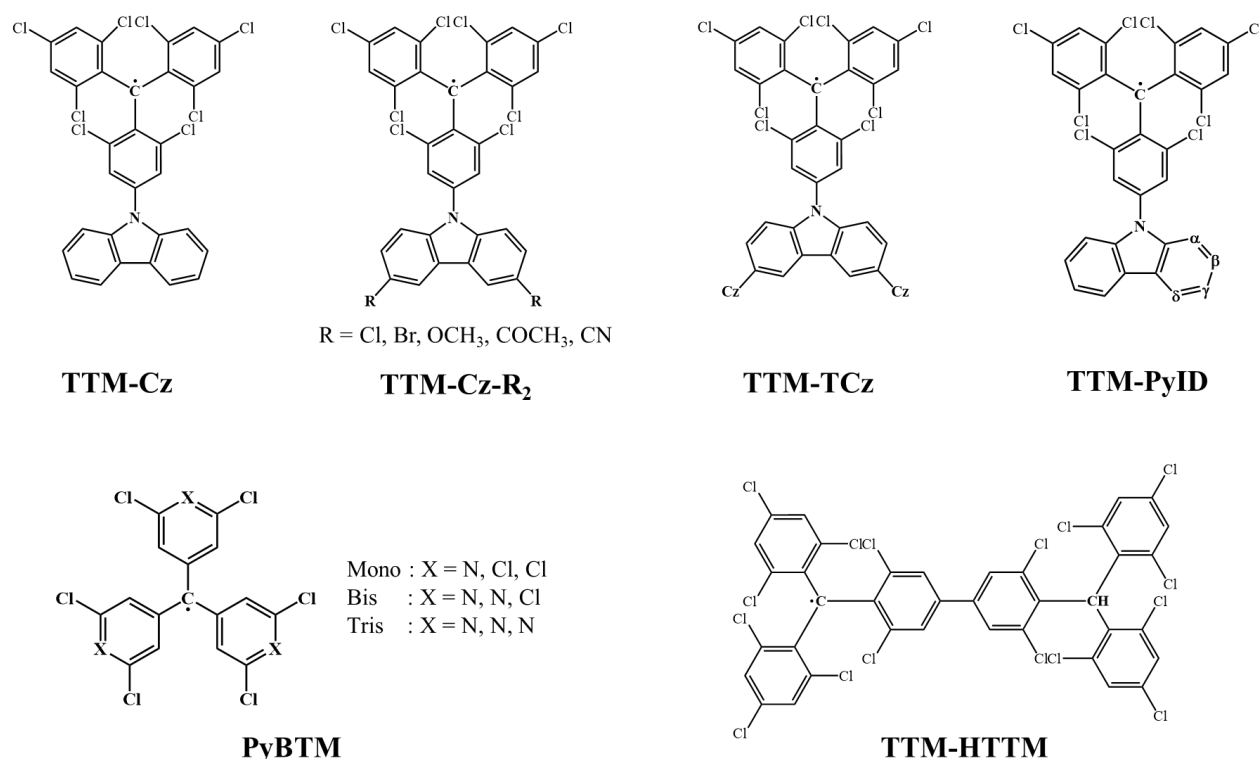


Figure 2.16 : Structures de différents radicaux triphénylméthyle luminescents (Positions $\alpha - \delta$: sites de la substitution aza).

En 2007, l'introduction de groupements électroattracteurs ou donneurs (-X, -CN, -OCH₃, -COCH₃) permet d'élargir la gamme spectrale des dérivés du TTM-Cz (Figure 2.16) [79]. L'introduction de groupements cyano entraîne notamment un décalage hypsochrome de l'émission à 591 nm dans le chloroforme, avec un PLQY de 12 %. En 2017, un dérivé du TTM fonctionnalisé par trois groupements carbazole (TTM-TCz) permet, au contraire, d'obtenir une émission bathochrome à

689 nm dans le cyclohexane, avec un PLQY de 26 % [62]. La présence de plusieurs groupements donneurs contribue également à une amélioration marquée de la demi-vie de l'intensité d'émission atteignant $8,2 \times 10^4$ s sous irradiation continue.

D'autres travaux ont exploré la substitution aza dans les groupements phényles du TTM, consistant à remplacer un atome de carbone par un atome d'azote [66], [76], [77]. Le remplacement des phényles par des groupements pyridyle (monoPyBTM, bisPyBTM, trisPyBTM) conduit à une amélioration progressive de la stabilité du radical, la demi-vie de l'intensité d'émission dans le dichlorométhane sous irradiation continue atteignant respectivement $1,5 \times 10^2$, $5,7 \times 10^3$ et $2,2 \times 10^4$ s pour les dérivés mono-, di- et tri-substitués [80]. Cette substitution s'accompagne d'un déplacement bathochrome de l'émission, attribué à la plus forte électronégativité de l'azote et à une diminution progressive du PLQY, de 2,8 % à 0,08 % entre les dérivés mono- et tri-substitués.

En 2020, des substitutions aza introduites directement sur le groupement carbazole (TTM-PyID) entraînent un effet hypsochrome, résultant de l'abaissement ciblé de l'orbitale HOMO du carbazole [59]. Ces modifications conduisent à une augmentation spectaculaire du PLQY, atteignant 99 % dans le chloroforme pour le dérivé TTM- δ PyID, illustrant l'impact de substitutions très spécifiques sur les propriétés d'émission. Dans la continuité de ces travaux, une étude publiée en 2023 examine de manière systématique l'effet combiné de l'aza-substitution et de l'extension de la conjugaison dans une nouvelle série de dérivés du TTM [69]. L'allongement de la conjugaison du donneur entraîne un décalage progressif vers le rouge, tandis que l'introduction d'atomes d'azote induit un déplacement vers le bleu.

Par ailleurs, la fonctionnalisation combinée des radicaux triphénylméthyle par des groupements chlorés et méthoxy permet de moduler efficacement le niveau de la SOMO sur une plage énergétique d'environ 2 eV [81]. L'introduction progressive de groupes méthoxy confère un caractère donneur au radical et élève la SOMO, tandis que les atomes de chlore assurent une protection stérique du centre radicalaire.

Enfin, en 2024, une émission anti-Kasha, c'est-à-dire une émission issue d'un état excité de plus haute énergie que l'état excité le plus bas, est rapportée pour le TTM-HTTM [82] et permet d'étendre l'émission vers des longueurs d'onde plus courtes. Deux bandes d'émission sont observées à 575 nm et 633 nm. En solution, l'émission à 633 nm est dominante (PLQY = 1,5 %

dans le chloroforme), tandis que dans une matrice de poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) dopée à 1 %, la bande de plus basse énergie devient prépondérante (PLQY = 5,8 %). Cette émission est attribuée à une transition anti-Kasha $D_n \rightarrow D_0$, favorisée par l'encombrement stérique autour du radical et par la rigidité de la matrice.

La synthèse du TTM, développée initialement en 1987, repose sur une alkylation de Friedel-Crafts à partir de trichlorobenzène et de chloroforme en présence d' AlCl_3 . Le tris(2,4,5-trichlorophényl)méthane est ensuite traité par de l'hydroxyde de tétrabutylammonium (KOtBu) afin de former le carbanion, puis oxydé par le chloranile pour générer le radical TTM [57], [83]. Le TTM-Cz est ensuite obtenu par couplage direct entre le TTM et un excès de carbazole en présence de Cs_2CO_3 , suivi d'une réoxydation par traitement successif à l'hydroxyde de tétrabutylammonium et au chloranile [60] (Figure 2.17).

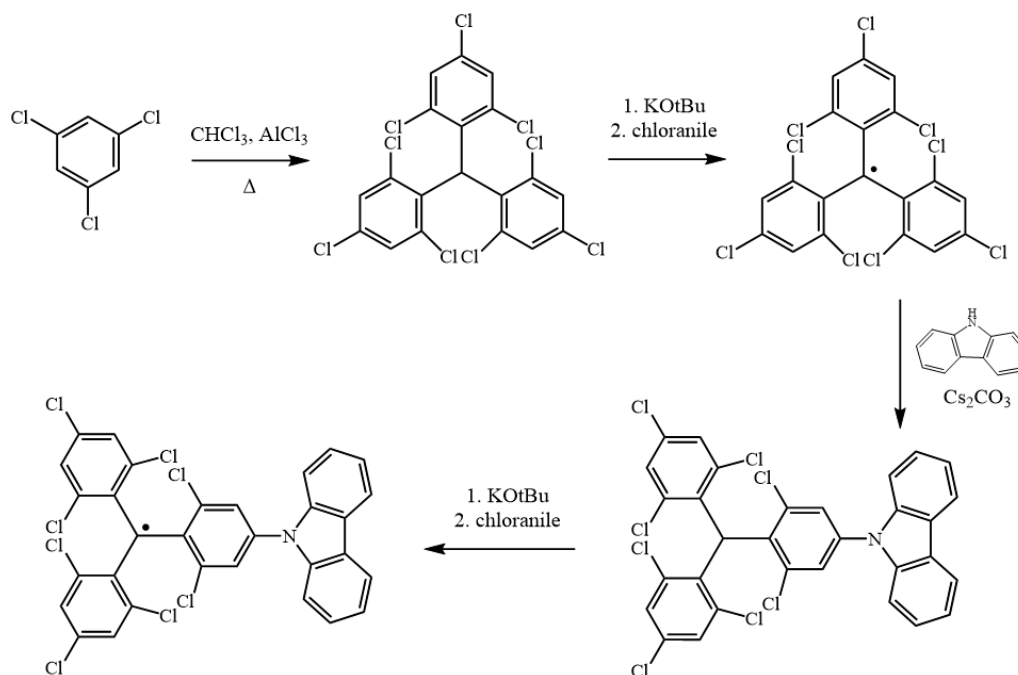


Figure 2.17 : Schéma de la synthèse originale du TTM et du TTM-Cz.

2.3.2.2 Verdazyles

Les hydrazyles, en particulier le N,N-diphényl-N-picrylhydrazyle (DPPH) (Figure 2.18), comptent parmi les radicaux organiques les plus étudiés pour leur propriété redox et leur utilisation en tant qu'aimant moléculaire. Dès 1920, Goldschmidt synthétise et isole le DPPH, qui se distingue par

une stabilité remarquable comparativement aux autres hydrazyles [84], [85]. Ce radical est en effet insensible à l'oxygène, stable aussi bien en solution qu'à l'état solide, et ne présente pas de tendance à la dimérisation. Cette robustesse est attribuée à une délocalisation étendue de l'électron non apparié sur les deux atomes d'azote combinée à un encombrement stérique important induit par les substituants phényles et picryles [86], [87]. Le DPPH est aujourd'hui couramment utilisé comme standard en résonance paramagnétique électronique pour la calibration de la position et de l'intensité des signaux, ainsi que pour l'évaluation de l'activité antioxydante de diverses molécules (test de Blois) [88]. Néanmoins, malgré la stabilité exceptionnelle du DPPH, la majorité des hydrazyles présentent une durée de vie limitée et ne sont généralement pas isolables.

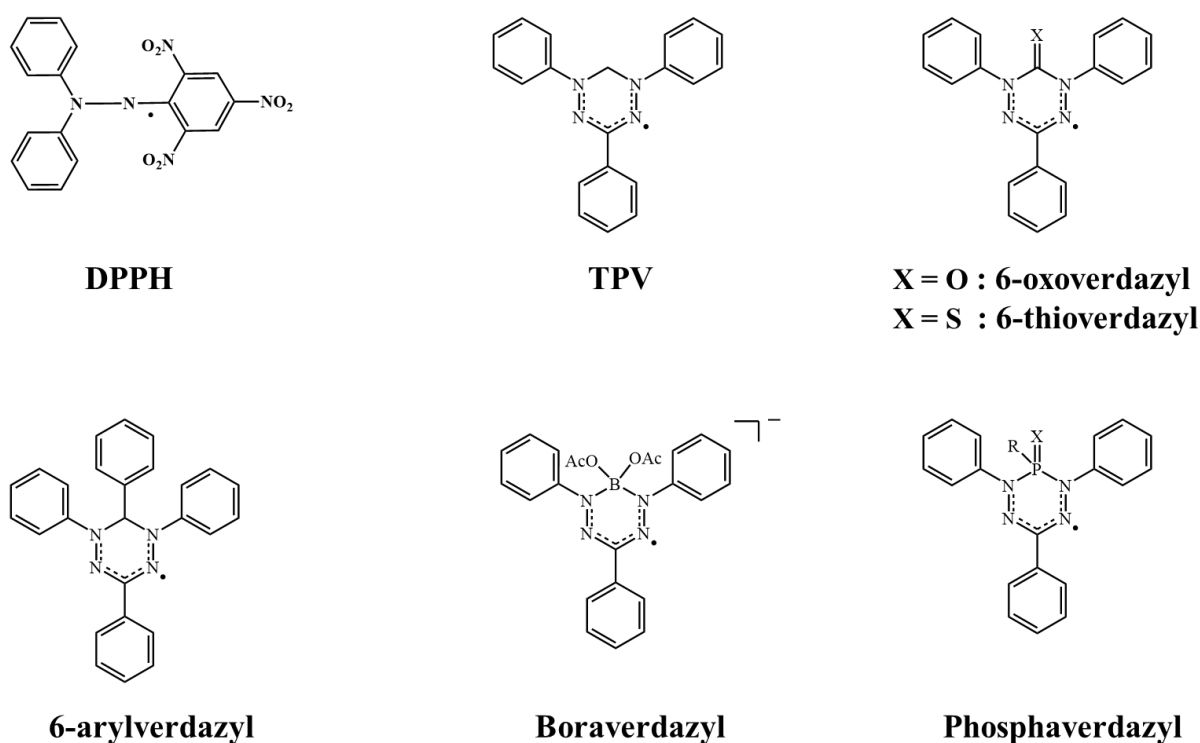


Figure 2.18 Structures moléculaires des différents types de verdazyls.

Une avancée déterminante est réalisée en 1963, lorsque Kuhn et Trischmann synthétisent et isolent le 1,3,5-triphénylverdazyle (TPV) au cours d'études portant sur l'alkylation de formazanes aromatiques [89], [90], [91]. Cette nouvelle structure intègre deux unités hydrazyle au sein d'un hétérocycle π conjugué, donnant naissance à une nouvelle classe de radicaux, nommés verdazyls en raison de leur intense coloration verte. Le TPV se distingue par une excellente stabilité à

l'oxygène, provenant de la délocalisation de l'électron non apparié sur l'hétérocycle et de la présence de trois groupements phényles assurant un encombrement stérique important autour du cycle.

À partir des années 1980, Neugebauer élargit considérablement la diversité structurale des verdazyles en fonctionnalisant le carbone saturé de l'hétérocycle, qu'il convertit en carbonyle ou thiocarbonyle [92], [93], [94]. Ces travaux conduisent à l'introduction des 6-oxoverdazyles et 6-thioverdazyls, qui présentent une excellente stabilité en milieu acide. Des verdazyles 6-aryle sont également synthétisés dès 1993, permettant un espace de fonctionnalisation supplémentaire et une modulation plus fine des propriétés magnétiques et redox [95].

Durant la même période, les phosphaverdazyles sont développés par remplacement du carbone sp^3 du cycle par un groupement $P=O$ ou $P=S$. Ces composés constituent la troisième grande classe de verdazyles et représentent les premiers exemples de modification directe des atomes de l'hétérocycle [96], [97], [98]. Ils sont généralement moins stables et présentent une polarité accrue. En revanche, ils sont de meilleurs accepteurs d'électrons, et leurs analogues non radicalaires, les leucoverdazyles, sont plus stables grâce à la formation de liaisons hydrogène intramoléculaires. Enfin, en 2009, une fonctionnalisation du cycle verdazyle par un centre de coordination boré $B(OAc)_2$ [99] conduit à un radical anionique stable adoptant une géométrie pseudo-tétraédrique autour du bore.

De manière générale, les verdazyles présentent une stabilité élevée, même en l'absence de protection stérique volumineuse. Ils peuvent être stockés à l'air libre sans dégradation notable, à l'exception de certains dérivés portant de petits substituants alkyles, qui se dégradent progressivement sur des échelles de temps de quelques semaines. En revanche, les verdazyles sont sensibles aux milieux acides, en particulier les verdazyles de Kuhn, et peuvent subir des réactions de disproportionation (Figure 2.19). Ce processus d'oxydo-réduction implique la réaction de deux molécules de verdazyle pour former un cation verdazylium et un leucoverdazyle réduit [90]. Ce dernier se réoxyde le plus souvent spontanément à l'air libre pour régénérer le radical.

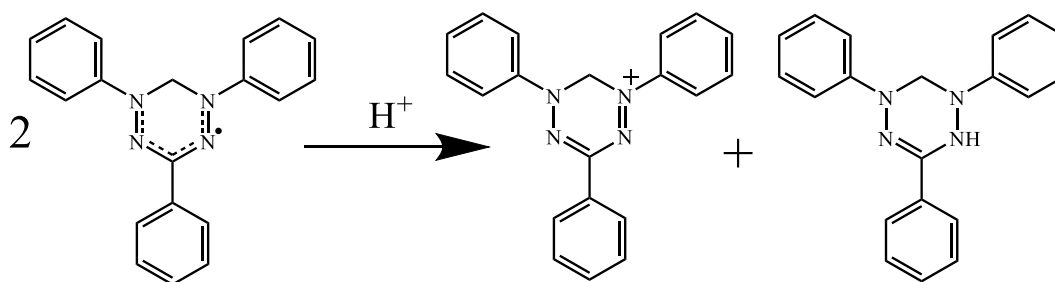


Figure 2.19 Réaction de disproportionation entre deux molécules de TPV.

Les verdazyles s'imposent ainsi comme l'une des classes de radicaux organiques offrant la plus grande modularité structurale. Cependant, malgré la richesse structurale de cette famille, la luminescence des verdazyles reste très peu explorée et, en dépit de la grande diversité de composés rapportés, aucun verdazyle ne présente de photoluminescence significative provenant de l'état D_1 .

Les seuls dérivés luminescents ont été rapportés en 2023 [100]. Il s'agit de 6-arylverdazyles couplés à un groupement carbazole (VR-Cz₁ et VR-Cz₂) montrant une émission anti-Kasha. La différence entre ces deux molécules réside principalement dans l'encombrement et la rigidité supplémentaires du VR-Cz₂, induites par l'introduction de groupements chlorés autour du cycle verdazyle. L'absorption de plus basse énergie est observée à 665 nm pour le VR-Cz₁ et 642 nm pour le VR-Cz₂ et les deux composés présentent une émission centrée à 355 nm, avec des PLQY de 0,8 % et 7,7 %, respectivement. Cette émission provient d'une transition localement excitée centrée sur le carbazole dont la force d'oscillateur est nettement supérieure à celle de la transition issue de D_1 . La rigidité accrue apportée par les substituants chlorés dans le VR-Cz₂ limite la conversion interne vers l'état D_1 et contribue à l'augmentation du PLQY.

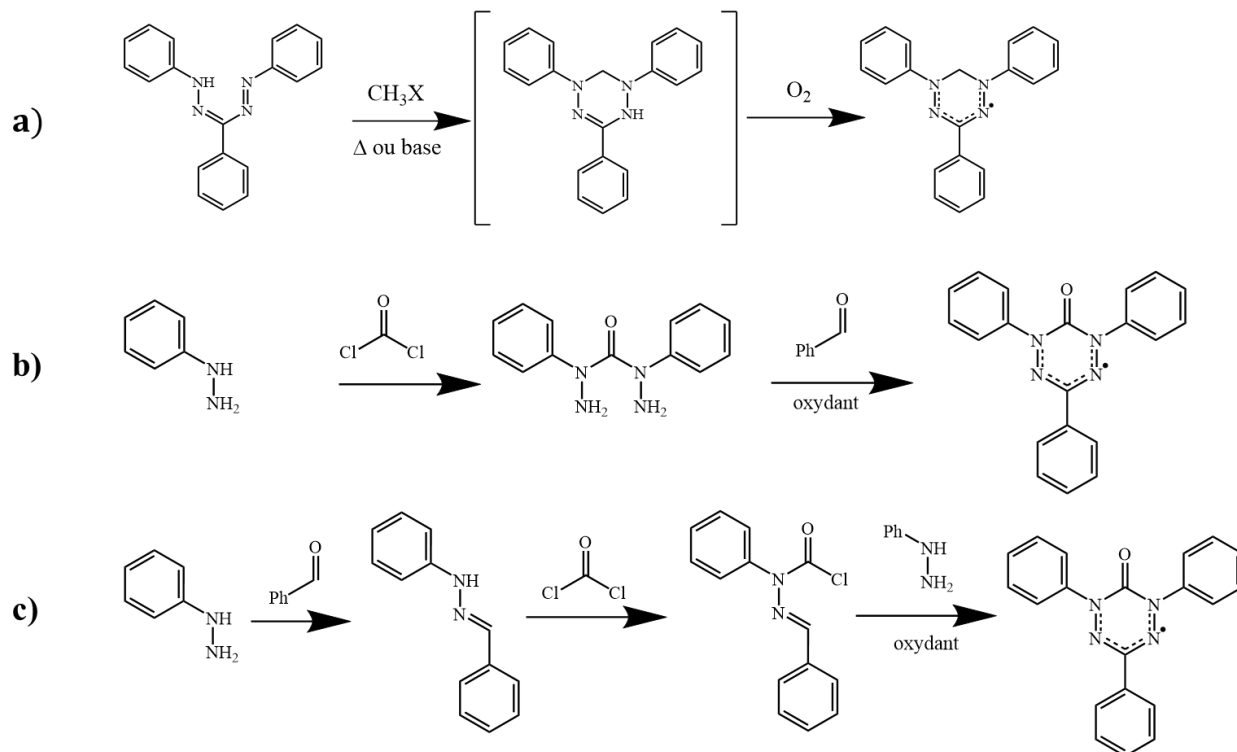


Figure 2.20 Synthèse du TPV et du 6-oxoTPV selon la procédure de a) Kuhn, b) Neugebauer et de c) Milcent.

La synthèse originale des verdazyles de Kuhn se fait à partir de formazanes [89], [90]a). En présence d'halogénures d'alkyle, le formazane subit une alkylation suivie d'une cyclisation intramoléculaire. Une voie alternative repose sur la cyclisation du formazane par réaction avec le formaldéhyde en milieu basique, conduisant à la formation d'un leucoverdazyle qui s'oxyde spontanément à l'air libre. La grande diversité de formazanes disponibles permet ainsi l'accès à de nombreux dérivés verdazyls. Les substituants portés par les atomes d'azote sont généralement des groupements aryles, favorisant la délocalisation du spin et la stabilité du radical, tandis que les substituants portés par le carbone peuvent être très variés et permettent notamment des fonctionnalisations poussées permettant la synthèse de polymères ou de systèmes multiradicaux.

Les 6-oxoverdazyles sont quant à eux obtenus par réaction entre un hydrazide et le phosgène, selon la procédure développée par Neugebauer en 1980 [101], conduisant à un bis-hydrazide (Figure 2.20b). La cyclisation est ensuite réalisée par condensation avec un aldéhyde, et l'oxydation du

radical nécessite parfois l'utilisation d'oxydants tels que PbO_2 ou NaIO_4 . Une procédure alternative développée par Milcent en 1994 permet l'obtention de 6-oxoverdazyles asymétriques (Figure 2.20c) [102]. Dans ce cas, la condensation initiale entre une hydrazine et un aldéhyde forme une hydrazone, qui réagit ensuite avec le phosgène pour donner un chlorure de carbamoyle. Ce dernier est ensuite converti en verdazyle par réaction avec une seconde hydrazine, suivie d'une oxydation finale.

Il convient enfin de souligner que la majorité des verdazyles rapportés dans la littérature sont des verdazyles de Kuhn ou des 6-oxoverdazyls. Les dérivés présentent généralement une fonctionnalisation très limitée au niveau des azotes du cycle verdazyle contrairement à la grande diversité de substituants que l'on peut trouver au niveau du carbone sp^2 . En 2020, il a toutefois été démontré que la réaction de Sonogashira entre un 6-oxoverdazyle et un nitronyl-nitroxide permettait d'obtenir des diradicaux reliés par un pont phényl-alcyne sur la position azoté du verdazyle [103]. L'exploitation de cette stratégie a permis, en 2022, l'obtention de plusieurs monoradicaux présentant une fonctionnalisation étendue sur les positions azotées [104].

2.3.2.3 Autres radicaux organiques stables

2.3.2.4 Nitroxydes

Les nitroxydes constituent l'une des plus anciennes familles de radicaux organiques stables. Dès 1901, Piloty et Schwerin synthétisent le porphyrexide (Figure 2.21), dont le caractère radicalaire ne sera toutefois confirmé qu'en 1951 par des analyses de résonance paramagnétique électronique [105], [106], [107]. Les premiers radicaux nitroxy aromatiques sont ensuite obtenus par Wieland en 1914, marquant une étape importante dans le développement de cette classe de composés [108].

Une avancée majeure est réalisée en 1960 lorsque Lebedev et Kazarnovski synthétisent un radical nitroxy emblématique, le TEMPO (2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-1-oxyle), qui conduit au développement de nombreux dérivés reconnus pour leur excellente stabilité [109]. Cette robustesse est attribuée à la délocalisation de l'électron non apparié entre les orbitales $2p_z$ des atomes d'azote et d'oxygène, combinée à une protection stérique apportée par les groupements méthyle portés par le carbone adjacent au groupe aminoxyle. Le TEMPO est aujourd'hui largement utilisé comme catalyseur en chimie organique, notamment pour l'oxydation sélective des alcools, ainsi que

comme initiateur de polymérisation contrôlée, permettant l'obtention de polymères à faible polydispersité et à stéréochimie maîtrisée ou comme agent désactivant pour la fluorescence [110].

En 1968, Ullman et Osiecki élargissent considérablement la gamme des radicaux nitroxydes par la synthèse des nitronyl-nitroxydes, qui intègrent deux unités NO conjuguées au sein d'un même cycle [111]. Ces composés se distinguent par leur forte modularité structurale, rendue possible par des stratégies de fonctionnalisation relativement simples. Ils trouvent ainsi des applications variées, notamment en tant qu'aimants moléculaires ou comme sondes profluorescentes [118], [119].

Cependant, la luminescence des nitroxydes demeure peu explorée. Des mesures de photoluminescence réalisées à température cryogénique ont été rapportées pour des nitronyl-nitroxydes conjugués fonctionnalisés par des groupements pyrazole ou imidazole [112], [113], [114]. À température ambiante, le couplage d'une unité pyrazolylquinoline à un nitronyl-nitroxyde a permis l'observation d'une bande d'émission à 692 nm, associée à un PLQY très faible de 0,04 %, illustrant le caractère encore marginal de la luminescence dans cette famille de radicaux [115].

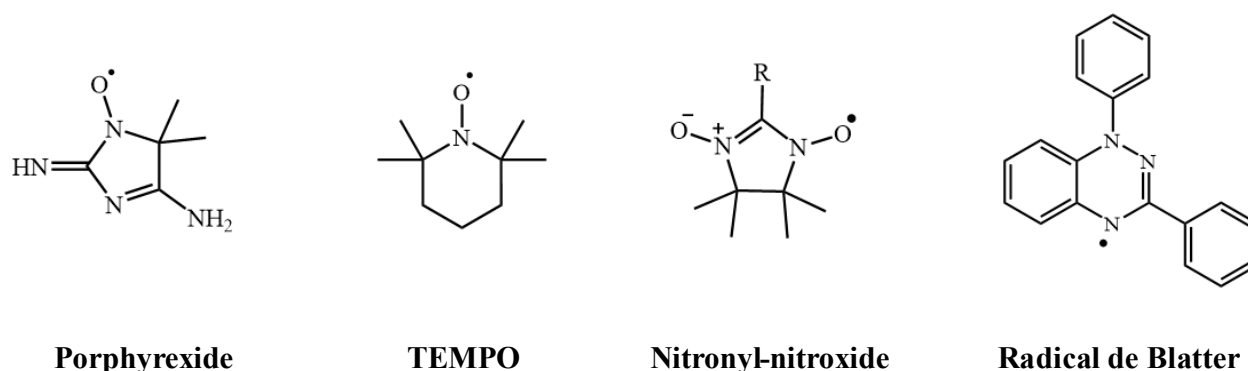


Figure 2.21 Structures moléculaires des principaux types de radicaux nitroxydes et du radical de Blatter.

2.3.2.5 Radical de Blatter

Les radicaux basés sur le 1,2,4-benzotriazin-4-yle, communément appelés radicaux de Blatter, constituent une famille de radicaux organiques stables découverte en 1968 [116]. Leur stabilité est attribuée à une délocalisation étendue de l'électron non apparié sur le noyau benzotriazinyle, ainsi que sur les groupements phényles qui lui sont associés. Les radicaux de Blatter ont été largement

étudiés pour leurs interactions magnétiques ferro- et antiferromagnétiques [117], [118], [119], leur utilisation en polymérisation radicalaire [120], [121], ainsi que pour des applications en photodétection [122].

La photoluminescence de ces composés a été examinée plus récemment, notamment en 2017, en solution et dans des couches de PMMA [123]. En solution, le spectre d'absorption présente une bande principale centrée à 272 nm, accompagnée de bandes plus faibles s'étendant entre 320 et 600 nm, sans dépendance marquée vis-à-vis de la polarité du solvant. La bande d'absorption de plus basse énergie, centrée à 550 nm, est associée, sur la base de calculs TD-DFT, à une transition SOMO $\rightarrow$ LUMO. La fluorescence du radical en solution se manifeste par une large bande d'émission entre 500 et 750 nm, caractérisée par un PLQY faible, compris entre 0,1 % et 0,5 %.

Des études de concentration ont par ailleurs montré que ces composés sont sensibles aux phénomènes d'agrégation, et que leur photoluminescence est fortement influencée par des processus d'oxydo-réduction [124]. Néanmoins, le développement de radicaux de Blatter photoluminescents demeure limité à ce jour, en raison de la complexité de leur synthèse, qui restreint les possibilités de fonctionnalisation, ainsi que d'une compréhension encore incomplète de leurs mécanismes photophysiques [125].

2.3.3 Application des radicaux luminescents

2.3.3.1 Diodes électroluminescentes organiques.

Une OLED est une structure multicouche qui repose sur l'injection de trous et d'électrons dans une couche émettrice conduisant à la formation d'excitons sur l'émetteur (Figure 2.22). La recombinaison radiative de ces excitons entraîne un phénomène d'électroluminescence. La structure typique de ces dispositifs comprend une couche émettrice (*emitting layer*, EML), contenant l'émetteur dispersé dans une molécule hôte, une couche de transport de trous (*hole transport layer*, HTL) et une couche de transport d'électrons (*electron transport layer*, ETL) permettant le transport des charges vers l'EML. Deux électrodes permettent l'injection des charges et l'une d'elles doit être transparente afin de permettre l'extraction de la lumière.

Les radicaux organiques luminescents ont suscité un intérêt considérable en tant que nouvelle classe d'émetteurs pour les OLEDs. En 2015, le radical TTM-Cz est utilisé pour la première fois comme émetteur (5 % dans du 4,4'-bis(N-carbazolyl)-1,1'-biphenyl (CBP)) dans une OLED, donnant lieu à une électroluminescence à 692 nm et à une EQE de 2,4 % [126]. Aucun effet magnétique n'y est détecté, suggérant l'absence d'états intermédiaires non émissifs et confirmant la nature directe de l'émission du doublet. Contrairement aux OLEDs fluorescentes conventionnelles, les états triplets ne jouent aucun rôle dans l'électroluminescence du radical et 100 % des excitons formés dans la couche émettrice sont théoriquement émissifs.

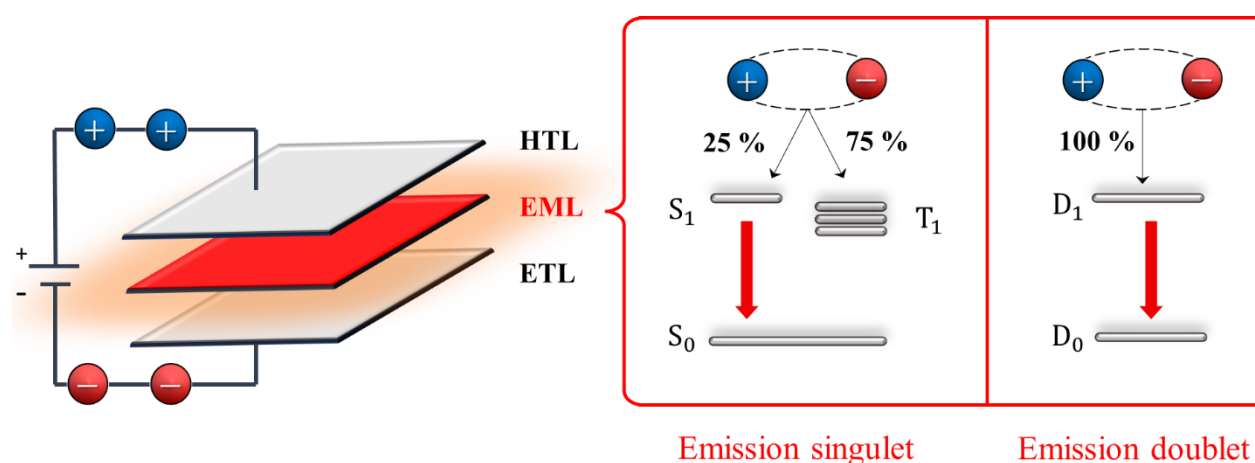


Figure 2.22 : Architecture d'une OLED et comparaison des mécanismes d'émission singulet et doublet.

Afin de vérifier expérimentalement ce rendement interne maximal théorique de 100 %, un dispositif intégrant du TTM-Cz dopé à 14 % dans son précurseur non radicalaire H-TTM-Cz est réalisé [127]. Cette OLED émet à 684 nm avec une EQE de 1,4 % et la proportion d'excitons doublets créés est comprise entre 67 et 100 %. Des études complémentaires menées sur d'autres radicaux TTM fonctionnalisés avec des indoles ou des benzimidazoles confirment la généralité de cette tendance, avec des rendements de formation du doublet variant entre 57 et 100 % [128], [129].

Une avancée majeure est franchie en 2018, lorsque deux dérivés du TTM-Cz, TTM-3PCz et TTM-3NCz (Figure 2.23), sont employés comme émetteurs dans des OLEDs [74]. Ces composés présentent des PLQY élevées (60,4 % et 85,6 % dans des films dopés à 3 % dans du CBP) et permettent d'obtenir des dispositifs émettant à 703 et 710 nm, avec des EQE de 17 % et 27 %, très proches de la limite théorique pour des émetteurs doublets. Ces résultats démontrent la viabilité remarquable des radicaux TTM pour concevoir des OLEDs rouges efficaces, et plus largement leur potentiel pour l'électroluminescence organique.

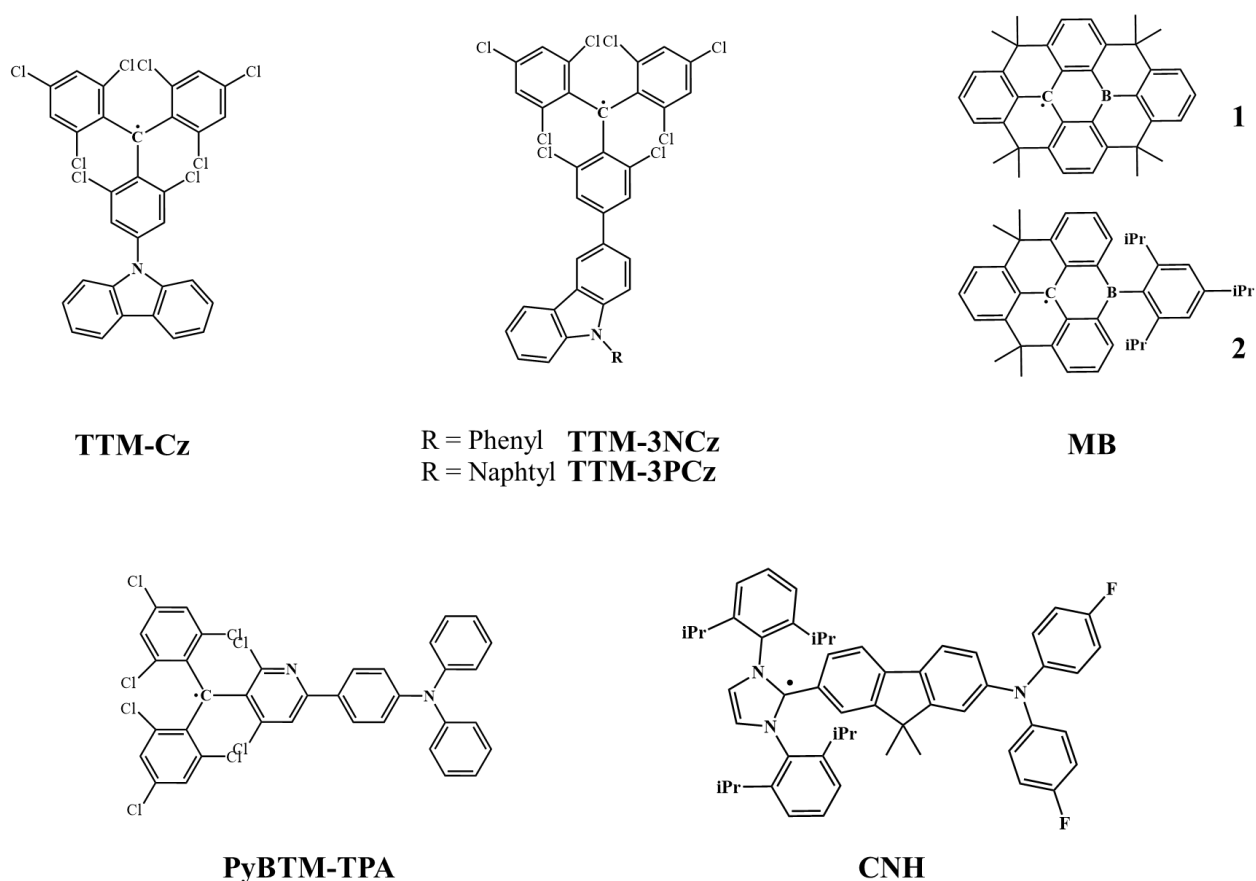


Figure 2.23 : Structure moléculaire des émetteurs radicalaires utilisé dans des OLEDs.

En 2022, des radicaux contenant des unités borées sont également introduits comme émetteurs dans des OLEDs [130]. Contrairement aux dérivés TTM classiques, la transition émissive se fait ici

entre la SOMO du radical et une LUMO de basse énergie localisée sur l'atome de bore. Le radical méthyle agit alors comme donneur et le bore comme accepteur. La coordination borée rigidifie la structure et limite la relaxation géométrique, conduisant à des émissions à plus haute énergie : 616 nm pour MB1 et 606 nm pour MB2, avec des EQE respectives de 7,1 % et 2,1 %.

La même année, l'introduction d'un groupement donneur de type triphénylamine dans la structure PyBTM (PyBTM-TPA) induit un effet bathochrome marqué [131]. L'OLED correspondante, dopée dans du CBP, devient ainsi la première OLED radicalaire proche infrarouge performante, avec une EQE de 6,4 % à 820 nm. Le dispositif souffre toutefois d'une forte perte d'efficacité à haut courant de densité (roll-off), dû à un fort piégeage électronique du radical et à une localisation de la recombinaison à l'interface EML/ETL. L'utilisation d'hôtes mixtes permet alors d'équilibrer le transport de charges et de réduire significativement le roll-off.

Enfin, en 2025, un nouveau radical carboné N-hétérocyclique (CNH) présentant des états hybrides local/CT a permis d'obtenir une émission à 534 nm avec un PLQY de 70,1 % [132]. Son intégration dans une OLED conduit à une EQE de 8,8 % à 520 nm, confirmant la diversité croissante des architectures radicalaires pour l'optoélectronique.

2.3.3.2 Sondes fluorescentes

Les sondes profluorescentes constituent une importante classe de senseurs, largement utilisées en imagerie et en détection chimique. Leur fonctionnement repose sur la modulation de la fluorescence du composé en réponse à un stimulus externe [133], [134]. Toute perturbation du centre radicalaire, qu'il s'agisse d'une oxydation, d'une réduction ou d'une coordination, se traduit immédiatement par une variation mesurable de l'intensité lumineuse (Figure 2.24).

Les sondes profluorescentes sont généralement constitué d'un chromophore, lié de manière covalente avec un radical. La fluorescence est initialement désactivée soit par transfert d'énergie ou d'électrons, soit par un ISC renforcé par le couplage spin-spin entre les deux unités. Lorsque le radical perd son caractère radicalaire, le chromophore retrouve sa fluorescence, permettant ainsi de relier directement les variations d'intensité avec la baisse de la concentration en radical libre.

Parmi les sondes profluorescentes les plus répandues se trouvent les radicaux nitroxydes. Ils sont d'excellents désactiveurs de fluorescence et sont sensibles aux processus redox. La réduction des

nitroxydes forment des hydroxylamines et la réaction avec de radicaux carbonés entraîne la formation d'alkoxyamines. Leur grande facilité de fonctionnalisation, leur stabilité et leur compatibilité avec différents polymères en font des capteurs polyvalents et robustes. En 2015, les 6-oxoverdazyles ont également été étudiées comme sondes profluorescentes pour leur forte interaction avec des radicaux carbonés [135].

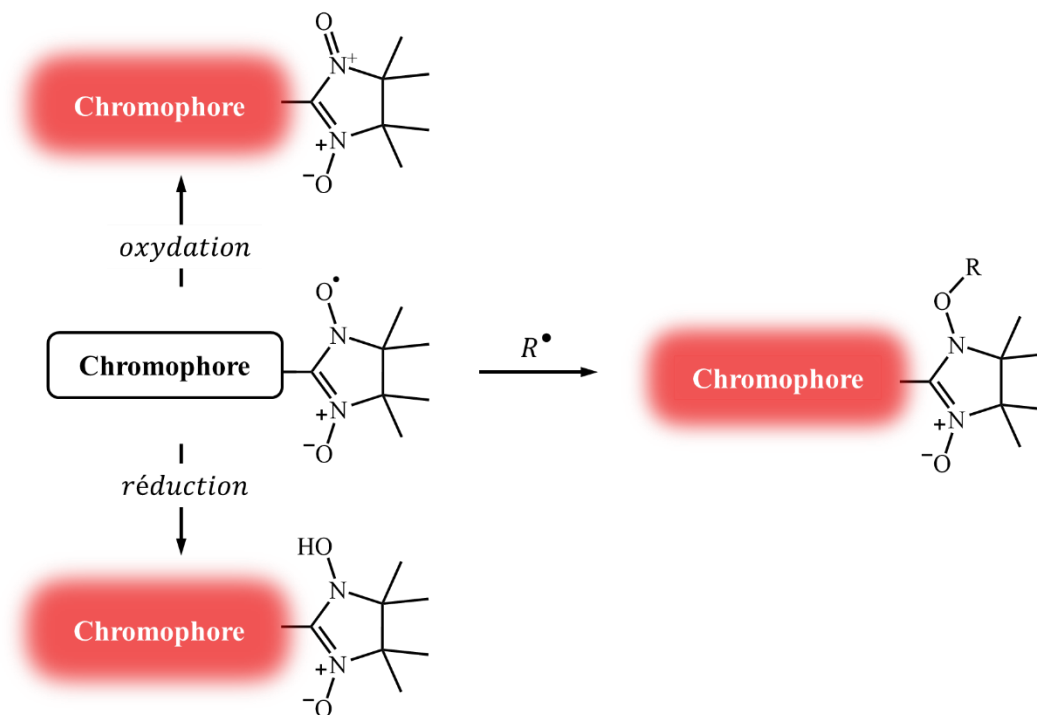


Figure 2.24 : Schéma réactionnel d'une sonde profluorescente constituée d'un chromophore lié à un radical nitronyl-nitroxyde, illustrant les processus d'oxydation, de réduction et de captation radicalaire permettant de restaurer la fluorescence du composé.

Il est également possible d'utiliser des radicaux luminescents comme le TTM-Cz, dont la synthèse était initialement motivée par son utilisation en tant que senseur chimique. Dans ces systèmes, les réactions entraînant la perte du caractère radicalaire s'accompagnent d'une extinction de l'émission.

2.3.3.3 Magnétoluminescence

La magnétoluminescence est une propriété de certains matériaux à pouvoir moduler leur photoluminescence en fonction du champ magnétique. On sait désormais que certains radicaux organiques, dans des environnements structurés ou des états d'agrégation spécifiques, voient leurs bandes d'émission modifiées de manière mesurable en présence d'un champ magnétique.

Le premier exemple de magnétoluminescence dans un radical organique a été rapporté en 2018 pour le radical PyBTM dopé dans des cristaux de H-PyBTM [66]. À faible concentration (0,05 %), seule une émission monomérique autour de 570 nm est observée. À 10 % de dopage, une seconde bande d'émission apparaît à 680 nm, attribuée à un état excimère formé au sein des dimères de radicaux.

À 4 K, l'application d'un champ magnétique n'a aucun effet sur l'échantillon faiblement dopé. Au contraire, dans l'échantillon fortement dopé, cela entraîne une augmentation nette de l'intensité monomérique accompagnée d'une diminution de la bande excimère. Ces observations s'expliquent par une modification des populations de spin dans le dimère radicalaire à l'état fondamental[136]. Dans l'état fondamental, deux radicaux forment une paire radicalaire pouvant adopter une configuration singulet ou triplet par combinaison de spin. Le dimère singulet évolue, après photoexcitation, vers l'état excimère émissif et les dimères triplets conduisent exclusivement à une émission monomérique. Sous un champ magnétique externe, l'effet Zeeman abaisse l'énergie du sous-niveau T- et entraîne une redistribution des populations de spin en faveur de l'état triplet. Cela entraîne donc une diminution de la contribution excimère et une augmentation de l'émission monomérique (Figure 2.25). L'effet disparaît progressivement à mesure que la température augmente, lorsque l'énergie thermique devient dominante devant la différence d'énergie des états.

En 2020, la coordination du PyBTM autour d'un centre métallique Zn montre un effet similaire [137]. Des cristaux de $\text{Zn(II)(hfac)}_2(\alpha\text{H-PyBTM})_2$, dans lesquels une fraction contrôlée du ligand est substituée par le radical PyBTM sont étudiés. À mesure que la concentration en radical augmente, une nouvelle bande d'émission excimère est observée. La modulation des bandes d'émission suit alors la même tendance que pour les cristaux H-PyBTM dopé et le mécanisme est similaire avec une redistribution des populations singulets et triplets de l'état fondamental. Il s'agit alors du premier exemple de magnétoluminescence dans des complexes métalliques contenant des ligands organiques radicalaires. Les mêmes auteurs démontrent également que ce même

mécanisme peut être obtenus dans des polymères [138]. Pour cela, ils synthétisent plusieurs polymères avec des unités similaires au PyBTM, espacés de $\sim 8 \text{ \AA}$ par des groupements rigides.

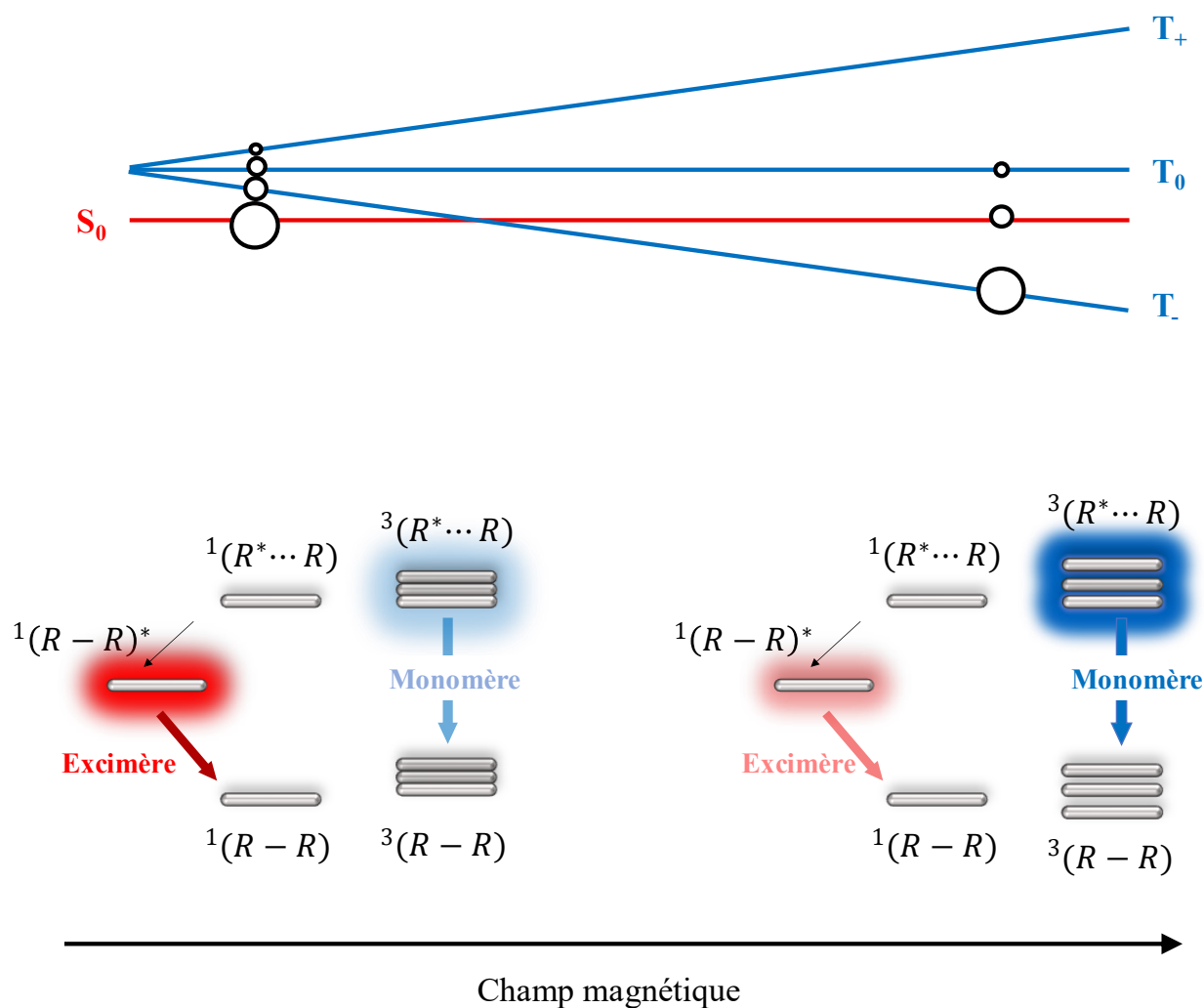


Figure 2.25 : Distribution de population de l'état fondamental singulet et triplet et diagramme énergétique des états dans le PyBTM conduisant à l'émission du monomère ou de l'excimère en fonction du champ magnétique.

La magnétoluminescence des radicaux n'est cependant pas entièrement restreinte à des émissions excimère. En 2025, une double fluorescence $S_1 \rightarrow S_0$ ($\sim 800 \text{ nm}$) et $T_1 \rightarrow T_0$ (680 nm), modulé en fonction du champ magnétique, est observé dans deux diradicaux constitués de deux unités TTM

lié par un pont azoté et dopé à 0,1 % dans du poly(isobutylène) [139]. En dessous de 78 K, avec ou sans champ magnétique, seule l'état S_0 est peuplé et l'écart énergétique entre les états triplets et singulet est trop grand pour permettre un transfert de population. En augmentant la température, l'énergie devient suffisante pour progressivement augmenter la population de l'état triplet de sorte qu'au-delà de 200 K, seule la bande d'émission du triplet est observée car les effets thermiques favorisent la désexcitation non radiative du singulet excité. Dans le régime de température intermédiaire, une double émission singulet et triplet est observée.

Ces travaux démontrent que les radicaux organiques offrent une nouvelle approche pour le développement de matériaux sensibles au champ magnétique, où l'émission est contrôlée par la population d'états de spin différents.

2.3.3.4 Lecture optique du spin

En 2023, une unité TTM-Cz est couplée à un anthracène afin d'examiner la possibilité de créer, manipuler et lire optiquement des états de spin élevés dans les radicaux organiques [140]. Une photoluminescence de 32 % à 700 nm dans le toluène, comparable à celle du TTM-Cz, est observée. Son émission est cependant thermiquement activée avec une énergie d'activation d'environ 30 meV.

Après excitation du radical à 600 nm, le triplet de l'anthracène est formé avec un rendement de 93 % en moins de 1 ps. Ce transfert ultrarapide [Radical-Chromophore] provient de la résonance entre l'état $^2[D_0-T_1]$ localisé sur l'anthracène et l'état $^2[D_1-S_0]$ du radical (Figure 2.26). La conservation de la multiplicité lors de la transition permet alors un transfert d'énergie particulièrement efficace. Par combinaison de spin, un état quartet $^4[D_0-T_1]$ apparaît également à plus basse énergie et est rapidement peuplé en moins de 20 ns avec un rendement de 73 %. Cette dynamique est médiée par un état de transfert de charge (CT) dont l'énergie est proche de celle du doublet $^2[D_0-T_1]$, favorisant un ISC vers le quartet.

Le rISC analogue entre le quartet et l'état CT, présentant une barrière de 30 meV, permet ensuite le retour à l'état émissif $^2[D_1-S_0]$. Des expériences réalisées sur le biradical (TTM-Cz)₂-anthracène [Radical-Chromophore-Radical] démontre de manière similaire la formation d'un état quintet $^5[D_0-T_1-D_0]$ après photoexcitation suivie d'une émission triplet $^3[D_1-S_0-D_0] \rightarrow ^3[D_0-S_0-D_0]$ avec un PLQY de 3 % entraînant par la suite une polarisation à l'état fondamentale avec un temps de vie

de 20 μ s. Des mesures de résonance magnétique détectée optiquement montrent également que la photoluminescence à basse température peut être modulée par un champ micro-onde résonant, capable d'induire des transitions entre les sous-niveaux du quartet. En 2024, des résultats similaires ont été également obtenus sur des dérivés TTM-Ph-TTM avec un PLQY de 0,6 % à 298 K et une polarisation de l'état triplet fondamental de 45 μ s à 85 K [141].

Enfin, en 2025, l'utilisation d'un radical non-émissif (TEMPO) dans une structure TADF permet d'obtenir une lecture optique de l'état quartet [142]. L'utilisation du TEMPO permet généralement d'éteindre la luminescence notamment par effet d'ISC amélioré vers un état doublet à faible énergie. Cependant, le faible écart singulet-triplet des molécules TADF permet d'obtenir des états $^2[D_0-S_1]$ et $^2[D_0-T_1]$ proche en énergie, permettant un rISC efficace. Dans des couches de DMAC-TEMPO dopé à 1% dans du PMMA, un PLQY de 10% est obtenu avec 72 % des photons émis provenant de l'état quartet. L'utilisation de chromophores TADF couplé à des radicaux non-luminescent ouvre ainsi une large bibliothèque de systèmes organiques pour créer des systèmes à haut spin accessible par lecture optique.

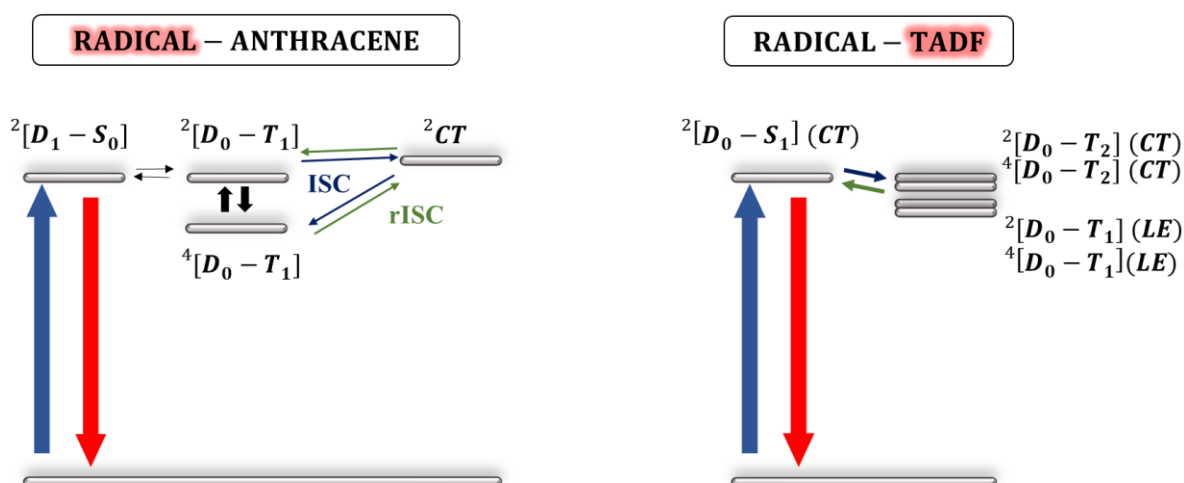


Figure 2.26 : Mécanisme d'émission pour la lecture optique de spin dans le système radical-anthracène et dans le système radical-TADF.

CHAPITRE 3 MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE

3.1 Préparation de couches minces

La fabrication des couches minces débute par une étape de préparation et de nettoyage des substrats. Ces étapes impliquent généralement un nettoyage dans un bain ultrasonique avec un détergent et de l'eau distillée, suivi de l'utilisation de solvants tels que l'acétone et l'isopropanol, puis un séchage à l'azote. Un traitement final par plasma d'oxygène ou par UV-ozone permet d'éliminer les contaminants organiques résiduels et d'améliorer l'énergie de surface. Des procédures plus agressives peuvent également être utilisées, comme l'utilisation d'une solution piranha (acide sulfurique et peroxyde d'hydrogène) ou d'acide fluorhydrique.

3.1.1 Évaporation résistive sous vide

L'évaporation thermique sous vide est une technique de dépôt de couches minces reposant sur la vaporisation de matériaux dans un environnement sous vide, à une pression de l'ordre de 10^{-6} Torr (Figure 3.1). Cette méthode permet la fabrication de couches minces uniformes et homogènes avec un contrôle précis de l'épaisseur. Elle est couramment utilisée pour le dépôt de métaux tels que l'aluminium, l'argent ou l'or, ainsi que pour le dépôt de petites molécules organiques. Le système est équipé de creusets contenant les matériaux à évaporer et de capteurs, comme des microbalances à quartz, permettant le contrôle en temps réel du taux de dépôt. Cette technique permet la réalisation de structures multicouches mais également l'évaporation simultanée de plusieurs matériaux lorsqu'ils sont associés à des capteurs indépendants, ce qui permet de contrôler la concentration du dopage au sein d'une couche.

Les creusets sont alimentés par une source de courant électrique. L'application du courant entraîne le chauffage du creuset par effet Joule. Lorsque la température devient suffisante, le matériau se vaporise. Les espèces évaporées se propagent dans la chambre et se condensent sur les substrats situés dans la partie supérieure. Ces substrats sont mis en rotation afin d'assurer une bonne homogénéité du film déposé. Un obturateur mécanique, placé entre les sources et les substrats, empêche tout dépôt tant que le taux d'évaporation souhaité n'est pas atteint et une boucle de

rétroaction ajuste en continu la puissance électrique fournie à chaque source afin de maintenir un taux de dépôt constant.

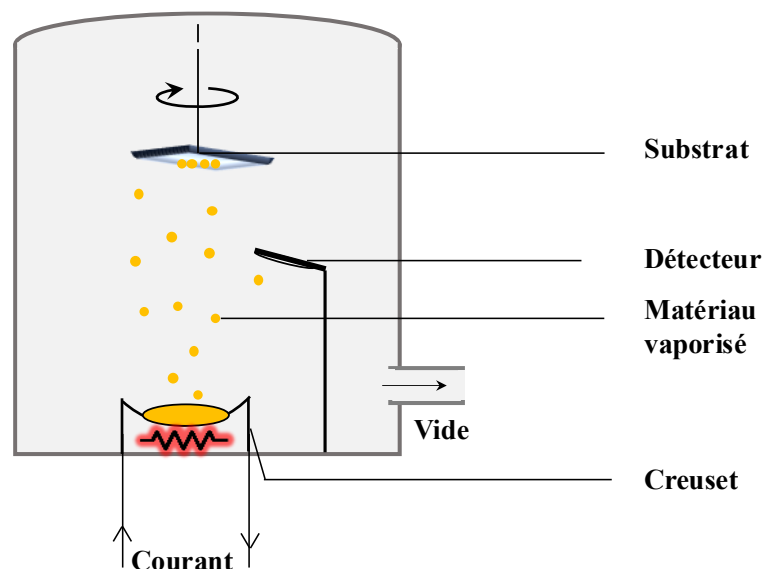


Figure 3.1 : Illustration du principe d'évaporation résistive sous vide.

L'obtention du vide poussé repose généralement sur un système de pompage en deux étapes. Une pompe mécanique est d'abord utilisée pour atteindre une pression d'environ 10^{-2} Torr. Une pompe cryogénique permet ensuite d'obtenir un vide compris entre 10^{-6} et 10^{-7} Torr. Cette baisse de pression permet d'éviter toute contamination lors du dépôt et d'abaisser la température d'évaporation des matériaux. La pompe cryogénique fonctionne par condensation des gaz résiduels. Un premier étage, refroidi à environ 80 K, permet la condensation de la vapeur d'eau. Un second étage, refroidi à une température inférieure à 20 K, permet la condensation des gaz de faible masse molaire tels que l'oxygène, l'azote et l'argon. Les gaz les plus légers, notamment l'hydrogène et l'hélium, sont piégés par adsorption sur un matériau poreux, ce qui permet d'atteindre un vide très poussé.

Enfin, différents masques de dépôt peuvent être utilisés afin de changer le motif des couches déposées sur les substrats. Ces masques peuvent être changés au cours du procédé de fabrication tout en restant sous un vide poussé et permet par exemple le dépôt d'électrodes lors de la réalisation d'une OLED.

3.1.2 Spin-coating

Le spin coating est une technique de dépôt de couches minces à partir d'une solution contenant les matériaux à déposer. Le matériau est dissous dans un solvant et quelques gouttes de solution sont déposées sur un substrat mis en rotation à grande vitesse (généralement $> 1000 \text{ rpm}$) (Figure 3.2). Le spin coating peut être réalisé selon un mode statique ou dynamique. En mode statique, la solution est déposée sur le substrat avant la mise en rotation. En mode dynamique, le substrat est mis en rotation avant le dépôt de la solution. La force centrifuge permet ensuite l'uniformisation de la solution sur le substrat et l'excès de solution est expulsé hors de la surface. L'épaisseur de la couche dépend alors de la concentration de la solution, de sa viscosité et de la vitesse de rotation du substrat. Après le dépôt, un chauffage modéré est appliqué afin d'évaporer les résidus de solvant et d'améliorer l'homogénéité du film. Le traitement UV-ozone est particulièrement important pour le dépôt par spin-coating. Ce traitement augmente l'énergie de surface du substrat et améliore ainsi la mouillabilité de la surface.

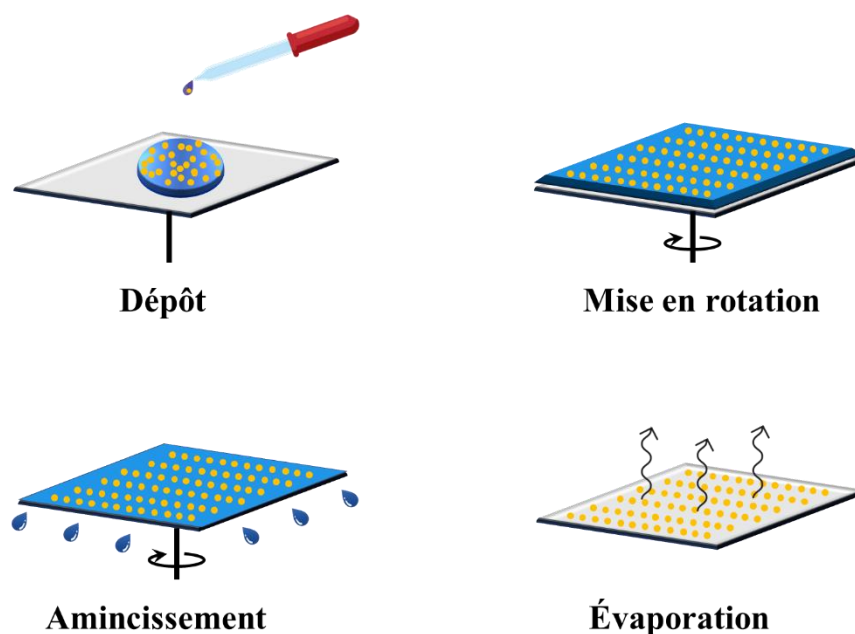


Figure 3.2 : Étapes du procédé de spin-coating en mode statique conduisant à la formation d'une couche mince. Le solvant est représenté en bleu et la molécule à déposer en jaune.

Contrairement à l'évaporation thermique résistive, le spin-coating est adapté au dépôt de polymères et de petites molécules organiques sensibles à la chaleur. Cette technique repose sur la dissolution du matériau dans un solvant approprié et est donc seulement limitée par la solubilité des matériaux. La réalisation de structures multicouches est plus complexe car elle nécessite l'utilisation de solvants capables de dissoudre le matériau déposé sans altérer les couches précédentes.

Il est parfois possible de contourner les contraintes de l'évaporation thermique et du spin coating en combinant les deux techniques. On dépose la molécule sensible à la chaleur par spin-coating puis les couches subséquentes par évaporation thermique.

3.2 Rendement quantique de photoluminescence

L'une des mesures les plus utiles afin d'évaluer l'efficacité d'émission d'une molécule est le rendement quantique de photoluminescence (PLQY). Il se définit comme le rapport entre le nombre de photons émis et le nombre de photons absorbés par l'échantillon. Le rendement quantique constitue un indicateur direct de la compétition entre processus radiatifs et non radiatifs dans les états excités.

D'un point de vue cinétique, il correspond au rapport entre le taux de désexcitation radiative k_r et la somme du taux total de désexcitation de l'état excité comprenant les taux des processus non-radiatif k_{nr} :

$$PLQY = \frac{\# \text{ photons émis }}{\# \text{ photons absorbés }} = \frac{k_r}{k_r + \sum k_{nr}}$$

Deux approches principales sont utilisées pour déterminer le rendement quantique de photoluminescence. La méthode relative repose sur la comparaison avec un étalon de rendement connu et la méthode absolue est basée sur la collection de l'intégralité des photons émis.

La méthode relative consiste à comparer l'émission de l'échantillon à celle d'un composé de référence dont le rendement quantique est connu, en utilisant des conditions expérimentales identiques.

Le rendement quantique de l'échantillon peut alors être calculé selon l'expression suivante [143]:

$$\Phi_{PL,éch} = \Phi_{PL,ref} \times \frac{A_{ref}}{A_{éch}} \times \frac{\int I_{éch}(\lambda) d\lambda}{\int I_{ref}(\lambda) d\lambda} \left(\frac{n_{éch}}{n_{ref}} \right)^2$$

où A est l'absorbance à la longueur d'onde d'excitation, I est l'intensité de l'émission, n est l'indice de réfraction. Les indices *ref* et *éch* désignent respectivement la référence (étalon) et l'échantillon.

Cette méthode présente cependant plusieurs désavantages. La longueur d'onde d'excitation de l'échantillon et de la référence doit être identique, et le rendement quantique ainsi que le spectre d'émission de la référence doivent être proches de ceux de l'échantillon afin d'obtenir un calcul fiable. De plus, l'incertitude intrinsèque associée à cette méthode est relativement élevée comparativement à la détermination d'un rendement quantique absolu [144].

La détermination absolue du rendement quantique de photoluminescence repose sur l'utilisation d'une sphère d'intégration (Figure 3.3) [145]. Il s'agit d'une sphère creuse dont la surface interne est recouverte d'un matériau hautement réfléchissant. La géométrie sphérique assure ainsi une collecte des photons indépendante de la direction d'émission. Un orifice permet l'introduction du faisceau d'excitation afin d'irradier l'échantillon placé à l'intérieur de la sphère et un second orifice permet la sortie des photons de la sphère vers un détecteur. Ainsi, les photons incidents peuvent être absorbés par l'échantillon et les photons émis et non absorbés par l'échantillon sont collectés.

Le rendement quantique absolu peut être calculé selon l'expression suivante [146] :

$$\Phi_{PL} = \frac{\int I_{em}(\lambda) d\lambda}{\int [I_{ex,éch}(\lambda) - I_{ex,0}(\lambda)] d\lambda}$$

où I_{em} correspond à l'intensité de l'émission de l'échantillon, et I_{ex} représentent l'intensité de la source d'excitation mesurée avec (éch) et sans (0) l'échantillon dans la sphère.

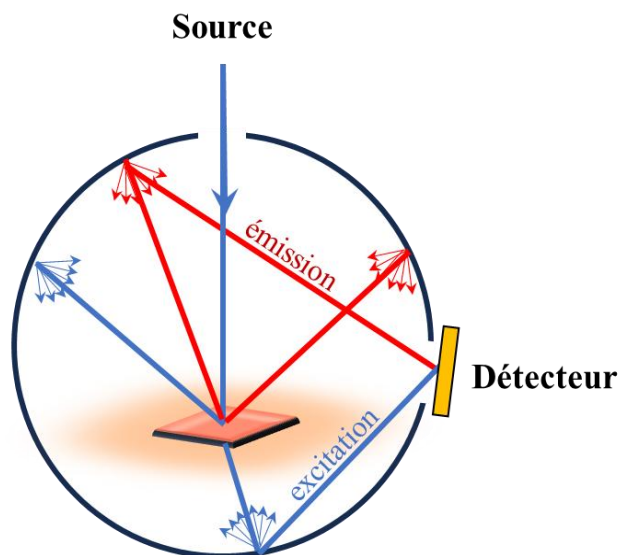


Figure 3.3 : Illustration du principe d'utilisation d'une sphère d'intégration pour le calcul du PLQY absolue. Une source d'excitation est focalisée sur l'échantillon et les photons non-absorbés (bleu) et émis (rouge) sont collectés par le détecteur.

3.3 Durée de vie des états excités

3.3.1 Caméra à balayage

L'utilisation d'une caméra à balayage permet d'étudier la dynamique temporelle de l'émission radiative en transformant la variation temporelle de l'émission en une variation spatiale (Figure 3.4).

L'échantillon est excité par un signal optique pulsé et provoque l'émission de photons. L'émission est collectée et dirigée vers la fente horizontale de la caméra à balayage où la position horizontale correspond à la variation de la longueur d'onde des photons. Ces derniers atteignent ensuite la photocathode, où ils sont convertis en électrons puis accélérés. Une tension appliquée entre deux électrodes, au niveau des plaques déflectrices, dévie ensuite verticalement ces électrons. Le balayage temporel de cette tension, synchronisé avec le signal d'excitation, permet ainsi d'associer chaque instant d'émission avec une position spatiale verticale.

Les électrons sont ensuite reconvertis en photons sur un écran au phosphore. L'image formée est enregistrée par une caméra CCD, ce qui permet d'obtenir l'intensité et longueur d'onde d'émission en fonction du temps.

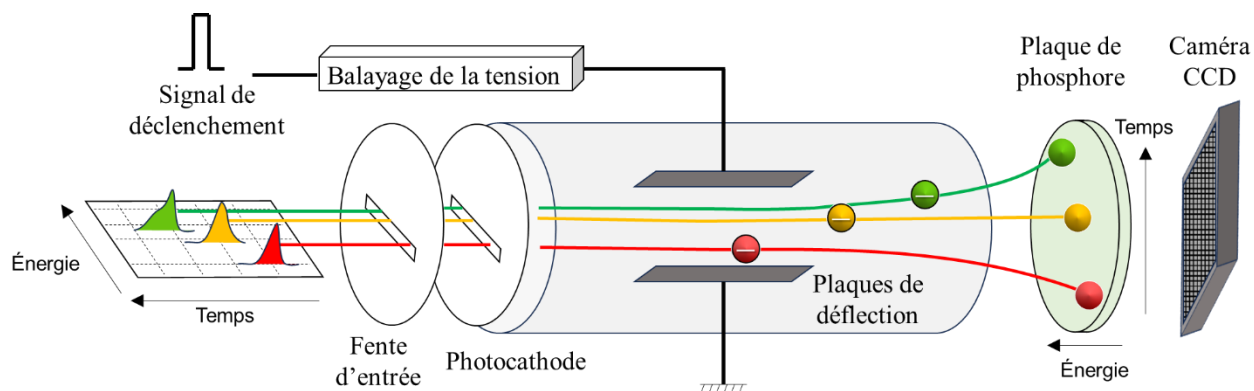


Figure 3.4 : Principe de fonctionnement d'une caméra à balayage.

À partir de cette image, les profils de décroissance peuvent être extraits afin de déterminer les temps de vie τ des états excités. Cette décroissance est généralement mono ou multi-exponentielle et est donné par :

$$I(t) = \sum_i A_i \exp(-t/\tau_i)$$

3.3.2 Absorption transitoire

L'absorption transitoire est une technique permettant d'étudier l'évolution temporelle des états excités d'un matériau en mesurant les variations d'absorption après excitation optique.

Tout d'abord, un laser pulsé, appelé pompe, est focalisé sur l'échantillon afin de l'exciter (Figure 3.5). Une sonde optique présentant un spectre large permet ensuite de mesurer l'absorption de l'échantillon sur une large gamme de longueurs d'onde. Cette sonde est le plus souvent obtenue par génération d'un supercontinuum résultant de la combinaison d'effets non linéaires dans un cristal de saphir.

Le retard temporel entre la pompe et la sonde est ensuite ajusté en faisant varier la longueur du trajet optique de la sonde. Cette variation du délai permet ainsi de suivre l'évolution temporelle de la population des états excités.

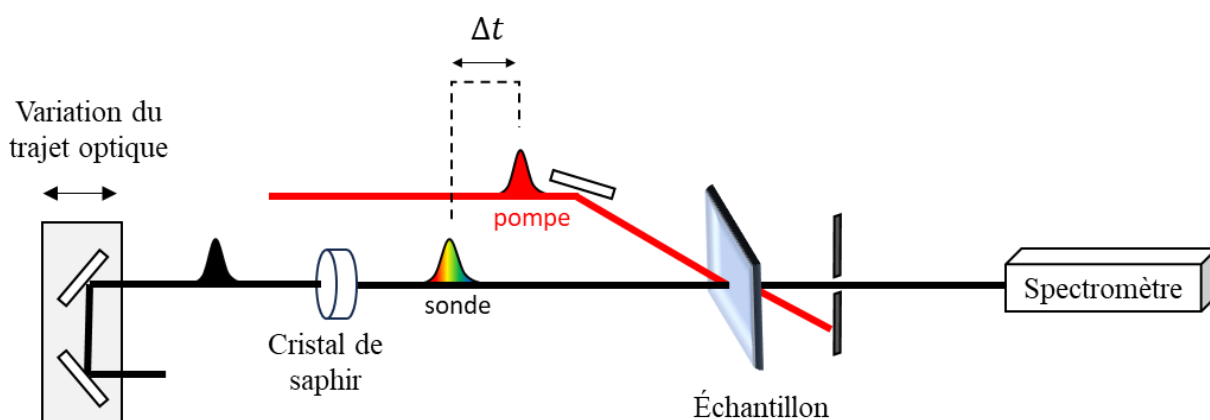


Figure 3.5 : Illustration du montage expérimental d'absorption transitoire pompe-sonde.

Le signal mesuré lors d'une expérience pompe-sonde correspond à la variation de densité optique de la sonde, notée ΔOD , entre l'absorption mesurée lorsque la pompe est allumée et celle mesurée lorsque la pompe est éteinte (Figure 3.6). La déplétion de l'état fondamental induite par la pompe entraîne une diminution de l'absorption aux longueurs d'onde correspondant aux transitions depuis l'état fondamental, ce qui se traduit par un signal négatif. L'augmentation de la population des états excités induite par la pompe entraîne de nouvelles transitions optiques depuis ces états et correspond à un signal positif.

L'absorption transitoire permet d'obtenir une analyse plus complète des processus photophysiques que les mesures réalisées par caméra à balayage, notamment en ce qui concerne les mécanismes de transfert et de relaxation.

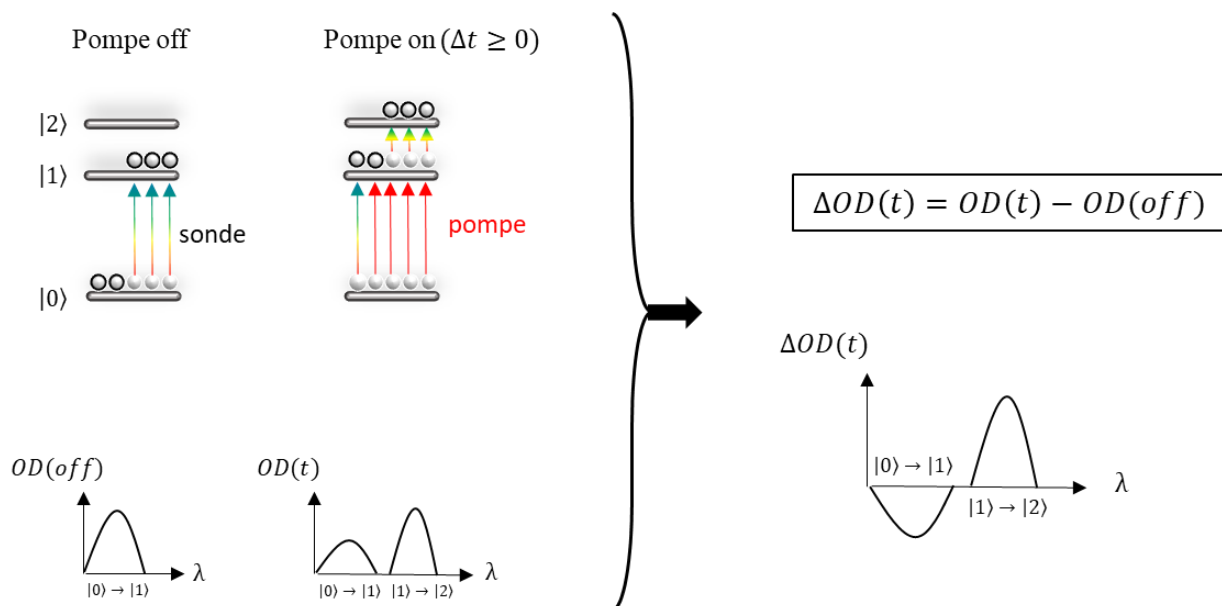


Figure 3.6 : Schéma des populations électroniques dans l'état fondamental (0) et les états excités (1 et 2) en l'absence et en présence de la pompe. Les spectres d'absorption associés sont représentés et la différence entre les spectres avec et sans pompe permet d'obtenir le spectre d'absorption transitoire final.

3.4 Calcul de structure électronique

3.4.1 DFT

La théorie de la fonctionnelle de la densité (*Density functional theory*, DFT) est une méthode computationnelle permettant le calcul de la structure électronique des systèmes à plusieurs électrons. Son objectif est de décrire les propriétés électroniques d'un système quantique à partir de la densité électronique $\rho(\vec{r})$, ce qui la différencie des méthodes de calcul se basant sur les fonctions d'onde comme la méthode Hartree-Fock. Son succès repose sur le fait qu'elle offre un compromis particulièrement favorable entre coût numérique et précision pour des systèmes allant de quelques atomes à des systèmes de taille mésoscopique.

Le fondement de la DFT repose sur deux théorèmes fondamentaux, prouvés par Hohenberg et Kohn en 1964 [147].

Le premier théorème établit que la densité électronique de l'état fondamental détermine de manière unique le potentiel externe ressenti par les électrons. L'Hamiltonien du système, et par conséquent l'énergie et l'ensemble des propriétés physiques, sont ainsi entièrement déterminés par la densité électronique. L'énergie peut donc être définie comme une fonctionnelle de la densité électronique : $E = E[\rho(\vec{r})]$. Le second théorème introduit un principe variationnel selon lequel la densité électronique correspondant à l'état fondamental est celle qui minimise la fonctionnelle de l'énergie. La densité associée à ce minimum correspond à la densité exacte de l'état fondamental.

En d'autres termes, la description complète de l'état fondamental électronique ne nécessite pas la connaissance explicite de la fonction d'onde à plusieurs électrons et il est possible de reformuler le problème quantique en termes de densité électronique, qui contient toute l'information nécessaire pour caractériser l'état fondamental du système.

L'énergie peut être formellement décomposée (dans l'approximation de Born-Oppenheimer) sous la forme :

$$E[\rho(\vec{r})] = F_{HK}[\rho(\vec{r})] + E_{en}[\rho(\vec{r})] \quad F_{HK}[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + E_{ee}[\rho(\vec{r})]$$

où $T[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie cinétique des électrons en interaction, $E_{ee}[\rho(\vec{r})]$ représente l'énergie d'interaction électron-électron et $E_{en}[\rho(\vec{r})]$ correspond à l'énergie d'interaction électron-noyau.

La fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ pose un problème pour la résolution du système car aucune expression explicite n'est connue pour l'énergie cinétique des électrons en interaction ou pour la partie non classique de l'interaction électron-électron. Ces contributions, incluant les effets d'échange et de corrélation électronique, ne peuvent pas être déterminées exactement à partir de la seule densité électronique.

Kohn et Sham ont ainsi proposé une reformulation du problème à partir d'un système fictif où les interactions électroniques sont limitées mais où la densité électronique par rapport au système réel est la même [148].

L'énergie du système fictif s'exprime selon :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_S[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{en}[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})]$$

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \Delta E_{ee}[\rho(\vec{r})] + \Delta T[\rho(\vec{r})]$$

où $T_S[\rho(\vec{r})]$ est le terme d'énergie cinétique électronique sans interaction, $E_H[\rho(\vec{r})]$ représente l'énergie d'interaction electron-electron classique (Hartree), $\Delta E_{ee}[\rho(\vec{r})]$ et $\Delta T[\rho(\vec{r})]$ sont respectivement les termes de correction d'échange et corrélation, et de correction de l'énergie cinétique regroupé sous le terme d'énergie d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$.

Dans ce formalisme, les équations de Kohn–Sham sont obtenues en imposant $\frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = 0$ sous la contrainte d'orthonormalité des orbitales. Cette minimisation mène aux équations d'Euler-Lagrange, qui prennent la forme d'équations monoélectroniques de Kohn–Sham. Le problème est donc ramené à la résolution d'un ensemble d'équations monoélectroniques pour des électrons indépendants évoluant dans un potentiel externe créé par les noyaux (V_{ext}).

Cela conduit à l'introduction de l'Hamiltonien effectif (1) et aux équations monoélectroniques de Kohn-Sham (2):

$$(1) \quad \hat{H} = \sum_i^n \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_H(\vec{r}_i) + V_{ext}(\vec{r}_i) + V_{xc}(\vec{r}_i) \right] = \sum_i^n \hat{h}_{KS}(\vec{r}_i)$$

$$(2) \quad \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff} \right] \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r})$$

La résolution de ces équations permet ainsi d'obtenir les orbitales $\varphi_i(\vec{r})$ permettant de reproduire la densité électronique du système non-fictif. Ces orbitales n'ont pas de réelle existence physique. Elles sont des constructions mathématiques d'un système fictif permettant de reproduire la densité électronique du système réel. Elles sont obtenus pas un processus itératif d'auto-cohérence jusqu'à la convergence de la densité électronique (Figure 3.7).

Le calcul débute à partir d'une densité électronique initiale, à partir de laquelle est construit le potentiel effectif de Kohn-Sham. Les équations de Kohn–Sham sont ensuite résolues afin d'obtenir un ensemble d'orbitales $\varphi_i(\vec{r})$, permettant de calculer une nouvelle densité électronique :

$$\rho'(\vec{r}) = \sum_i^n |\varphi_i(\vec{r})|^2$$

On répète cette opération jusqu'à la convergence de la densité électronique.

Le terme de correction d'échange-corrélation reste inconnu en DFT. Les différentes approximations de ce terme peuvent être classées selon leur complexité croissante[149]. Les approximations les plus simples reposent sur la valeur locale de la densité électronique (local density approximation : LDA) ou sur ses variations spatiales (generalized gradient approximation : GGA). Des approches plus élaborées, telles que les meta-GGA faisant intervenir la densité d'énergie cinétique ou les fonctionnelles hybrides intégrant une fraction d'échange exact, permettent d'améliorer la précision au prix d'un coût de calcul plus élevé.

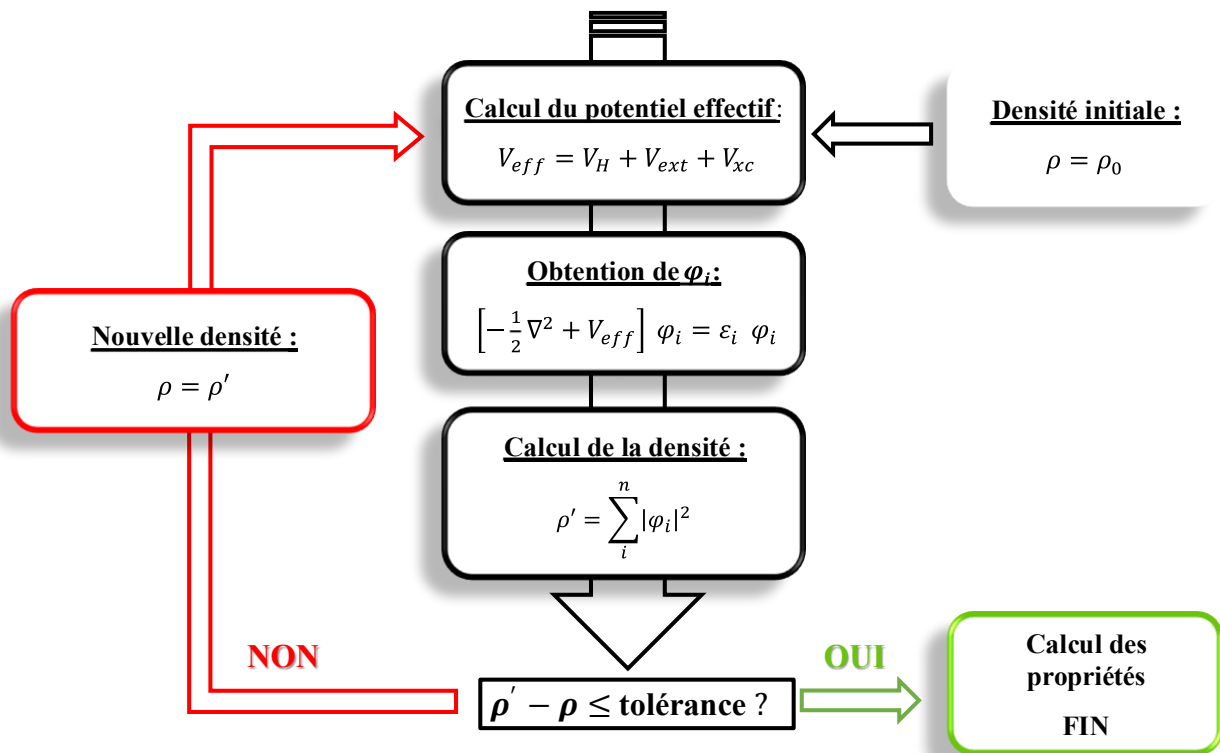


Figure 3.7 : Schéma du processus itératif pour la résolution des orbitales de Kohn-Sham en DFT.

3.4.2 TDDFT

La théorie de la fonctionnelle de la densité dépendant du temps (*Time-dependent density functional theory*, TDDFT) constitue une extension de la DFT permettant l'étude des propriétés électroniques des états excités. La TDDFT repose sur les théorèmes de Runge et Gross, analogues aux théorèmes de Hohenberg et Kohn pour la DFT [150]. Cela établit qu'à une densité électronique dépendant du

temps correspond de manière unique un potentiel externe dépendant du temps et conduit de manière analogue aux équations de Kohn-Sham dépendantes du temps :

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}, t) \right] \varphi_i(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \varphi_i(\vec{r}, t)$$

Lorsque la perturbation externe est faible, il est possible de se placer dans le régime de la réponse linéaire, qui constitue le cadre standard de la TDDFT. Dans ce régime, on ne cherche plus à résoudre l'évolution temporelle complète du système. On étudie comment la densité électronique d'un système réagit à une perturbation externe faible appliquée autour de l'état fondamental[151].

On considère une petite variation du potentiel externe dépendant du temps :

$$V_{ext}(r, t) = V_{ext}^{(0)}(r) + \delta V_{ext}(r, t)$$

Cela induit une variation correspondante de la densité électronique :

$$\rho(r, t) = \rho_0(r) + \delta\rho(r, t)$$

où ρ_0 est la densité de l'état fondamental.

La variation de densité est liée à la perturbation externe par une relation linéaire faisant intervenir la fonction de réponse χ du système :

$$\delta\rho = \chi \delta V_{ext}$$

La fonction de réponse $\chi(r, r', \omega)$ caractérise la manière dont la densité électronique au point r répond à une perturbation appliquée au point r' à la fréquence ω .

La fonction de réponse χ est liée à la fonction de réponse non-interagissante χ_0 , associée au système fictif d'électrons indépendants, par une équation de Dyson :

$$\chi = \chi_0 + \chi_0[v_c + f_{xc}] \chi$$

où $v_c = \frac{1}{|r-r'|}$ est l'interaction coulombienne classique, et $f_{xc} = \frac{\delta V_{xc}}{\delta \rho}$ la fonction d'échange-corrélation.

Les énergies d'excitation correspondent alors aux pôles de la fonction de réponse (les fréquences ω pour lesquelles la réponse devient divergente). En pratique, pour résoudre ce problème numériquement, l'équation de Dyson est transformée en un problème de valeurs propres, connu sous le nom d'équations de Casida[152]. Ces équations permettent de projeter la réponse du système sur une base de transitions entre orbitales occupées et virtuelles issues du calcul DFT fondamental.

Les états excités obtenus en TDDFT sont ainsi décrits comme des superpositions de transitions monoélectroniques, dont les énergies et les poids permettent d'accéder directement aux énergies d'excitation, aux forces d'oscillateur et aux propriétés spectroscopiques, telles que les spectres d'absorption.

Cependant, il est courant d'observer en DFT des effets de contamination de spin, correspondant à un mélange d'états de spin différents et donc à une description imparfaite de l'état électronique. Cette contamination peut apparaître lorsque les électrons de spins opposés sont décrits par des orbitales spatiales différentes. Elle peut être limitée en utilisant des approches restreintes, dans lesquelles on force les électrons de spins opposés à occuper les mêmes orbitales spatiales. De plus, comme en DFT stationnaire, la précision de la TDDFT dépend fortement de l'approximation choisie pour le potentiel d'échange-corrélation.

Enfin, dans ces approches, les orbitales électroniques sont décrites à l'aide d'un ensemble fini de fonctions mathématiques, appelées fonctions de base. Cette approximation peut entraîner une description incomplète du système ou, au contraire, une extension artificielle des orbitales électroniques vers d'autres régions de l'espace, conduisant à une surestimation de certaines interactions. Il convient ainsi de choisir judicieusement la base de fonctions selon la taille et la nature du système étudié.

CHAPITRE 4 EFFET D'ATOME LOURD INTERNE ET EXTERNE PAR HALOGENATION DANS LE mCP

Ce chapitre contient des sections et des figures publiées et adaptées avec permission de l'article : Malinge, A.; Kumar, S.; Chen, D.; Zysman-Colman, E.; Kéna-Cohen, S. *Heavy Atom Effect in Halogenated MCP and Its Influence on the Efficiency of the Thermally Activated Delayed Fluorescence of Dopant Molecules*. J. Phys. Chem. C 2024, 128 (3), 1122–1130. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.3c05567>. Copyright © 2024 American Chemical Society.

4.1 Contexte et objectifs

La capacité à exploiter les états excités triplets, pour lesquels la désactivation radiative est généralement interdite par les règles de sélection de spin, est essentielle au développement de dispositifs organiques luminescents performants, tels que les diodes électroluminescentes organiques phosphorescentes ou les OLEDs TADF. Ces dispositifs peuvent atteindre des efficacités quantiques internes proches de 100 %, alors que les OLEDs fluorescentes conventionnelles sont limitées à une efficacité maximale de 25 %, en raison de la statistique de formation des états excités singulets et triplets dans un rapport de 1:3. Dans ces systèmes, le couplage spin-orbite joue un rôle central car il permet les transitions entre états singulets et triplets qui sont normalement interdites. Il est responsable de l'efficacité à la fois des processus ISC et rISC ainsi que de la phosphorescence de l'état triplet.

Le couplage spin-orbite est un effet relativiste résultant de l'interaction entre le moment magnétique de spin $\vec{S}$ d'un électron et son moment cinétique orbital $\vec{l}$. Il peut être interprété comme l'interaction du spin de l'électron avec le champ magnétique effectif perçu dans son référentiel propre lorsqu'il se déplace dans le champ électrique créé par les noyaux. Pour un système composé de n électrons et de N noyaux, l'Hamiltonien du couplage spin-orbite s'écrit, dans l'approximation d'électrons indépendants [45], [153]:

$$\hat{H}_{So} = \sum_u^N \sum_i^n \frac{Z_u e^2}{8\pi\epsilon_0 m_e^2 c^2 r_{iu}^3} \vec{l}_{i(u)} \cdot \vec{S}_i$$

où Z_u est la charge du noyau u , m_e la masse de l'électron, c la vitesse de la lumière dans le vide, e la charge élémentaire, ε_0 la permittivité du vide, et r_{iu} la distance entre l'électron i et le noyau u .

Cette expression met en évidence la dépendance forte du couplage spin-orbite à la charge nucléaire et à la distance électron-noyau. En particulier, l'amplitude de l'interaction augmente fortement avec le numéro atomique : $E_{SO} \propto Z^4$, ce qui explique que la grande majorité des matériaux phosphorescents utilisés dans les dispositifs luminescents reposent sur des complexes de métaux de transition tels que le platine, l'iridium ou l'euprécium.

L'utilisation d'atomes halogènes relativement lourds constitue alors une alternative aux métaux de transition pour renforcer le couplage spin-orbite dans des systèmes purement organiques. Cette approche permet une plus grande flexibilité de conception moléculaire, facilitant l'ajustement des propriétés électroniques par des modifications chimiques simples. Elle présente également un intérêt pour la conception de dispositifs car les complexes de métaux de transition présentent généralement une solubilité bien plus faible que les matériaux organiques, ce qui peut poser des difficultés pour les procédés de fabrication par voie liquide (spin-coating, dropcasting, spray-coating).

L'effet d'atome lourd (*Heavy atom effect*, HAE) dans des composés non métalliques a déjà été mis en évidence dans des dérivés de naphthalimide et de fluorène, où l'introduction d'atomes halogènes ou de chalcogènes permet de favoriser la phosphorescence du matériau [154], [155], [156]. De plus, il a été montré que des phénomènes de phosphorescence très efficaces peuvent être obtenus en combinant l'effet d'atome lourd et les interactions de liaison halogène permettant de rigidifier la structure [157], [158]. Par exemple, la fonctionnalisation du 9-(4-(phénylesulfonyl)benzyl)-9H-carbazole par un atome de brome (CzS₂Br) conduit à un rendement quantique de phosphorescence (Φ_{ph}) de 52 % et à un temps de vie de photoluminescence long de 152 ms [159]. De manière similaire, l'introduction d'halogènes dans des dérivés de dioxophénothiazine entraîne une augmentation significative de Φ_{ph} de 0,5 % à 11,1 %, accompagnée d'un temps de vie de phosphorescence de 391 ms [160].

L'augmentation du SOC induite par l'effet d'atome lourd peut également être exploitée pour accroître le taux de rISC dans des composés TADF [161]. À titre d'exemple, la fonctionnalisation

du 2,4,5,6-tétrakis(9H-carbazol-9-yl)isophtalonitrile (4CzIPN) par plusieurs atomes d'iode entraîne une diminution du temps de vie de la fluorescence retardée ainsi qu'une augmentation du taux de rISC, passant de $0,77 \times 10^6 s^{-1}$ à $1,5 \times 10^7 s^{-1}$ [162]. *Baldo et al.* ont également mis en évidence un effet d'atome lourd externe induit par une molécule à proximité en utilisant des hôtes halogénés dérivés du 4,4'-bis(N-carbazolyl)-1,1'-biphényl (CBP) dopés par des molécules de 4CzIPN [163].

L'exploitation de l'effet d'atome lourd externe apparaît alors comme une stratégie intéressante pour réduire la population de triplets à l'état stationnaire dans des émetteurs TADF connus. Cet enjeu est crucial pour limiter le roll-off et améliorer la stabilité des dispositifs à haute densité de courant.

Afin de mieux comprendre l'impact de l'halogénéation sur les propriétés photophysiques des matériaux organiques, l'influence de la nature et du nombre d'atomes halogènes a été étudiée dans le cas du 1,3-bis(N-carbazolyl)benzène (mCP), un matériau couramment utilisé en tant qu'hôte pour les semi-conducteurs organiques [164]. Cette étude vise à analyser à la fois l'effet d'atome lourd interne sur les processus photophysiques intrinsèques, ainsi que l'effet d'atome lourd externe lorsque ces molécules sont employées comme matériaux hôtes pour des émetteurs TADF.

Dans une première partie, les constantes cinétiques des différents processus photophysiques sont déterminées à partir d'une combinaison de mesures de photoluminescence stationnaire et résolue en temps, puis comparées aux résultats issus de calculs DFT et TDDFT. Cette approche permet d'établir des corrélations entre la présence d'atomes halogènes et les propriétés photophysiques des molécules hôtes.

Dans une seconde partie, l'utilisation de ces molécules comme matériaux hôtes pour des dopants présentant un effet TADF est explorée. Les taux de rISC sont alors déterminés dans le 7,10-bis(4-(diphénylamino)phényl)-2,3-dicyanopyrazino-phénanthrène (TPA-DCPP) et le 4CzIPN à partir d'une combinaison de mesures de PLQY et de temps de vie, mettant en évidence la modulation du rISC par l'effet d'atome lourd externe.

4.2 Méthodes expérimentales

Préparation des couches minces

Les dérivés du mCP ont été synthétisés par le groupe d'Eli Zysman-Colman à l'Université de St Andrews. Ils ont ensuite été purifiés par sublimation sous vide. Une analyse thermogravimétrique (TGA 8000, PerkinElmer) a été réalisée afin d'éviter le dépassement de la température de décomposition. La poudre a été placée dans un creuset, inséré dans un tube de quartz sous vide poussé ($\sim 10^{-6}$ Torr), puis positionnée dans un four à gradient de température (Zhengzhou Protech Technology Co., Ltd, PT-1200T). La poudre, située dans la zone la plus chaude du four, est évaporée puis condensée dans le tube à une température plus basse.

Les couches minces ont été préparées par spin-coating sous atmosphère d'azote sur des substrats de silicium de 1 cm² (Wafer Pro), à partir de solutions contenant soit 1 % massique de mCP (Luminescence Technology Corp.) dans le PMMA (Sigma-Aldrich, 120 000 g·mol⁻¹), soit 10 % massique de TPA-DCPP dans des hôtes mCP halogénés. Les solutions ont été préparées à une concentration totale de 5 % massique dans du toluène anhydre (Sigma-Aldrich), agitées toute une nuit, puis filtrées à l'aide de filtres PTFE (Cole-Parmer Essentials, pores de 0,2 µm). La vitesse de rotation pour le spin-coating a été fixée à 2500 rpm pendant 45 s. Les échantillons ont ensuite été séchés à 30 °C pendant 20 min.

Photoluminescence stationnaire et résolue en temps, et absorption

Les échantillons ont été refroidis à 6 K à l'aide d'un cryostat Advanced Research Systems DE-204S et la température est contrôlée par un régulateur Cryo-Con 22C. Le mCP a été excité à 325 nm à l'aide d'un laser femtoseconde Yb:KGW (Light Conversion PHAROS) couplé à un amplificateur paramétrique optique (ORPHEUS-F) et à un générateur de seconde harmonique (LYRA-SH). Le faisceau issu du générateur de seconde harmonique a été filtré à l'aide d'un filtre passe-court à 420 nm.

Les spectres de photoluminescence ont été collectés à l'aide d'une caméra CCD (Pixis 400B Excelon) couplée à un monochromateur équipé d'une fente de 15 µm. Les spectres de photoluminescence transitoire à l'échelle nanoseconde ont été acquis à l'aide d'une caméra à balayage temporel (Hamamatsu Photonics, High Dynamic Range Streak Camera C7700), le délai

temporel étant ajusté à l'aide d'un générateur de retard (Stanford Research Systems DG645). Les spectres de photoluminescence transitoire à des temps plus longs ont été enregistrés à l'aide d'une caméra GoPro Hero11 fonctionnant à 240 images par seconde.

Les spectres d'absorption ont été obtenus en diluant les composés dans du toluène anhydre sous atmosphère d'azote à une concentration de 10^{-5} M, à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible (PerkinElmer Lambda 25) et de cuves en quartz (HellmaTM X2) d'un trajet optique de 1 cm.

Études computationnelles

Les calculs ont été réalisés à l'aide des ressources et infrastructures de Calcul Québec et la Digital Research Alliance of Canada. Les structures moléculaires ont été visualisées à l'aide du logiciel GaussView. Les calculs ont été effectués avec le programme Gaussian 16 [165]. Les calculs relativistes et les éléments de matrice du couplage spin-orbite (SOCME) ont été réalisés à l'aide du logiciel ORCA 5.0.1[166]. Les bases utilisées ont été obtenues à partir de la plateforme Basis Set Exchange [167]. Les effets de solvation ont été pris en compte à l'aide du modèle de continuum polarisable (PCM) [168].

Les bases 6-31+g(d,p) et def2-TZVP ont été choisies à la suite d'un calcul de convergence de l'énergie électronique et de la géométrie moléculaire. Vingt conformères ont été générés comme structures initiales pour l'optimisation géométrique. Une analyse vibrationnelle a ensuite été réalisée et n'a révélé aucune fréquence imaginaire, confirmant que les structures optimisées correspondent bien à des minima d'énergie.

4.3 Effet d'atome lourd interne

Cinq dérivés halogénés du mCP ont été synthétisés afin d'étudier l'impact de l'halogénéation sur les propriétés photophysiques de ce matériau (Figure 4.1). Les dérivés du mCP portant différents atomes halogènes sur le cycle phényle central, à savoir le mCP-Br et mCP-I, ont été utilisés pour analyser l'influence de la nature de l'halogène. Afin d'étudier l'effet du nombre et de la position des atomes halogènes, des atomes de brome supplémentaires ont ajoutés sur les unités carbazole dans les composés mCP-Br₂, mCP-Br₃ et mCP-Br₅.

Des couches minces de mCP et de ses dérivés, dopés dans une matrice de PMMA, ont été préparés par spin-coating à une concentration de 1 % massique, afin de minimiser les interactions intermoléculaires et les transferts d'énergie entre molécules dopantes. L'ensemble des données présentées ont été faites à 6 K, de manière à réduire les processus de désactivation non radiative et à favoriser l'observation de la phosphorescence.

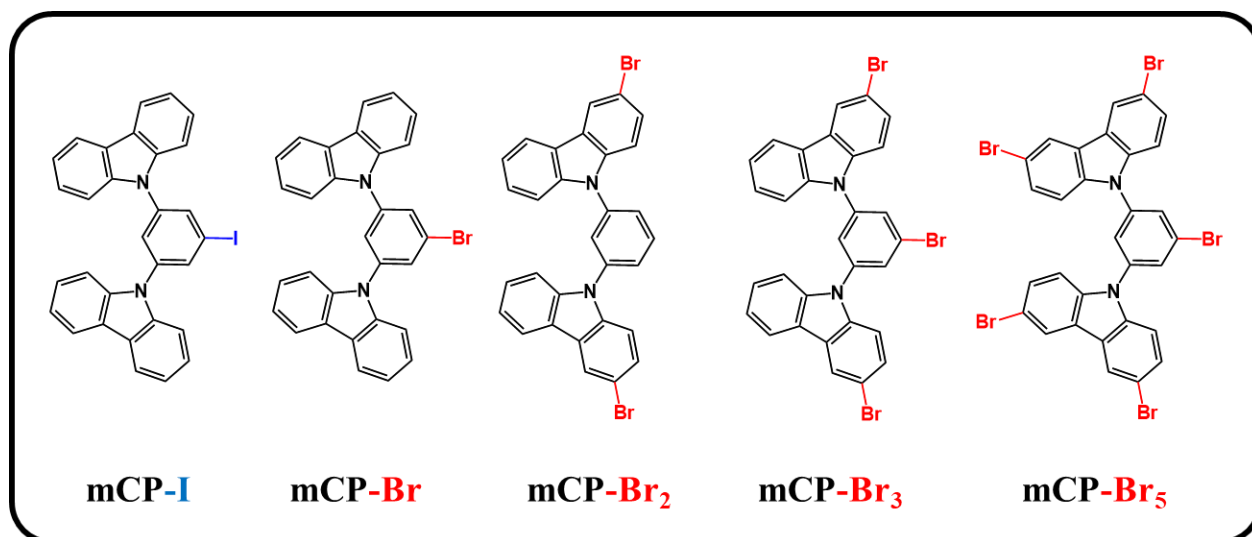


Figure 4.1 : Structures moléculaires des différents dérivés du mCP.

4.3.1 Analyse photophysique

L'effet de l'halogénéation sur la photoluminescence à 6 K est présenté à la Figure 4.2. L'introduction d'atomes halogènes entraîne une augmentation marquée de l'efficacité de la phosphorescence entre 400 et 600 nm et s'accompagne d'une diminution de l'intensité de fluorescence entre 330 et 400 nm. Cet effet est plus prononcé pour le dérivé mCP-I que pour mCP-Br et s'amplifie progressivement avec l'augmentation du nombre d'atomes de brome.

Les rendements quantiques relatifs de fluorescence et de phosphorescence sont déterminés à partir des spectres de photoluminescence en intégrant l'aire sous la courbe afin d'estimer le nombre de photons émis dans chaque région spectrale. Entre le mCP et mCP-Br₅, une diminution significative

du rendement quantique Φ_f , de 73 % à 0,8 %, est observée, tandis que Φ_{ph} augmente de 27 % à 99,2 %.

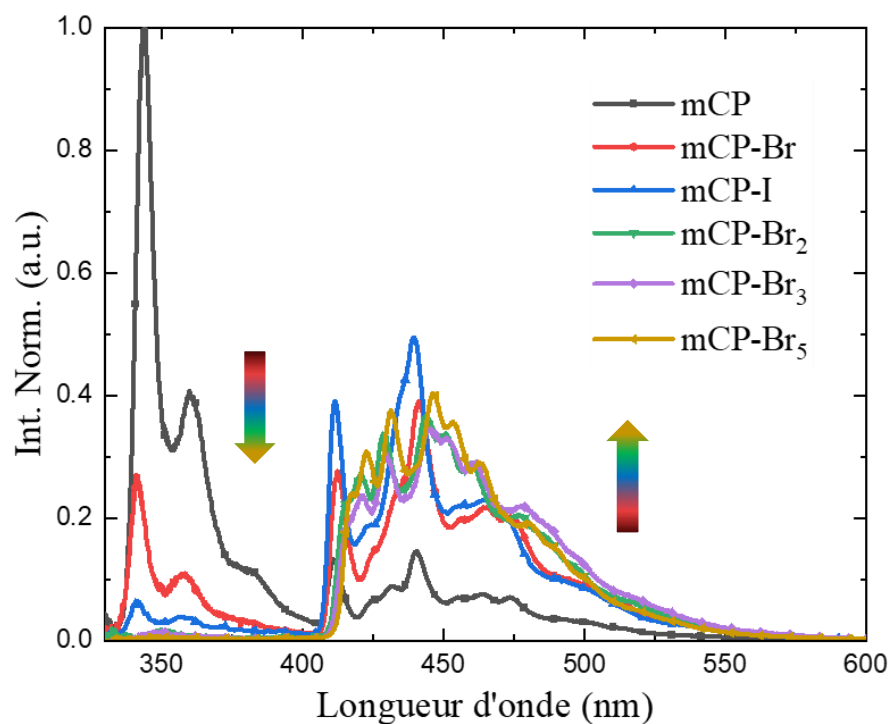


Figure 4.2 : Photoluminescence à 6 K, montrant la fluorescence (330-400 nm) et la phosphorescence (400-600 nm) du mCP et de ses dérivés, excités à 320 nm. Le spectre est normalisé par rapport au nombre total de photons émis.

Comme illustré à la Figure 4.2, la position et le nombre d'atomes halogènes influencent les caractéristiques vibroniques des spectres de phosphorescence, tandis que la forme du spectre de fluorescence demeure relativement inchangée. L'introduction d'atomes de brome sur les unités carbazole dans les composés mCP-Br₂, mCP-Br₃ et mCP-Br₅ induit un décalage bathochrome de l'émission d'environ 5 nm ainsi qu'une augmentation de l'intensité des pics vibroniques situés à 423, 431, 454 et 463 nm par rapport au mCP non substitué. En revanche, la présence d'un atome d'halogène sur le cycle phényle central dans le mCP-Br et mCP-I n'entraîne pas de modification notable de la forme des spectres de phosphorescence.

L'intensité relative des deux pics vibroniques situés à 410 nm et 441 nm dans le mCP reste inchangée après halogénéation. La modification de la structure vibronique de l'émission triplet lorsque le brome est lié au carbazole suggère une altération des fonctions d'onde vibrationnelles de l'état triplet, ce qui affecte les facteurs de Franck-Condon et l'intensité des transitions vibroniques.

La Figure 4.3 présente les traces de fluorescence et de phosphorescence résolue en temps pour l'ensemble des dérivés du mCP.

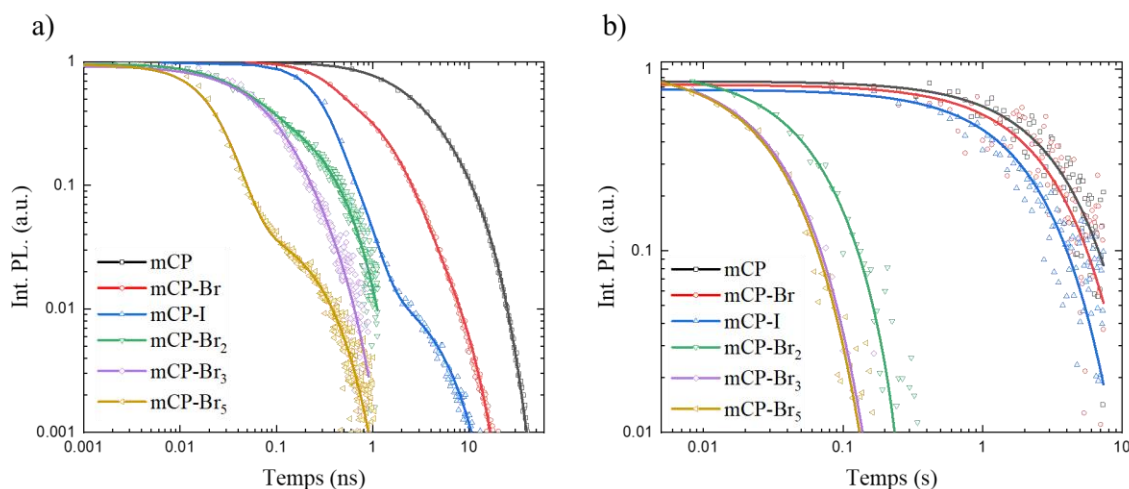


Figure 4.3 : a) Fluorescence transitoire mesurée à 360 nm et b) phosphorescence transitoire mesurée à 450 nm pour des films de PMMA dopés à 1 % massique avec les dérivés du mCP à 6 K ($\lambda_{ex} = 320$ nm). Les lignes pleines correspondent à des ajustements biexponentiels pour la fluorescence et monoexponentiels pour la phosphorescence.

La Figure 4.3a montre que la durée de vie de la fluorescence est fortement réduite en présence d'atomes halogènes, atteignant des valeurs inférieures à 100 ps. Les lignes pleines correspondent à des ajustements selon un modèle biexponentiel, dont les durées de vie moyennes pondérées (τ_f) sont reportées dans le Tableau A.1. Ce comportement biexponentiel est attribué à des phénomènes d'agrégation et à des transferts d'énergie de type Förster entre molécules de mCP. En effet, la fluorescence transitoire des dérivés du mCP mesurée à une concentration réduite de 0,1 % massique dans le PMMA (Figure A.1) est correctement décrite par une décroissance monoexponentielle, indiquant que les effets de FRET et d'agrégation sont atténués lorsque la concentration de dopant

diminue. Cette interprétation est cohérente avec la comparaison de mesures d'absorption transitoire réalisées sur le mCP en solution et dans des films minces de PMMA. De plus, la similarité des intensités relatives de fluorescence et de phosphorescence observées pour les différents dérivés du mCP, que ce soit à 0,1 % ou à 1 % massique dans le PMMA (Figure A.2), suggère que les tendances observées ne sont pas principalement gouvernées par les phénomènes de FRET et d'agrégation.

La durée de vie de fluorescence τ_f diminue ainsi de $5,7 \pm 0,1 \text{ ns}$ pour le mCP à $67 \pm 0,5 \text{ ps}$ pour le mCP-Br₅. Cette réduction est plus marquée pour le dérivé iodé mCP-I que pour mCP-Br, avec des valeurs respectives de $1,04 \pm 0,07 \text{ ns}$ et $1,88 \pm 0,05 \text{ ns}$. Une tendance similaire est observée pour la durée de vie de phosphorescence τ_{ph} , extraite d'un ajustement monoexponentiel des données de la Figure 3b. La valeur de τ_{ph} diminue de deux ordres de grandeur, passant de $3,1 \pm 0,1 \text{ s}$ pour le mCP à $28 \pm 0,1 \text{ ms}$ pour le mCP-Br₅.

La Figure 4.4 présente les spectres d'absorption des différents composés mesurés dans le toluène. Des coefficients d'extinction molaire (ϵ) très similaires sont observés pour la transition $S_0 \rightarrow S_1$ pour l'ensemble des molécules. En revanche, la présence d'atomes halogènes entraîne un décalage de l'absorption de 330 à 360 nm. Un effet similaire est également observé dans les spectres d'émission, et l'origine de ce décalage est analysée dans la suite de l'étude.

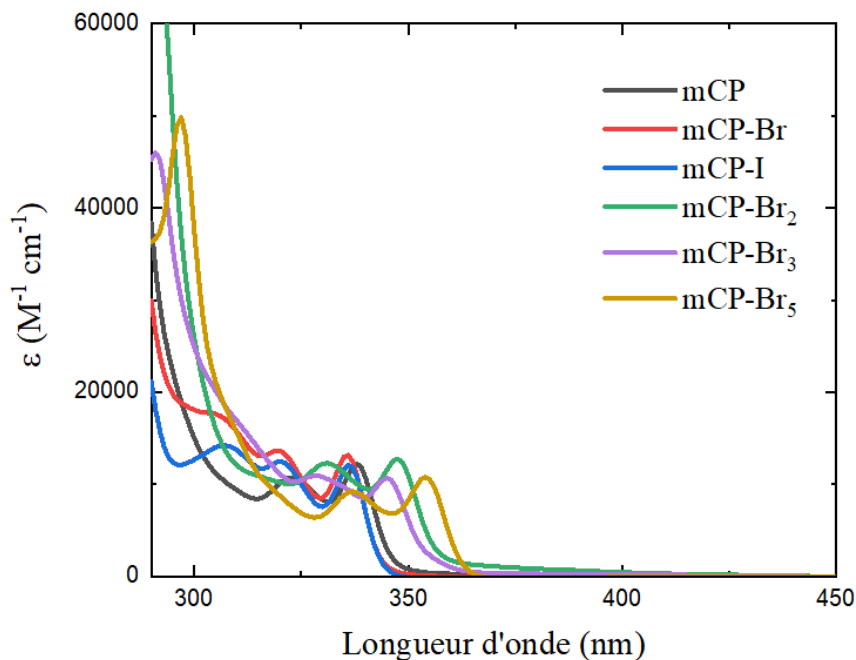


Figure 4.4 : Spectre d'absorption du mCP et des dérivés halogénés dans le toluène à une concentration de 10^{-5} M.

Sur la base de ces résultats, il est possible de déterminer les différentes constantes de désactivation à 6 K. En supposant que le taux de désactivation non radiative (k_{nr}) est négligeable devant le taux de désactivation radiative (k_r) et le taux de croisement intersystème (k_{ISC}) à cette température, les constantes cinétiques peuvent être exprimées comme suit (les indices S et T sont respectivement pour singulet et triplet):

$$k_{r,S} = \Phi_f \tau_f^{-1} \quad k_{ISC} = \Phi_{ph} \tau_f^{-1} \quad k_{r,T} = \tau_{ph}^{-1}$$

Ces hypothèses sont étayées par le comportement de la photoluminescence en fonction de la température, qui montre une augmentation simultanée des intensités de fluorescence et de phosphorescence lorsque la température diminue, jusqu'à l'apparition d'un plateau autour de 20 K (Figure 4.5). Ce plateau est attribué à une quasi-suppression des processus de désactivation non radiative, liée à la faible énergie thermique disponible pour activer les mouvements nucléaires. De

plus, aucune fluorescence retardée n'est observée à 6 K, indiquant que le processus de rISC ne contribue pas à la population de l'état singulet à cette température. Ces observations sont cohérentes avec l'étude rapportée par Wu et al. [169].

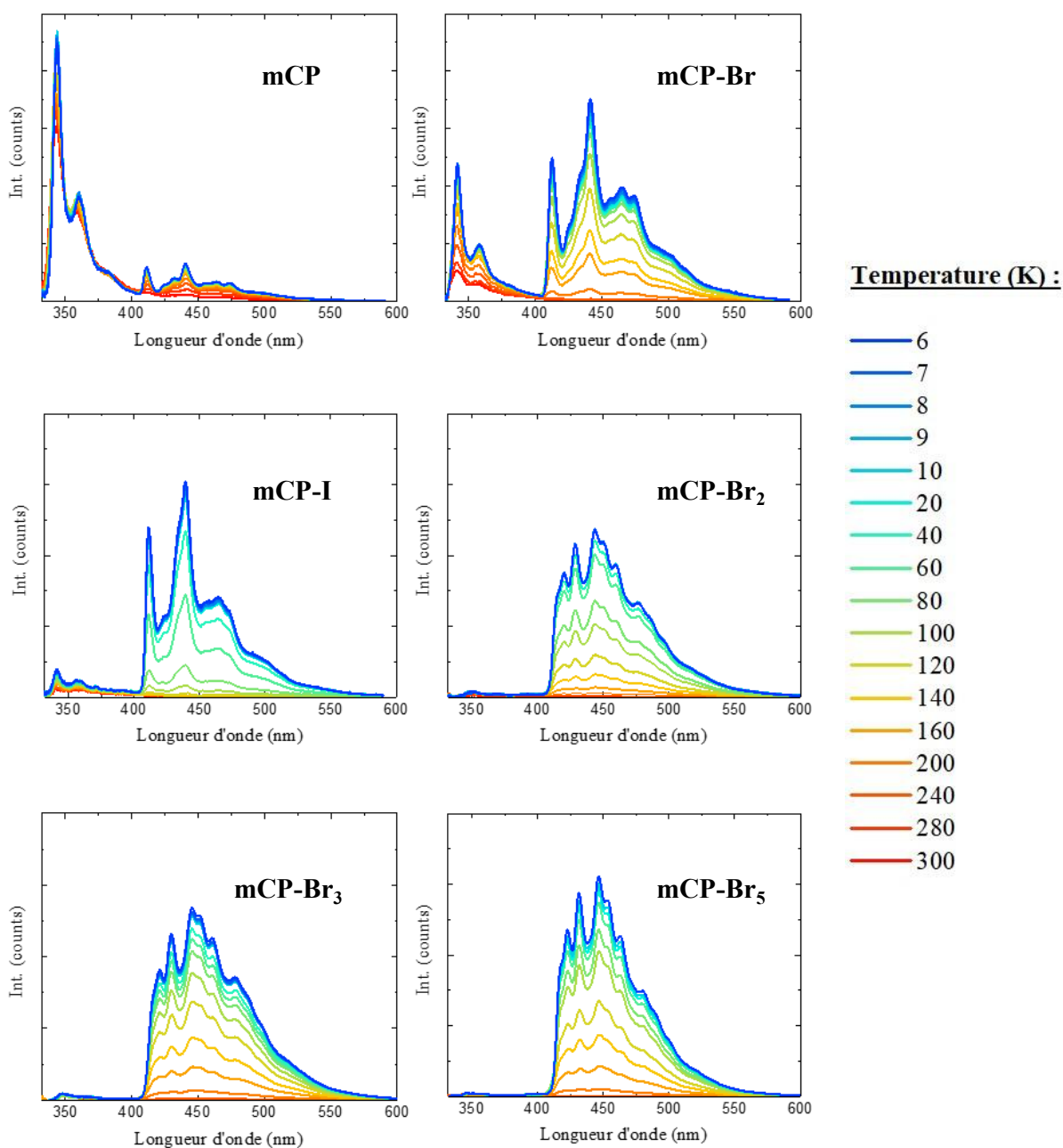


Figure 4.5 : Photoluminescence des films de PMMA dopés à 1 % massique avec les dérivés du mCP en fonction de la température.

Les constantes de vitesse calculées sont reportées dans le Tableau 4.1. L'augmentation du nombre d'atomes halogènes entraîne une augmentation drastique du taux d'ISC de plus de deux ordres de grandeur. En effet, k_{ISC} passe de $(5,3 \pm 0,4) \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ pour le mCP à $(1,5 \pm 0,1) \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ pour le mCP-Br₅. Cette augmentation est environ trois fois plus importante pour le dérivé iodé mCP-I que pour le dérivé bromé mCP-Br, ce qui est cohérent avec un couplage spin-orbite plus fort induit par l'atome d'iode, plus lourd.

De manière analogue, le taux de désactivation radiative de l'état triplet augmente également d'environ deux ordres de grandeur, atteignant une valeur de $36 \pm 1 \text{ s}^{-1}$ pour le mCP-Br₅. À l'inverse, des variations modestes du taux de désactivation radiative du singulet ($k_{r,s}$) sont observés d'une molécule à l'autre, en accord avec les faibles différences observées dans les spectres d'absorption.

Tableau 4.1 : Récapitulatif des propriétés photophysiques des dérivés de mCP à 6 K.

	τ_f (ns)	τ_{ph} (s)	Φ_f (%)	Φ_{ph} (%)	$k_{r,S}$ ($10^8 s^{-1}$)	$k_{r,T}$ (s^{-1})	k_{ISC} ($10^8 s^{-1}$)
mCP	5.7 ± 0.1	3.1 ± 0.1	70 ± 2	30 ± 2	1.23 ± 0.04	0.32 ± 0.01	0.53 ± 0.04
mCP-Br	1.88 ± 0.05	2.7 ± 0.1	19 ± 1	81 ± 1	1.01 ± 0.06	0.37 ± 0.01	4.3 ± 0.1
mCP-I	1.04 ± 0.07	1.96 ± 0.04	8.5 ± 0.4	91.5 ± 0.4	0.82 ± 0.07	0.51 ± 0.01	8.8 ± 0.6
mCP-Br₂	0.222 ± 0.007	0.056 ± 0.003	1.8 ± 0.1	98.2 ± 0.1	0.81 ± 0.05	18 ± 1	44 ± 1
mCP-Br₃	0.128 ± 0.01	0.030 ± 0.002	1.5 ± 0.1	98.5 ± 0.1	1.2 ± 0.1	31 ± 2	76 ± 6
mCP-Br₅	0.067 ± 0.005	0.028 ± 0.001	0.8 ± 0.1	99.2 ± 0.1	1.2 ± 0.2	36 ± 1	150 ± 10

4.3.2 Étude computationnelle

Afin de mieux comprendre la relation entre l'halogénéation des dérivés de mCP et leurs propriétés photophysiques, des calculs de DFT et de TDDFT ont été réalisés en utilisant les fonctionnelles B3LYP, CAM-B3LYP et LC- ω PBE. Comparativement à B3LYP, les fonctionnelles CAM-B3LYP et LC- ω PBE incluent un terme de correction à longue portée, essentiel pour la modélisation des états de transfert de charge ainsi que des interactions non covalentes telles que les liaisons halogène [170], [171]. Les atomes halogènes ont été décrits à l'aide du potentiel de cœur effectif LANL2DZ, tandis que la base 6-31+g(d,p) a été utilisée pour les autres atomes de la molécule [172].

La géométrie optimisée de l'état fondamental S_0 est très similaire pour l'ensemble des composés. Les angles dièdres entre les unités carbazole et le noyau phényle ne varient que de 3° , et les longueurs de liaison entre les carbazoles et le phényle sont comparables. L'introduction d'atomes halogènes n'a donc qu'un impact limité sur la géométrie moléculaire à l'état S_0 . Ces résultats sont cohérents avec des calculs DFT antérieurs réalisés sur des molécules comportant des unités carbazole liées à un noyau phényle [173], [174]. Par ailleurs, le choix de la fonctionnelle B3LYP, CAM-B3LYP ou LC- ω PBE n'entraîne pas de différence notable sur la géométrie finale optimisée.

À partir de la géométrie S_0 optimisée, des calculs TDDFT ont été effectués afin de déterminer l'énergie et la force d'oscillateur de la transition $S_0 \rightarrow S_1$. Les résultats sont présentés dans le Tableau 4.2. Les calculs montrent que les forces d'oscillateur et les longueurs d'onde d'absorption dépendent fortement de la fonctionnelle employée. Cette dépendance des énergies des états excités vis-à-vis du choix de la fonctionnelle a déjà été rapportée pour des analogues halogénés du 1,4-di(9H-carbazol-9-yl)benzène, sans toutefois qu'une fonctionnelle optimale ait pu être identifiée à cause de l'absence de comparaison à des données expérimentales [175].

L'utilisation de la fonctionnelle B3LYP prédit une diminution marquée de la force d'oscillateur pour mCP-Br₂ et mCP-Br₅ par rapport aux autres composés, en désaccord avec les coefficients d'extinction molaire expérimental mesuré qui restent relativement constant. De plus, la variation des longueurs d'onde d'absorption calculées avec cette fonctionnelle ne reproduit pas les déplacements spectraux observés expérimentalement. À l'inverse, avec les fonctionnelles CAM-B3LYP et LC- ω PBE, l'évolution des longueurs d'onde d'absorption ainsi que les faibles variations

des forces d'oscillateur entre les différents dérivés sont en bon accord avec les spectres d'absorption expérimentaux et les variations modestes de $k_{r,s}$. Néanmoins, ces deux fonctionnelles présentent systématiquement un décalage vers le bleu d'environ 50 nm entre les spectres calculés et expérimentaux.

La correction à longue portée est donc indispensable pour modéliser correctement les variations d'énergie d'excitation et obtenir des forces d'oscillateur réalistes pour ces dérivés halogénés. Toutefois, l'utilisation de fonctionnelles à séparation de portée ne permet pas de décrire avec précision la séparation énergétique entre les états singulet et triplet (ΔE_{ST}) du mCP. En particulier, ΔE_{ST} est fortement surestimée avec CAM-B3LYP et atteint 1,25 eV pour le mCP contre 0,62 eV expérimentalement. En revanche, la fonctionnelle B3LYP conduit à une valeur plus proche de l'expérience (0,74 eV, Figure 4.2).

Il est bien établi que l'ajustement approprié des paramètres dans les fonctionnelles à correction à longue portée (LC) ou à atténuation coulombienne (CAM) est crucial pour obtenir une description fiable des niveaux et de l'écart énergétique singulet et triplet [176], [177], [178]. À titre d'exemple, la fonctionnelle CAM-B3LYP ajusté ($\alpha = 0,10$, $\beta = 0,90$, $\mu = 0,15$) prédit une valeur de ΔE_{ST} de 0,70 eV, une longueur d'onde d'absorption de 307 nm, ainsi qu'une description précise du déplacement spectral induit par la substitution halogénée. L'évolution de l'énergie d'excitation et de ΔE_{ST} en fonction des paramètres d'ajustement est présentée en annexe (Figure A.3).

Tableau 4.2 : Influence de la fonctionnelle utilisée pour les calculs TD-DFT sur la longueur d'onde d'absorption et la force d'oscillateur (f) de la transition $S_0 \rightarrow S_1$ des dérivés du mCP. Les longueurs d'onde d'absorption expérimentales (λ_{abs}) et les coefficients d'extinction molaire (ϵ) sont inclus à des fins de comparaison.

6-31+g(d,p)		mCP	mCP-Br	mCP-Br ₂	mCP-Br ₃	mCP-Br ₅	mCP-I
B3LYP	$\lambda_{abs} (nm)$	317	329	324	330	330	327
	f	0.005	0.1704	0.072	0.159	0.0057	0.161
LC-wPBE	$\lambda_{abs} (nm)$	270	269	274	273	276	269
	f	0.159	0.175	0.155	0.144	0.148	0.172
CAM-B3LYP	$\lambda_{abs} (nm)$	287	285	292	290	295	285
	f	0.140	0.167	0.137	0.129	0.132	0.161
CAM-B3LYP (ajustée)	$\lambda_{abs} (nm)$	307	304	314	312	319	305
	f	0.104	0.123	0.104	0.087	0.097	0.11
Expérimental	$\lambda_{abs} (nm)$	338	336	347	346	354	337
	$\epsilon (M^{-1}cm^{-1})$	12230	13251	12680	10443	10797	12079

Afin de comprendre l'origine des décalages spectraux observés, les orbitales de transition naturelles (NTO) ont été obtenues à partir des calculs TD-DFT. La Figure 4.6 montre que la NTO électronique est délocalisée uniquement sur les unités carbazole, tandis que la NTO du trou présente une délocalisation supplémentaire sur le noyau phényle central. On observe également une délocalisation supplémentaire de la NTO du trou sur les halogènes des carbazoles. Les doublets non liants des atomes de brome contribuent au système de résonance et se comportent comme des groupes donneurs d'électrons. Cet effet accroît la densité électronique associée à la NTO trou et élève l'énergie globale de cette orbitale. Il en résulte une diminution de l'écart énergétique entre

les orbitales impliquées dans la transition, conduisant à un décalage vers le rouge des spectres d'absorption et d'émission.

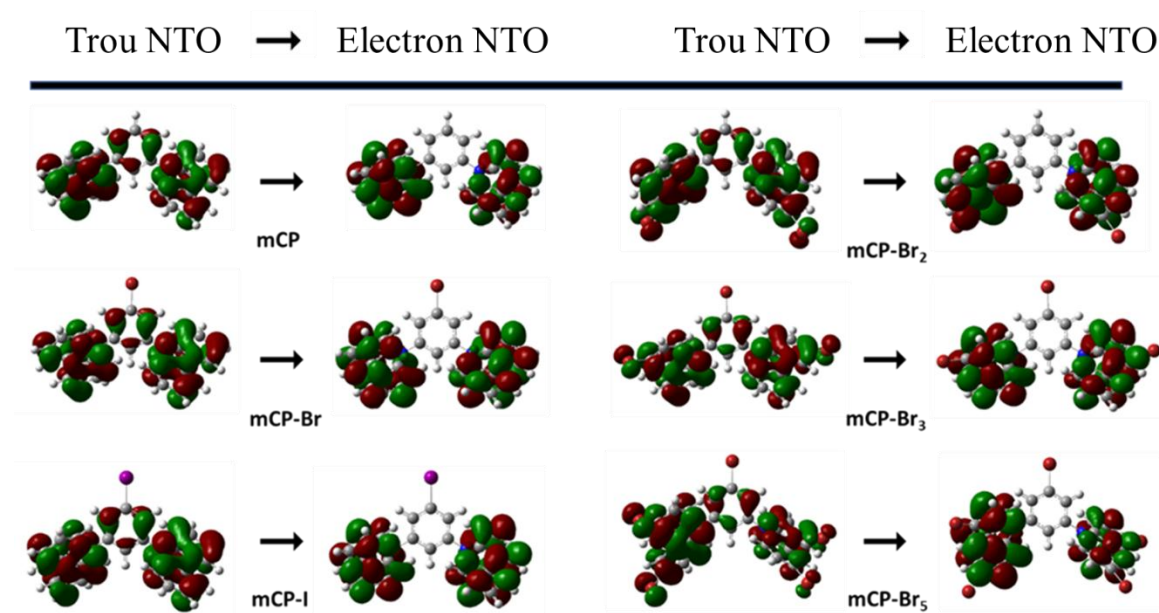


Figure 4.6 : Orbitales de transition naturelle (NTO) de $S_0 \rightarrow S_1$ (ISO = 0,02) au niveau CAM-B3LYP/6-31+g(d,p) avec $\alpha = 0,10$, $\beta = 0,90$, $\mu = 0,15$.

Ces résultats sont cohérents avec les tendances expérimentales observées dans les spectres d'absorption et d'émission. L'introduction d'halogènes sur le noyau phényle entraîne des variations très faibles des longueurs d'onde d'absorption et d'émission, tandis que leur substitution sur les unités carbazole conduit à un décalage vers le rouge nettement plus marqué.

L'influence de la nature et du nombre d'atomes halogènes sur le couplage spin-orbite (SOC) a été étudié en réalisant des calculs relativistes en utilisant la méthode de l'approximation régulière d'ordre zéro (ZORA) [179].

ZORA est une approximation relativiste utilisée pour mieux décrire les électrons dans les systèmes contenant des atomes lourds. Elle corrige la description électronique au voisinage du noyau, où les effets relativistes deviennent importants et modifient les énergies ainsi que la forme des orbitales. Cette approche a été utilisée pour inclure ces effets relativistes puis l'intensité du couplage spin-

orbite a été quantifiée en calculant les éléments de matrice du couplage spin-orbite (*Spin-orbit coupling matrix element* : SOCME) entre états électroniques.

Ces derniers dépendent fortement de l'écart énergétique entre les états singulet et triplet. Pour cette raison, les calculs ont été effectués au niveau B3LYP/ZORA-TZVP. Le Tableau 4.3 rassemble les résultats des calculs des SOCME entre l'état S_1 et les états triplets de plus basse énergie T_n ($n = 1-8$), évalués à la géométrie optimisée de l'état S_1 . Les résultats mettent en évidence une augmentation des SOCME pour l'ensemble des composés halogénés par rapport au mCP.

Tableau 4.3 : Comparaison des valeurs de SOCME entre l'état S_1 et les états T_n ($n = 1-8$) pour les dérivés de mCP, obtenues à partir de calculs B3LYP/ZORA-TZVP.

$ \langle T_i H_{SO} S_j \rangle \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	mCP	mCP-Br	mCP-I	mCP-Br ₂	mCP-Br ₃	mCP-Br ₅
$ \langle T_1 H_{SO} S_1 \rangle $	0.20	0.10	0.13	0.34	0.00	1.06
$ \langle T_2 H_{SO} S_1 \rangle $	0.22	0.20	0.15	0.49	0.10	1.23
$ \langle T_3 H_{SO} S_1 \rangle $	0.52	3.00	9.84	0.06	2.66	2.35
$ \langle T_4 H_{SO} S_1 \rangle $	0.00	0.17	0.35	0.13	0.00	0.10
$ \langle T_5 H_{SO} S_1 \rangle $	0.59	1.90	5.76	1.20	3.98	4.49
$ \langle T_6 H_{SO} S_1 \rangle $	0.17	2.08	6.04	0.06	2.01	2.04
$ \langle T_7 H_{SO} S_1 \rangle $	0.28	1.27	4.91	0.83	2.14	1.30
$ \langle T_8 H_{SO} S_1 \rangle $	0.00	0.58	1.07	0.71	0.17	0.14

L'augmentation est particulièrement marquée pour le couplage entre l'état S_1 et chacun des états T_3 , T_5 , T_6 et T_7 . En particulier, le SOCME entre S_1 et T_5 augmente d'un ordre de grandeur, passant de 0,59 cm^{-1} pour le mCP à 4,49 cm^{-1} pour le mCP-Br₅. Cet effet est encore amplifié avec l'atome d'iode, plus lourd, avec des valeurs de SOCME de 5,76 cm^{-1} entre S_1 et T_5 et de 9,84 cm^{-1} entre S_1 et T_3 , en accord avec un k_{ISC} plus élevées, observées expérimentalement pour le mCP-I.

Nous constatons également que la position et le nombre d'atomes halogènes ont un impact significatif sur les valeurs de SOCME associées aux différents états triplets. Les calculs montrent que l'augmentation du SOCME est plus faible lorsque la fonctionnalisation par le brome est limitée aux unités carbazole (par exemple mCP-Br₂) que lorsqu'elle concerne le noyau phényle (par exemple mCP-Br), et ce malgré la présence de deux atomes de brome dans la molécule. Des calculs relativistes réalisés sur des molécules similaires (PDCz) ont déjà montré que la position du brome sur les unités carbazole peut avoir une influence significative sur les SOCME [175].

Le lien entre les SOCME et la constante de croisement intersystème k_{ISC} peut être établi en rappelant que l'ISC peut s'exprimer comme une somme des SOCME pondérés par les recouvrements vibrationnels entre l'état S₁ et les différents états triplets [180]. Étant donné l'augmentation expérimentale importante de k_{ISC} observée lors du passage de mCP-Br à mCP-Br₂, il est probable que les variations du recouvrement vibrationnel jouent un rôle déterminant dans la valeur de k_{ISC} pour ces composés, en complément de l'effet des SOCME. Cette interprétation est cohérente avec les changements marqués d'intensité des progressions vibroniques de la phosphorescence observée entre le mCP et le mCP-Br par rapport au mCP-Br_{2/3/5}, ces derniers présentant une substitution bromée sur les unités carbazole.

4.4 Effet d'atome lourd externe

Afin d'étudier l'effet d'atome lourd externe induit par l'halogénéation du mCP dans une molécule TADF, nous avons préparé des couches minces dopées à 10 % massique de TPA-DCPP [181] dans les différents analogues du mCP. Une combinaison de mesures de temps de vie et de rendement quantique de photoluminescence a été utilisée afin de déterminer la constante de croisement intersystème inverse (k_{rISC}) de la molécule dopante. La Figure 4.7 présente les cinétiques de fluorescence retardée du TPA-DCPP dans les différents hôtes. Les durées de vie de fluorescence retardée rapportées, τ_d , ont été extraites à partir d'un ajustement biexponentiel (Tableau A.2).

Nous observons que τ_d est plus courte dans les hôtes halogénés et diminue de $40 \pm 3 \mu s$ pour le mCP à $30,8 \pm 0,5 \mu s$ pour le mCP-Br₅. La nature de l'halogène joue également un rôle

significatif, une valeur de $\tau_d = 41 \pm 1 \mu s$ est obtenue pour le mCP-Br, similaire à celle du mCP, tandis qu'une valeur plus faible de $33,7 \pm 0,3 \mu s$ est mesurée pour le mCP-I (Tableau 4.4).

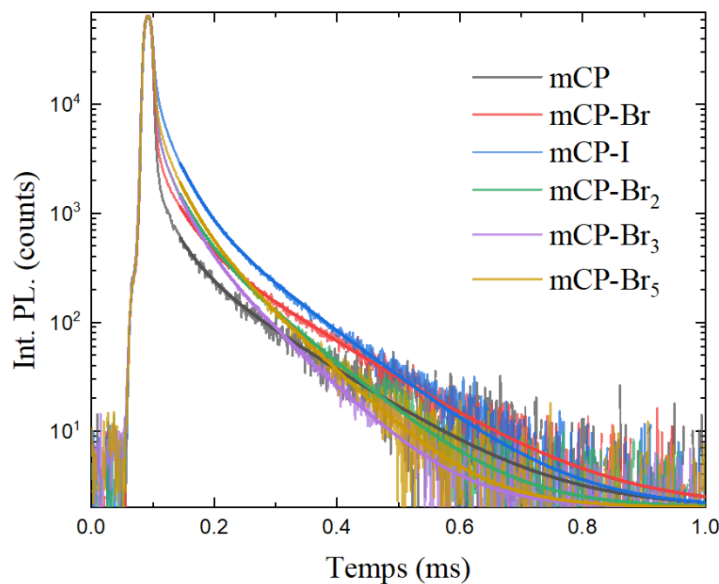


Figure 4.7 : Photoluminescence transitoire de couches minces dopées à 10 % massique de TPA-DCPP dans différents hôtes mCP halogénés ($\lambda_{exc} = 600 \text{ nm}$; $\lambda_{em} = 630 \text{ nm}$).

La matrice hôte joue un rôle crucial dans la photophysique des émetteurs TADF en affectant les différents états excités par des interactions dipôle-dipôle. Les propriétés du TPA-DCPP sont connues pour dépendre fortement de la nature de l'hôte et de la concentration de dopage, en raison des effets d'agrégation, de rigidité et de polarité [182], [183]. L'halogénéation des hôtes induit une variation relativement faible du rendement quantique de photoluminescence Φ , qui passe de $59 \pm 3 \%$ à $46 \pm 2 \%$, ce qui ne compromet pas leur utilisation comme émetteur TADF. Par ailleurs, les spectres d'absorption et d'émission du TPA-DCPP restent globalement inchangés lorsque des hôtes halogénés sont utilisés à la place du mCP, avec un léger décalage vers le rouge d'environ 10 nm entre le mCP et le mCP-Br₅ (Figure 4.8).

Les rendements quantiques de fluorescence prompt Φ_p et retardée Φ_d ont été estimés à partir des proportions relatives de fluorescence prompt et retardée dans les mesures de photoluminescence

transitoire. En ajustant les aires sous les courbes, nous observons que Φ_d du TPA-DCPP augmente de $8,1 \pm 0,5 \%$ dans le mCP à $21 \pm 1 \%$ dans le mCP-I et $19 \pm 1 \%$ dans le mCP-Br₅.

Le k_{rISC} a été estimée à partir de la durée de vie de fluorescence retardée et des rendements quantiques prompt et retardé selon l'expression suivante [184]:

$$k_{rISC} = \frac{\Phi_d}{\tau_d(1 - \Phi_p)\Phi_p}$$

Cette expression suppose que la désactivation non radiative du singulet est uniquement due à l'ISC. Bien que cette hypothèse n'ait pas été explicitement vérifiée ici, nous pouvons exclure une contribution significative de la désactivation non radiative liée à l'effet de concentration, étant donné que le PLQY du TPA-DCPP a été montré comme invariant pour des concentrations de dopage comprises entre 3 et 10 % massique [185].

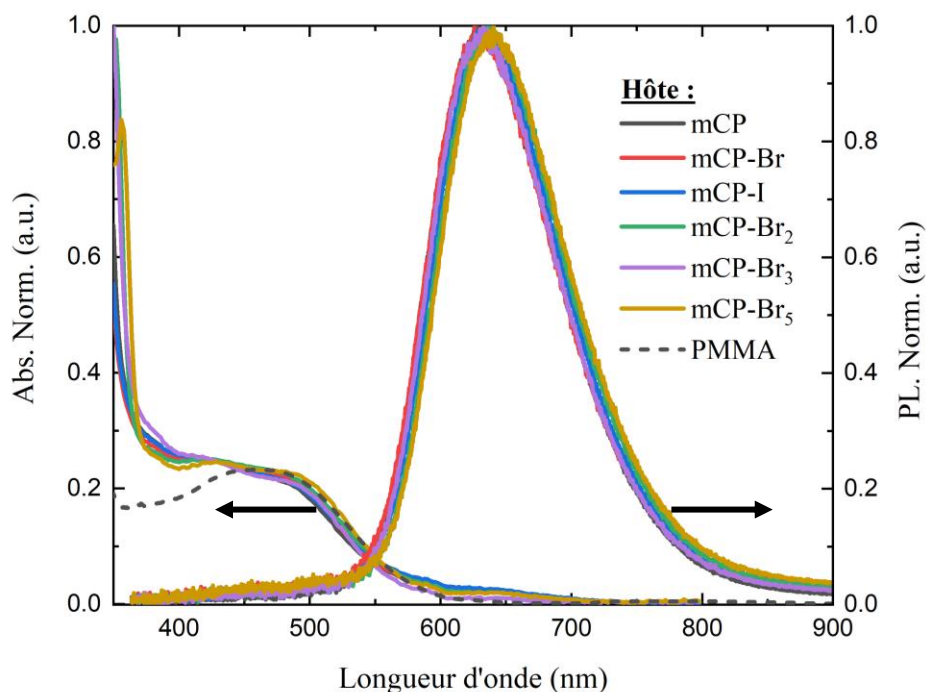


Figure 4.8 : Spectres d'absorption normalisés (gauche) et d'émission normalisés (droite) de films dopés à 10 % massique de TPA-DCPP dans différents dérivés du mCP et dans le PMMA.

La présence d'atomes lourds sur les hôtes conduit à une augmentation marquée du k_{rISC} du dopant TADF (Tableau 4.4). Pour le mCP, le k_{rISC} est de $(8,1 \pm 0,8) \times 10^3 s^{-1}$, tandis que l'augmentation est particulièrement significative pour le mCP-Br₅ et le mCP-I, avec des valeurs respectives de $(2,7 \pm 0,1) \times 10^4 s^{-1}$ et $(3,3 \pm 0,1) \times 10^4 s^{-1}$. Ces résultats mettent en évidence que le nombre et la nature des halogènes présents sur l'hôte influencent directement le taux de rISC du dopant.

Une expérience similaire a été réalisée avec le 4CzIPN (Figure A.4) et les durées de vie de fluorescence retardée ont été extraites à partir d'un ajustement biexponentiel (Tableau A.3). Le taux de rISC du 4CzIPN montre une augmentation similaire d'un facteur quatre, passant de $(1,18 \pm 0,09) \times 10^6 s^{-1}$ dans le mCP à $(4,0 \pm 0,3) \times 10^6 s^{-1}$ dans le mCP-Br₅ (Tableau A.5). Cette augmentation est comparable à celle précédemment observée pour le 4CzIPN dans un CBP bromé [163].

Ces résultats soulignent la polyvalence de cette approche pour améliorer la constante de rISC de divers dopants TADF.

Tableau 4.4 : Récapitulatif des propriétés photophysiques et des constantes du rISC calculées pour des couches minces dopées à 10 % massique de TPA-DCPP dans différents dérivés du mCP.

Hôte	τ_d (μs)	Φ (%)	Φ_p (%)	Φ_d (%)	$k_{rISC}(10^3 s^{-1})$
mCP	40 ± 3	59 ± 3	51 ± 3	8.1 ± 0.5	8.1 ± 0.8
mCP-Br	41 ± 1	51 ± 3	40 ± 3	11.4 ± 0.7	11.7 ± 0.6
mCP-I	33.7 ± 0.3	46 ± 2	25 ± 2	21 ± 1	33 ± 1
mCP-Br ₂	34.2 ± 0.4	48 ± 2	35 ± 2	13.5 ± 0.7	17.4 ± 0.8
mCP-Br ₃	31.3 ± 0.4	51 ± 3	36 ± 3	15 ± 1	20 ± 1
mCP-Br ₅	30.8 ± 0.5	53 ± 3	34 ± 3	19 ± 1	27 ± 1

Des dispositifs OLED à base de 10% massique de TPA-DCPP et de 20% massique de 4CzIPN dopé dans les dérivés mCP ont également été fabriqués par évaporation thermique afin d'évaluer l'impact de l'augmentation du taux de rISC sur les performances des dispositifs à haut courant de densité. L'architecture des dispositifs est présentée à la Figure 4.9a. Les dispositifs utilisant le mCP comme hôte présentent une bonne stabilité électrique et des performances élevées, avec une efficacité quantique externe maximale (EQE) de 18,2 % à $0,02 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ (3,0 V) pour le TPA-DCPP (Figure 4.9b) et de 20,9 % à $0,07 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ (2,7 V) pour le 4CzIPN (Figure 4.9d). Une diminution de l'EQE à forte densité de courant est observée pour ces dispositifs, communément attribué aux interactions impliquant des états triplets à haute densité d'excitation.

Au contraire, les dispositifs utilisant les dérivés halogénés du mCP présentent une instabilité électrique marquée pour une densité de courant de supérieur à $0,10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ pour le TPA-DCPP (Figure 4.9b) et à $0,09 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ pour le 4CzIPN, correspondant à une tension appliquée d'environ 5V (Figure 4.9c et 4.9e). Au-delà de cette tension, les scans successifs montrent une dégradation significative des performances, avec une diminution de l'EQE maximale. En effet, l'EQE passe de 17 % lors du premier scan à environ 4 % lors du second scan pour les dispositifs à base de TPA-DCPP dopé dans le mCP-Br₅.

Des analyses thermogravimétriques ont confirmé que cette instabilité n'est pas liée à une dégradation thermique des matériaux, excluant ainsi une décomposition lors du processus d'évaporation thermique.

Il est probable que la plus faible énergie de liaison entre le carbone et le brome contribue à la dégradation moléculaire observée. La rupture de cette liaison pourrait être liée à la présence de polarons ou d'états excités à haute énergie. En particulier, l'accumulation de triplets et les processus d'annihilation exciton-exciton ou exciton-polarons peuvent conduire à la formation d'états fortement énergétiques, susceptibles d'induire des dégradations chimiques. Par ailleurs, des processus redox non réversibles impliquant des polarons peuvent également contribuer à la dégradation des molécules. Enfin, bien que plus spéculatif, des réactions chimiques entre l'hôte halogéné et le dopant TADF ne peuvent être totalement exclues.

Des études électrochimiques complémentaires des hôtes halogénés apparaissent ainsi nécessaires afin de déterminer si cette instabilité est intrinsèquement liée à la structure moléculaire ou résulte d'effets secondaires associés à leur intégration dans un dispositif OLED.

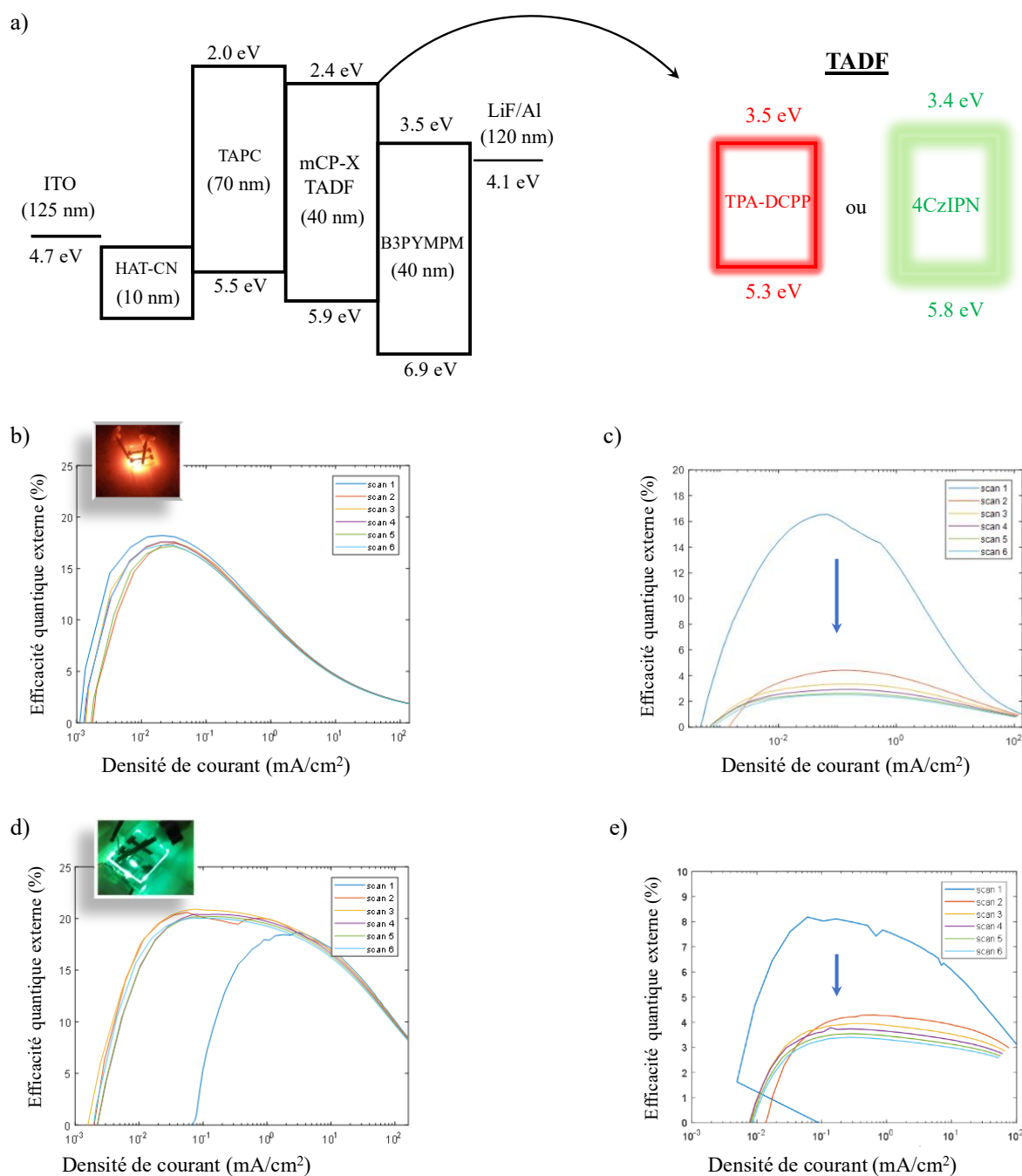


Figure 4.9 : (a) Architecture des OLEDs à base de TPA-DCPP et de 4CzIPN dopé dans les différents dérivés du mCP. Rendement quantique externe (EQE) en fonction de la densité de courant pour des OLED à base de 10 %m. de TPA-DCPP dopé dans du (b) mCP et du (c) mCP-Br₅ et de 20% m. de 4CzIPN dopé dans du (d) mCP et du (e) mCP-Br₅.

4.5 Conclusion

Nous avons mis en évidence l'influence significative de l'halogénéation sur les constantes de croisement intersystème et de phosphorescence d'une famille de dérivés halogénés du mCP. L'introduction d'atomes halogènes conduit à une augmentation marquée du k_{ISC} pour l'ensemble des dérivés, passant de $(5,3 \pm 0,4) \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ pour le mCP à $(1,5 \pm 0,1) \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ pour le mCP-Br₅. En revanche, les spectres d'absorption ainsi que le taux de désactivation du singulet restent relativement inchangés.

Ces observations sont en accord avec les calculs TDDFT uniquement lorsque des fonctionnelles à correction de portée telles que CAM-B3LYP sont utilisées. Toutefois, l'utilisation de CAM-B3LYP avec ses paramètres par défaut ($\mu = 0,33$, $\alpha = 0,19$ et $\beta = 0,46$) conduit à une surestimation importante de la différence d'énergie entre les états S_1 et T_1 , ainsi qu'à un décalage systématique significatif entre les longueurs d'onde d'absorption calculées et expérimentales. À l'inverse, l'utilisation de la fonctionnelle CAM-B3LYP ajustée empiriquement ($\mu = 0,15$, $\alpha = 0,10$ et $\beta = 0,90$) permet de reproduire fidèlement le décalage spectral induit par les halogènes, la tendance des forces d'oscillateur et la valeur de ΔE_{ST} , tout en minimisant l'écart entre les spectres d'absorption calculés et expérimentaux. La variation de ces différentes propriétés en fonction des paramètres μ , α et β est présentée en annexe (Figure A.3).

Le calcul des éléments de matrice du couplage spin-orbite (SOCME), combiné à l'analyse des spectres de phosphorescence et aux constantes de vitesse mesurées, montre que la position de l'halogène peut avoir un impact majeur sur l'intensité du couplage spin-orbite. De plus, cette position influence la forme du spectre de phosphorescence, ce qui montre un effet sur les fonctions d'onde vibrationnelles des états triplets excités. Ces deux contributions doivent être prises en compte pour reproduire correctement les tendances observées du croisement intersystème.

Nous avons par ailleurs démontré que l'utilisation de mCP halogéné comme matrice hôte pour le TPA-DCPP, un dopant TADF, conduit à une augmentation du k_{rISC} via un effet d'atome lourd externe. L'augmentation la plus marquée est obtenue lorsque le mCP est fonctionnalisé par l'atome d'iode, plus lourd, ou par cinq atomes de brome, conduisant à une augmentation d'environ un facteur quatre.

En conclusion, ce travail montre que la fonctionnalisation halogénée d'un matériau hôte couramment utilisé dans les OLED permet d'améliorer le couplage spin-orbite et d'augmenter à la fois le taux d'ISC de l'hôte et de rISC des dopants TADF. Cette approche constitue une stratégie prometteuse pour accroître les rendements d'ISC, de rISC, de phosphorescence et de fluorescence retardée dans des composés organiques sans recourir à des atomes métalliques. Cependant, cette fonctionnalisation présente également des limites, puisque lorsque les hôtes halogénés sont utilisés dans des dispositifs OLED soumis à des tensions élevées, des processus de dégradation peuvent entraîner une perte irréversible d'efficacité. Des études électrochimiques sont donc nécessaires afin d'identifier les mécanismes en jeu et de déterminer comment ces derniers pourraient être limités ou contrôlés.

CHAPITRE 5 ÉTUDE DE LA LUMINESCENCE DES RADICAUX VERDAZYLs

5.1 Contexte et objectifs

Les radicaux organiques luminescents ont récemment suscité un intérêt croissant en tant que classe alternative d'émetteurs pour l'optoélectronique. Les radicaux organiques possèdent des états fondamentaux et excités de type doublet avec une transition optique autorisée par le spin. Pour cette raison, l'efficacité quantique interne théorique des diodes électroluminescentes organiques contenant des radicaux organiques luminescents peut atteindre 100 %, sans les inconvénients associés aux architectures reposant sur l'exploitation des triplets. De plus, la présence d'un électron non apparié peut rendre l'émission sensible au champ magnétique, à condition que le système présente des interactions de spin suffisantes entre radicaux et que ces interactions influencent les états émissifs. Cet effet est généralement observé dans des systèmes agrégés ou couplés, et souvent à basse température.

Les radicaux luminescents basés sur le triarylméthyle, en particulier les dérivés du TTM, ont été les plus étudiés. En 2006, l'introduction d'un substituant carbazole donneur a permis une augmentation significative du rendement quantique de photoluminescence, passant de 3 % pour le TTM à 53 % pour le TTM-Cz dans le cyclohexane [60]. Le TTM-Cz et les radicaux apparentés ont montré d'excellentes performances dans les OLED, avec notamment une faible perte d'efficacité à forte densité de courant (roll-off) et ont inspiré le développement de dérivés supplémentaires présentant une photostabilité et une efficacité accrue. À ce jour, le développement des radicaux luminescents est resté majoritairement limité aux structures dérivées du TTM, ce qui impose de fortes contraintes sur la gamme accessible de propriétés photophysiques et électroniques, limitant ainsi les applications potentielles.

Le développement de nouvelles classes de radicaux luminescents est difficile, car la plupart des espèces radicalaires sont instables et réagissent rapidement avec l'oxygène et l'humidité [186]. Les verdazyles constituent toutefois l'une des exceptions les plus importantes à cette règle. Les verdazyles sont hautement stables et peuvent être stockés pendant des mois, voire des années, sans signe de dégradation. Grâce à leur excellente stabilité, les verdazyles ont été largement étudiés pour diverses applications. Ils sont largement utilisés comme aimants moléculaires en raison de leurs propriétés de spin et de leurs interactions d'échange ferromagnétiques ou antiferromagnétiques

modulables, et ont également été explorés comme briques de base dans des dispositifs électroniques et spintroniques organiques [187], [188], [189], [190]. De plus, leur capacité à former des complexes de transfert de charge ouvre des perspectives dans les batteries redox organiques et en catalyse, car ils sont chimiquement stables et présentent des processus redox multiélectroniques réversibles sur une large fenêtre de potentiel [191], [192], [193]. Ces applications soulignent la polyvalence des radicaux verdazyles. Néanmoins, leurs propriétés photophysiques restent largement inexplorées et, malgré le développement de nombreux dérivés du verdazyl, aucun ne présente une luminescence intense.

Dans ce travail, nous révélons un mécanisme permettant d'expliquer la raison pour laquelle les radicaux verdazyles sont non-émissifs. Nous réalisons des calculs DFT, LR-TDDFT et TDDFT à retournement de spin (SF-TDDFT) afin d'analyser la structure électronique et de comprendre la dynamique des états excités. Nous étudions trois molécules afin d'évaluer l'influence des substitutions sur les propriétés photophysiques : le 2,4,6-triphenylverdazyle (TPV), le cycle verdazyle isolé (VR) et un verdazyle nouvellement synthétisé couplé à un donneur carbazole (TPV-Cz). Les propriétés photophysiques du TPV-Cz sont caractérisées par spectroscopie d'absorption, d'absorption transitoire ultrarapide et de photoluminescence.

5.2 Méthodes expérimentales

Tous les produits chimiques disponibles commercialement et les solvants de qualité réactif ont été utilisés tels quels. Les réactions sensibles à l'air ont été réalisées en utilisant des techniques de Schlenk standard sous atmosphère d'azote. La chromatographie sur colonne flash a été effectuée en utilisant de la silice (60 Å, 40-63 µm). La chromatographie sur couche mince analytique (CCM) a été réalisée sur des plaques de silice avec support en aluminium (250 µm avec indicateur F-254) et visualisée à l'aide d'une lampe UV à 254/365 nm. Les spectres RMN en solution ont été enregistrés dans le CDCl₃ sur un spectromètre RMN (400 MHz pour le ¹H ou 100 MHz pour le ¹³C). Les signaux RMN sont décrits comme suit : s = singulet, d = doublet, t = triplet, dd = doublet de doublets, td = triplet de doublets, ddd = doublet de doublets de doublets et m = multiplet.

Préparation des échantillons

La fabrication des films minces a été réalisée par spin-coating sous atmosphère de N₂ sur des substrats de silice fondue de 19 × 19 cm² en utilisant des concentrations de 5 ou 10 % massique de TPV-Cz dans le PMMA (Sigma-Aldrich, 120 000 g·mol⁻¹). La solution a été diluée à une concentration de 5 % massique dans du toluène anhydre (Sigma-Aldrich), agitée pendant une nuit, puis filtrée à l'aide de filtres en PTFE (Cole-Parmer Essentials, 0,2 µm). La vitesse de rotation pour le spin-coating a été fixée à 2500 tr·min⁻¹ pendant 45 s. Les échantillons ont ensuite été séchés à 30 °C pendant 20 min.

Absorption et photoluminescence à l'état stationnaire

Les spectres d'absorption ont été obtenus en diluant les composés dans du toluène anhydre et en utilisant un spectrophotomètre (PerkinElmer Lambda 25 UV/Vis) ainsi que des cuves en quartz (Hellma™ X2, trajet optique de 1 cm).

Les spectres de photoluminescence ont été enregistrés sous excitation à 750 nm à l'aide d'un laser femtoseconde Yb:KGW (Light Conversion Pharos) couplé à un amplificateur paramétrique optique (Orpheus-F) et à un doubleur de fréquence (Lyra-SH). L'émission a été collectée à l'aide d'une caméra CCD (Pixis 400B Excelon) couplée à un monochromateur avec une fente d'ouverture de 15 µm. Pour les mesures à basse température, les échantillons ont été refroidis à 4 K à l'aide d'un cryostat Advanced Research Systems DE-204S.

Absorption transitoire

Les mesures d'absorption transitoire ont été réalisées à l'aide d'un système Light Conversion Harpia-TA fonctionnant à une fréquence de 100 kHz. Les impulsions de pompe ont été générées à 750 nm avec une durée de 260 fs à partir d'un laser femtoseconde Yb:KGW (Pharos) couplé à un amplificateur paramétrique optique (Orpheus-F) et à un doubleur de fréquence (Lyra-SH). Les impulsions de sonde à large bande (400-1000 nm) ont été obtenues par génération de supercontinuum dans un cristal de saphir de 6 mm à partir de la sortie du laser Pharos. Les faisceaux de pompe et de sonde ont été superposés de manière quasi colinéaire et dirigés sur les films ou les cuvettes à incidence normale. La lumière de sonde transmise a été dirigée vers un spectrographe et détectée à l'aide d'un capteur linéaire. Aucune dégradation de l'échantillon n'a été observée.

Pour les mesures en solution, les échantillons ont été mis en circulation dans une cellule de flux en silice fondue (Alpha Nanotech, trajet optique de 1 mm) à un débit de $5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ à l'aide d'une pompe péristaltique. Les concentrations ont été ajustées de manière à obtenir une absorbance d'environ 0,1 à 750 nm afin de minimiser les interactions intermoléculaires telles que l'agrégation ou les transferts d'énergie.

Études computationnelles

Les calculs ont été réalisés à l'aide des ressources et infrastructures de Calcul Québec et la Digital Research Alliance of Canada. Les structures moléculaires ont été visualisées à l'aide des logiciels GaussView et Chemcraft [194]. Les calculs ont été effectués avec le logiciel ORCA 6.1 [166], [195]. L'effet du solvant a été modélisé à l'aide du modèle de continuum polarisable (PCM) [168]. La base def2-TZVP a été choisi à la suite de calculs de convergence de l'énergie électronique et de la géométrie moléculaire. Vingt conformères ont été générés comme structures initiales pour l'optimisation géométrique, et une analyse vibrationnelle a été réalisée sans révéler de fréquences imaginaires, indiquant une convergence vers un minimum d'énergie.

5.3 Impact énergétique des mouvements des groupes phényles dans le TPV

L'un des verdazyles les plus simples et les plus étudiés est le TPV (Tableau 5.1). Sa structure et sa synthèse sont simples et les trois substituants phényles assurent une protection stérique du radical. Par conséquent, un large éventail de dérivés verdazyle a été développé à partir de cette structure. En 2015, Weinert et al. ont étudié la dynamique des états excités du TPV par absorption transitoire femtoseconde [196]. Ils ont observé une conversion interne ultrarapide de D_1 vers D_0 en quelques centaines de femtosecondes, suivie d'une relaxation vibrationnelle sur quelques picosecondes. En 2024, une décroissance non radiative ultrarapide a également été rapportée dans des diradicaux verdazyles [197]. Ces études suggéraient que cette décroissance ultrarapide devait provenir d'une intersection conique (IC) entre D_1 et D_0 . Ce processus a été attribué aux mouvements des cycles phényles autour du cœur verdazyl. Cependant, aucune confirmation computationnelle n'a démontré l'existence réelle d'une IC dans le verdazyle, ni permis d'en déterminer la géométrie.

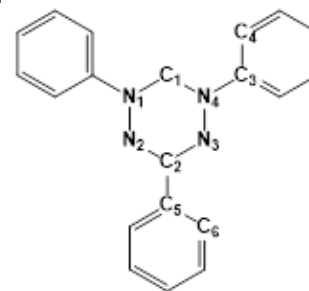
Afin d'évaluer l'hypothèse selon laquelle la IC proviendrait des distorsions des cycles phényles, nous avons examiné si de tels mouvements pouvaient effectivement amener les états D_0 et D_1 à la dégénérescence.

La DFT et la TDDFT ont été utilisées afin d'étudier les transitions électroniques, les orbitales et la géométrie des verdazyles et des calculs SF-TDDFT ont été réalisés afin d'explorer les surfaces d'énergie potentielle (PES) des états D_0 et D_1 . La LR-TDDFT standard ne peut pas être utilisée à proximité des IC car elle traite les états excités comme des perturbations de l'état fondamental. Cette différence de traitement entre états fondamental et excités conduit à un problème de dimensionalité au niveau des points de dégénérescence et empêche de reproduire correctement la topologie de la IC [198], [199]. La SF-TDDFT surmonte cette limitation en utilisant un état de haut spin (dans notre cas, un quartet) comme référence et décrit à la fois les états fondamental et excités comme des excitations [200], [201]. Les méthodes multiconfigurationnelles telles que la CASSCF peuvent également localiser des ICs, mais elles sont limitées aux petits systèmes en raison du choix d'un nombre restreint d'orbitales (espace actif) et du coût de calcul [202], [203]. La SF-TDDFT ne nécessite pas d'espace actif et reste accessible pour de grandes molécules telles que le TPV. Il s'agit donc du choix le plus pratique pour localiser des ICs dans nos molécules. Le choix de la fonctionnelle a été guidé par la littérature et par une comparaison expérimentale des énergies d'absorption et la base a été sélectionnée à la suite d'un test de convergence de la base sur l'énergie totale (Figures B.7 et B.8).

Nous optimisons tout d'abord les géométries D_0 et D_1 du TPV et analysons les changements structuraux associés à l'excitation électronique vers D_1 (Tableau 5.1). L'angle dièdre $\widehat{NNNN}$ reste à $0,0^\circ$ dans les deux états et la principale relaxation vers D_1 implique une planarisation partielle de la structure, associée à la torsion et à l'inclinaison des phényles autour du plan $\widehat{NNNN}$. Ces changements structuraux sont particulièrement marqués pour les groupes N-phényles, avec une variation de $6,2^\circ$ et $9,1^\circ$ pour les angles d'inclinaison et de torsion, respectivement. Le substituant C-phényle est moins affecté, avec des variations de $5,5^\circ$ et $2,2^\circ$ pour les angles d'inclinaison et de torsion.

Tableau 5.1 : Variation des angles dièdres (°) d'inclinaison et de torsion entre les géométries optimisées D0 et D1 du TPV. La structure moléculaire avec l'étiquetage des atomes utilisé tout au long de ce travail est montrée à droite.

Géométrie optimisée	N-Phényle		C-Phényle	
	Inclinaison	Torsion	Inclinaison	Torsion
	$\widehat{C_2 N_3 N_4 C_3}$	$\widehat{N_3 N_4 C_3 C_4}$	$\widehat{N_4 N_3 C_2 C_5}$	$\widehat{N_3 C_2 C_5 C_6}$
D ₀	167.0	-17.9	173.8	-2.8
D ₁	173.2	-8.8	179.3	-0.6



Nous calculons également les PES des états D₀ et D₁ le long de ces mouvements. Pour les substituants N-phényles (Figure 5.1a) et C-phényle (Figure 5.1b), la variation d'énergie est relativement faible le long de la coordonnée de torsion, avec une déviation maximale de 0,5 eV. Pour l'angle d'inclinaison, une variation de $\pm 30^\circ$ autour de la géométrie d'équilibre induit seulement des changements modestes de 0,5 eV pour les N-phényles et de 0,7 eV pour les C-phényles. Au-delà de cette plage, l'énergie des états D₀ et D₁ augmente fortement. Globalement, aucune convergence significative entre les PES de D₀ et D₁ n'est observée.

Nous calculons également la déformation symétrique des groupes N-phényles du TPV (Figure 5.1c) afin de reproduire le changement structural observé entre les géométries D₀ et D₁. Comme attendu, la barrière énergétique d'interconversion est légèrement plus élevée pour D₀ (0,3 eV) que pour D₁ (0,1 eV), ce qui est cohérent avec la géométrie plus plane du minimum D₁. Toutefois, la variation énergétique reste faible et les deux PES sont presque identiques.

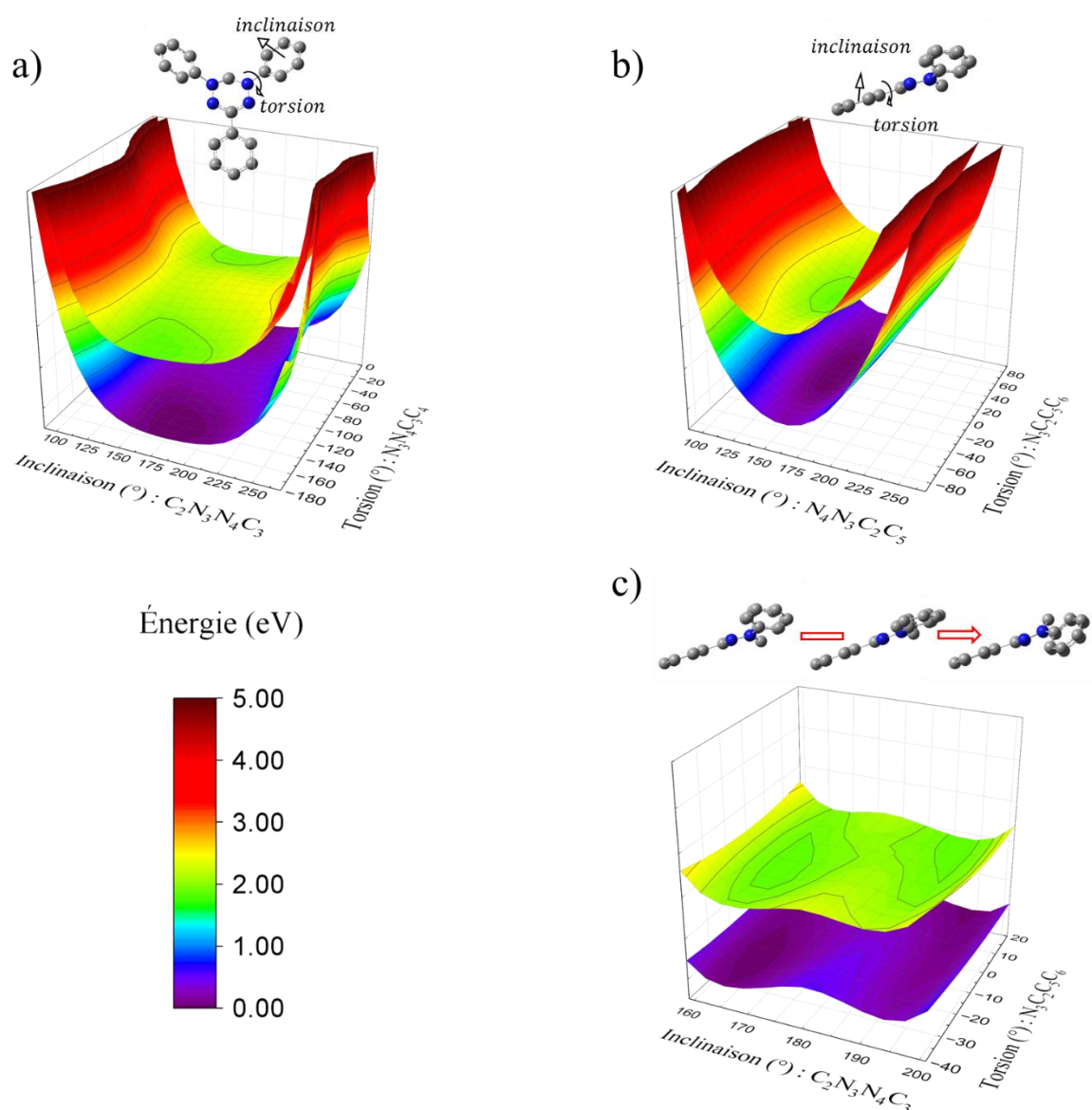


Figure 5.1 : Surfaces d'énergie potentielle (PES) des états D_0 et D_1 du TPV le long des coordonnées de torsion et d'inclinaison du (a) N-phényle, (b) C-phényle et (c) interconversion issue de la déformation symétrique des N-phényles (c). Les déformations appliquées sont illustrées au-dessus des PES. Les atomes d'hydrogène sont omis pour plus de clarté.

Cette influence limitée des substituants phényle sur l'écart énergétique peut être comprise en analysant la structure électronique du TPV. L'analyse des orbitales de transition naturelles (NTO) (Figure 5.2a) révèle que le premier état excité provient principalement d'une transition HOMO $\rightarrow$ SOMO (94 % de l'excitation totale). La SOMO est majoritairement délocalisée sur les quatre atomes d'azote, avec une extension partielle sur les substituants N-phényle (Figure 5.2b). Il s'agit principalement d'une orbitale anti-liante à travers les atomes d'azote du cycle verdazyl, avec un certain caractère non liant sur les groupes N-phényle. Aucune délocalisation n'est observée vers le substituant C-phényle. La HOMO est également principalement localisée sur le cycle verdazyle, mais avec une délocalisation étendue vers les groupes phényle. La densité de différence de transition (Figure 5.2c) confirme que la redistribution électronique lors de l'excitation est presque entièrement confinée au cycle verdazyle, avec un changement minimal sur les substituants phényles. Ce confinement spatial de l'excitation explique pourquoi les distorsions structurales des groupes phényles n'ont qu'un faible effet sur l'écart énergétique entre D_0 et D_1 .

Ces résultats indiquent que les mouvements isolés des phényles autour du cycle verdazyle ne peuvent pas conduire à une IC. Seules des distorsions extrêmes induisent des variations énergétiques significatives sur les deux PES, mais même dans ces cas, l'écart énergétique entre D_0 et D_1 reste beaucoup trop important pour permettre une dégénérescence. En revanche, la redistribution électronique lors de l'excitation suggère que l'écart énergétique doit être fortement sensible aux distorsions structurales du cycle verdazyle central.

Des balayages PES 2D supplémentaires des angles d'inclinaison et de torsion à la géométrie optimisée D_0 ainsi que des PES 3D de déformations simultanées des groupes C-phényle et N-phényle sont fournis en annexe et confirme la faible influence des mouvements des groupes phényles (Figures B.9 et B.10).

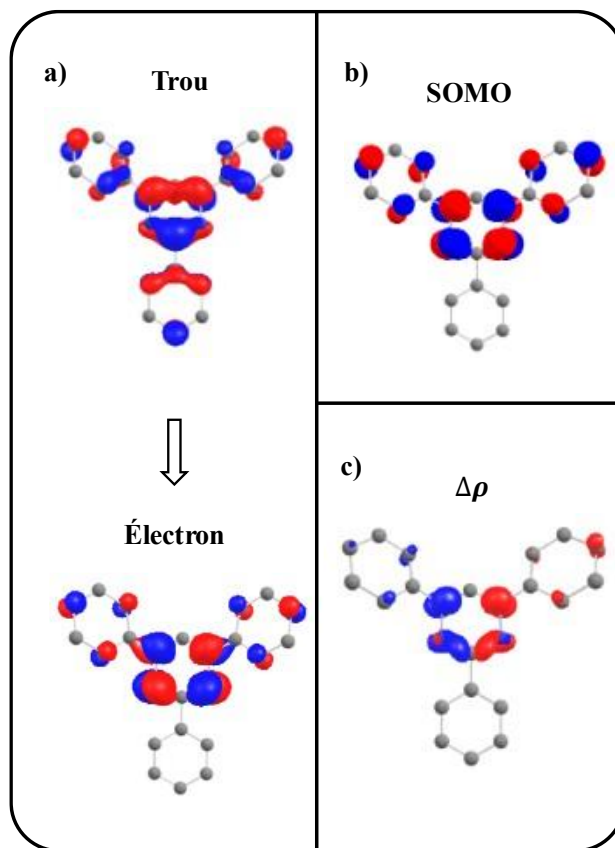


Figure 5.2 : (a) NTO principale (contribution de 94 %) pour la transition $D_0 \rightarrow D_1$, (b) SOMO du radical verdazyle, (c) Densité de différence électronique $\Delta\rho$ de la transition $D_0 \rightarrow D_1$, montrant la redistribution électronique lors de l'excitation. Les lobes rouges et bleus représentent les phases positive et négative de la fonction d'onde (ou de la densité de différence), valeur d'isodensité : 0,004)

5.4 Intersection conique par distorsion du cycle verdazyl

Dans les cycles insaturés, les distorsions hors du plan sont courantes et ont déjà été associées à des voies de relaxation des états excités [204], [205]. Par exemple, dans des hétérocycles contenant de l'azote tels que l'adénine, la pyramidalisation des groupes amino a été montrée comme conduisant la molécule vers des géométries d'intersection conique [206]. Nous explorons donc des distorsions hors du plan dans le cycle verdazyle (VR) en balayant deux coordonnées internes à savoir l'angle dièdre entre les quatre atomes d'azote $\widehat{NNNN}$ et l'angle $\widehat{NNNH}$. Dans ce modèle simplifié, les groupes phényles sont supprimés afin de se concentrer sur les distorsions du cycle verdazyle et de réduire le coût des calculs.

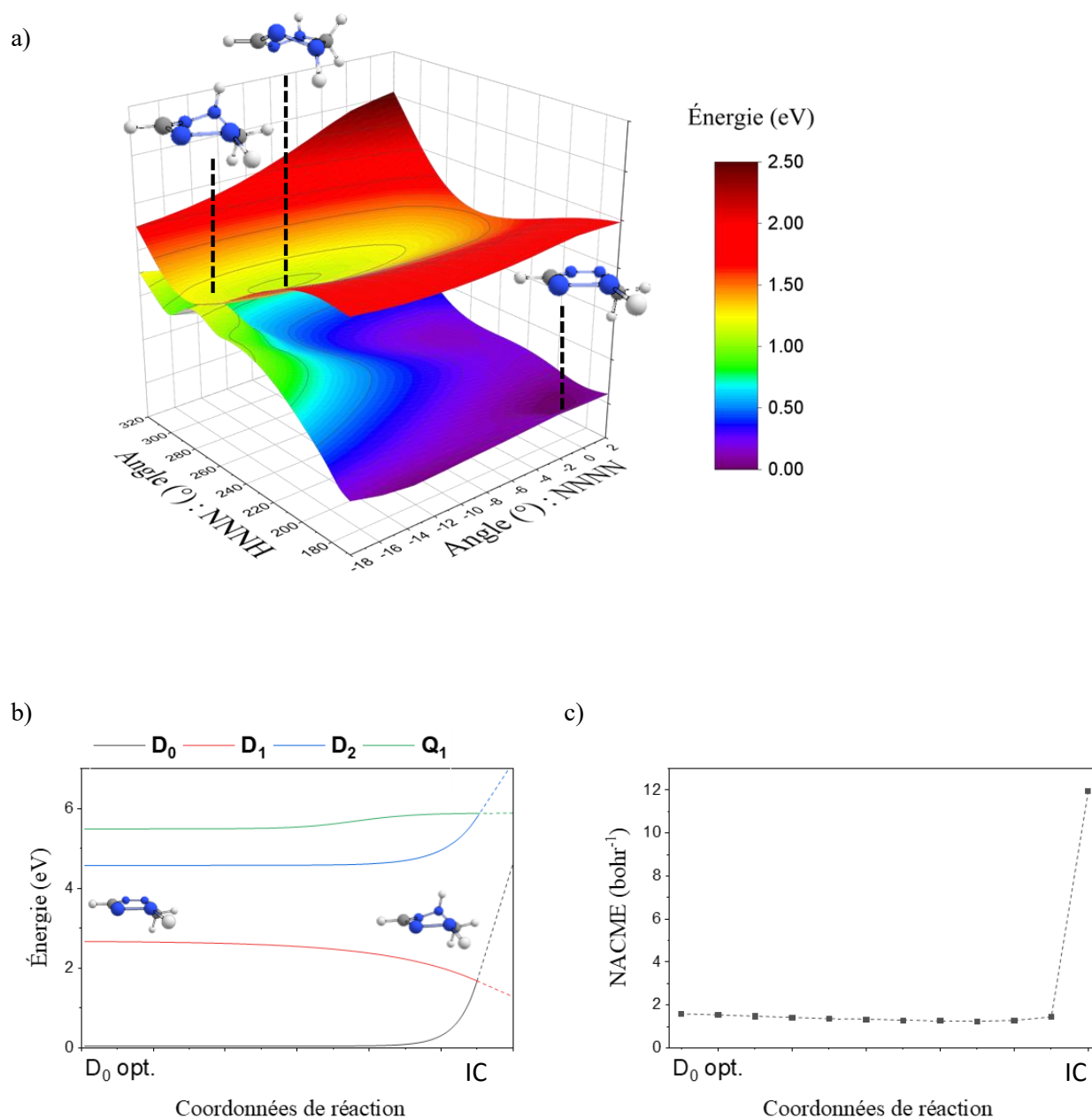


Figure 5.3 : (a) PES relaxée du VR le long des coordonnées $\widehat{NNNN}$ et $\widehat{NNNH}$, montrant les minima D_0 et D_1 ainsi que la IC. (b) Chemin d'énergie minimale (MEP) calculé par la méthode NEB (*nudged elastic band*) entre le minimum D_0 et la géométrie de la IC. Les énergies des trois premiers états excités sont également représentées le long de la coordonnée réactionnelle. (c) Norme du NACME entre les états D_0 et D_1 states le long du MEP.

La PES relaxée de l'état D_0 (Figure 5.3a) du VR présente un minimum à une géométrie plane avec un angle $\widehat{N\bar{N}N\bar{N}}$ de $0,0^\circ$. Lorsque $\widehat{N\bar{N}N\bar{N}}$ s'écarte de plus de $\sim 10^\circ$, une augmentation abrupte de l'énergie de la surface D_0 est observée. En revanche, la surface D_1 est relativement peu affectée par une déviation comprise entre 0 et -18° . Le minimum de D_1 est caractérisé par une déviation hors de la planarité de $-11,5^\circ$. Cette distorsion suit un mouvement symétrique, dans lequel les deux atomes d'azote diagonaux sont déplacés dans la même direction. Elle est couplée à un déplacement antisymétrique des groupes NH, qui se déplacent dans des directions opposées au-dessus et au-dessous du plan du cycle. Les différences géométriques de D_1 entre les minima du VR et du TPV sont principalement observées au niveau des substituants N-phényles. Dans le TPV, les interactions stériques entre les phényles et l'unité CH_2 empêchent le déplacement antisymétrique et conduisent à un mouvement symétrique des groupes N-phényles.

Ces mouvements sont cohérents avec la redistribution de la densité électronique (Figure 5.4b), qui crée une répulsion entre les atomes d'azote adjacents et une attraction entre les atomes diagonaux.

Le balayage des PES et l'optimisation de l'intersection conique révèlent une IC localisée à $-16,3^\circ$ pour $\widehat{N\bar{N}N\bar{N}}$ et à $279,4^\circ$ pour $\widehat{N\bar{N}N\bar{H}}$. Le couplage non adiabatique entre D_0 et D_1 a été évalué à l'aide de la norme de l'élément de matrice de couplage non adiabatique (NACME), qui quantifie dans quelle mesure le mouvement nucléaire peut induire un transfert entre deux états électroniques. À cette géométrie, cette norme atteint une valeur élevée de $11,99 \text{ bohr}^{-1}$, ce qui indique une région de fort couplage non adiabatique, cohérente avec la présence d'une intersection conique entre D_0

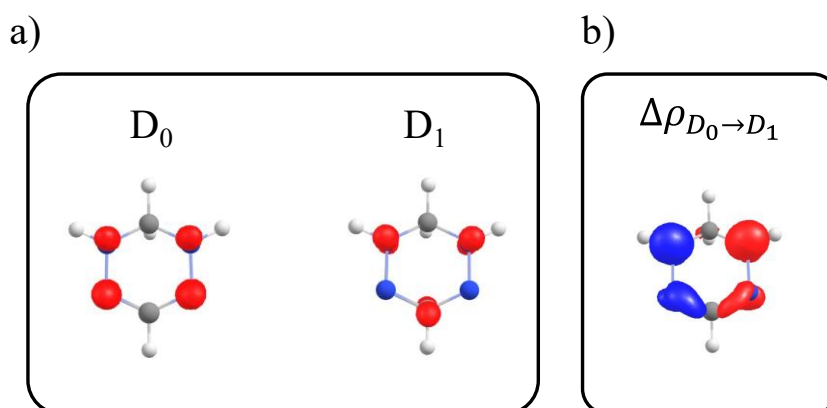


Figure 5.4 : (a) Densité de spin électronique des états D_0 et D_1 du VR. Les lobes rouges indiquent une densité de spin positive (valeur d'isodensité : 0,005). (b) Densité de différence électronique $\Delta\rho$ de la transition $D_0 \rightarrow D_1$ (valeur d'isodensité : 0,004). Les lobes rouges et bleus représentent respectivement des différences de densité positives et négatives.

et D_1 . La variation du NACME le long du chemin d'énergie minimale (MEP) est présentée à la Figure 5.3c. Cette géométrie est caractérisée par la déviation hors du plan d'un atome d'azote et de son groupe NH. Cette distorsion limite la forte délocalisation de l'électron non apparié sur les quatre atomes d'azote, conduisant à une déstabilisation significative de l'état D_0 . En revanche, lors de l'excitation dans le cycle verdazyle, l'électron non apparié dans D_1 occupe une orbitale fortement localisée sur le carbone sp^2 et sur les deux atomes d'azote non adjacents (Figure 5.4a). Par conséquent, la distorsion hors du plan a une influence beaucoup plus faible sur la stabilisation de l'électron non apparié dans D_1 .

La relaxation depuis l'excitation verticale du minimum D_0 vers la IC suit un chemin ne présentant pas de barrière énergétique (Figure 5.3b). De plus, le MEP entre D_1 et D_0 révèle une autre IC entre Q_1 et D_2 présentant la même caractéristique géométrique. Ce croisement facilement accessible fournit un canal de décroissance non radiative efficace pour D_1 , ce qui explique la décroissance ultrarapide de l'état excité observée expérimentalement ainsi que le caractère non émissif des verdazyls.

5.5 Effet de la substitution par un carbazole sur la dynamique des états excités

L'introduction d'un groupe donneur d'électrons dans les radicaux modifie généralement la nature de la transition en induisant une forte localisation de la HOMO sur le donneur. Cette stratégie a été utilisée avec succès dans le TTM afin de créer un état de transfert de charge et de favoriser la fluorescence. En suivant cette approche, nous couplons un motif carbazole au squelette du TPV afin de créer un système de transfert de charge et d'en étudier l'impact sur la dynamique des états excités du verdazyle.

Le verdazyle substitué par un carbazole (TPV-Cz) a été synthétisé selon la procédure classique (Figure 5.5). La synthèse comprend trois étapes principales : (i) la condensation de la phénylhydrazine avec l'aldéhyde approprié pour former l'hydrazone, (ii) le couplage diazo avec un sel de diazonium aromatique pour former le formazane correspondant, et (iii) la cyclisation avec le formaldéhyde sous conditions acides suivie d'une oxydation spontanée à l'air pour obtenir le radical verdazyle. Les détails expérimentaux complets, incluant la procédure de synthèse ainsi que les données de RMN, RPE et spectrométrie de masse, sont disponibles en annexe (B.1 et B.2).

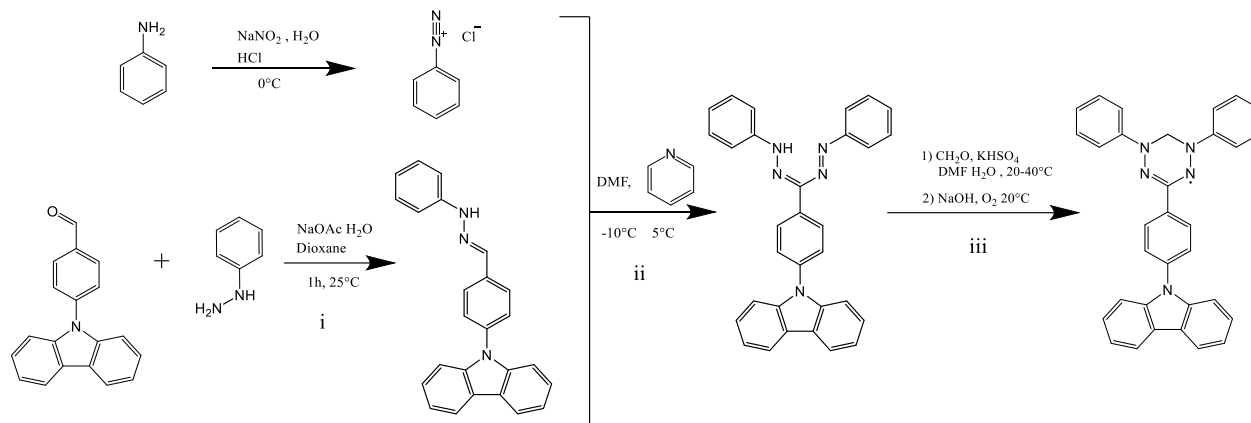


Figure 5.5 : Schéma réactionnel de la synthèse du TPV-Cz.

Afin de caractériser le composé et ses propriétés photophysiques, nous réalisons une série d'analyses spectroscopiques comprenant l'absorption UV-VIS, la photoluminescence et l'absorption transitoire.

Le spectre d'absorption du TPV-Cz dans le toluène présente une bande large relativement faible centrée à 730 nm (Figure 5.6a, gauche), caractéristique d'une transition HOMO-SOMO dans les verdazyles, ainsi que deux bandes plus intenses à 425 nm et 330 nm. Après excitation photochimique à 710 nm, seule une émission très faible est observée à 820 nm et 800 nm dans des films minces de PMMA dopés respectivement à 5 % massique et 1 % massique à 4 K (Figure 5.6a, droite et Figure B.12). Les tentatives visant à déterminer le rendement quantique de photoluminescence (PLQY) à 298 K ont été inefficace en raison de la photoluminescence extrêmement faible du composé, et celui-ci est estimé inférieur à 0,01 %.

Afin de comprendre la dynamique des états excités du TPV-Cz, nous avons réalisé des expériences de spectroscopie pompe-sonde femtoseconde sur des solutions de toluène contenant du TPV-Cz ainsi que sur des films minces de PMMA dopés à 5 et 10 % massique. Les spectres d'absorption ont été comparés avant et après irradiation afin de confirmer l'absence de photodégradation, et aucune dépendance vis-à-vis de la puissance de pompe ou de la concentration n'a été observée (Figure B.13).

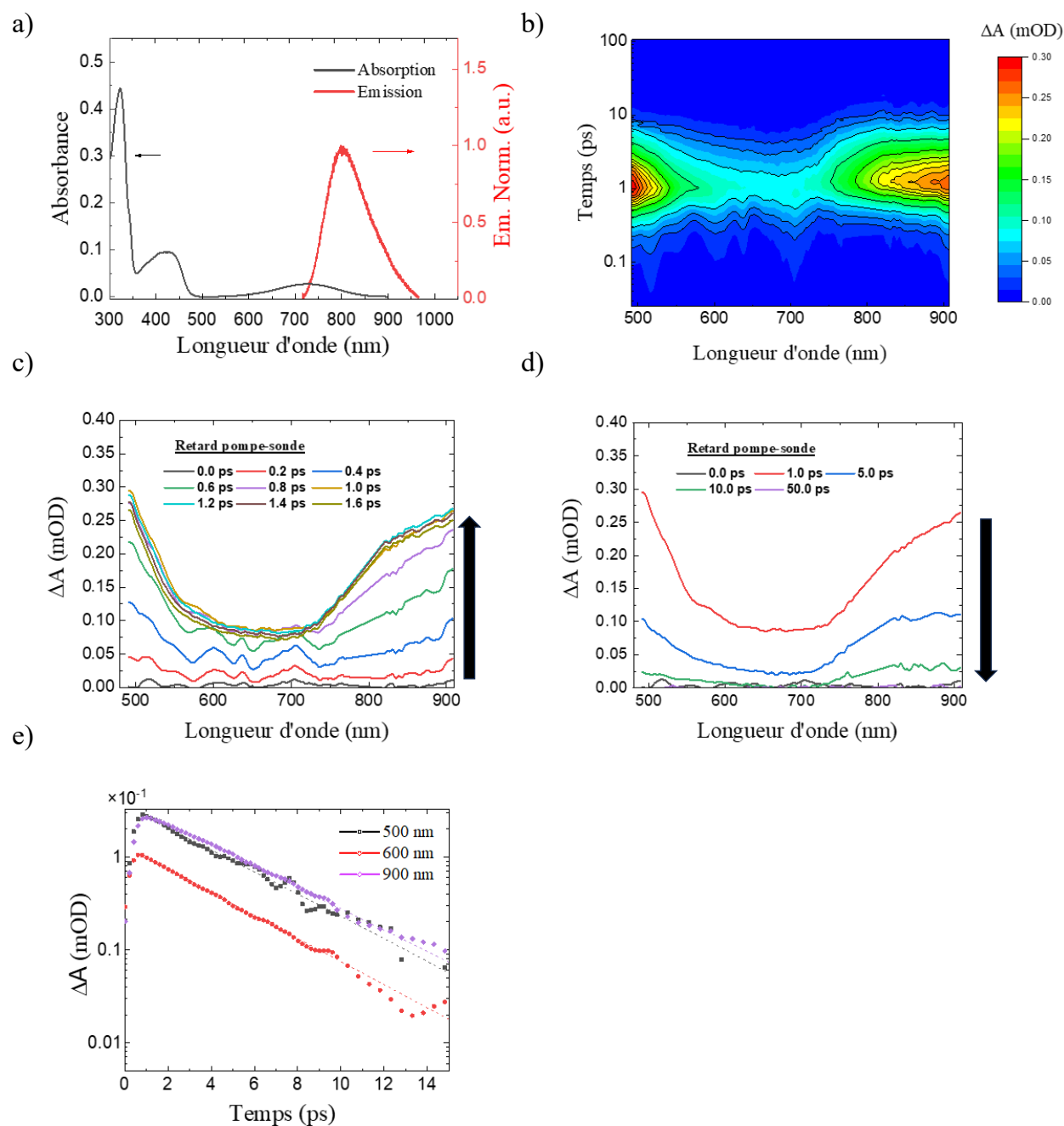


Figure 5.6 : (a) Spectre d'absorption dans le toluène et spectre d'émission dans le PMMA (5 % massique) du TPV-Cz (excitation à 710 nm). (b) Carte d'absorption transitoire 3D, évolution temporelle des spectres d'absorption transitoire entre (c) 0.0 et 1.0 ps et entre (d) 0.0 et 50.0 ps et (e) traces cinétiques avec ajustements monoexponentiels à différentes longueurs d'onde, du TPV-Cz dans le toluène après excitation à 750 nm.

Après excitation à 750 nm, nous observons deux bandes d'absorption de l'état excité (*Excited state absorption*, ESA) centrées à 480 nm et 900 nm, aussi bien en solution (Figure 5.6b) que dans les films minces (Figure B.14). Ces bandes apparaissent en moins d'une picoseconde (Figure 5.6c) avec un cinétique de croissance du signal plus long que la durée de l'impulsion de pompe et que la réponse instrumentale. Ceci exclut un artefact instrumental et suggère que les bandes ESA ne proviennent pas directement de l'état D_1 , mais d'un état peuplé par une conversion interne ultrarapide au cours de la première picoseconde.

Après cette montée, le signal décroît de manière monoexponentielle et l'ajustement donne une durée de vie moyenne de $4,0 \pm 0,1$ ps en solution (Figure 5.6d et 5.6e). Dans le PMMA (Figure B.15), une décroissance plus lente de $18,0 \pm 0,5$ ps est attribuée à une relaxation vibrationnelle restreinte dans la matrice solide. L'absence d'une bande de déplétion de l'état fondamental (*ground state bleaching*, GSB) dans notre système est cohérente avec les observations réalisées dans d'autres systèmes à base de verdazyle. Dans le TPV, il a été rapporté que la déplétion de l'état fondamental est six fois plus faible que le signal ESA. Cette observation a été attribuée à la présence d'une bande d'absorption supplémentaire qui compense la déplétion de l'état fondamental et masque la bande de blanchiment attendue. Dans notre cas, la présence d'une bande ESA supplémentaire dans le proche infrarouge accroît encore le recouvrement spectral avec la bande GSB et empêche son observation.

La décomposition en valeurs singulières des données d'absorption transitoire indique la présence de deux composantes significatives (Figure B.16). Un ajustement global à l'aide d'un modèle cinétique à trois états fournit le meilleur accord avec les données expérimentales : un transfert de population initial sub-picoseconde ($0,5 \pm 0,1$ ps) entre deux états excités, suivi d'une décroissance monoexponentielle ($3,7 \pm 0,4$ ps) vers l'état fondamental. La cinétique ultrarapide, l'absence d'effets de concentration et la similarité des comportements en solution et à l'état solide rendent peu probables des mécanismes de transfert d'électrons ou d'énergie. Cette échelle de temps sub-picoseconde est caractéristique d'une voie de relaxation impliquant une intersection conique entre D_1 et D_0 , tandis que la seconde est attribuée à une relaxation vibrationnelle dans l'état D_0 .

Cette interprétation est soutenue par l'analyse de l'effet de la substitution sur la géométrie de la IC. Nous calculons les énergies de la transition verticale $D_0 \rightarrow D_1$ ainsi que l'énergie de la IC (Tableau

5.2) pour le VR, le TPV et le TPV-Cz. Nous reportons également la géométrie de D_0 et de la IC à l'aide des angles dièdres $\widehat{NNNN}$ et d'inclinaison $\widehat{NNNR}$.

Tableau 5.2 : Énergies de la transition verticale $D_0 \rightarrow D_1$ et de l'intersection conique D_0/D_1 , ainsi que les angles dièdres $\widehat{NNNN}$ et $\widehat{NNNR}$ dans les géométries optimisées D_0 et IC du VR, du TPV et du TPV-Cz. R correspond à H pour VR et à C pour le TPV et le TPV-Cz.

	VR	TPV	TPV-Cz
$D_0 \rightarrow D_1$ (eV)	2.65	1.88	1.88
CI (eV)	1.68	1.65	1.69
$\widehat{NNNN} D_0$ (°)	0.0	0.0	0.0
$\widehat{NNNN} IC$ (°)	-16.3	-33.8	-33.0
$\widehat{NNNR} D_0$ (°)	168.1	161.5	160.6
$\widehat{NNNR} IC$ (°)	279.4	268.1	268.7

Nous trouvons une IC à la fois dans le TPV et dans le TPV-Cz, présentant des caractéristiques structurales et énergétiques comparables à celles du VR. La IC reste caractérisée par une perte de planarité du cycle et est plus prononcée que dans le VR, avec un angle dièdre $\widehat{NNNN}$ atteignant $-33,8^\circ$ dans le TPV et $-33,0^\circ$ dans le TPV-Cz. L'angle dièdre $\widehat{NNNR}$ montre une variation importante de plus de $+100^\circ$ dans toutes les molécules au niveau de la IC, avec une distorsion plus faible observée dans les verdazyles substitués.

L'énergie de la IC est similaire après substitution (1,68 eV dans le VR, 1,65 eV dans le TPV et 1,69 eV dans le TPV-Cz), mais reste nettement inférieure à l'énergie d'excitation verticale et demeure facilement accessible. Ceci explique pourquoi une décroissance non radiative ultrarapide est observée dans les deux dérivés. De plus, l'analyse des orbitales du TPV-Cz révèle que la substitution par un groupe donneur ne conduit qu'à une délocalisation très partielle de la HOMO

sur le carbazole (Figure 5.7). Le caractère de transfert de charge qui en résulte reste donc très faible, et l'excitation demeure principalement confinée au cycle verdazyle. Par conséquent, la réorganisation électronique induite reste très proche de celle observée pour VR et TPV et ne modifie pas significativement la densité de transition électronique. Ainsi, l'introduction d'un groupe carbazole dans le TPV n'empêche pas de manière significative l'accès à la IC responsable de la décroissance ultrarapide.

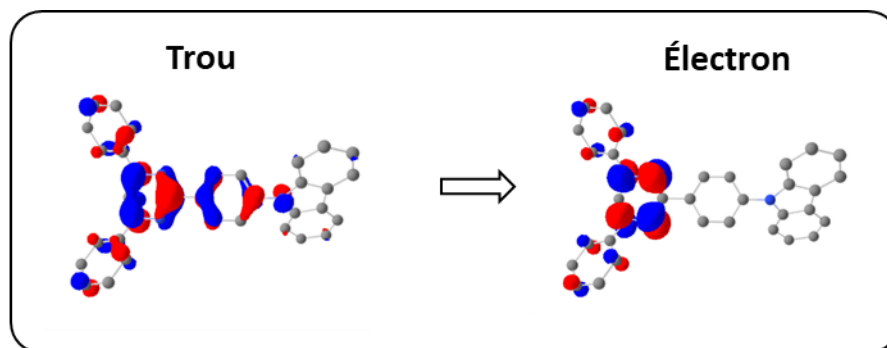


Figure 5.7 : NTO principale (contribution de 93 %) pour la transition $D_0 \rightarrow D_1$ de TPV-Cz (valeur d'isodensité : 0,04).

Un groupe donneur d'électrons plus fort serait nécessaire pour localiser davantage la HOMO sur le donneur et influencer significativement la IC. Toutefois, comme la SOMO demeure confinée aux atomes d'azote du cycle verdazyl, cela réduirait progressivement le recouvrement spatial entre les orbitales, conduisant à une diminution de la force d'oscillateur. Le choix du donneur doit donc équilibrer la capacité à lever la dégénérescence des états et la nécessité de préserver un recouvrement orbital suffisant pour l'émission.

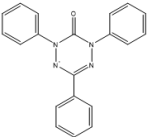
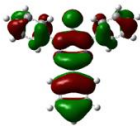
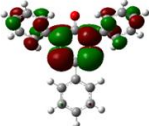
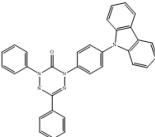
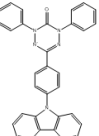
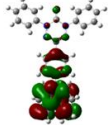
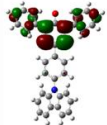
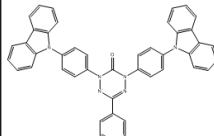
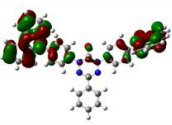
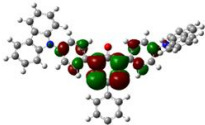
Ces résultats montrent que la IC reste énergétiquement accessible dans tous les dérivés et que l'ajout de substituants y compris des groupes donneurs d'électrons tels que le carbazole n'affecte pas significativement sa géométrie. Sur la base de ces résultats, deux stratégies peuvent être envisagées pour concevoir des émetteurs brillants à base de verdazyles. La première consiste à ajuster la nature de la transition vers un état de transfert de charge marqué afin de modifier la densité de transition électronique tout en maintenant un recouvrement orbital suffisant. La deuxième stratégie consiste à contraindre structurellement le cycle du verdazyle afin de rendre énergétiquement défavorable le mouvement hors du plan des atomes d'azote dans l'état D_1 . Ces

stratégies soulignent l'importance de considérer à la fois les facteurs électroniques et géométriques dans la conception moléculaire future de dérivés du verdazyle luminescents.

Dans cette perspective, la première stratégie a été étudiée introduisant un état de transfert de charge par fonctionnalisation d'un donneur à différentes positions du cycle verdazyle. Il est important de noter la SOMO n'est pas délocalisée au niveau du carbone sp^2 et des groupements qui y sont attachés. Cela implique qu'une fonctionnalisation du cycle verdazyle à cette position par un groupement fortement donneur conduirait à un recouvrement nul des orbitales de transition. Une telle stratégie ne constitue donc pas un choix judicieux pour induire une émission efficace.

Afin d'introduire une localisation de la HOMO sur le groupement carbazole, l'effet de l'introduction d'un groupement oxo (6-oxoverdazyle) dans le cycle verdazyle du TPV-Cz a d'abord été étudié (Tableau 5.3). Le caractère électroattracteur de ce groupement abaisse l'énergie des orbitales localisées sur le cycle verdazyle, ce qui permet de délocaliser préférentiellement la HOMO sur le carbazole. Comme attendu, cette localisation de la HOMO entraîne un recouvrement quasi nul des orbitales de transition, et donc une force d'oscillateur très faible, de l'ordre de 0,02.

Tableau 5.3 : Longueur d'onde d'absorption, force d'oscillateur et localisation des orbitales HOMO et SOMO des différents composés 6-oxoverdazyles en fonction de la position du groupement carbazole.

Structure	$\lambda_{\text{abs}}(\text{nm})$	f	HOMO	SOMO
	536	0.07		
	605	0.12		
	617	0.02		
	632	0.17		

En revanche, l'introduction d'un groupement carbazole sur les positions N-phényles du verdazyle conduit à un meilleur recouvrement des orbitales de transition, ce qui se traduit par une augmentation de la force d'oscillateur à 0,12 pour le composé monosubstitué (6-oxoTPV) et à 0,17 pour le disubstitué. Toutefois, le manque notable de littérature concernant la fonctionnalisation des positions N-phényles des verdazyles rend la synthèse de ces composés particulièrement complexe.

Dans ce contexte, nous avons adapté une procédure de synthèse afin d'obtenir le 6-oxoTPV à partir d'une hydrazine fonctionnalisée par un carbazole. Néanmoins, l'instabilité de cette hydrazine a empêché son isolement et son utilisation ultérieure (Figure B.17). De même, nos tentatives de synthèse du composé par couplage d'Ullmann entre un verdazyle halogéné et un carbazole se sont révélées infructueuses (Figure B.18).

Par conséquent, le développement de nouvelles stratégies de synthèse apparaît nécessaire afin de permettre l'obtention de véritables états de transfert de charge efficaces au sein des composés verdazyles.

5.6 Conclusion

En résumé, la combinaison de nos résultats expérimentaux et théoriques offrent une explication au caractère systématiquement non-émissifs des radicaux verdazyles. La désactivation non-radiative de l'état excité implique une intersection conique entre les états D_1 et D_0 . Cette intersection est induite par une distorsion hors du plan du cycle verdazyle qui déstabilise l'état D_0 sans affecter significativement l'état D_1 .

Afin d'évaluer l'impact d'un état CT sur la présence de la IC, un groupe donneur carbazole a été introduit dans le squelette du verdazyle. Cette modification ne parvient pas à supprimer la décroissance non radiative ultrarapide observé dans les verdazyles. Une conversion interne avec une dynamique de $0,5 \pm 0,1$ ps est observée pour l'état D_1 , suivie d'une relaxation vibrationnelle de l'état D_0 de $3,7 \pm 0,4$ ps en solution. L'unité carbazole ne délocalise pas suffisamment l'orbitale de transition en dehors du cœur verdazyle et un groupe donneur d'électrons plus fort serait nécessaire. En conséquence, elle a peu d'effet sur la géométrie et l'énergie de l'intersection conique, et la voie de décroissance non radiative reste active.

Dans l'ensemble, ces résultats améliorent notre compréhension des mécanismes photophysiques fondamentaux régissant les radicaux verdazyles et fournissent des lignes directrices de conception pour le développement de nouveaux dérivés luminescents. La suppression de la décroissance non radiative nécessite de rendre énergétiquement défavorable la déviation par rapport à la planarité du cycle verdazyle, soit en contraignant la géométrie, soit en modifiant la densité de transition électronique du système.

CHAPITRE 6 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

L'amélioration de la luminescence des molécules organiques par le contrôle des états de spin et de leur dynamique a constitué le fil conducteur de cette thèse. En combinant des approches expérimentales et théoriques complémentaires, deux stratégies distinctes ont été explorées : l'amélioration de la récolte des états triplets dans des systèmes TADF par augmentation du couplage spin-orbite et l'étude de systèmes radicalaires présentant des états excités de spin doublet, pour lesquels les transitions optiques vers l'état fondamentale sont autorisées.

Dans une première partie, l'halogénéation du 1,3-bis(N-carbazolyl)benzène (mCP) a permis de démontrer l'efficacité de l'effet d'atome lourd pour moduler les taux de croisement intersystème et de phosphorescence de ce matériau hôte. Les résultats montrent que cet effet dépend fortement de la nature, du nombre et de la position des atomes d'halogène introduits sur le squelette du mCP. En particulier, le taux de croisement intersystème est multiplié par près de 280, passant de $(5,3 \pm 0,4) \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ pour le mCP non substitué à $(1,5 \pm 0,1) \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ pour le dérivé mCP-Br₅.

Les calculs DFT et TD-DFT ont par ailleurs mis en évidence l'importance du choix et de l'ajustement des fonctionnelles hybrides pour décrire correctement les propriétés photophysiques de ces systèmes. L'introduction de corrections relativistes a également permis, via le calcul des éléments de matrice de couplage spin-orbite (SOCME), d'établir un lien direct entre les observations expérimentales et l'intensité du couplage entre les états excités singulet et triplet.

Lorsqu'ils sont utilisés comme matériaux hôtes dans des dispositifs TADF, ces dérivés halogénés induisent également une augmentation significative du taux de croisement intersystème inverse (rISC) de l'émetteur, révélant un effet d'atome lourd externe efficace. Le taux de rISC est ainsi multiplié par un facteur quatre lorsque le mCP-I ou le mCP-Br₅ est utilisé comme hôte pour l'émetteur TPA-DCPP, sans modification significative du rendement quantique de photoluminescence. Cette approche apparaît donc comme une stratégie prometteuse pour réduire la durée de vie des états triplets sans nécessiter de modification du squelette moléculaire de l'émetteur, ce qui en fait une méthode particulièrement versatile. Des résultats similaires ont par ailleurs été obtenus avec un second émetteur TADF, le 4CzIPN.

Cependant, la fabrication d'OLEDs utilisant ces hôtes fonctionnalisés a révélé une instabilité électrique des dispositifs pour des tensions de fonctionnement supérieures à 5 V. Les analyses thermogravimétriques ayant exclu une dégradation thermique des matériaux, des études électrochimiques, ainsi qu'une optimisation des concentrations et de l'architecture des dispositifs seraient nécessaires pour identifier l'origine de cette instabilité et poursuivre le développement de cette approche.

Dans une seconde partie, l'étude expérimentale et théorique de radicaux verdazyles a permis de mettre en lumière les mécanismes fondamentaux à l'origine de leur caractère non luminescent. Les mesures d'absorption transitoire sur le dérivé carbazole TPV-Cz révèlent une conversion interne ultrarapide de $0,5 \pm 0,1$ ps, suivie d'une relaxation vibrationnelle rapide de $3,7 \pm 0,4$ ps. Les calculs SF-TDDFT ont permis d'identifier une intersection conique de basse énergie entre les états D_1 et D_0 , induite par une perte de planarité du cycle verdazyle. Cette intersection conique est observée dans plusieurs dérivés, indiquant qu'elle constitue une propriété récurrente du verdazyle.

Deux stratégies ont été identifiées pour lever l'accessibilité de cette intersection conique. La première consiste à modifier profondément la nature de la transition électronique afin de redistribuer la densité électronique de l'état excité et d'augmenter l'énergie de l'état à proximité de la géométrie de l'intersection. La seconde repose sur une contrainte structurale du cycle verdazyle, visant à rendre énergétiquement défavorable la distorsion hors du plan.

Dans l'exploration de la première stratégie, des structures théoriques de type 6-oxo-TPV ont été identifiées, présentant un caractère de transfert de charge marqué lorsque le groupement donneur est positionné sur le N-phényle, avec une force d'oscillateur significative atteignant 0,17. À l'inverse, une fonctionnalisation sur la position C-phényle conduit systématiquement à une extinction de la force d'oscillateur, due à un recouvrement inefficace entre les orbitales HOMO et SOMO. Cette observation explique l'inefficacité des stratégies de fonctionnalisation classiques, majoritairement centrées sur cette position, pour induire une émission dans les verdazyles. Néanmoins, le manque de littérature concernant la synthèse de verdazyles fonctionnalisés sur les positions N-phényle constitue un obstacle majeur, et les tentatives de synthèse de dérivés 6-oxoTPV se sont révélées infructueuses. Le développement de nouvelles voies de synthèse apparaît donc indispensable pour permettre l'accès à ces architectures innovantes.

En perspective, ce travail ouvre plusieurs axes de recherche, tant pour le développement de matériaux hôtes permettant de rationaliser l'halogénéation pour l'amélioration des performances des OLEDs que pour l'étude de l'impact de ces fonctionnalisations sur la stabilité et la dégradation des dispositifs. Il souligne également le rôle central de la modélisation théorique dans la compréhension et la conception de matériaux aux propriétés luminescentes encore peu explorées, comme les radicaux organiques. Plus largement, cette thèse contribue à une compréhension approfondie des dynamiques de spin dans les systèmes organiques et fournit des lignes directrices pour le développement futur de matériaux optoélectroniques innovants.

RÉFÉRENCES

- [1] A. U. Acuña et F. Amat-Guerri, « Early History of Solution Fluorescence: The Lignum nephriticum of Nicolás Monardes », 2007, p. 4. doi: 10.1007/4243_2007_006.
- [2] G. G. Stokes, « On the change of refrangibility of light », *Philos. Trans. R. Soc. Lond.*, p. 463, 1852, doi: 10.1098/rstl.1852.0022.
- [3] A. Bernanose, M. Comte, et P. Vouaux, « Sur un nouveau mode d'émission lumineuse chez certains composés organiques », *Journal de Chimie Physique*, p. 64-68, 1953, doi: 10.1051/jcp/1953500064.
- [4] C. W. Tang et S. A. Vanslyke, « Organic electroluminescent diodes », *Appl. Phys. Lett.*, p. 913, 1987, doi: 10.1063/1.98799.
- [5] « Taille du marché OLED, part de l'industrie | Prévisions, 2026-2034 ». Consulté le: 14 janvier 2026. [En ligne]. Disponible à: <https://www.fortunebusinessinsights.com/fr/organic-light-emitting-diode-oled-market-106002>
- [6] H. Nishikawa, « Chapter 3 - Structures and properties of amorphous silicon dioxide—Issues on the reliability and novel applications », H. S. B. T.-S.-B. M. and D. Nalwa, Éd., Burlington: Academic Press, 2001, p. 93-122. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-012513909-0/50014-3>.
- [7] N. J. Turro, V. Ramamurthy, et J. C. Scaiano, « Modern Molecular Photochemistry of Organic Molecules », *Photochem. Photobiol.*, vol. 88, n° 4, 2012, doi: 10.1111/j.1751-1097.2012.01178.x.
- [8] M. A. Omary et H. H. Patterson, « Luminescence, Theory », J. C. Lindon, G. E. Tranter, et D. W. B. T.-E. of S. and S. (Third E. Koppenaal, Éd., Oxford: Academic Press, 2017, p. 636-653. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803224-4.00193-X>.
- [9] M. Sauer, J. Hofkens, et J. Enderlein, *Handbook of Fluorescence Spectroscopy and Imaging: From Single Molecules to Ensembles*. 2011. doi: 10.1002/9783527633500.
- [10] P. W. Atkins et Julio. De Paula, « Molecular spectroscopy : Electronic transitions », dans *Physical chemistry*, Oxford; New York: Oxford University Press, 2006, p. 492-494.
- [11] B. Wardle, « Principles and Applications of Photochemistry », 2009, Jablonski, p. 51.

- [12] B. M. Ham et A. MaHam, « Fluorescence and Phosphorescence Theory », dans *Analytical Chemistry: A Chemist and Laboratory Technician's Toolkit*, 2015, Fluorescen, p. 240.
- [13] J. R. Lakowicz, « Introduction to Fluorescence », dans *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 2006, p. 1-26. doi: 10.1007/978-0-387-46312-4.
- [14] A. Moliton, « Electronique et optoélectronique organiques », dans *Photophysique et processus optiques dans les milieux conjugués*, 2011, p. 206-210. doi: 10.1007/978-2-8178-0103-2.
- [15] S. E. Braslavsky, « Glossary of terms used in photochemistry 3rd edition: (IUPAC Recommendations 2006) », *Pure and Applied Chemistry*, vol. 79, n° 3, p. 293-465, mars 2007, doi: 10.1351/PAC200779030293/XML.
- [16] R. Coehoorn, P. A. Bobbert, et H. Van Eersel, « Förster-type triplet-polaron quenching in disordered organic semiconductors », *Phys. Rev. B*, p. 1-11, 2017, doi: 10.1103/PhysRevB.96.184203.
- [17] C. Ganzorig et M. Fujihira, « A possible mechanism for enhanced electrofluorescence emission through triplet-triplet annihilation in organic electroluminescent devices », *Appl. Phys. Lett.*, p. 3137-3139, 2002, doi: 10.1063/1.1515129.
- [18] A. Köhler et H. Bässler, « Electronic and Optical Processes of Organic Semiconductors », dans *Electronic Processes in Organic Semiconductors: An Introduction*, 2015, p. 287-290. doi: 10.1002/9783527685172.
- [19] S. Forget et S. Chénais, « Intermolecular Phenomena : Quenching and Energy Transfer », dans *Organic Solid-State Lasers*, 2013, p. 48-56.
- [20] C. Li, L. Duan, D. Zhang, et Y. Qiu, « Thermally Activated Delayed Fluorescence Sensitized Phosphorescence: A Strategy to Break the Trade-Off between Efficiency and Efficiency Roll-Off », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, p. 15154-15159, 2015, doi: 10.1021/acsami.5b04090.
- [21] J. R. Lakowicz, « Mechanisms and Dynamics of Fluorescence Quenching », dans *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 2006, p. 331-351. doi: 10.1007/978-0-387-46312-4_9.

- [22] R. A. Marcus, « On the Theory of Oxidation-Reduction Reactions Involving Electron Transfer. I », *J. Chem. Phys.*, vol. 24, n° 5, p. 966-978, mai 1956, doi: 10.1063/1.1742723.
- [23] W. W. Parson, « Generalizing the Marcus equation », *Journal of Chemical Physics*, vol. 152, n° 18, p. 184106, mai 2020, doi: 10.1063/5.0007569/972934.
- [24] J. R. Miller, L. T. Calcaterra, et G. L. Closs, « Intramolecular long-distance electron transfer in radical anions. The effects of free energy and solvent on the reaction rates », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 106, n° 10, p. 3047-3049, mai 1984, doi: 10.1021/ja00322a058.
- [25] C. A. Parker et C. G. Hatchard, « Triplet-singlet emission in fluid solutions. Phosphorescence of eosin », *Transactions of the Faraday Society*, vol. 57, n° 0, p. 1894-1904, janv. 1961, doi: 10.1039/TF9615701894.
- [26] A. Maciejewski, M. Szymanski, et R. P. Steer, « Thermally activated delayed S1 fluorescence of aromatic thiones », *J. Phys. Chem.*, vol. 90, n° 23, p. 6314-6318, nov. 1986, doi: 10.1021/j100281a051.
- [27] A. Endo, M. Ogasawara, A. Takahashi, D. Yokoyama, Y. Kato, et C. Adachi, « Thermally activated delayed fluorescence from Sn⁴⁺-porphyrin complexes and their application to organic light-emitting diodes -A novel mechanism for electroluminescence », *Advanced Materials*, vol. 21, n° 47, p. 4802-4806, déc. 2009, doi: 10.1002/ADMA.200900983.
- [28] J. U. Kim *et al.*, « Nanosecond-time-scale delayed fluorescence molecule for deep-blue OLEDs with small efficiency rolloff », *Nat. Commun.*, vol. 11, n° 1, p. 1765, déc. 2020, doi: 10.1038/S41467-020-15558-5.
- [29] K. Schmidt *et al.*, « Intersystem Crossing Processes in Nonplanar Aromatic Heterocyclic Molecules », *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 111, n° 42, p. 10490-10499, oct. 2007, doi: 10.1021/JP075248Q.
- [30] A. Monkman, « Photophysics of thermally activated delayed fluorescence », dans *Highly Efficient OLEDs: Materials Based on Thermally Activated Delayed Fluorescence*, 2018. doi: 10.1002/9783527691722.ch12.

- [31] M. Y. Wong et E. Zysman-Colman, « Purely Organic Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials for Organic Light-Emitting Diodes », *Advanced Materials*, vol. 29, n° 22, p. 1605444, juin 2017, doi: 10.1002/adma.201605444.
- [32] M. Y. Wong et E. Zysman-Colman, « Purely Organic Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials for Organic Light-Emitting Diodes », *Advanced Materials*, vol. 29, n° 22, p. 1605444, juin 2017, doi: 10.1002/adma.201605444.
- [33] X.-K. Chen, S.-F. Zhang, J.-X. Fan, et A.-M. Ren, « Nature of Highly Efficient Thermally Activated Delayed Fluorescence in Organic Light-Emitting Diode Emitters: Nonadiabatic Effect between Excited States », *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, n° 18, p. 9728-9733, mai 2015, doi: 10.1021/acs.jpcc.5b00276.
- [34] M. K. Etherington, J. Gibson, H. F. Higginbotham, T. J. Penfold, et A. P. Monkman, « Revealing the spin-vibronic coupling mechanism of thermally activated delayed fluorescence », *Nat. Commun.*, p. 13680, 2016, doi: 10.1038/ncomms13680.
- [35] Q. Zhang *et al.*, « Design of efficient thermally activated delayed fluorescence materials for pure blue organic light emitting diodes », *J. Am. Chem. Soc.*, p. 14706-14709, 2012, doi: 10.1021/ja306538w.
- [36] J. Gibson et T. J. Penfold, « Nonadiabatic coupling reduces the activation energy in thermally activated delayed fluorescence », *Physical Chemistry Chemical Physics*, p. 8428-8434, 2017, doi: 10.1039/c7cp00719a.
- [37] T. J. Penfold et J. Gibson, « The Role of Vibronic Coupling for Intersystem Crossing and Reverse Intersystem Crossing Rates in TADF Molecules », 29 octobre 2018. doi: doi:10.1002/9783527691722.ch9.
- [38] M. Sarma et K. T. Wong, « Exciplex: An Intermolecular Charge-Transfer Approach for TADF », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 10, n° 23, p. 19279-19304, juin 2018, doi: 10.1021/ACSAMI.7B18318.
- [39] S. Lee *et al.*, « The Role of Charge Balance and Excited State Levels on Device Performance of Exciplex-based Phosphorescent Organic Light Emitting Diodes », *Sci. Rep.*, 2017, doi: 10.1038/s41598-017-12059-2.

- [40] T. Hatakeyama *et al.*, « Ultrapure Blue Thermally Activated Delayed Fluorescence Molecules: Efficient HOMO-LUMO Separation by the Multiple Resonance Effect », *Advanced Materials*, vol. 28, n° 14, p. 2777-2781, avr. 2016, doi: 10.1002/ADMA.201505491.
- [41] H. Lim, H. J. Cheon, S. J. Woo, S. K. Kwon, Y. H. Kim, et J. J. Kim, « Highly Efficient Deep-Blue OLEDs using a TADF Emitter with a Narrow Emission Spectrum and High Horizontal Emitting Dipole Ratio », *Advanced Materials*, vol. 32, n° 47, p. 2004083, nov. 2020, doi: 10.1002/ADMA.202004083.
- [42] X. Lv *et al.*, « Extending the π -Skeleton of Multi-Resonance TADF Materials towards High-Efficiency Narrowband Deep-Blue Emission », *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 61, n° 29, p. e202201588, juill. 2022, doi: 10.1002/ANIE.202201588.
- [43] X. Luo, L. Zhang, Y. Zheng, et L. Ding, « Improving reverse intersystem crossing of MR-TADF emitters for OLEDs », *Journal of Semiconductors*, vol. 43, n° 11, p. 110202, nov. 2022, doi: 10.1088/1674-4926/43/11/110202.
- [44] T. J. Penfold, F. B. Dias, et A. P. Monkman, « The theory of thermally activated delayed fluorescence for organic light emitting diodes », 2018. doi: 10.1039/c7cc09612g.
- [45] S. R. Forrest, *Organic electronics: Foundations to applications*. Oxford University Press, 2020. doi: 10.1093/oso/9780198529729.001.0001.
- [46] N. J. Turro, V. Ramamurthy, et J. C. Scaiano, « Modern Molecular Photochemistry of Organic Molecules », *Photochem. Photobiol.*, vol. 88, n° 4, 2012, doi: 10.1111/j.1751-1097.2012.01178.x.
- [47] M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, et S. R. Forrest, « Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 75, n° 1, p. 4-6, juill. 1999, doi: 10.1063/1.124258.
- [48] K. A. King, P. J. Spellane, et R. J. Watts, « Excited-State Properties of a Triply Ortho-Metalated Iridium(III) Complex », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 107, n° 5, p. 1431-1432, 1985, doi: 10.1021/ja00291a064.

- [49] M. Cocchi *et al.*, « Highly efficient organic electrophosphorescent light-emitting diodes with a reduced quantum efficiency roll off at large current densities », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 84, n° 7, p. 1052-1054, févr. 2004, doi: 10.1063/1.1646214.
- [50] H. F. Xiang, S. C. Chan, K. K. Y. Wu, C. M. Che, et P. T. Lai, « High-efficiency red electrophosphorescence based on neutral bis(pyrrole)-diimine platinum(II) complex », *Chemical Communications*, n° 11, p. 1408-1410, mars 2005, doi: 10.1039/b415711g.
- [51] D. Yang, Y. Xu, Y. Yao, J. Zhang, J. Wang, et Y. Wang, « A red light-emitting ionic europium (III) complex applied in near UV LED », *Synth. Met.*, vol. 221, p. 236-241, nov. 2016, doi: 10.1016/j.synthmet.2016.08.016.
- [52] M. Gomberg, « AN INSTANCE OF TRIVALENT CARBON: TRIPHENYLMETHYL. », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 22, n° 11, p. 757-771, nov. 2002, doi: 10.1021/JA02049A006.
- [53] G. N. Lewis, D. Lifkin, et T. T. Magel, « The Light Absorption and Fluorescence of Triarylmethyl Free Radicals », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 66, n° 9, p. 1579-1583, sept. 1944, doi: 10.1021/JA01237A048.
- [54] S. I. Weissman, « Fluorescence Spectrum of Triphenylmethyl at 4°K », *J. Chem. Phys.*, vol. 22, n° 1, p. 155-155, janv. 1954, doi: 10.1063/1.1739842.
- [55] M. Ballester, J. Riera-Figueras, J. Castaner, C. Badfa, et J. M. Monso, « Inert carbon free radicals. I. Perchlorodiphenylmethyl and perchlorotriphenylmethyl radical series », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 93, n° 9, p. 2215-2225, mai 1971, doi: 10.1021/ja00738a021.
- [56] M. A. Fox, E. Gaillard, et C. C. Chen, « Photochemistry of stable free radicals: the photolysis of perchlorotriphenylmethyl radicals », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 109, n° 23, p. 7088-7094, nov. 1987, doi: 10.1021/ja00257a030.
- [57] O. Armet *et al.*, « Inert carbon free radicals. 8. Polychlorotriphenylmethyl radicals. Synthesis, structure, and spin-density distribution », *Journal of Physical Chemistry*, vol. 91, n° 22, p. 5608-5616, 1987, doi: 10.1021/J100306A023.
- [58] H. C. Longuet-Higgins et J. A. Pople, « The Electronic Spectra of Aromatic Molecules IV: Excited States of Odd Alternant Hydrocarbon Radicals and Ions », *Proceedings of the*

- Physical Society. Section A*, vol. 68, n° 7, p. 591, juill. 1955, doi: 10.1088/0370-1298/68/7/307.
- [59] A. Abdurahman *et al.*, « Understanding the luminescent nature of organic radicals for efficient doublet emitters and pure-red light-emitting diodes », *Nat. Mater.*, 2020, doi: 10.1038/s41563-020-0705-9.
- [60] V. Gamero, D. Velasco, S. Latorre, F. López-Calahorra, E. Brillas, et L. Juliá, « [4-(N-Carbazolyl)-2,6-dichlorophenyl]bis(2,4,6-trichlorophenyl)methyl radical an efficient red light-emitting paramagnetic molecule », *Tetrahedron Lett.*, vol. 47, n° 14, 2006, doi: 10.1016/j.tetlet.2006.02.022.
- [61] K. Matsuda *et al.*, « Photostability of luminescent tris(2,4,6-trichlorophenyl)methyl radical enhanced by terminal modification of carbazole donor », *Chemical Communications*, vol. 58, n° 97, p. 13443-13446, déc. 2022, doi: 10.1039/D2CC04481A.
- [62] S. Dong, A. Obolda, Q. Peng, Y. Zhang, S. Marder, et F. Li, « Multicarbazolyl substituted TTM radicals: red-shift of fluorescence emission with enhanced luminescence efficiency », *Mater. Chem. Front.*, vol. 1, n° 10, p. 2132-2135, sept. 2017, doi: 10.1039/C7QM00273D.
- [63] H. Guo *et al.*, « High stability and luminescence efficiency in donor–acceptor neutral radicals not following the Aufbau principle », *Nature Materials* 2019 18:9, vol. 18, n° 9, p. 977-984, juill. 2019, doi: 10.1038/s41563-019-0433-1.
- [64] L. Chen *et al.*, « 2,7-Substituted N-Carbazole Donors on Tris(2,4,6-trichlorophenyl)methyl Radicals with High Quantum Yield », *Adv. Opt. Mater.*, vol. 10, n° 7, p. 2102101, avr. 2022, doi: 10.1002/ADOM.202102101.
- [65] S. Castellanos, D. Velasco, F. López-Calahorra, E. Brillas, et L. Julia, « Taking Advantage of the Radical Character of Tris(2,4,6-trichlorophenyl)methyl To Synthesize New Paramagnetic Glassy Molecular Materials », *Journal of Organic Chemistry*, vol. 73, n° 10, p. 3759-3767, mai 2008, doi: 10.1021/JO702723K.
- [66] S. Kimura, T. Kusamoto, S. Kimura, K. Kato, Y. Teki, et H. Nishihara, « Magnetoluminescence in a Photostable, Brightly Luminescent Organic Radical in a Rigid Environment », *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 57, n° 39, p. 12711-12715, sept. 2018, doi: 10.1002/ANIE.201805466.

- [67] M. López, D. Velasco, F. López-Calahorra, et L. Juliá, « Light-emitting persistent radicals for efficient sensor devices of solvent polarity », *Tetrahedron Lett.*, vol. 49, n° 35, p. 5196-5199, août 2008, doi: 10.1016/J.TETLET.2008.06.040.
- [68] Y. Gao, A. Obolda, M. Zhang, et F. Li, « A pure red organic light-emitting diode based on a luminescent derivative of tris(2,4,6-trichlorotriphenyl)methyl radical », *Dyes and Pigments*, vol. 139, p. 644-650, avr. 2017, doi: 10.1016/J.DYEPIG.2016.12.063.
- [69] C. Lu *et al.*, « Towards Efficient and Stable Donor-Acceptor Luminescent Radicals », *Advanced Materials*, vol. 35, n° 6, p. 2208190, févr. 2023, doi: 10.1002/ADMA.202208190.
- [70] M. E. Arnold et A. J. C. Kuehne, « (2,6-Dichloro-4-iodophenyl)bis(2,4,6-trichlorophenyl)methane as a precursor in efficient cross-coupling reactions for donor and acceptor functionalized triphenylmethyl radicals », *Dyes and Pigments*, vol. 208, p. 110863, janv. 2023, doi: 10.1016/J.DYEPIG.2022.110863.
- [71] J. Ding, S. Dong, M. Zhang, et F. Li, « Efficient pure near-infrared organic light-emitting diodes based on tris(2,4,6-trichlorophenyl)methyl radical derivatives », *J. Mater. Chem. C Mater.*, vol. 10, n° 38, p. 14116-14121, oct. 2022, doi: 10.1039/D2TC03299F.
- [72] C. Yan *et al.*, « Stable Diarylamine-Substituted Tris(2, 4, 6-trichlorophenyl)methyl Radicals: One-Step Synthesis, Near-Infrared Emission, and Redox Chemistry », *CCS Chemistry*, vol. 41, n° 9, p. 3190-3203, sept. 2022, doi: 10.31635/CCSCHEM.021.202101513.
- [73] A. Heckmann *et al.*, « Highly Fluorescent Open-Shell NIR Dyes: The Time-Dependence of Back Electron Transfer in Triarylamine-Perchlorotriphenylmethyl Radicals », *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, n° 49, p. 20958-20966, 2009, doi: 10.1021/JP908425W.
- [74] X. Ai *et al.*, « Efficient radical-based light-emitting diodes with doublet emission », *Nature*, 2018, doi: 10.1038/s41586-018-0695-9.
- [75] S. Dong, W. Xu, H. Guo, W. Yan, M. Zhang, et F. Li, « Effects of substituents on luminescent efficiency of stable triaryl methyl radicals », *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 20, n° 27, p. 18657-18662, juill. 2018, doi: 10.1039/C8CP01492B.

- [76] S. Kimura, A. Tanushi, T. Kusamoto, S. Kochi, T. Sato, et H. Nishihara, « A luminescent organic radical with two pyridyl groups: high photostability and dual stimuli-responsive properties, with theoretical analyses of photophysical processes », *Chem. Sci.*, vol. 9, n° 7, p. 1996-2007, févr. 2018, doi: 10.1039/C7SC04034B.
- [77] Y. Hattori, T. Kusamoto, et H. Nishihara, « Luminescence, stability, and proton response of an open-shell (3,5-Dichloro-4-pyridyl)bis(2,4,6-trichlorophenyl)methyl radical », *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 53, n° 44, p. 11845-11848, sept. 2014, doi: 10.1002/ANIE.201407362.
- [78] Y. Hattori *et al.*, « The simplest structure of a stable radical showing high fluorescence efficiency in solution: benzene donors with triarylmethyl radicals », *Chem. Sci.*, vol. 13, n° 45, p. 13418, oct. 2022, doi: 10.1039/D2SC05079J.
- [79] D. Velasco, S. Castellanos, M. López, F. López-Calahorra, E. Brillas, et L. Juliá, « Red Organic Light-Emitting Radical Adducts of Carbazole and Tris(2,4,6-trichlorotriphenyl)methyl Radical That Exhibit High Thermal Stability and Electrochemical Amphotericity », *Journal of Organic Chemistry*, vol. 72, n° 20, p. 7523-7532, sept. 2007, doi: 10.1021/JO0708846.
- [80] S. Kimura *et al.*, « An Open-shell, Luminescent, Two-Dimensional Coordination Polymer with a Honeycomb Lattice and Triangular Organic Radical », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 143, n° 11, p. 4329-4338, mars 2021, doi: 10.1021/JACS.0C13310.
- [81] H. E. Hackney, C. Ruchlin, E. Stahle, et D. F. Perepichka, « Chloromethoxytrityls: Tuning the SOMO Level of Stable Luminescent Radicals », *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 64, n° 37, p. e202512411, sept. 2025, doi: 10.1002/ANIE.202512411.
- [82] Z. Zhu *et al.*, « Dual Channel Emissions of Kasha and Anti-Kasha from a Single Radical Molecule », *Angewandte Chemie*, vol. 136, n° 42, p. e202410552, oct. 2024, doi: 10.1002/ANGE.202410552.
- [83] M. BALLESTER, J. RIERA, J. CASTANER, C. ROVIRA, et O. ARMET, « ChemInform Abstract: An Easy, High-Yield Synthesis of Highly Chlorinated Mono-, Di- and Triarylmethanes. », *Chemischer Informationsdienst*, vol. 17, n° 22, p. no-no, juin 1986, doi: 10.1002/CHIN.198622154.

- [84] S. Goldschmidt, « über zweiwertigen Stickstoff: Das Triphenyl-hydrazyl. (II. Mitteilung über Amin-Oxydation) », *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 53, n° 1, p. 44-62, janv. 1920, doi: 10.1002/CBER.19200530107.
- [85] S. Goldschmidt et K. Renn, « Zweiwertiger Stickstoff: über das A, A-Diphenyl-B-trinitrophenyl-hydrazyl. (IV. Mitteilung über Amin-Oxydation) », *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 55, n° 3, p. 628-643, mars 1922, doi: 10.1002/CBER.19220550308.
- [86] A. T. Balaban, P. T. Frangopol, M. Frangopol, et N. Negoiță, « Stability and equilibria of free radicals-III. Preparation of stable, sterically shielded, diarylnitrogen radicals with donor and acceptor aryl groups in the same molecule », *Tetrahedron*, vol. 23, n° 12, p. 4661-4676, 1967, doi: 10.1016/S0040-4020(01)92564-5.
- [87] A. T. Balaban, P. T. Frangopol, M. Marculescu, et J. Bally, « Factors affecting stability and equilibria of free radicals. Steric factors in hydrazyls », *Tetrahedron*, vol. 13, n° 4, p. 258-267, 1961, doi: 10.1016/S0040-4020(01)92219-7.
- [88] M. S. Blois, « Antioxidant Determinations by the Use of a Stable Free Radical », *Nature 1958 181:4617*, vol. 181, n° 4617, p. 1199-1200, 1958, doi: 10.1038/1811199a0.
- [89] R. Kuhn et H. Trischmann, « Über auffallend stabile N-haltige Radikale », *Angewandte Chemie*, vol. 75, n° 6, p. 294-295, mars 1963, doi: 10.1002/ANGE.19630750607.
- [90] R. Kuhn et H. Trischmann, « Surprisingly Stable Nitrogenous Free Radicals », *Angewandte Chemie International Edition in English*, vol. 2, n° 3, p. 155-155, mars 1963, doi: 10.1002/ANIE.196301552.
- [91] R. Kuhn et H. Trischmann, « Über Verdazyle, eine neue Klasse cyclischer N-haltiger Radikale », *Monatsh. Chem.*, vol. 95, n° 2, p. 457-479, mars 1964, doi: 10.1007/BF00901311.
- [92] F. A. Neugebauer et H. Fischer, « 6-Oxoverdazyls », *Angewandte Chemie International Edition in English*, vol. 19, n° 9, p. 724-725, sept. 1980, doi: 10.1002/ANIE.198007241.
- [93] F. A. Neugebauer, H. Fischer, et R. Siegel, « 6-Oxo- und 6-Thioxoverdazyle », *Chem. Ber.*, vol. 121, n° 5, p. 815-822, mai 1988, doi: 10.1002/CBER.19881210502.

- [94] F. A. Neugebauer, H. Fischer, R. Siegel, et C. Krieger, « 2,4-Dialkylsubstituierte Carbo- und Thiocarbonohydrazide, Reaktionen mit Carbonylverbindungen », *Chem. Ber.*, vol. 116, n° 10, p. 3461-3481, oct. 1983, doi: 10.1002/CBER.19831161019.
- [95] E. Dormann *et al.*, « Magnetic properties of 1,3,5,6-tetraphenyl- and related verdazyls », *Synth. Met.*, vol. 56, n° 2-3, p. 3273-3278, avr. 1993, doi: 10.1016/0379-6779(93)90114-C.
- [96] P. P. Kornuta, V. N. Bobkov, O. M. Polumbrik, et L. N. Markovskii, « Phosphaverdazyls - preparation of 2,4-dimethyl-3,6-diphenyl-3-oxo-1,2,3,4-tetrahydro-1,2,4,5-tetraaza-3-phosphorine and its radical », *Zhurnal Obshchei KHIMII*, vol. 48, n° 3, p. 697-698, 1978.
- [97] J. P. Majoral, R. Kraemer, J. Navech, et F. Mathias, « Heterocycles contenant du phosphore-XXIX. Synthese et etude de quelques composes phosphores acycliques et cycliques derives des hydrazines », *Tetrahedron*, vol. 32, n° 21, p. 2633-2644, 1976, doi: 10.1016/0040-4020(76)88041-6.
- [98] R. G. Hicks et R. Hooper, « Synthesis and EPR Characterization of “Phosphaverdazyl” Radicals », *Inorg. Chem.*, vol. 38, n° 2, p. 284-286, janv. 1999, doi: 10.1021/ic980985+.
- [99] D. E. Berry, R. G. Hicks, et J. B. Gilroy, « The chemistry of formazan dyes: Synthesis and characterization of a stable verdazyl radical and a related boron-containing heterocycle », *J. Chem. Educ.*, vol. 86, n° 1, 2009, doi: 10.1021/ed086p76.
- [100] S. Gao, J. Ding, S. Yu, et F. Li, « Stable nitrogen-centered radicals with anti-Kasha emission », *J. Mater. Chem. C Mater.*, vol. 11, n° 19, p. 6400-6406, mai 2023, doi: 10.1039/D2TC05471J.
- [101] F. A. Neugebauer et H. Fischer, « 6-Oxoverdazyls », *Angewandte Chemie International Edition in English*, vol. 19, n° 9, p. 724-725, sept. 1980, doi: 10.1002/ANIE.198007241.
- [102] R. Milcent, G. Barbier, S. Capelle, et J. -P Catteau, « New general synthesis of tetrahydro-1,2,4,5-tetrazin-3(2H)-one derivatives and stable 3,4-dihydro-3-oxo-1,2,4,5-tetrazin-1(2H)-yl radical derivatives », *J. Heterocycl. Chem.*, vol. 31, n° 2, p. 319-324, 1994, doi: 10.1002/JHET.5570310210.

- [103] D. E. Votkina *et al.*, « Preparation of Multi-Spin Systems: A Case Study of Tolane-Bridged Verdazyl-Based Hetero-Diradicals », *European J. Org. Chem.*, vol. 2020, n° 13, p. 1996-2004, avr. 2020, doi: 10.1002/EJOC.202000044;ISSUE:ISSUE:DOI.
- [104] V. J. Kumar *et al.*, « The syntheses, structures and spectroelectrochemical properties of 6-oxo-verdazyl derivatives bearing surface anchoring groups », *J. Mater. Chem. C Mater.*, vol. 10, n° 5, p. 1896-1915, févr. 2022, doi: 10.1039/D1TC05495C.
- [105] O. Piloty et B. G. Schwerin, « Ueber die Existenz von Derivaten des vierwertigen Stickstoffs. (I. Mittheilung.) », *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, vol. 34, n° 2, p. 1870-1887, mai 1901, doi: 10.1002/CBER.19010340292.
- [106] A. N. Holden, W. A. Yager, et F. R. Merritt, « Paramagnetic Resonance Absorption in Organic Free Radicals », *J. Chem. Phys.*, vol. 19, n° 10, p. 1319-1319, oct. 1951, doi: 10.1063/1.1748036.
- [107] T. Fujito, H. Nishiguchi, Y. Deguchi, et J. Yamauchi, « Magnetic Properties of Organic Stable Radicals. II. Porphyrexide », *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, vol. 42, n° 11, p. 3334-3335, nov. 1969, doi: 10.1246/BCSJ.42.3334.
- [108] H. Wieland et M. Offenbächer, « Diphenylstickstoffoxyd, ein neues organisches Radikal mit vierwertigem Stickstoff », *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, vol. 47, n° 2, p. 2111-2115, mai 1914, doi: 10.1002/CBER.191404702107.
- [109] O. L. Lebedev et S. N. Kazarnovskii, « Catalytic oxidation of aliphatic amines with hydrogen peroxide », *Zh. Obshch. Khim*, vol. 30, p. 1631-1635, 1960.
- [110] K. Gwozdzinski, A. Pieniazek, L. Gwozdzinski, K. Gwozdzinski, A. Pieniazek, et L. Gwozdzinski, « Nitroxides: Chemistry, Antioxidant Properties, and Biomedical Applications », *Molecules* 2025, Vol. 30, vol. 30, n° 10, mai 2025, doi: 10.3390/MOLECULES30102159.
- [111] J. H. Osiecki et E. F. Ullman, « Studies of free radicals. I. .alpha.-Nitronyl nitroxides, a new class of stable radicals », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 90, n° 4, p. 1078-1079, févr. 1968, doi: 10.1021/ja01006a053.

- [112] G. Bussière *et al.*, « Excited States and Optical Spectroscopy of Nitronyl Nitroxides and their Lanthanide and Transition Metal Complexes », p. 97-118, févr. 2012, doi: 10.1007/B96861.
- [113] A. Lannes, M. Intissar, Y. Suffren, C. Reber, et D. Luneau, « Terbium(III) and Yttrium(III) complexes with pyridine-substituted nitronyl nitroxide radical and different β -diketonate ligands. Crystal structures and magnetic and luminescence properties », *Inorg. Chem.*, vol. 53, n° 18, p. 9548-9560, sept. 2014, doi: 10.1021/IC500779Y.
- [114] R. Beaulac, D. Luneau, et C. Reber, « The emitting state of the imino nitroxide radical », *Chem. Phys. Lett.*, vol. 405, n° 1-3, p. 153-158, mars 2005, doi: 10.1016/J.CPLETT.2005.02.024.
- [115] E. V. Tretyakov *et al.*, « Luminescence of the nitronyl nitroxide radical group in a spin-labelled pyrazolylquinoline », *J. Lumin.*, vol. 148, p. 33-38, avr. 2014, doi: 10.1016/J.JLUMIN.2013.11.017.
- [116] H. M. Blatter et H. Lukaszewski, « A new stable free radical », *Tetrahedron Lett.*, vol. 9, n° 22, p. 2701-2705, janv. 1968, doi: 10.1016/S0040-4039(00)89678-1.
- [117] R. Khurana, A. Bajaj, K. R. Shamasundar, et M. E. Ali, « High-Spin Blatter's Triradicals », *J. Phys. Chem. A*, vol. 127, n° 37, p. 7802-7810, sept. 2023, doi: 10.1021/ACS.JPCA.3C02683.
- [118] A. Bajaj, R. Khurana, et M. E. Ali, « Auxiliary Atomic Relay Center Facilitates Enhanced Magnetic Couplings in Blatter's Radical », *J. Phys. Chem. A*, vol. 125, n° 19, p. 4133-4142, mai 2021, doi: 10.1021/ACS.JPCA.1C02198.
- [119] C. P. Constantinides, P. A. Koutentis, H. Krassos, J. M. Rawson, et A. J. Tasiopoulos, « Characterization and magnetic properties of a "super stable" radical 1,3-diphenyl-7-trifluoromethyl-1,4-dihydro-1,2,4-benzotriazin-4-yl », *Journal of Organic Chemistry*, vol. 76, n° 8, p. 2798-2806, avr. 2011, doi: 10.1021/JO200210S.
- [120] J. Areephong *et al.*, « Triazine-mediated controlled radical polymerization: new unimolecular initiators », *Polym. Chem.*, vol. 7, n° 2, p. 370-374, déc. 2015, doi: 10.1039/C5PY01563D.

- [121] M. Demetriou, A. A. Berezin, P. A. Koutentis, et T. Krasia-Christoforou, « Benzotriazinyl-mediated controlled radical polymerization of styrene », *Polym. Int.*, vol. 63, n° 4, p. 674-679, avr. 2014, doi: 10.1002/PI.4566.
- [122] Y. Zheng *et al.*, « A solid-state effect responsible for an organic quintet state at room temperature and ambient pressure », *Advanced Materials*, vol. 27, n° 10, p. 1718-1723, mars 2015, doi: 10.1002/ADMA.201405093.
- [123] G. Karecla *et al.*, « Emission from the stable Blatter radical », *New Journal of Chemistry*, vol. 41, n° 16, p. 8604-8613, août 2017, doi: 10.1039/C7NJ00677B.
- [124] J. Bar-David *et al.*, « Electronically Perturbed Vibrational Excitations of the Luminescing Stable Blatter Radical », *ACS Nano*, vol. 19, n° 8, p. 7650-7660, mars 2025, doi: 10.1021/ACSNANO.4C09661.
- [125] Y. Ji, L. Long, et Y. Zheng, « Recent advances of stable Blatter radicals: synthesis, properties and applications », *Mater. Chem. Front.*, vol. 4, n° 12, p. 3433-3443, nov. 2020, doi: 10.1039/D0QM00122H.
- [126] Q. Peng, A. Obolda, M. Zhang, et F. Li, « Organic light-emitting diodes using a neutral π radical as emitter: The emission from a doublet », *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 54, n° 24, p. 7091-7095, 2015, doi: 10.1002/anie.201500242.
- [127] A. Obolda, X. Ai, M. Zhang, et F. Li, « Up to 100% formation ratio of doublet exciton in deep-red organic light-emitting diodes based on neutral π -radical », *ACS Publications* A Obolda, X Ai, M Zhang, F Li *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016 • ACS Publications, vol. 8, n° 51, p. 35472-35478, déc. 2016, doi: 10.1021/ACSAMI.6B12338.
- [128] Y. Gao, A. Obolda, M. Zhang, et F. Li, « A pure red organic light-emitting diode based on a luminescent derivative of tris(2,4,6-trichlorotriphenyl)methyl radical », *Dyes and Pigments*, vol. 139, p. 644-650, avr. 2017, doi: 10.1016/J.DYEPIG.2016.12.063.
- [129] Y. Gao *et al.*, « Novel Luminescent Benzimidazole-Substituent Tris(2,4,6-trichlorophenyl)methyl Radicals: Photophysics, Stability, and Highly Efficient Red-Orange Electroluminescence », *Chemistry of Materials*, vol. 29, n° 16, p. 6733-6739, août 2017, doi: 10.1021/ACS.CHEMMATER.7B01521.

- [130] M. Ito *et al.*, « Fluorescent Organic π -Radicals Stabilized with Boron: Featuring a SOMO–LUMO Electronic Transition », *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 61, n° 25, p. e202201965, juin 2022, doi: 10.1002/ANIE.202201965.
- [131] H. H. Cho *et al.*, « Near-Infrared Light-Emitting Diodes from Organic Radicals with Charge Control », *Adv. Opt. Mater.*, vol. 10, n° 21, p. 2200628, nov. 2022, doi: 10.1002/ADOM.202200628.
- [132] M. Li, X. Li, et Y. F. Han, « Achieving a Record Photoluminescence Quantum Yield in Green Light-Emitting Carbon-Centered Radicals with Nanosecond Emission Lifetimes », *Advanced Materials*, vol. 37, n° 18, p. 2418324, mai 2025, doi: 10.1002/ADMA.202418324.
- [133] E. Lozinsky, V. V. Martin, T. A. Berezina, A. I. Shames, A. L. Weis, et G. I. Likhtenshtein, « Dual fluorophore–nitroxide probes for analysis of vitamin C in biological liquids », *J. Biochem. Biophys. Methods*, vol. 38, n° 1, p. 29-42, janv. 1999, doi: 10.1016/S0165-022X(98)00029-3.
- [134] A. K. Hoffman, A. M. Feldman, E. Gelblum, et W. G. Hodgson, « Di-tert-butyl nitroxide as a convenient probe for excited singlet states. Pyrene luminescence », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 96, n° 9, p. 2730-2733, mai 2002, doi: 10.1021/JA00816A012.
- [135] D. Matuschek *et al.*, « Profluorescent verdazyl radicals – synthesis and characterization », *Chem. Sci.*, vol. 6, n° 8, p. 4712-4716, juill. 2015, doi: 10.1039/C5SC00724K.
- [136] S. Kimura, S. Kimura, K. Kato, Y. Teki, H. Nishihara, et T. Kusamoto, « A ground-state-dominated magnetic field effect on the luminescence of stable organic radicals », *Chem. Sci.*, vol. 12, n° 6, p. 2025-2029, févr. 2021, doi: 10.1039/D0SC05965J.
- [137] S. Kimura, S. Kimura, H. Nishihara, et T. Kusamoto, « Excimer emission and magnetoluminescence of radical-based zinc(II) complexes doped in host crystals », *Chemical Communications*, vol. 56, n° 76, p. 11195-11198, sept. 2020, doi: 10.1039/D0CC04830E.
- [138] S. Kimura, R. Matsuoka, S. Kimura, H. Nishihara, et T. Kusamoto, « Radical-Based Coordination Polymers as a Platform for Magnetoluminescence », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 143, n° 15, p. 5610-5615, avr. 2021, doi: 10.1021/JACS.1C00661.

- [139] Z. Tong *et al.*, « Deciphering Spin-Governed Dual Emissions in TTM Diradicaloids: Unraveling the Interplay of Singlet and Triplet Fluorescence Pathways », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 147, n° 43, p. 39232-39246, oct. 2025, doi: 10.1021/JACS.5C10608.
- [140] S. Gorgon *et al.*, « Reversible spin-optical interface in luminescent organic radicals », *Nature* 2023 620:7974, vol. 620, n° 7974, p. 538-544, août 2023, doi: 10.1038/s41586-023-06222-1.
- [141] S. M. Kopp *et al.*, « Luminescent Organic Triplet Diradicals as Optically Addressable Molecular Qubits », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 146, n° 40, p. 27935-27945, oct. 2024, doi: 10.1021/JACS.4C11116.
- [142] S. Gorgon *et al.*, « Radical TADF: Quartet-Derived Luminescence with Dark TEMPO », *Advanced Materials*, vol. 37, n° 30, p. 2501164, juill. 2025, doi: 10.1002/ADMA.202501164.
- [143] C. Würth, M. Grabolle, J. Pauli, M. Spieles, et U. Resch-Genger, « Relative and absolute determination of fluorescence quantum yields of transparent samples », *Nat. Protoc.*, p. 1535–1550, 2013, doi: 10.1038/nprot.2013.087.
- [144] K. Rurack, « Fluorescence Quantum Yields: Methods of Determination and Standards », dans *Standardization and Quality Assurance in Fluorescence Measurements I*, 2008, p. 101-145. doi: 10.1007/4243_2008_019.
- [145] J. P. Dakin et R. Brown, « Principles of integrating sphere », dans *Handbook of Optoelectronics: Concepts, Devices, and Techniques (Volume One)*, p. 273.
- [146] Y. Kawamura, H. Sasabe, et C. Adachi, « Simple accurate system for measuring absolute photoluminescence quantum efficiency in organic solid-state thin films », *Jpn. J. Appl. Phys.*, n° 43, p. 7729-7730, 2004, doi: 10.1143/JJAP.43.7729.
- [147] P. Hohenberg et W. Kohn, « Inhomogeneous Electron Gas », *Physical Review*, vol. 136, n° 3B, p. B864, nov. 1964, doi: 10.1103/PhysRev.136.B864.
- [148] W. Kohn et L. J. Sham, « Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects », *Physical Review*, vol. 140, n° 4A, p. A1133, nov. 1965, doi: 10.1103/PhysRev.140.A1133.

- [149] W. Koch et M. C. Holthausen, « A Chemist's Guide to Density Functional Theory », *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, juill. 2001, doi: 10.1002/3527600043.
- [150] E. Runge et E. K. U. Gross, « Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 52, n° 12, p. 997, mars 1984, doi: 10.1103/PhysRevLett.52.997.
- [151] M. A. L. Marques, N. T. Maitra, F. M. S. Nogueira, E. K. U. Gross, et A. Rubio, Éd., « Fundamentals of Time-Dependent Density Functional Theory », vol. 837, 2012, doi: 10.1007/978-3-642-23518-4.
- [152] M. E. Casida, « Time-Dependent Density Functional Response Theory for Molecules », dans *Recent Advances in Density Functional Methods*, vol. 1, D. P. Chong, Éd., Singapore: World Scientific, 1995, p. 155-192.
- [153] P. Jeszenszki, P. Hollósy, Á. Margócsy, et E. Mátyus, « Spin-Dependent Terms of the Breit–Pauli Hamiltonian Evaluated with an Explicitly Correlated Gaussian Basis Set for Molecular Computations », *ACS Physical Chemistry Au*, vol. 5, n° 6, p. 618-627, nov. 2025, doi: 10.1021/ACSPHYSCHEMAU.5C00055.
- [154] M. E. Alberto, B. C. De Simone, T. Marino, M. Toscano, et N. Russo, « Chalcogen Effects in the Photophysical Properties of Dimethylamino-1,8-naphthalimide Dyes Revealed by DFT Investigation », *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 126, n° 31, p. 5167-5172, août 2022, doi: 10.1021/acs.jpca.2c03950.
- [155] Z. Li, B. Ding, X. Liu, L. Sun, et X. Ma, « Se/S enhanced room-temperature phosphorescence of organic polymers », *Dyes and Pigments*, vol. 195, p. 109663, nov. 2021, doi: 10.1016/j.dyepig.2021.109663.
- [156] J. Wang *et al.*, « Bromine-Substituted Fluorene: Molecular Structure, Br–Br Interactions, Room-Temperature Phosphorescence, and Tricolor Triboluminescence », *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 57, n° 51, p. 16821-16826, déc. 2018, doi: 10.1002/anie.201811660.
- [157] W. Dai *et al.*, « Halogen Bonding: A New Platform for Achieving Multi-Stimuli-Responsive Persistent Phosphorescence », *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 61, n° 13, p. e202200236, mars 2022, doi: 10.1002/ANIE.202200236.

- [158] W. Wang, Y. Zhang, et W. J. Jin, « Halogen bonding in room-temperature phosphorescent materials », *Coord. Chem. Rev.*, vol. 404, p. 213107, févr. 2020, doi: 10.1016/J.CCR.2019.213107.
- [159] Z. Yang *et al.*, « Boosting the Quantum Efficiency of Ultralong Organic Phosphorescence up to 52 % via Intramolecular Halogen Bonding », *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 59, n° 40, p. 17451-17455, sept. 2020, doi: 10.1002/anie.202007343.
- [160] H. Mao *et al.*, « Boosting ultralong organic phosphorescence performance by synergistic heavy-atom effect and multiple intermolecular interactions in molecular crystal », *J. Mater. Chem. C Mater.*, vol. 10, n° 16, p. 6334-6340, avr. 2022, doi: 10.1039/d2tc00748g.
- [161] Z. Zhao, S. Yan, et Z. Ren, « Regulating the Nature of Triplet Excited States of Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitters », *Acc. Chem. Res.*, vol. 56, n° 14, 2023, doi: 10.1021/acs.accounts.3c00175.
- [162] H. S. Kim *et al.*, « Enhancement of Reverse Intersystem Crossing in Charge-Transfer Molecule through Internal Heavy Atom Effect », *Adv. Funct. Mater.*, vol. 31, n° 50, 2021, doi: 10.1002/adfm.202104646.
- [163] M. Einzinger *et al.*, « Shorter Exciton Lifetimes via an External Heavy-Atom Effect: Alleviating the Effects of Bimolecular Processes in Organic Light-Emitting Diodes », *Advanced Materials*, vol. 29, n° 40, p. 1701987, oct. 2017, doi: 10.1002/adma.201701987.
- [164] R. J. Holmes *et al.*, « Blue organic electrophosphorescence using exothermic host-guest energy transfer », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 82, n° 15, p. 2422-2424, avr. 2003, doi: 10.1063/1.1568146.
- [165] R. Dennington, T. A. Keith, et J. M. Millam, « GaussView version 6 », 2019.
- [166] F. Neese et J. Wiley, « The ORCA program system », *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.*, vol. 2, n° 1, p. 73-78, janv. 2012, doi: 10.1002/WCMS.81.
- [167] B. P. Pritchard, D. Altarawy, B. Didier, T. D. Gibson, et T. L. Windus, « New Basis Set Exchange: An Open, Up-to-Date Resource for the Molecular Sciences Community », *J. Chem. Inf. Model.*, vol. 59, n° 11, p. 4814-4820, nov. 2019, doi: 10.1021/acs.jcim.9b00725.

- [168] S. Miertuš, E. Scrocco, et J. Tomasi, « Electrostatic interaction of a solute with a continuum. A direct utilization of AB initio molecular potentials for the prevision of solvent effects », *Chem. Phys.*, vol. 55, n° 1, p. 117-129, févr. 1981, doi: 10.1016/0301-0104(81)85090-2.
- [169] M. F. Wu *et al.*, « The quest for high-performance host materials for electrophosphorescent blue dopants », *Adv. Funct. Mater.*, vol. 17, n° 12, p. 1887-1895, août 2007, doi: 10.1002/adfm.200600800.
- [170] T. Yanai, D. P. Tew, et N. C. Handy, « A new hybrid exchange-correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP) », *Chem. Phys. Lett.*, vol. 393, n° 1-3, p. 51-57, juill. 2004, doi: 10.1016/j.cplett.2004.06.011.
- [171] S. Kozuch et J. M. L. Martin, « Halogen bonds: Benchmarks and theoretical analysis », *J. Chem. Theory Comput.*, vol. 9, n° 4, p. 1918-1931, avr. 2013, doi: 10.1021/ct301064t.
- [172] P. J. Hay et W. R. Wadt, « Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg », *J. Chem. Phys.*, vol. 82, n° 1, 1985, doi: 10.1063/1.448799.
- [173] X. Sun *et al.*, « Investigating phosphorescence capability of halogen-substituted metal-free organic molecules: A theoretical study », *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 255, p. 119642, juill. 2021, doi: 10.1016/j.saa.2021.119642.
- [174] J. Mentado-Morales, A. Ximello-Hernández, J. Salinas-Luna, V. L. S. Freitas, et M. D. M. C. Ribeiro da Silva, « A Promising Thermodynamic Study of Hole Transport Materials to Develop Solar Cells: 1,3-Bis(N-carbazolyl)benzene and 1,4-Bis(diphenylamino)benzene », *Molecules*, vol. 27, n° 2, p. 381, janv. 2022, doi: 10.3390/molecules27020381.
- [175] J. Li *et al.*, « Influence of Br substituent position at the carbazole on spin-orbit coupling element matrix », *Chem. Phys.*, vol. 527, p. 110500, nov. 2019, doi: 10.1016/j.chemphys.2019.110500.
- [176] K. Okuno, Y. Shigeta, R. Kishi, H. Miyasaka, et M. Nakano, « Tuned CAM-B3LYP functional in the time-dependent density functional theory scheme for excitation energies and properties of diarylethene derivatives », *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 235, p. 29-34, mai 2012, doi: 10.1016/J.JPHOTOCHEM.2012.03.003.

- [177] J. Autschbach et M. Srebro, « Delocalization error and “functional tuning” in Kohn-Sham calculations of molecular properties », *Acc. Chem. Res.*, vol. 47, n° 8, p. 2592-2602, août 2014, doi: 10.1021/ar500171t.
- [178] C. Halsey-Moore, P. Jena, et J. T. McLeskey, « Tuning range-separated DFT functionals for modeling the peak absorption of MEH-PPV polymer in various solvents », *Comput. Theor. Chem.*, vol. 1162, p. 112506, août 2019, doi: 10.1016/J.COMPTC.2019.112506.
- [179] E. Van Lenthe, J. G. Snijders, et E. J. Baerends, « The zero-order regular approximation for relativistic effects: The effect of spin-orbit coupling in closed shell molecules », *Journal of Chemical Physics*, vol. 105, n° 15, p. 6505-6516, oct. 1996, doi: 10.1063/1.472460.
- [180] C. M. Marian, « Understanding and Controlling Intersystem Crossing in Molecules », 2020. doi: 10.1146/annurev-physchem-061020-053433.
- [181] S. Wang *et al.*, « Highly Efficient Long-Wavelength Thermally Activated Delayed Fluorescence OLEDs Based on Dicyanopyrazino Phenanthrene Derivatives », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, n° 11, p. 9892-9901, mars 2017, doi: 10.1021/ACSAMI.6B14796.
- [182] T. Yamanaka, H. Nakanotani, et C. Adachi, « Slow recombination of spontaneously dissociated organic fluorophore excitons », *Nature Communications 2019 10:1*, vol. 10, n° 1, p. 1-6, déc. 2019, doi: 10.1038/s41467-019-13736-8.
- [183] J. Brodeur, L. Hu, A. Malinge, E. Eizner, W. G. Skene, et S. Kéna-Cohen, « Highly Efficient and Spectrally Narrow Near-Infrared Fluorescent OLEDs Using a TADF-Sensitized Cyanine Dye », *Adv. Opt. Mater.*, 2019, doi: 10.1002/adom.201901144.
- [184] K. Masui, H. Nakanotani, et C. Adachi, « Analysis of exciton annihilation in high-efficiency sky-blue organic light-emitting diodes with thermally activated delayed fluorescence », *Org. Electron.*, vol. 14, n° 11, p. 2721-2726, nov. 2013, doi: 10.1016/J.ORGEL.2013.07.010.
- [185] S. Wang, X. Yan, Z. Cheng, H. Zhang, Y. Liu, et Y. Wang, « Highly Efficient Near-Infrared Delayed Fluorescence Organic Light Emitting Diodes Using a Phenanthrene-Based Charge-Transfer Compound », *Angewandte Chemie - International Edition*, p. 13068–13072, 2015, doi: 10.1002/anie.201506687.

- [186] R. G. Hicks, « Stable Radicals: Fundamentals and Applied Aspects of Odd-Electron Compounds », *Stable Radicals: Fundamentals and Applied Aspects of Odd-Electron Compounds*, juill. 2010, doi: 10.1002/9780470666975.
- [187] B. D. Koivisto et R. G. Hicks, « The magnetochemistry of verdazyl radical-based materials », *Coord. Chem. Rev.*, vol. 249, n° 23, p. 2612-2630, déc. 2005, doi: 10.1016/J.CCR.2005.03.012.
- [188] A. Bodzioch *et al.*, « Electronic and Magnetic Interactions in 6-Oxoverdazyl Diradicals: Connection through N(1) vs C(3) Revisited », *Journal of Organic Chemistry*, vol. 89, n° 9, p. 6306-6321, mai 2024, doi: 10.1021/ACS.JOC.4C00303.
- [189] H. Tahir, K. Liu, Y. F. Yang, K. Baruah, B. M. Savoie, et B. W. Boudouris, « Verdazyl radical polymers for advanced organic spintronics », *Nature Communications*, vol. 16, n° 1, p. 1-11, déc. 2025, doi: 10.1038/S41467-025-56056-W.
- [190] K. Mukai *et al.*, « Magnetic semiconductors: Molecular materials based on alkylpyridinium-substituted verdazyl radical cations and Ni(dmit)₂ anion », *Polyhedron*, vol. 24, n° 16-17, p. 2513-2521, nov. 2005, doi: 10.1016/J.POLY.2005.03.073.
- [191] G. N. Lipunova, T. G. Fedorchenko, A. N. Tsmokalyuk, et O. N. Chupakhin, « Advances in verdazyl chemistry », *Russian Chemical Bulletin*, vol. 69, n° 7, p. 1203-1222, juill. 2020, doi: 10.1007/S11172-020-2892-6.
- [192] J. B. Gilroy, S. D. J. McKinnon, B. D. Koivisto, et R. G. Hicks, « Electrochemical studies of verdazyl radicals », *Org. Lett.*, vol. 9, n° 23, p. 4837-4840, nov. 2007, doi: 10.1021/OL702163A.
- [193] S. Kunz *et al.*, « Unraveling the Electrochemistry of Verdazyl Species in Acidic Electrolytes for the Application in Redox Flow Batteries », *Chemistry of Materials*, vol. 34, n° 23, p. 10424-10434, déc. 2022, doi: 10.1021/ACS.CHEMMATER.2C02279.
- [194] « Chemcraft - graphical software for visualization of quantum chemistry computations. Version 1.8, build 682. » [En ligne]. Disponible à: <https://www.chemcraftprog.com>

- [195] F. Neese, « Software Update: The ORCA Program System—Version 6.0 », *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.*, vol. 15, n° 2, p. e70019, mars 2025, doi: 10.1002/WCMS.70019.
- [196] C. Weinert, B. Wezislá, J. Lindner, et P. Vöhringer, « Ultrafast primary processes of the stable neutral organic radical, 1,3,5-triphenylverdazyl, in liquid solution », *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 17, n° 20, p. 13659-13671, mai 2015, doi: 10.1039/C5CP01383F.
- [197] C. Clark, F. Pawłowski, D. J. R. Brook, et C. Grieco, « Ultrafast Excited State Dynamics of a Verdazyl Diradical System », *Photochem*, vol. 4, n° 4, p. 404-416, déc. 2024, doi: 10.3390/PHOTOCHEM4040025/S1.
- [198] D. R. Yarkony, « Diabolical conical intersections », *Rev. Mod. Phys.*, vol. 68, n° 4, p. 985-1013, oct. 1996, doi: 10.1103/REVMODPHYS.68.985.
- [199] H. H. Teh et J. E. Subotnik, « The Simplest Possible Approach for Simulating S0- S1 Conical Intersections with DFT/TDDFT: Adding One Doubly Excited Configuration », *Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 10, n° 12, p. 3426-3432, juin 2019, doi: 10.1021/ACS.JPCLETT.9B00981.
- [200] N. Minezawa et M. S. Gordon, « Optimizing conical intersections by spin-flip density functional theory: Application to ethylene », *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 113, n° 46, p. 12749-12753, nov. 2009, doi: 10.1021/JP908032X.
- [201] D. Casanova et A. I. Krylov, « Spin-flip methods in quantum chemistry », *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 22, n° 8, p. 4326-4342, févr. 2020, doi: 10.1039/C9CP06507E.
- [202] M. Winslow, W. B. Cross, et D. Robinson, « Comparison of Spin-Flip TDDFT-Based Conical Intersection Approaches with XMS-CASPT2 », *J. Chem. Theory Comput.*, vol. 16, n° 5, p. 3253-3263, mai 2020, doi: 10.1021/ACS.JCTC.9B00917.
- [203] S. Lee, S. Shostak, M. Filatov, et C. H. Choi, « Conical Intersections in Organic Molecules: Benchmarking Mixed-Reference Spin-Flip Time-Dependent DFT (MRSF-TD-DFT) vs Spin-Flip TD-DFT », *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 123, n° 30, p. 6455-6462, août 2019, doi: 10.1021/ACS.JPCA.9B06142.

- [204] N. Minezawa et M. S. Gordon, « Photoisomerization of stilbene: A spin-flip density functional theory approach », *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 115, n° 27, p. 7901-7911, juill. 2011, doi: 10.1021/JP203803A.
- [205] M. S. Schuurman et A. Stolow, « Dynamics at Conical Intersections », *Annu. Rev. Phys. Chem.*, p. 16, 2018, doi: 10.1146/annurev-physchem.
- [206] L. Serrano-Andrés, M. Merchán, et A. C. Borin, « A three-state model for the photophysics of adenine », *Chemistry - A European Journal*, vol. 12, n° 25, p. 6559-6571, août 2006, doi: 10.1002/CHEM.200501515.

ANNEXE A DONNÉES COMPLÉMENTAIRES DU CHAPITRE 4

A.1 Paramètres des fits pour le calcul du temps de vie de l'état excité des dérivés mCP.

Tableau A.1 Paramètres des fits biexponentiel des décroissances de photoluminescence transitoire de couches minces de dérivés du mCP dopées à 1 % massique dans le PMMA, mesurées à 6 K, avec une longueur d'onde d'émission de 360 nm.

	$A_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} + (1 - A_1) e^{-\frac{t}{\tau_2}}$			$\tau_f = \frac{\sum A_i \tau_i^2}{\sum A_i \tau_i}$
	A_1	τ_1 (ns)	τ_2 (ns)	τ_f (ns)
mCP	0.52 ± 0.03	2.2 ± 0.1	6.9 ± 0.1	5.7 ± 0.1
mCP-Br	0.890 ± 0.006	1.06 ± 0.02	3.76 ± 0.08	1.88 ± 0.05
mCP-I	0.973 ± 0.003	0.34 ± 0.02	3.5 ± 0.1	1.04 ± 0.07
mCP-Br₂	0.68 ± 0.02	0.047 ± 0.004	0.284 ± 0.006	0.222 ± 0.07
mCP-Br₃	0.81 ± 0.04	0.072 ± 0.006	0.21 ± 0.02	0.128 ± 0.01
mCP-Br₅	0.979 ± 0.002	0.0152 ± 0.0006	0.229 ± 0.009	0.067 ± 0.005

Tableau A.2 : Paramètres d'ajustement biexponentiel des décroissances de photoluminescence transitoire de couches minces dopées à 10 % massique de TPA-DCPP dans le mCP et ses dérivés, à une longueur d'onde d'émission de 630 nm.

	$A_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} + (1 - A_1) e^{-\frac{t}{\tau_2}}$			$\tau_d = \frac{\sum A_i \tau_i^2}{\sum A_i \tau_i}$
	A_1	$\tau_1 (\mu s)$	$\tau_2 (\mu s)$	$\tau_d (\mu s)$
mCP	0.97 ± 0.01	31 ± 2	118 ± 4	40 ± 3
mCP-Br	0.970 ± 0.003	31 ± 1	123 ± 1	41 ± 1
mCP-I	0.983 ± 0.001	29.7 ± 0.2	101.7 ± 0.8	33.7 ± 0.3
mCP-Br₂	0.973 ± 0.002	29.2 ± 0.3	91.8 ± 0.6	34.2 ± 0.4
mCP-Br₃	0.976 ± 0.002	27.9 ± 0.3	79.6 ± 0.6	31.3 ± 0.04
mCP-Br₅	0.976 ± 0.003	27.3 ± 0.4	79.6 ± 0.9	30.8 ± 0.5

A.2 Effet de la concentration sur la photoluminescence des dérivés mCP.

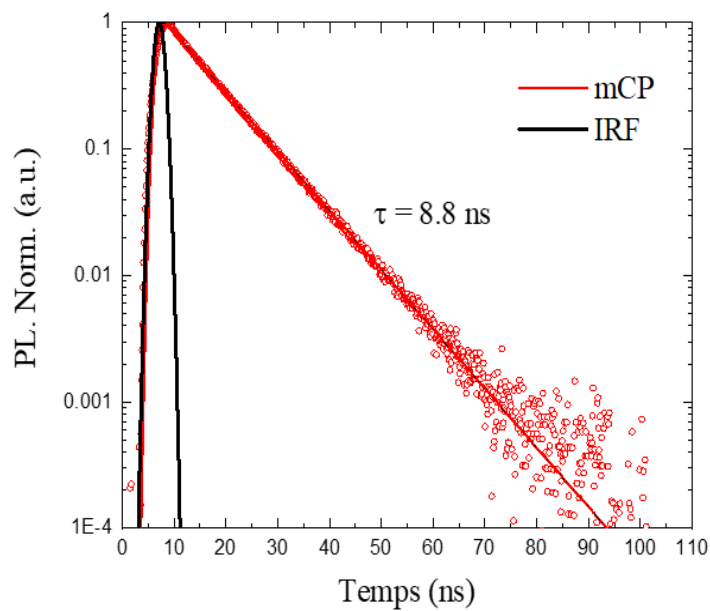


Figure A.1 : Fluorescence transitoire à 360 nm du mCP dopées à 0,1 % massique dans le PMMA à 6 K et excités à 315 nm.

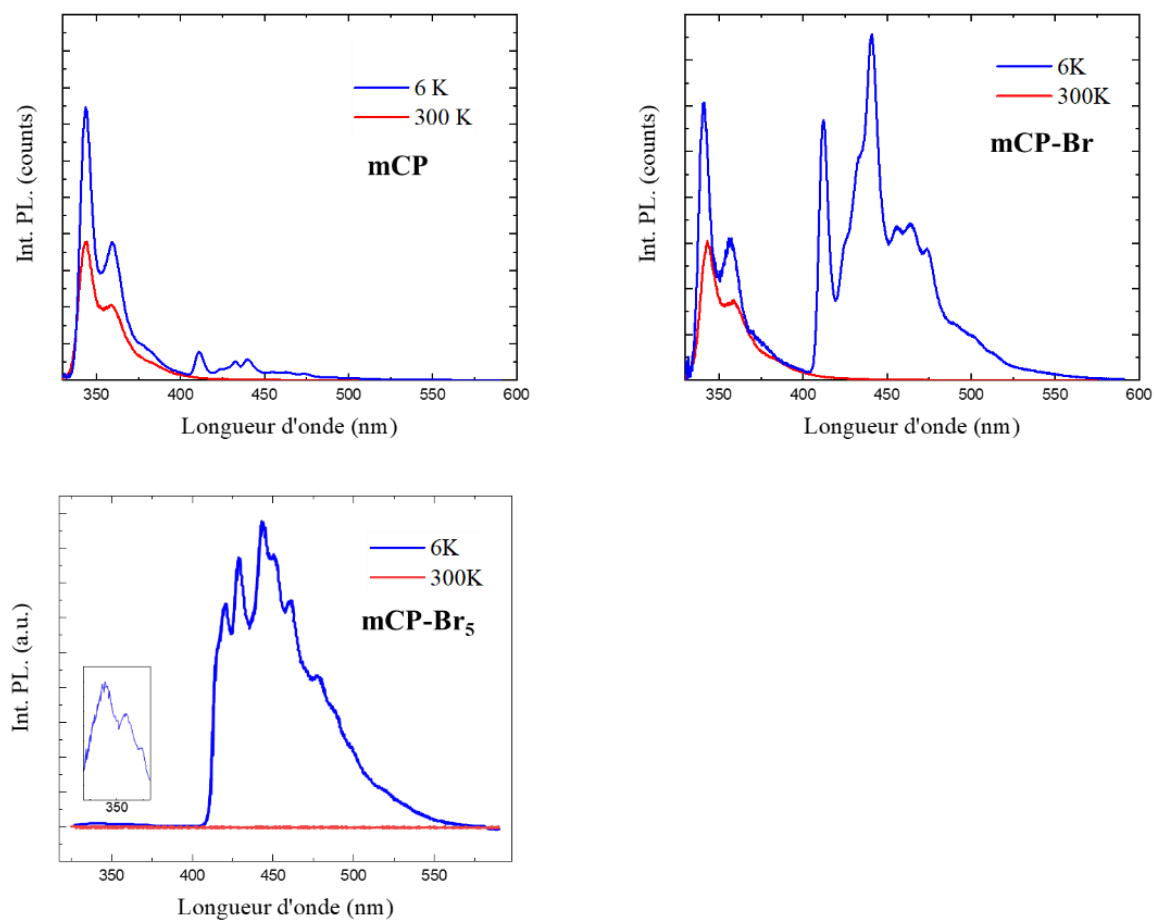


Figure A.2 : Photoluminescence à 6 K et 300 K montrant les émissions de fluorescence (330-400 nm) et de phosphorescence (400-600 nm) du mCP, mCP-Br et mCP-Br₅, dopés à 0,1% massique dans le PMMA et excités à 315 nm.

A.3 Paramètres d'ajustement de la fonctionnelle CAM-B3LYP.

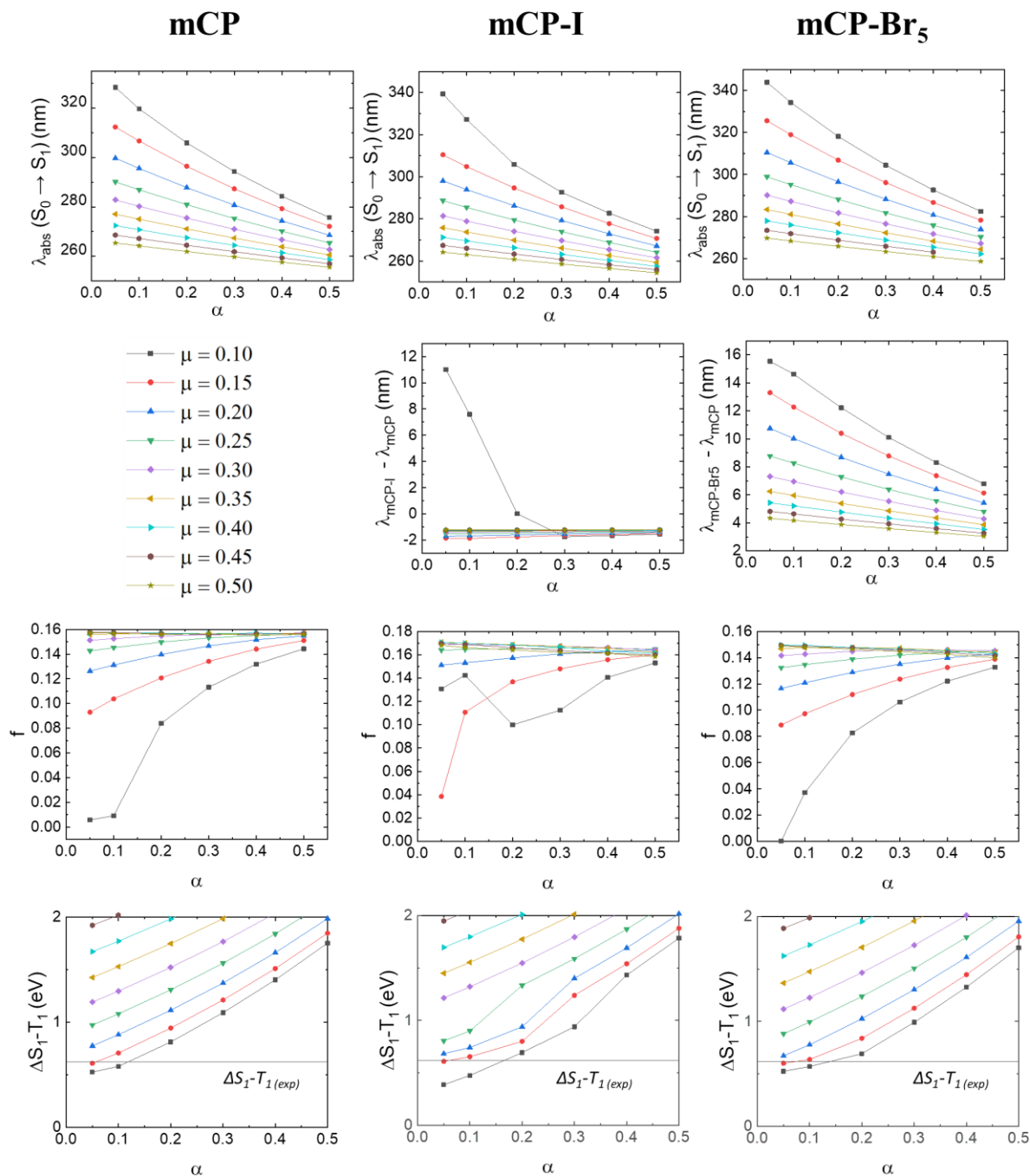


Figure A.3 : Calculs TD-DFT montrant a) la longueur d'onde d'absorption de la transition $S_0 \rightarrow S_1$, b) le décalage spectral de la longueur d'onde d'absorption induit par l'halogénéation, c) la force d'oscillateur et d) la différence d'énergie entre les états S_1 et T_1 pour (de gauche à droite) le mCP, le mCP-I et le mCP-Br₅, obtenus avec le niveau CAM-B3LYP/6-31+g(d,p) en utilisant différents paramètres d'ajustement ($\mu, \alpha, \beta = 1 - \alpha$).

A.4 Effet d'atome lourd externe dans le 4CzIPN

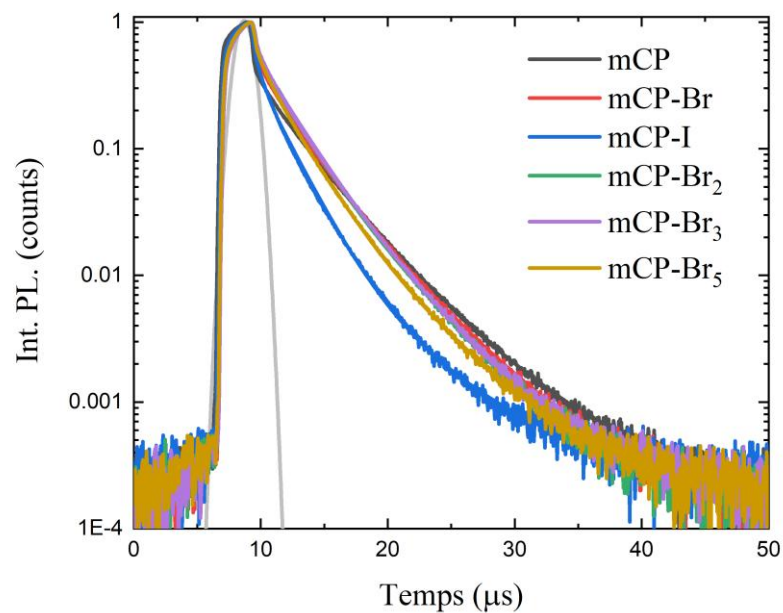


Figure A.4 : Photoluminescence transitoire de couches minces dopées à 10 % massique de 4CzIPN dans différents hôtes mCP halogénés ($\lambda_{\text{exc}} = 400 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{em}} = 550 \text{ nm}$).

Tableau A.3 : Paramètres d'ajustement biexponentiel des décroissances de photoluminescence transitoire de couches minces dopées à 10 % massique de 4CzIPN dans le mCP et ses dérivés, à une longueur d'onde d'émission de 550 nm.

	$A_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} + (1 - A_1) e^{-\frac{t}{\tau_2}}$			$\tau_d = \frac{\sum A_i \tau_i^2}{\sum A_i \tau_i}$
	A_1	$\tau_1 (\mu s)$	$\tau_2 (\mu s)$	$\tau_d (\mu s)$
mCP	0.974 ± 0.008	3.1 ± 0.1	6.2 ± 0.3	3.3 ± 0.1
mCP-Br	0.967 ± 0.007	2.5 ± 0.1	4.9 ± 0.1	2.65 ± 0.1
mCP-I	0.997 ± 0.001	2.08 ± 0.06	5.7 ± 0.3	2.11 ± 0.06
mCP-Br₂	0.973 ± 0.007	2.3 ± 0.1	4.5 ± 0.1	2.41 ± 0.09
mCP-Br₃	0.98 ± 0.01	2.5 ± 0.1	5.1 ± 0.2	2.6 ± 0.1
mCP-Br₅	0.987 ± 0.009	2.30 ± 0.09	5.0 ± 0.2	2.4 ± 0.1

Tableau A.4 : Récapitulatif des propriétés photophysiques et des constantes du rISC calculées pour des couches minces dopées à 10 % massique de 4CzIPN dans différents dérivés du mCP.

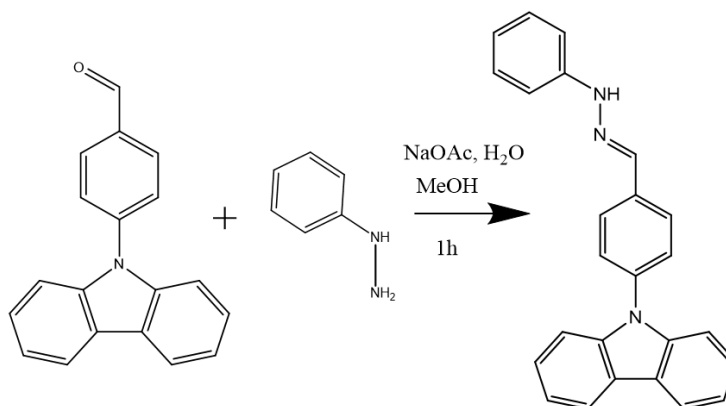
Host	$\tau_d (\mu s)$	$\Phi (\%)$	$\Phi_p (\%)$	$\Phi_d (\%)$	$k_{RISC} (10^6 s^{-1})$
mCP	3.3 ± 0.1	64 ± 3	14.7 ± 0.4	49 ± 3	1.18 ± 0.09
mCP-Br	2.7 ± 0.1	61 ± 3	7.3 ± 0.2	54 ± 3	3.0 ± 0.2
mCP-I	2.11 ± 0.06	58 ± 3	7.5 ± 0.2	50 ± 3	3.4 ± 0.2
mCP-Br ₂	2.41 ± 0.09	67 ± 3	6.0 ± 0.2	61 ± 3	4.5 ± 0.3
mCP-Br ₃	2.6 ± 0.1	66 ± 3	5.9 ± 0.2	60 ± 3	4.2 ± 0.3
mCP-Br ₅	2.4 ± 0.1	61 ± 3	6.1 ± 0.2	55 ± 3	4.0 ± 0.3

ANNEXE B DONNÉES COMPLÉMENTAIRES DU CHAPITRE 5

B.1 Protocole de synthèse du TPV-Cz

La synthèse du TPV-Cz a été adaptée à partir d'une procédure précédemment rapportée.

Synthèse du 9-(4-((2-phénylhydrazinylidène)méthyl)phényl)-9H-carbazole.

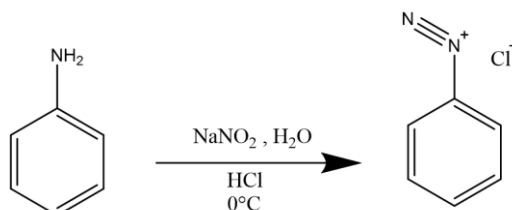


À une solution agitée de 4-(9H-carbazol-9-yl)benzaldéhyde (0,73 g, 2,7 mmol) dans le MeOH (25 mL), de l'acétate de sodium anhydre (0,29 g, 3,5 mmol) et du chlorhydrate de phénylhydrazine (0,50 g, 3,5 mmol) ont été ajoutés lentement sur 30 min à 0 °C. Après la fin de l'addition, le milieu réactionnel a été porté à reflux et agité pendant 7 h, la réaction étant suivie par CCM. Le précipité formé a été collecté par filtration, lavé au MeOH et séché à l'air pour donner le 9-(4-((2-phénylhydrazinylidène)méthyl)phényl)-9H-carbazole sous forme d'un solide pâle (0,76 g, rendement 78 %).

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) : δ 8,15 (d, J = 7,7 Hz, 2H, ArH), 7,88 (d, J = 8,4 Hz, 2H, ArH), 7,78 (s, 1H, N=CH), 7,58 (d, J = 8,5 Hz, 2H, ArH), 7,47–7,40 (m, 4H, ArH), 7,34–7,28 (m, 4H, ArH), 7,16 (d, J = 7,9 Hz, 2H, ArH), 6,91 (t, J = 7,3 Hz, 1H, ArH).

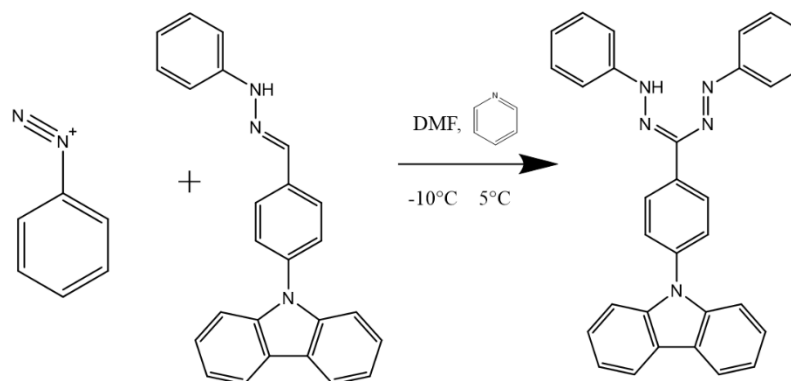
^{13}C RMN (100 MHz, CDCl_3) : δ 144,43, 140,69, 137,49, 136,02, 134,43, 129,41, 127,46, 127,15, 126,02, 123,45, 120,38, 120,07, 112,81, 109,85.

Synthèse du chlorure de benzènediazonium.



À une solution d'aniline (1,02 g, 0,011 mol) dans H_2O , une solution de NaNO_2 (0,759 g, 0,011 mol) dans H_2O (3 mL) a été ajoutée, suivie de HCl concentré (3,5 mL), tout en maintenant la température entre 0 et 5 °C. La suspension résultante du sel de diazonium a été utilisée directement à l'étape suivante et ajoutée en petites portions.

Synthèse du 3-(4-(9H-carbazol-9-yl)phényl)-1,5-diphénylformazane.



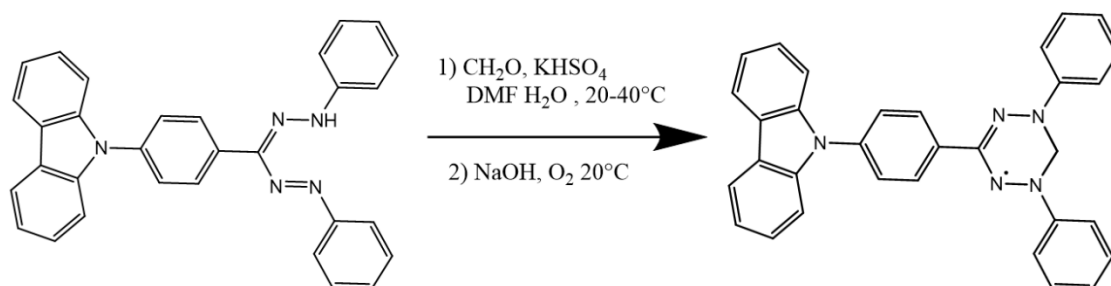
Une solution de 9-(4-((2-phénylhydrazinylidène)méthyl)phényl)-9H-carbazole (3,62 g, 0,01 mol) dans un mélange de 5 mL de pyridine et 10 mL de DMF a été refroidie entre -10 et -5 °C. La suspension précédemment obtenue du sel de diazonium a été ajoutée en petites portions à la solution d'hydrazone, en empêchant la température de dépasser 5 °C. Le mélange réactionnel a été

maintenu pendant 3 h à 0 °C puis pendant 12 h à température ambiante, avant dilution avec 20 mL d'eau. Le produit a été extrait avec du DCM (3 × 20 mL) et les phases organiques combinées ont été lavées à l'eau (3 × 10 mL). Le produit brut a été purifié par chromatographie sur colonne de silice (hexane/AcOEt, 5:1) afin d'obtenir le 3-(4-(9H-carbazol-9-yl)phényl)-1,5-diphénylformazan sous forme de solide rouge (2,93 g, rendement 63 %).

^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) : δ 8,38 (d, $J = 8,5$ Hz, 2H, ArH), 8,17 (d, $J = 7,8$ Hz, 2H, ArH), 7,75 (d, $J = 7,6$ Hz, 4H, ArH), 7,65 (d, $J = 8,4$ Hz, 2H, ArH), 7,53–7,48 (m, 6H, ArH), 7,43 (t, $J = 7,6$ Hz, 2H, ArH), 7,34–7,29 (m, 4H, ArH).

^{13}C RMN (100 MHz, CDCl_3) : δ 147,81, 140,90, 140,61, 136,99, 136,64, 129,54, 127,76, 127,23, 126,98, 125,97, 123,43, 120,32, 119,92, 118,90, 109,96.

Synthèse du 4-(4-(carbazol-9-yl)phényl)-2,6-diphénylverdazyle (TPV-Cz).



Un mélange de 3-(4-(9H-carbazol-9-yl)phényl)-1,5-diphénylformazan (0,47 g, 0,001 mol), d'hydrogénosulfate de potassium (1,36 g, 0,01 mol) et de paraformaldéhyde (1,50 g, 0,05 mol) a été agité dans du DMF anhydre (50 mL) à température ambiante pendant 24 h. Le milieu réactionnel a été filtré, puis une solution aqueuse agitée de formol (37 %, 12 mL) a été ajoutée goutte à goutte au filtrat, suivie de NaOH 2 N (10 mL). Le mélange a ensuite été agité pendant 24 h sous bullage d'air constant. Après achèvement de la réaction, le milieu a été dilué avec H_2O (100 mL) et extrait avec de l'AcOEt (3 × 50 mL). Les phases organiques combinées ont été lavées à l' H_2O (3 × 50 mL), séchées sur MgSO_4 anhydre, puis filtrées. Le produit brut a été purifié par chromatographie sur colonne de silice (hexane/AcOEt, 10:1) prétraitée avec une solution de

triéthylamine à 1 %, le composé étant instable en conditions acides, afin d'obtenir le radical verdazyle sous forme de solide vert (0,37 g, rendement 74 %).

HRMS (ESI⁺) : masse théorique pour (C₃₂H₂₄N₅) : 478,2032 ; trouvée : 478,2036.

B.2 Caractérisation chimique

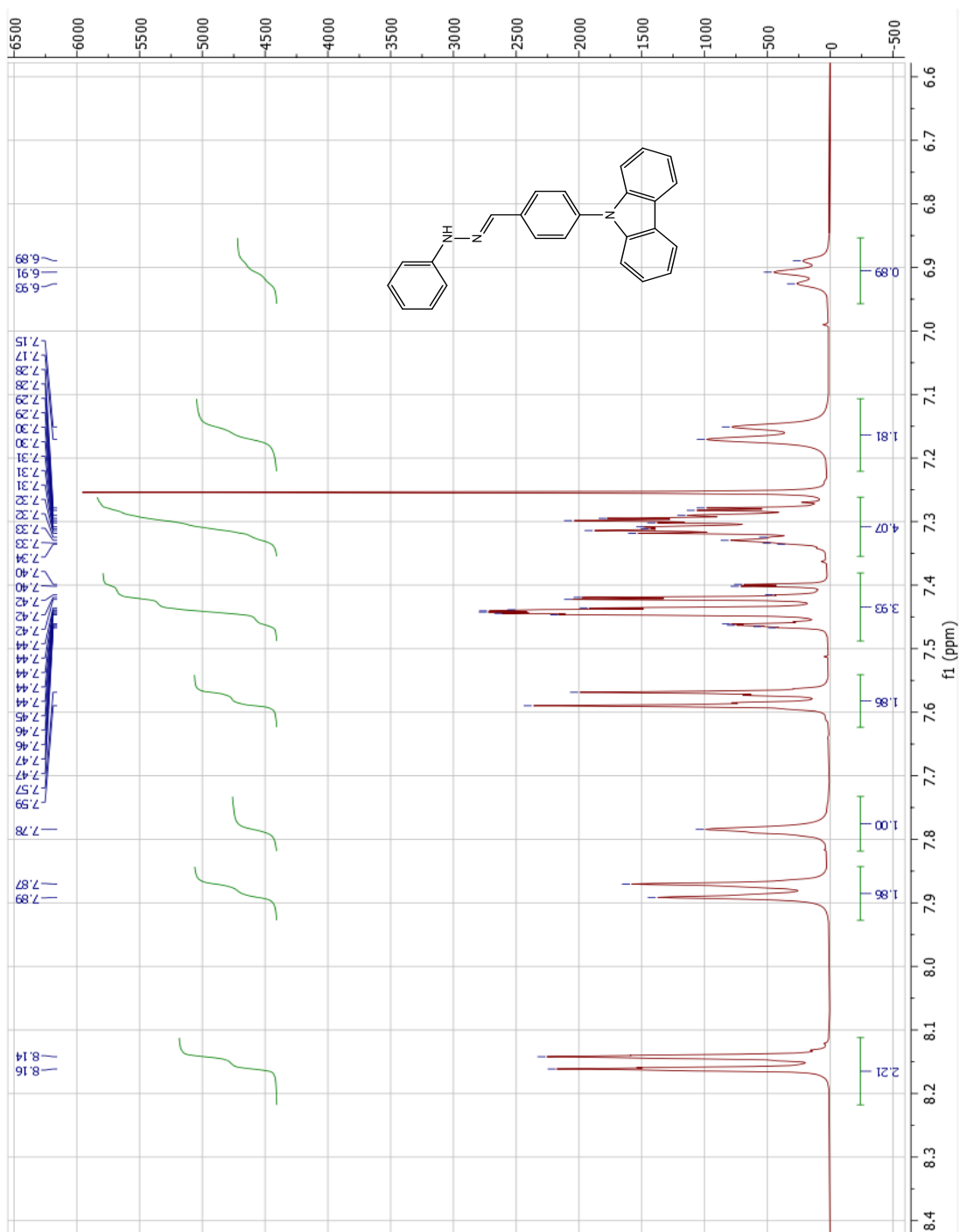


Figure B.1 : Spectre RMN ^1H du 9-(4-((2-phenylhydrazineylidene)methyl)phenyl)-9H-carbazole.

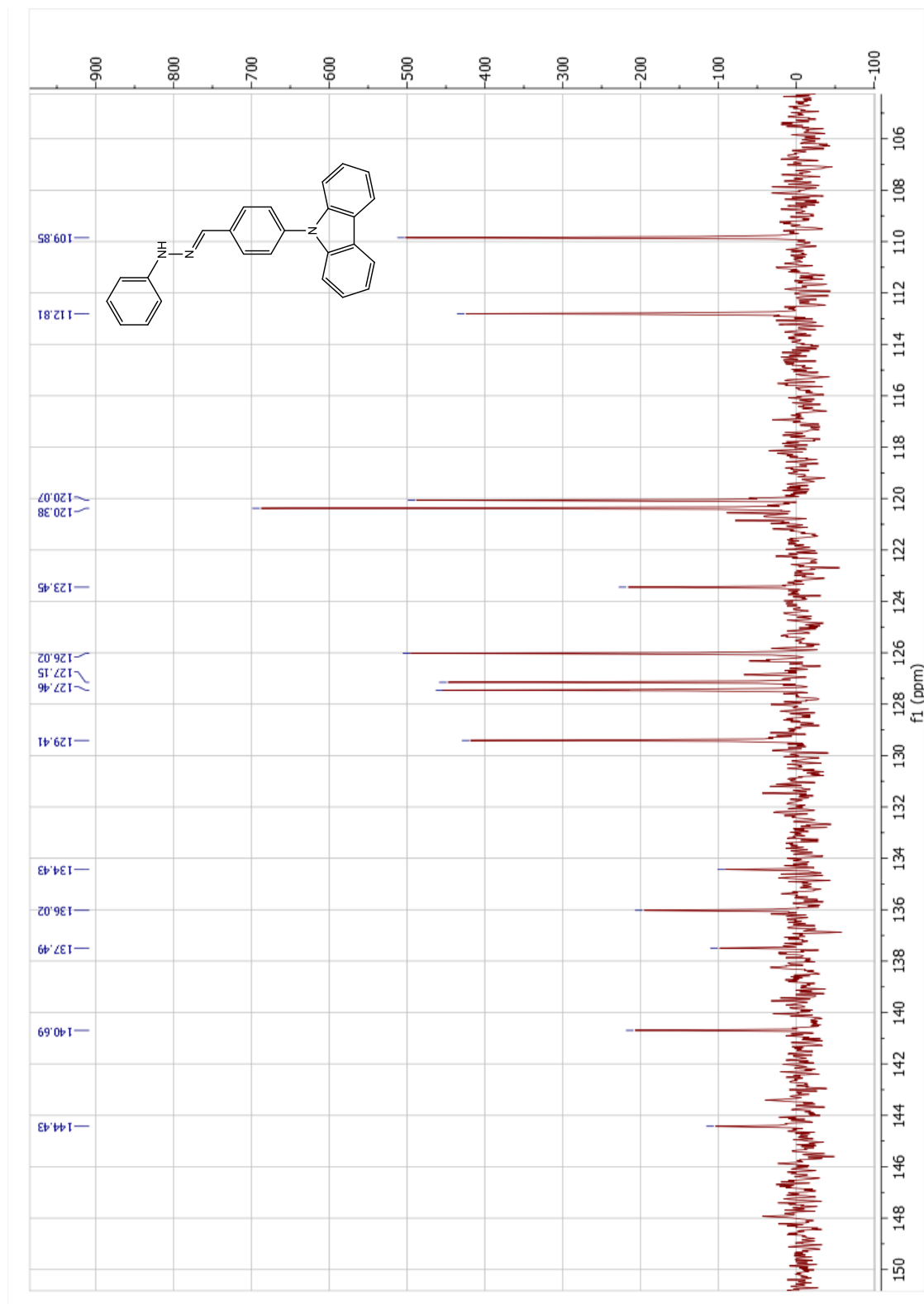


Figure B.2: Spectre RMN ^{13}C du 9-(4-((2-phenylhydrazineylidene)methyl)phenyl)-9H-carbazole.

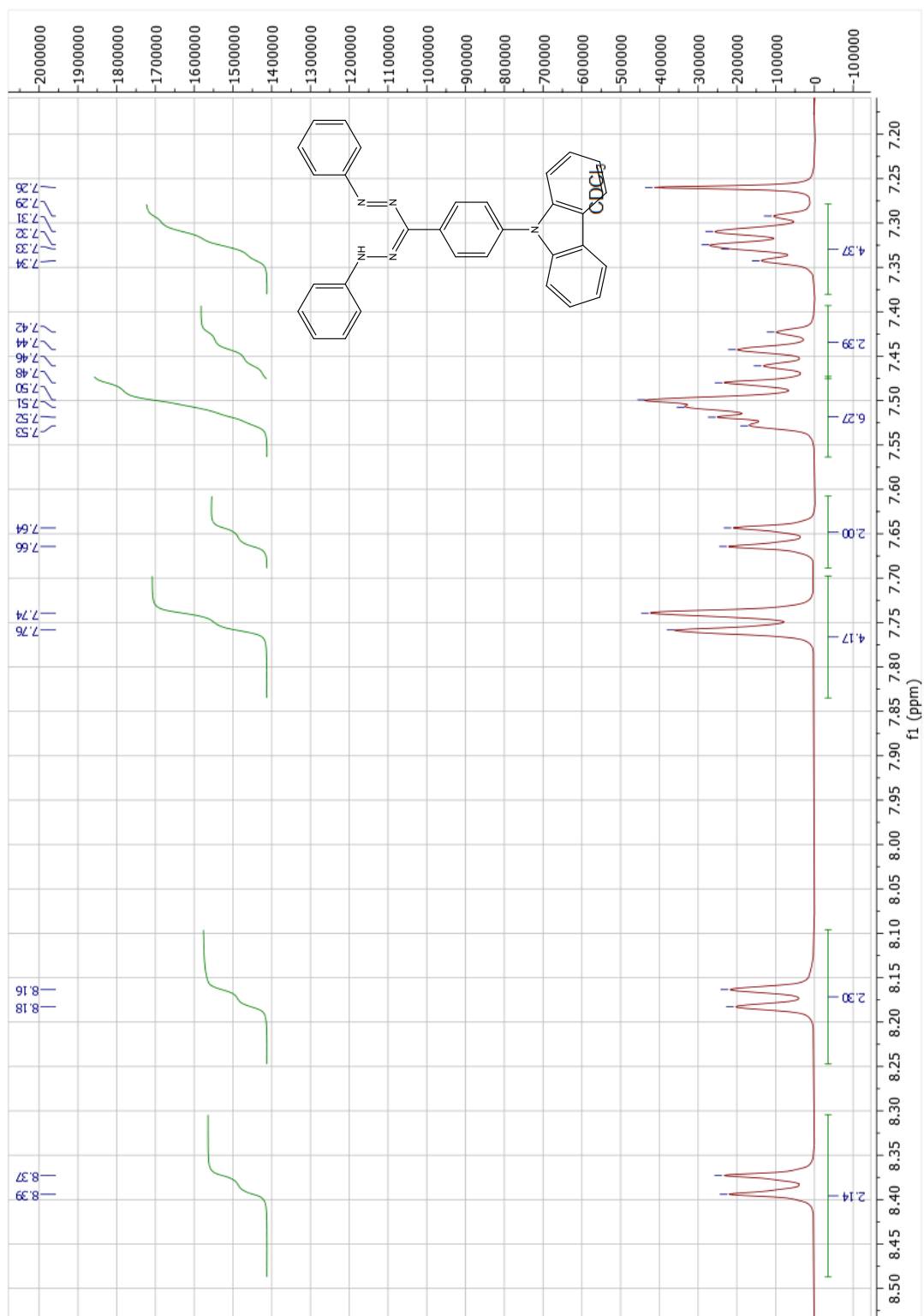


Figure B.3 : Spectre RMN ^1H du 3-(4-(9H-carbazol-9-yl)phenyl)-1,5-diphenylformazane.

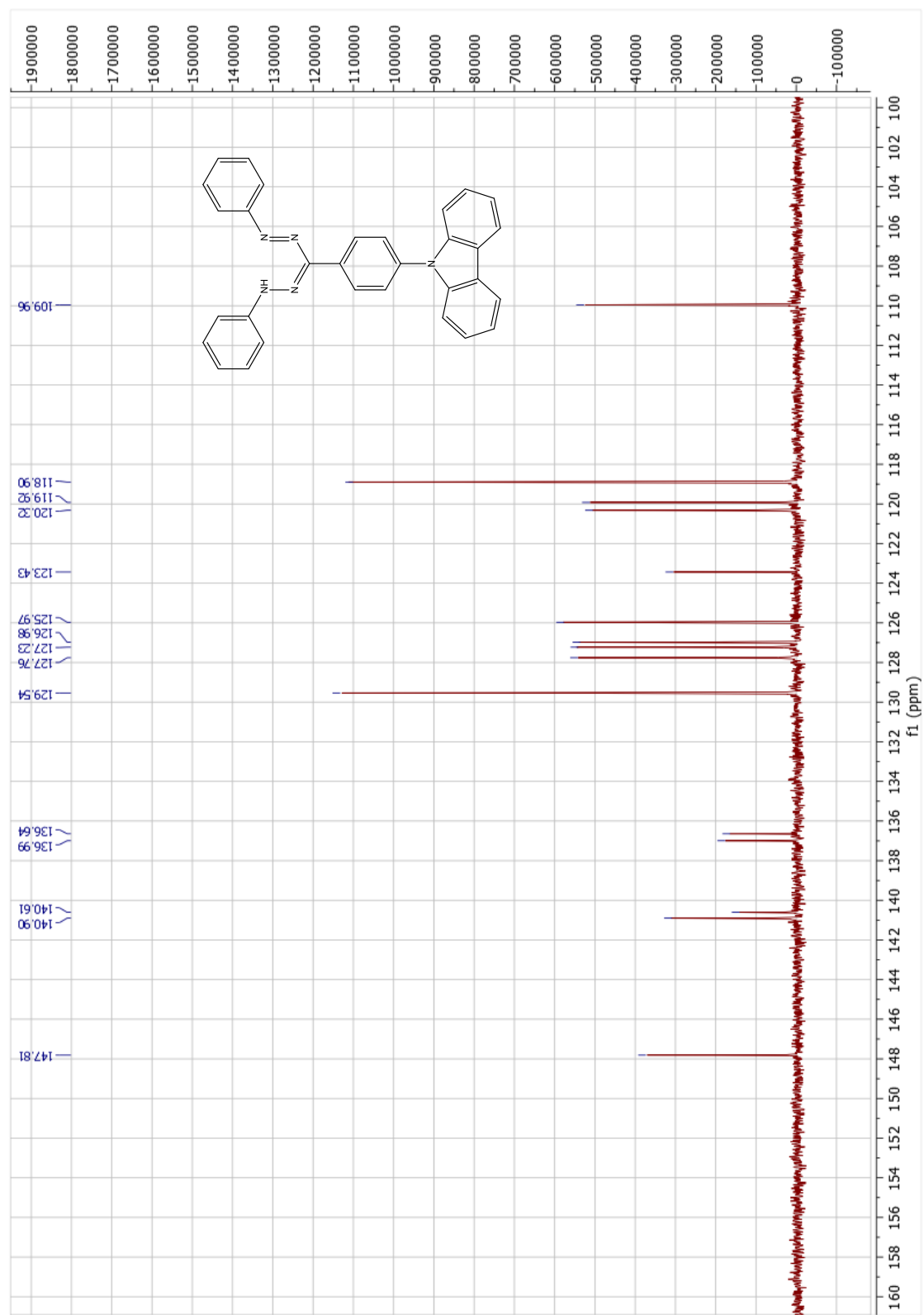
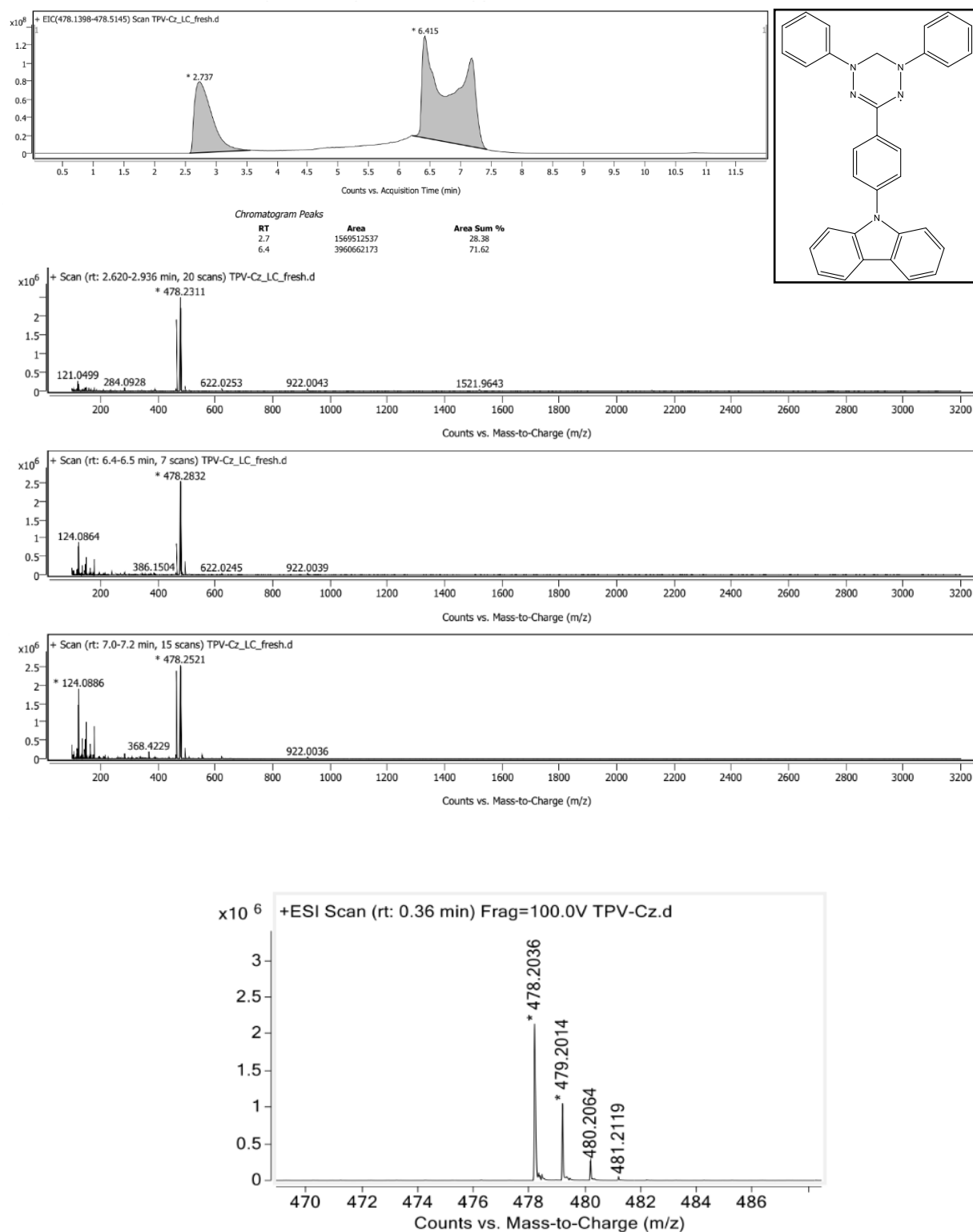


Figure B.4 : Spectre RMN ^{13}C du 3-(4-(9H-carbazol-9-yl)phenyl)-1,5-diphenylformazane.



Ion	Formula	Expe. m/z	Calc. m/z	Diff (ppm)	Diff (mDa)
[M] ⁺	C32H24N5	478.2036	478.2032	0.90	0.43

Figure B.5 : Spectre LCMS haute résolution du TPV-Cz.

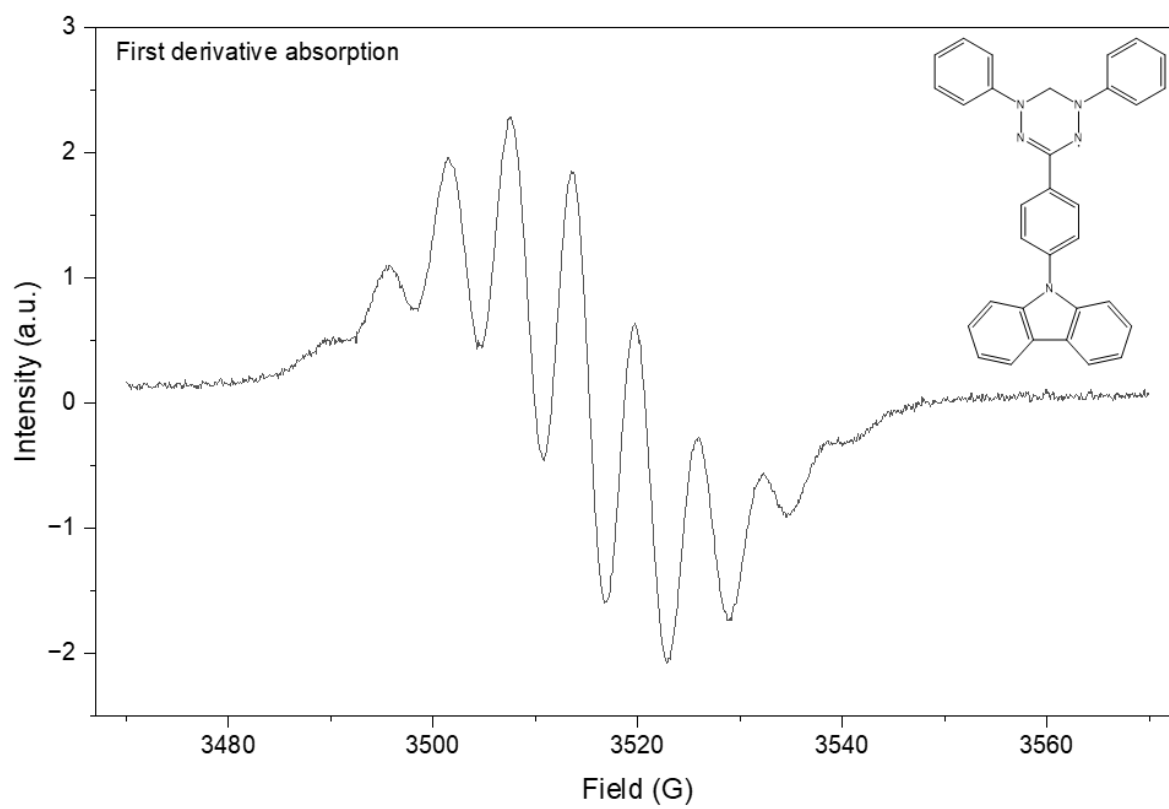


Figure B.6 : Spectre EPR du TPV-Cz.

B.3 Choix de la fonctionnelle et de l'ensemble de fonctions de base pour les calculs DFT et TD-DFT.

Nous avons testé un ensemble représentatif de fonctionnelles appartenant à différentes classes théoriques, incluant des hybrides globaux (B3LYP, PBE0, TPSSh, M06-2X) et des hybrides à séparation de portée (CAM-B3LYP, ω B97X).

Pour chaque fonctionnelle, 20 conformères ont été générés et optimisés au niveau DFT. Aucune fréquence imaginaire n'est observée, ce qui confirme que la structure correspond à un minimum réel sur la surface d'énergie potentielle. Le conformère de plus basse énergie est ensuite sélectionné pour les simulations TD-DFT afin d'éviter un piégeage dans un minimum local. Le jeu de bases def2-TZVP est choisi sur la base de tests de convergence (Figure S1), et la correction de dispersion D3 de Grimme est appliquée afin de modéliser les interactions non covalentes faibles. L'effet du solvant est pris en compte à l'aide du modèle implicite C-PCM, avec le toluène comme solvant.

Tous les fonctionnelles testés conduisent à des géométries optimisées de l'état fondamental similaires. Les énergies d'excitation verticales ont été calculées à l'aide de la TD-DFT en réponse linéaire et comparées au spectre d'absorption expérimental.

Les fonctionnelles hybrides à séparation de portée surestiment significativement les énergies d'excitation et ne parviennent pas à reproduire les principales caractéristiques du spectre d'absorption (Figure S2a). Parmi les fonctionnelles hybrides de type GGA, B3LYP et TPSSh fournissent la description la plus précise des énergies d'excitation et des forces d'oscillateur. TPSSh prédit plus fidèlement la position de la bande de plus basse énergie à 730 nm, avec un écart de -35 nm contre -70 nm pour B3LYP. Cependant, TPSSh surestime la position des deux bandes de plus haute énergie à 320 nm et 420 nm (+42 nm et +35 nm), tandis que B3LYP les reproduit plus précisément (0 nm et +13 nm). En ce qui concerne les intensités relatives (Figure S2b), B3LYP présente de meilleures performances : il fournit un rapport plus réaliste entre les bandes dans le visible et le proche infrarouge, tandis que TPSSh sous-estime fortement la contribution NIR. B3LYP reproduit également avec précision l'intensité de la bande d'absorption à 380 nm, largement sous-estimée par TPSSh. Globalement, bien que TPSSh offre un accord légèrement

meilleur pour la position de la transition de plus basse énergie, B3LYP fournit une description plus équilibrée et plus fiable à la fois des énergies et des intensités, ce qui en fait le fonctionnelle le plus approprié pour la suite de la modélisation.

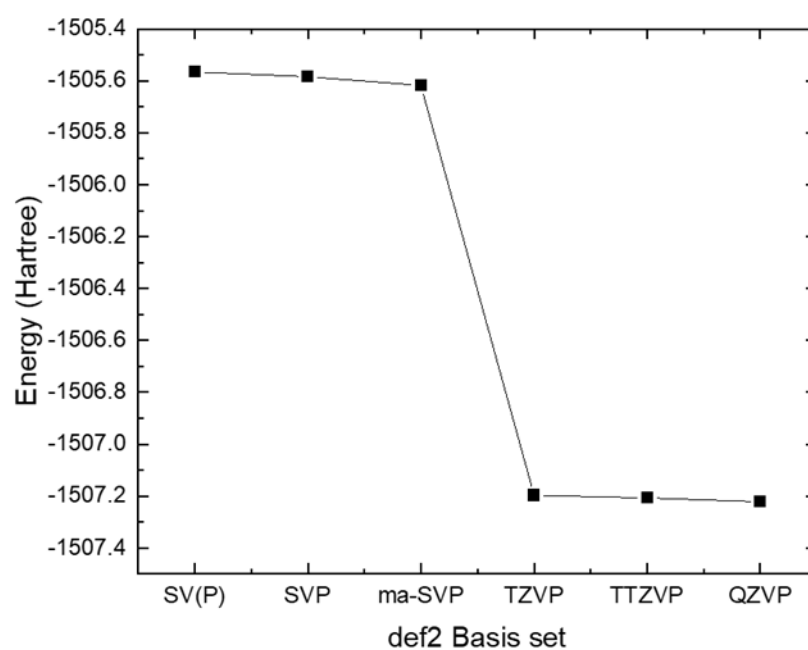


Figure B.7 : Énergie électronique totale (en Hartree) en fonction de la taille du jeu de bases. L'énergie se stabilise au niveau def2-TZVP, indiquant que la convergence du jeu de bases est atteinte.

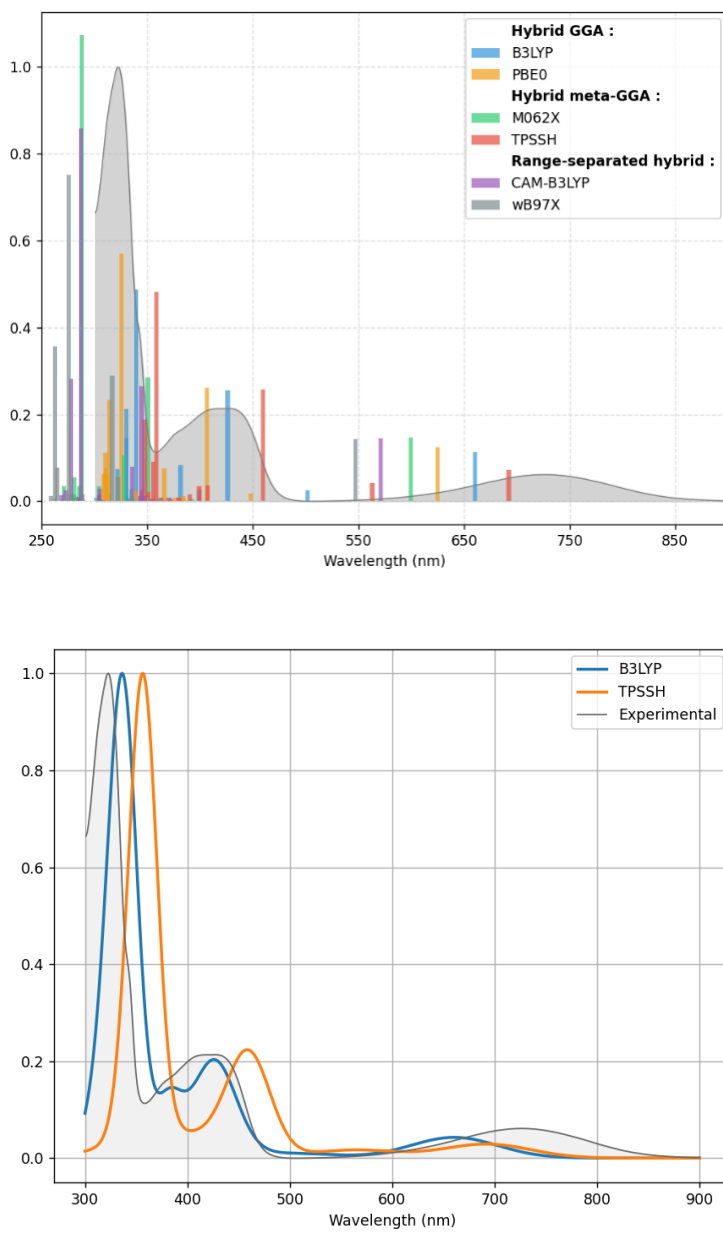


Figure B.8 : (haut) Énergies des transitions verticales et forces d'oscillateur calculées avec différents fonctionnelles hybrides, regroupés par classe : hybrides GGA (B3LYP, PBE0), hybrides méta-GGA (M06-2X, TPSSH) et hybrides à séparation de portée (CAM-B3LYP, ω B97X). (bas) Spectres d'absorption simulés obtenus avec B3LYP et TPSSH en utilisant un élargissement gaussien. Le spectre d'absorption expérimental est présenté à des fins de comparaison.

B.4 Surfaces d'énergie potentielle supplémentaires

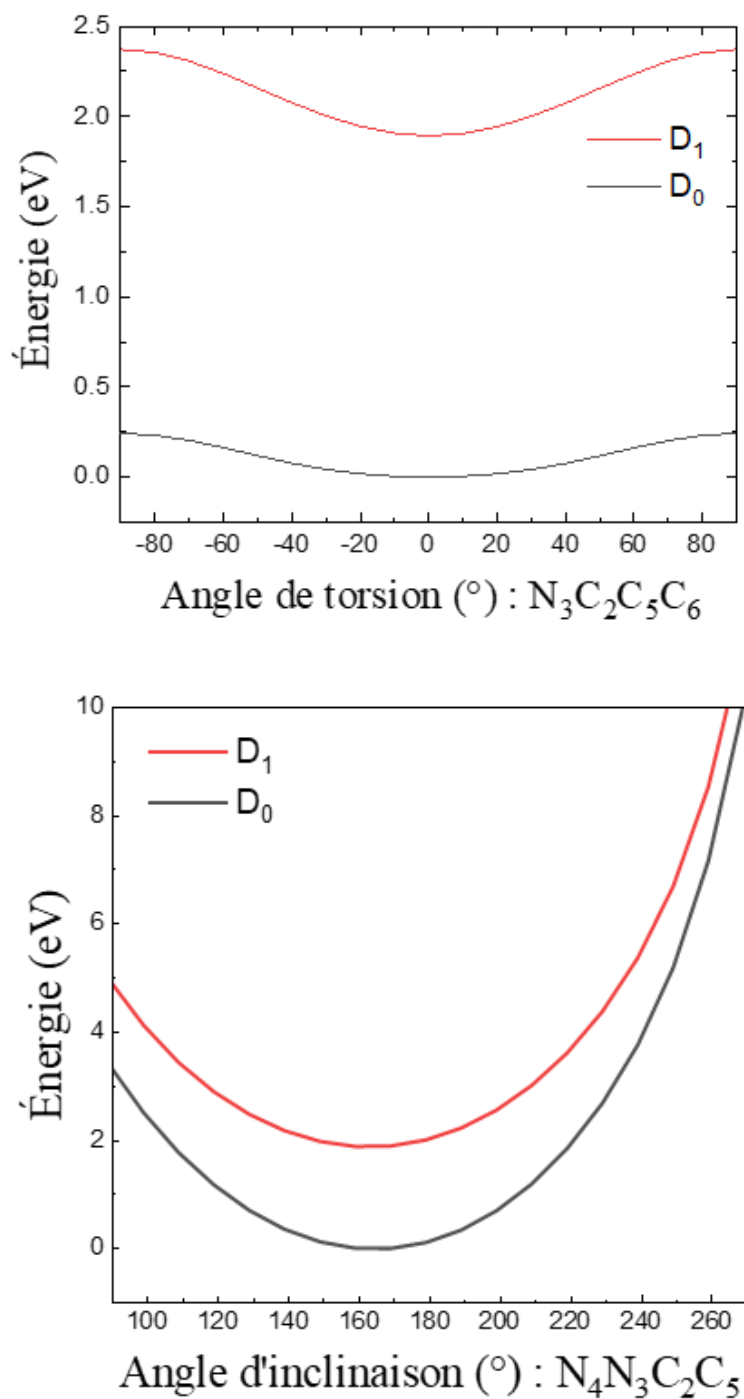


Figure B.9 : Surfaces d'énergie potentielle (PES) des états D_0 et D_1 le long des coordonnées de torsion (haut) et d'inclinaison (bas) du C-phényle.

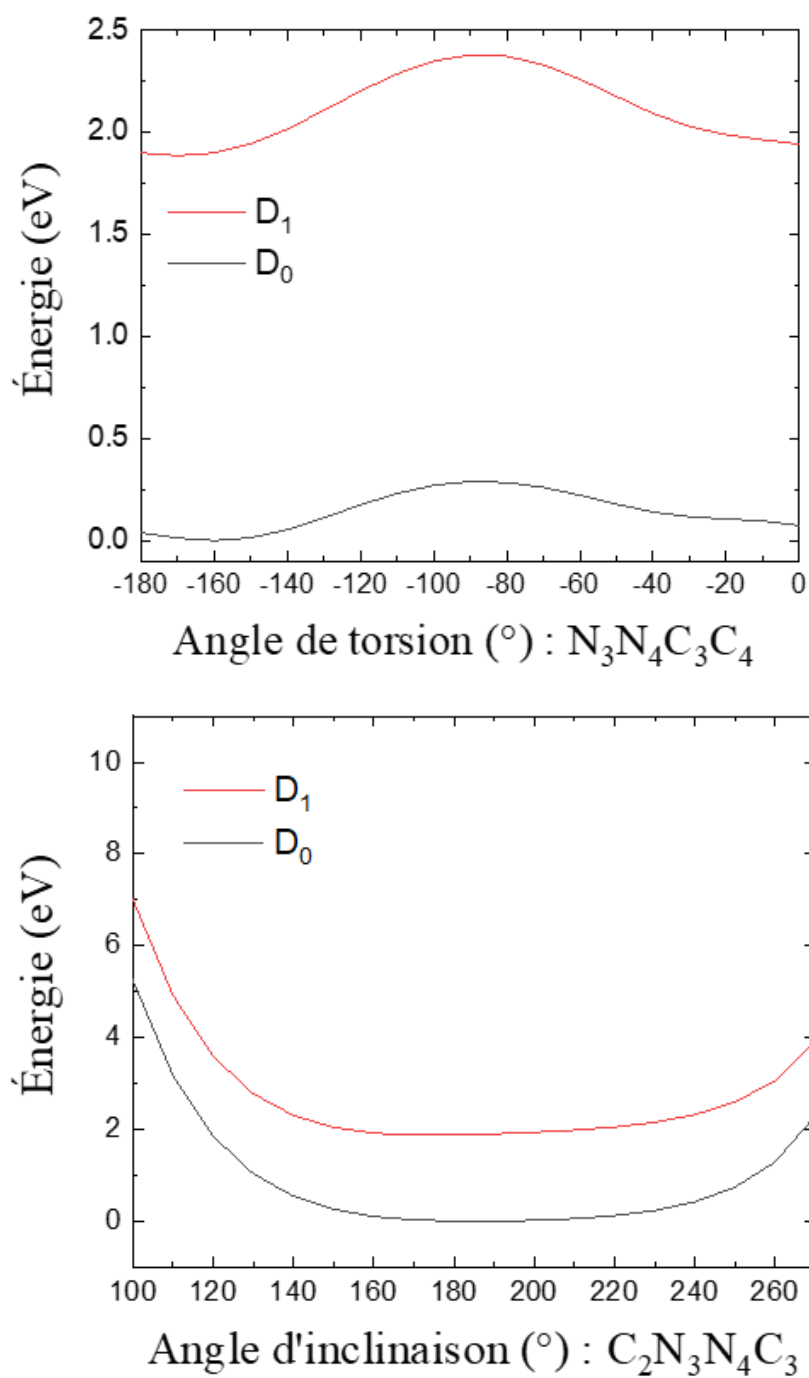


Figure B.10 : Surfaces d'énergie potentielle (PES) des états D_0 et D_1 le long des coordonnées de torsion (haut) et d'inclinaison (bas) du N-phényle.

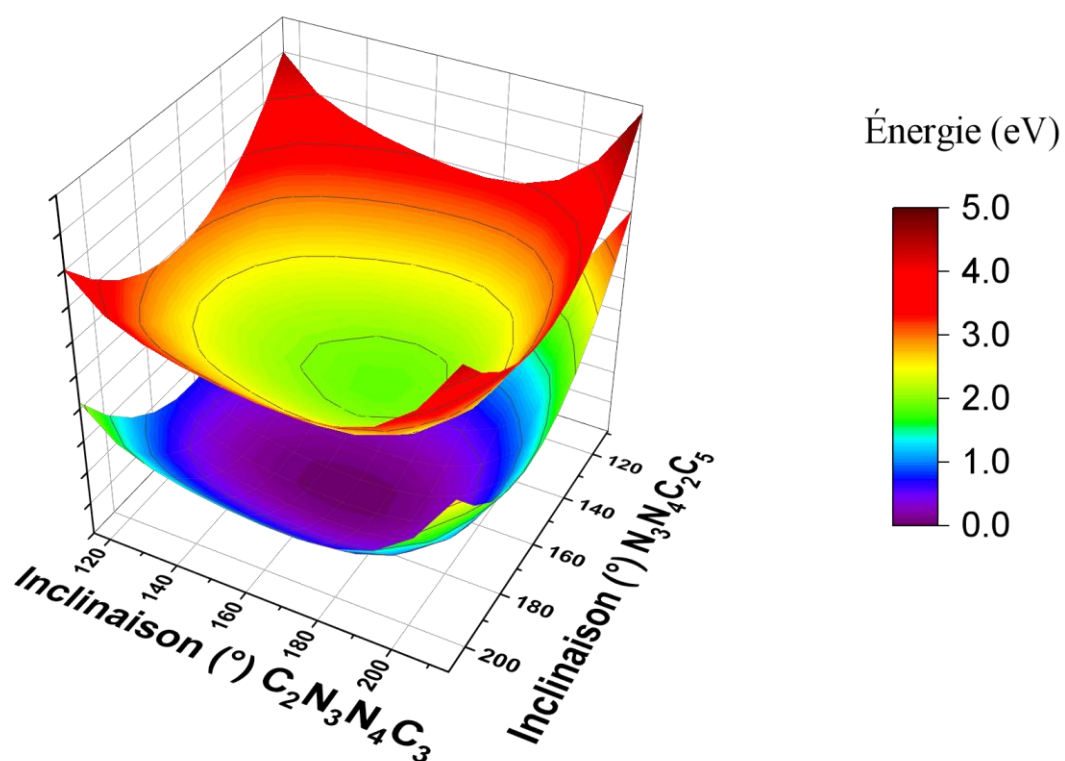


Figure B.11 : Surfaces d'énergie potentielle (PES) des états D_0 et D_1 le long des coordonnées d'inclinaison du C-phényle et N-phényle.

B.5 Effet de la concentration et des conditions d'excitation sur les propriétés d'émission et d'absorption transitoire

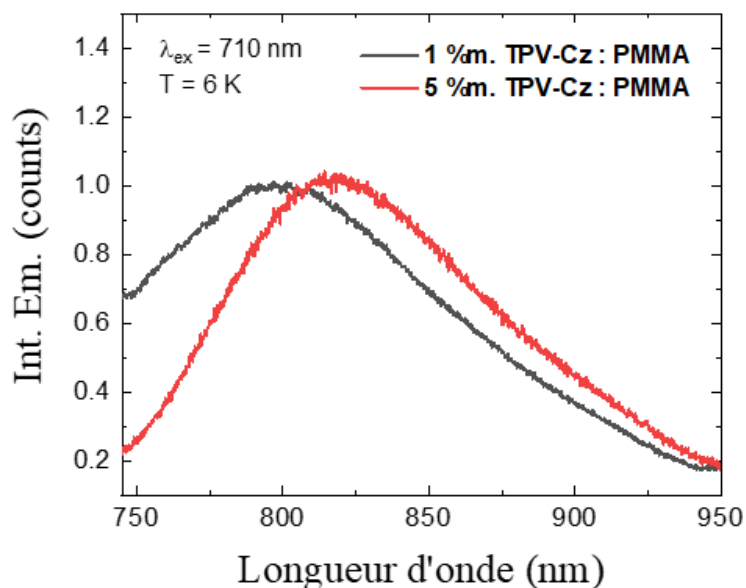
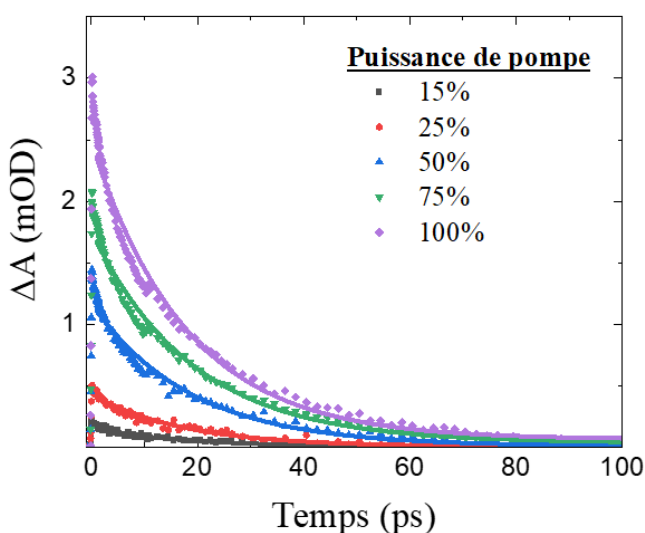


Figure B.12 : Spectres de photoluminescence de TPV-Cz à 1 et 5 % massique dans le PMMA à 4 K, excités à 710 nm.



Puissance	Constante de temps (ps)
15 %	18.4 ± 1.8
25 %	17.5 ± 1.4
50 %	18.7 ± 0.6
75 %	19.0 ± 0.5
100 %	18.0 ± 0.5

Figure B.13 : Traces d'absorption transitoire du TPV-Cz à 10 % massique dans le PMMA à 500 nm (excitation à 750 nm), avec des ajustements monoexponentiels pour différentes puissances de pompe (15-100 %). Les constantes de temps associées à chaque puissance de pompe sont indiquées dans le tableau en encart.

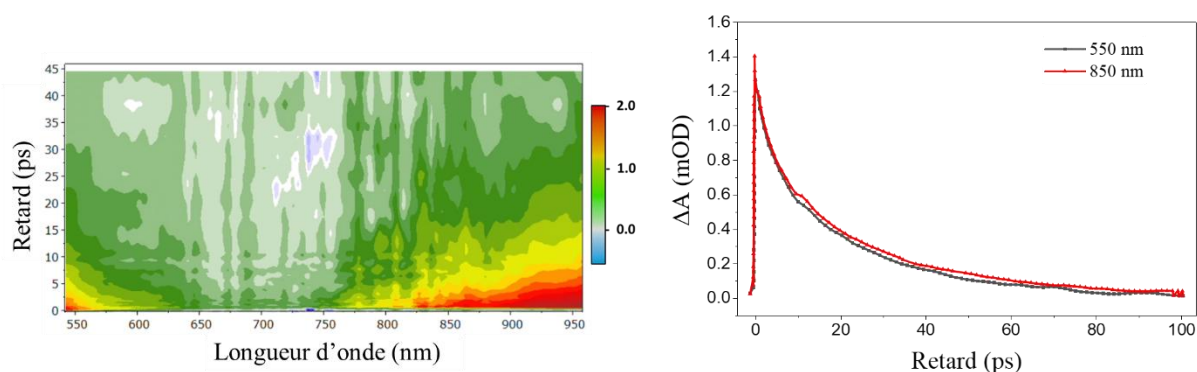
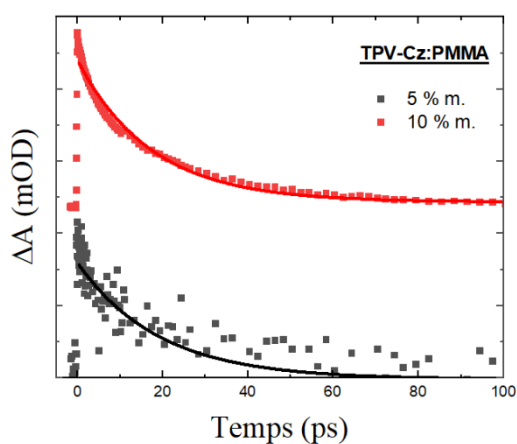


Figure B.14 : Données d'absorption transitoire (excitation à 750 nm) de TPV-Cz à 5 % massique dans le PMMA. (gauche) Carte 3D de l'absorption transitoire (ΔA) et (droite) traces cinétiques des deux bandes d'absorption d'état excité (ESA) à 550 nm et 850 nm.



Concentration	Constante de temps (ps)
5 wt. %	19.1 ± 2.2
10 wt. %	18.0 ± 0.5

Figure B.15 : Traces d'absorption transitoire de TPV-Cz à 5 et 10 % massique dans le PMMA à 500 nm (excitation à 750 nm), avec des ajustements monoexponentiels. Les constantes de temps associées à chaque concentration sont indiquées dans le tableau en encart.

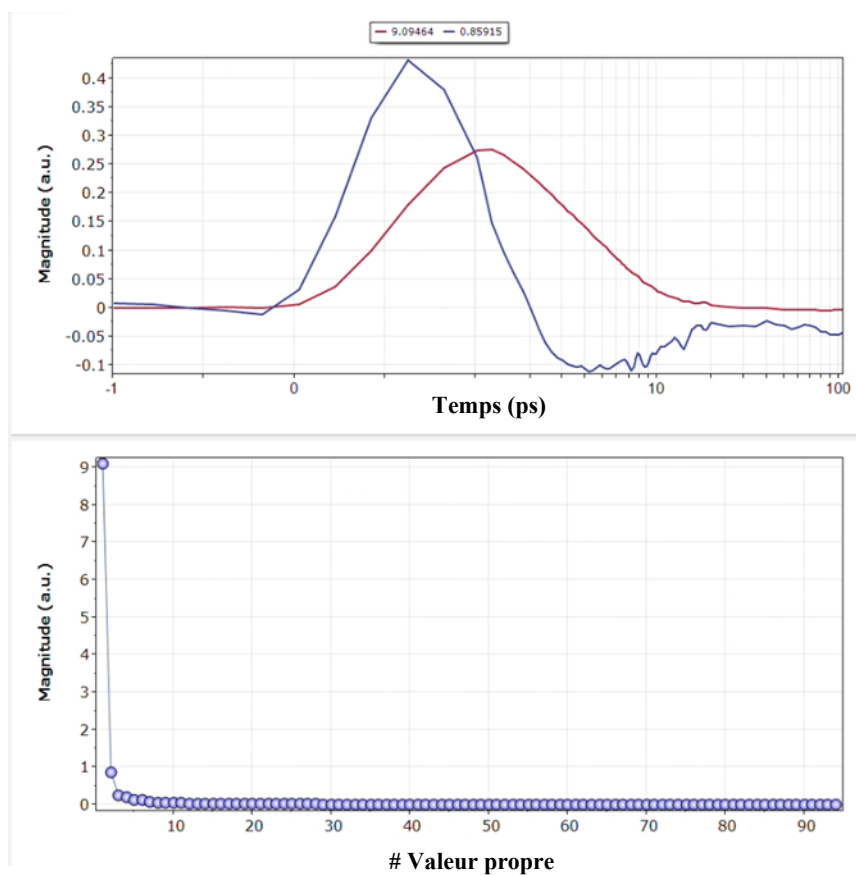


Figure B.16 : Décomposition en valeurs singulières des données d'absorption transitoire. Le spectre des valeurs propres (bas) indique que deux valeurs sont significativement supérieures au bruit, confirmant la présence de deux composantes cinétiques indépendantes dans l'ensemble de données.

B.6 Synthèse du 6-oxoverdazyle fonctionnalisé par du carbazole

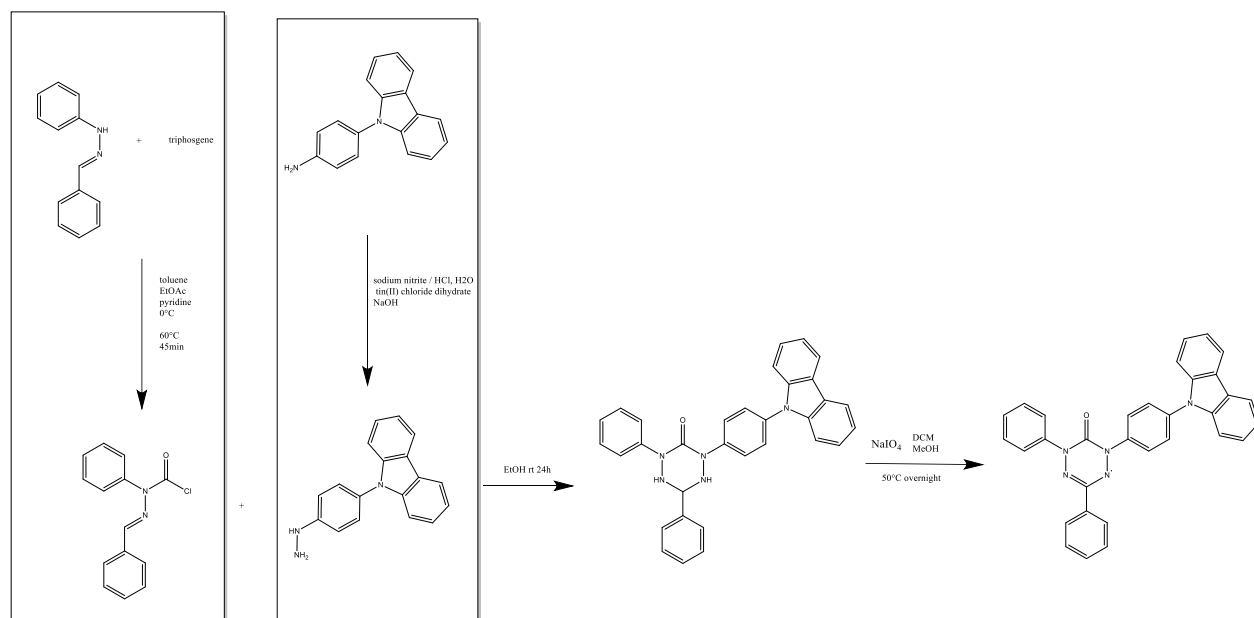


Figure B.17: Schéma réactionnel pour la synthèse du 6-oxoTPV à partir d'hydrazine fonctionnalisée selon la procédure de Milcent [102].

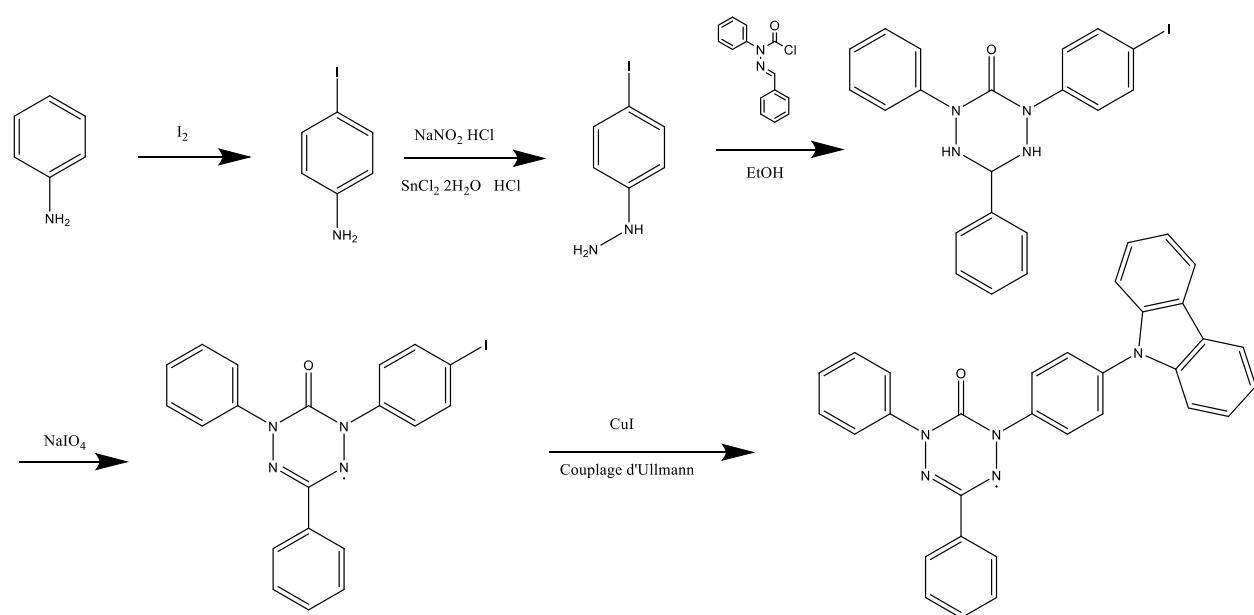


Figure B.18 : Schéma réactionnel pour la synthèse du 6-oxoTPV par couplage d'Ullmann du dérivé verdazyle iodé.