



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN

MEMOIRE

Présenté à

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER

Filière : **Chimie**

Option : Chimie Théorique et Computationnelle

Par :

Mr HEBBALI Rabah

Sur le thème :

Étude quanta-chimique des propriétés électroniques et optiques des composés oxadiazoliques à propriétés électroluminescentes (OLED)

Soutenu publiquement le ... Septembre 2020 à Tlemcen devant le jury composé de:

Mme BENCHOUK Wafaa	MC-A	Université de Tlemcen	Président
Mme CHEMOURI Hafida	MC-A	ESSA - Tlemcen	Examineur
Mme BELLIFA Khadidja	MC-B	Université de Tlemcen	Examineur
Mme Kara Zaitri Lamia	MA-A	Université de Tlemcen	Co-Encadrant
Mr MEKELLECHE Sidi Mohamed	Professeur	Université de Tlemcen	Encadrant

*Laboratoire de Thermodynamique Appliquée et Modélisation Moléculaire (LATA2M), N° 53
BP 119, 13000, Tlemcen - Algérie*

Je dédie ce modeste travail

A la source de tendresse et de sacrifice, le berceau de sécurité et le chemin du paradis ...

A ma mère et mon père....

A mon frère et mes sœurs ...

A mes rêves ...pour lesquels je ferai l'impossible ...

A mon institutrice Madame S. ZAHIRA ...

*A la mémoire de mon enseignant de Mathématiques Monsieur
Kharouch Tahar ...*

ooo *Remerciements* ooo

Je remercie en premier et avant tout, ALLAH l'Omniscient et le Sublime qui m'a donné la force et le courage pour atteindre ce niveau et terminer le travail de ce mémoire.

Ce mémoire a été réalisé au Laboratoire de Thermodynamique Appliquée et Modélisation Moléculaire "LATA2M" sis à la faculté des sciences de l'université Abou Bekr-Balkaid de Tlemcen.

Ce travail a été réalisé sous la direction de *Monsieur MEKELLECHE Sidi Mohamed*, Professeur à l'Université A. Belkaïd de Tlemcen et la Co-direction de *Madame KARA ZAITRI Lamia*, Maître Assistant classe A à l'Université A. Belkaïd de Tlemcen. Je leur adresse mes sincères gratitude et mes grands remerciements pour leur encadrement, leur patience, leur soutien ainsi que leurs conseils qui m'ont beaucoup aidé pour réaliser ce mémoire.

Veillez, *Madame BENCHOUK Wafaa*, Maître de conférences classe A à l'Université de Tlemcen, accepter mes sincères remerciements et gratitude pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire.

Je remercie aussi *Madame CHEMOURI Hafida*, Maître de conférences classe A, à l'école Supérieure en Sciences Appliquées de Tlemcen et *Madame BELLIFA Khadidja*, Maître de Conférences classe B à l'Université A. Belkaïd de Tlemcen, pour l'honneur qu'elles m'ont fait en acceptant d'examiner ce travail.

Je remercie énormément mes parents pour leurs encouragements, leur patience et leur soutien pendant mes années d'études.

Enfin, je remercie tous les enseignants qui ont participé à ma formation et mes collègues du Master de Chimie théorique et Computationnelle (Promotion 2020).

Un grand merci à tous ceux qui m'ont encouragé.

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE	01
Références de l'introduction générale.....	04
Chapitre I : Généralités sur les OLED	
I.1. Historique	06
I.2. Structure et fonctionnement d'une OLED.....	06
1) Structure d'une OLED.....	06
2) Fonctionnement d'une OLED	08
I.3. Applications des OLEDs	10
I.4. Avantages et Inconvénients des OLED	13
I.5. Matériaux pour les OLED	13
1) Les matériaux d'injection des trous	14
2) Les matériaux d'injection des électrons	15
3) Les matériaux de transport des trous	15
4) Les matériaux de transport des électrons.....	16
5) Les matériaux émetteurs de lumière.....	16
I.6. Propriétés électroniques.....	17
I.7. La luminescence	19
Référence de chapitre I	21
Chapitre II : Synthèse bibliographique	
Synthèse bibliographique	25
Références du chapitre II	41
Chapitre III : Résultats et discussion	
III.1.Méthodes de calculs	43
1.1.La fonctionnelle B3LYP	43
1.2. La fonctionnelle M06-2X	43
1.3. La fonctionnelle PBE0	44
1.4. La base 6-31G (d,p)	44

Sommaire

III.2. Méthodologie des calculs.....	45
III.3. La série des composés étudiés	46
III.4. Optimisation des géométries.....	47
III.5. Résultats et discussion	50
5.1. Calcul des propriétés électroniques	50
5.1.1. Propriétés de transport de charges	50
5.1.2. Propriétés d'injection de charges	53
5.2. Calcul des propriétés optiques.....	56
5.2.1. Les spectres d'absorption	56
5.2.2. Les spectres d'émission	58
a. Spectres de fluorescence.....	58
b. Spectre de phosphorescence.....	59
5.3. Conception d'un dispositif OLED.....	61
Références du Chapitre III	62
Conclusion générale.....	64

***INTRODUCTION
GENERALE***

Une diode électroluminescente organique (DELO) connue sous l'acronyme anglais OLED (*Organic Light-Emitting Diode*) est un composant électronique qui permet de produire de la lumière. La structure de base d'un composant OLED consiste à superposer plusieurs couches de matériaux organiques entre une cathode et une anode, laquelle est souvent transparente formée d'oxyde d'indium-étain (ITO). La cathode est utilisée pour l'injection des électrons alors que l'anode est utilisée pour l'injection des trous (*holes*). Les couches minces organiques comportent généralement:

- Une couche de transport de trous (HTL)
- Une couche d'émission (EML)
- Une couche de transport d'électrons (ETL).

En appliquant une tension électrique appropriée, les électrons et les trous sont injectés dans la couche EML à partir de la cathode et de l'anode. Les électrons et les trous se combinent dans la couche EML pour former des excitons puis l'électroluminescence apparaît. Les matériaux de transfert de charges, la couche d'émission et le choix des électrodes sont des paramètres fondamentaux qui déterminent les performances et l'efficacité du composant OLED.

Le premier brevet OLED a été déposé en 1987 [1] par la société Kodak [2] et la première application commerciale date de 1997. La technologie OLED est actuellement utilisée dans la fabrication de divers produits (téléphones mobiles, appareils photo numériques, baladeurs mp3, claviers d'ordinateurs, écrans d'ordinateurs, écrans TV, panneaux d'éclairage,...) [3-6]. La technologie *OLED* possède de nombreux avantages par rapport à la technologie *LCD* (*Liquid Crystal Display*) :

- Meilleur rendement des couleurs et un noir extrêmement profond
- Economie dans la consommation d'énergie
- Lumière plus diffuse et angle de confort de vision plus étendu
- Faible épaisseur et flexibilité
- Processus de fabrication plus abordable
- Temps de réponse < 0,1 ms

Les dispositifs OLED sont fabriqués avec des matériaux semi-conducteurs organiques qui sont divisés en deux catégories :

- Les polymères comme le poly-aniline [7], le poly-pyrrole [8], le poly-thiophène [9],...
- Les petites molécules comme le Alq3 [10] , TPD [11],...

Au cours de ces deux dernières décennies, une forte demande de nouvelles molécules organiques avec de meilleures propriétés électroniques et optiques a été exprimée par les firmes industrielles pour améliorer la performance des dispositifs OLED. Cependant, la recherche expérimentale n'a pas pu satisfaire à elle seule, le besoin du marché et rattraper le retard. Pour cette raison, la recherche fondamentale (théorique et computationnelle) dans ce domaine est devenue un outil incontournable [12] du fait qu'elle permet de :

- Comprendre les phénomènes optiques et photophysiques à l'échelle moléculaire.
- Reproduire et rationaliser les données expérimentales disponibles.
- Prédire les propriétés électroniques, optiques et de transport de charge avec les calculs quantiques.
- Réduire le temps, faire des économies par rapport à l'expérimentation.

Plusieurs travaux théoriques sur la série des 1,3,4-oxadiazoles peuvent être trouvés dans la littérature [13-15]. Ces travaux montrent que ces composés organiques possèdent de bonnes propriétés opto-électroniques et peuvent être utilisés dans les dispositifs OLED. Le but de notre travail est de mener une étude quanto-chimique pour une large série de composés oxadiazoliques afin d'analyser leur potentiel optoélectronique comme futurs candidats de matériaux organiques dans les montages OLED. Plusieurs propriétés sont calculées, à savoir,

- Les propriétés électroniques : les énergies de réorganisation interne, les potentiels d'ionisation, les affinités électroniques, les duretés chimiques, les énergies HOMO et LUMO,...
- Les propriétés optiques: spectres d'absorption et d'émission (fluorescence et phosphorescence)

Le calcul de ces propriétés électroniques et optiques nous a permis de choisir les meilleurs candidats pour la couche de transport de trous (HTL), la couche d'émission (EML) et la couche de transport d'électrons (ETL) et par conséquent concevoir un nouveau dispositif OLED basé sur les composés organiques oxadiazoliques conçus.

Le manuscrit de ce mémoire est divisé en trois chapitres :

Dans le chapitre I, on présente des généralités sur les OLED (historique, fonctionnement, structure, applications, avantages, inconvénients...) et une description des principales propriétés électroniques et optiques calculées dans ce travail.

Dans le chapitre II, on présente une brève synthèse bibliographique des articles théoriques publiés au cours de ces deux dernières décennies dans ce domaine.

Dans le chapitre III, on présente et on discute les principaux résultats obtenus dans ce mémoire pour la série étudiée (*Schéma 1*).

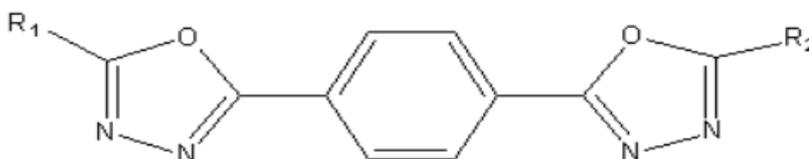


Schéma 1 : Structure de base des dérivés oxadiazoliques

Le manuscrit de ce mémoire est bouclé par une conclusion générale et quelques perspectives.

Références de l'introduction générale :

- [1] C. W. Tang and S. A. Van Slyke, *Appl. Phys. Lett* **1987**, 51, 913-915
- [2] J. H. Burroughes , D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns , A. B. Holmes *J. Nature* **1990**, 347, 539-541.
- [3] Y. Karzazi, *J. Mater. Environ. Sci.* **2014**, 5, 1-12
- [4] M. E. Thompson, S. R. Forrest, P. Burrows P., *US Patent* **1999**, # 5 405 710.
- [5] M. Noda and al , *J. of the Society for Information Display* **2011**, 19, 316-32
- [6] M. Huang, C.-P.Chang, *J. Scientometrics* **2014**,102, 2041–2057
- [7] W. Wu, Y. Liu,D. Zhu, *J. Chem. Soc. Rev* **2010**, 39, 1489
- [8] H. Dong, C.Wang, W. Hu, *J. Chem. Commun.* **2010**, 46, 5211.
- [9] A. Afzali,, C. D. Dimitrakopoulos ,T. L. Breen, *J. Am. Chem. Soc* **2002**, 124, 8812
- [10] B.C. Lin, C. P. Cheng, Z.P.M.Lao , *J. Am. Chem. Soc.***2005**, 127, 66-67
- [11] B. C. Lin , C.P. Cheng , Z. P. M. Lao, *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 5241-5251
- [12] N. Ikrelf ,*These de Doctorat* **2011**, ''Etude du transport Electronique dans les polymères conducteurs et les Matériaux Organique'' Université d'Oran (Alger)
- [13] J.F.Wang, G.E. Jabbour, E.A.Mash, J. Anderson, Y. Zhang, P.A. Lee, N.R. Armstrong, N.Peyghambarian, B. Kippelen , *J. Adv. Mater.* **1999**, 11, 1266–1269.
- [14] Y.Hu, Y. Zhang, F. Liang, L. Wang, D. Ma, X. Jing, *J. Synth. Met.* **2011**,137, 1123–1124.
- [15] S. S. Chen, S.P. Zhang, S. Yang, S.C. Shao, *J.HuaxueShiji* **2007**,29,418–420

CHAPITRE I

GENERALITES SUR LES OLED

1. Historique :

A l'université de Nancy (France 1953), Bernanose et son équipe [1, 2] ont réussi à produire de la lumière en soumettant des couches minces d'acridine et de quinacrine à un courant électrique. Cette découverte a depuis, ouvert les portes aux chercheurs dans le domaine de l'électroluminescence des composés organiques. En 1963, Pope [3] a pu générer la lumière bleue en appliquant un champ électrique sur des cristaux d'anthracène. Puis en 1977, MacDiamide, Shirakawa et Hegger [4-7] ont réussi le transfert d'un poly-acétylène de l'état isolant à l'état conducteur (ce travail leur a valu le prix Nobel de chimie en 2000). Dix ans après, l'équipé de TENG et Vanslyke [8] a réalisé la première OLED à base de petites molécules (Diamine et AlQ₃). En 1990 Burroughs [9] a utilisé les polymères conjugués dans la production de la première OLED commerciale émettant dans le vert. Puis, en 1995 Kido réalisa [10] la première OLED multicolore. Par cette découverte et grâce à la tolérance mécanique des composés organiques, Krasnv [11] a réussi, en 2002, la fabrication du premier écran souple. Depuis, les OLEDs trouvent rapidement leur place dans les domaines de l'affichage et de l'éclairage ; et c'est à partir de 2003 que les grandes entreprises comme Samsung, LG,... se mettent à utiliser les OLEDs dans la plupart des écrans qu'ils fabriquent, en 2015 H. Shin [12] fabriquent aussi de grands écrans à base d'OLEDs.

C'est ainsi que les OLEDs inondent le marché et secouent la place des LCD et des LED...

2. Structure et fonctionnement d'une OLED :

2.1 Structure d'une OLED

Une OLED (*organic light emitting diode*) ou diode électroluminescente est un composant qui sert à générer de la lumière. Elle est formée d'une cathode métallique conductrice (généralement en Al, Ag, Mg, ou un alliage comme Al-Mg, LiF), et une anode transparente et conductrice constituée d'oxyde d'indium-étain (ITO) [13,14]. Entre les deux électrodes, des couches de matériaux organiques se superposent pour transporter les électrons (ETL : *Electron Transport Layer*), pour transporter les trous (HTL : *Hole Transport Layer*) et pour émettre de la lumière (EL) [15-17].

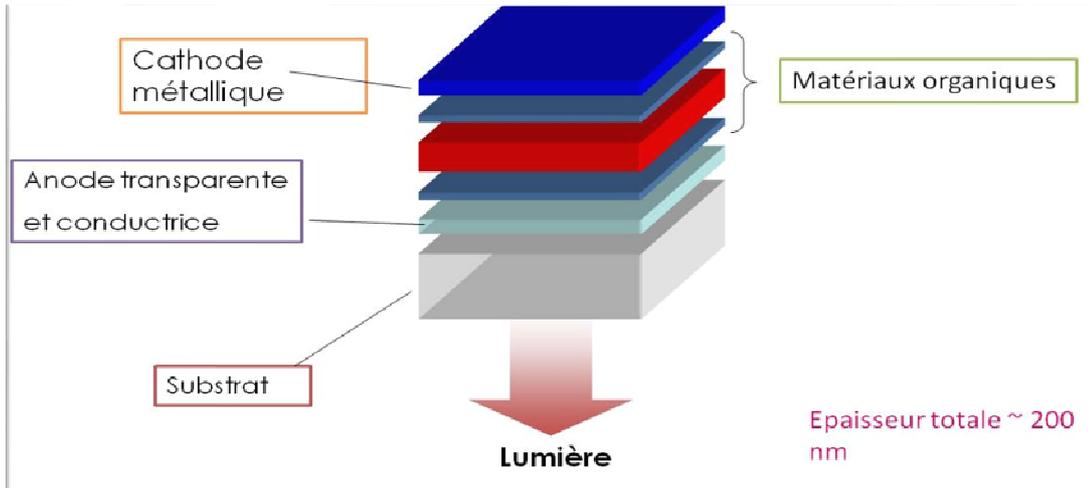


Figure 1 : Structure fondamentale d'une OLED

Cependant, pour améliorer l'efficacité des dispositifs OLEDs, d'autres couches sont incorporées [18-20] comme :

- La couche d'injection des électrons (EIL : *Electron Injection Layer*)
- La couche d'injection des trous (HIL : *Hole Injection Layer*)
- La couche de génération de charge (CGL : *Charge generation Layer*)
- La couche de blocages des trous (HBL : *Hole Blocking Layer*)

L'évolution de la structure d'une OLED est représentée dans la figure 1.2 [21].

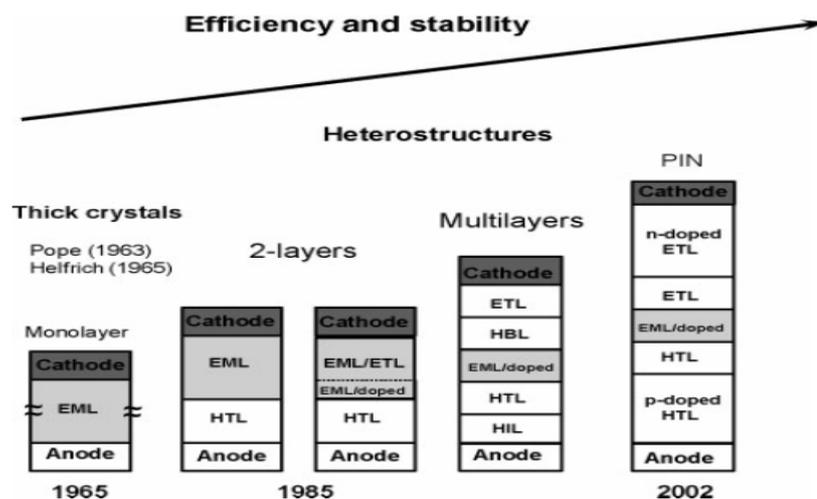


Figure 2 : Evolution de la structure d'une OLED

2.2 Fonctionnement d'une OLED:

L'application d'un champ électrique entre les bornes d'un dispositif OLED, à savoir l'anode et la cathode, permet l'injection des trous et des électrons dans les couches organiques qui déplacent ces charges dans la couche émissive (EL). Les deux charges se recombinent et forment l'exciton qui doit ensuite se désexciter pour émettre la lumière. L'écart entre les orbitales moléculaires frontières HOMO et LUMO (gap HOMO-LUMO) de cette dernière couche correspond à la couleur de la lumière émise [22].

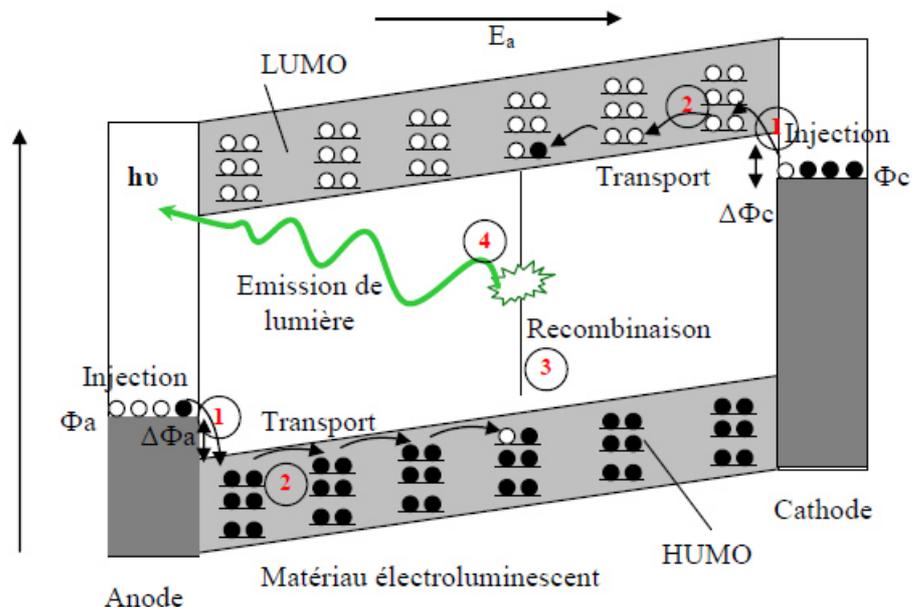


Figure 3: Schéma de fonctionnement d'une OLED

Le principe de fonctionnement d'une OLED peut être décrit par les étapes suivantes :

a-Injection des charges :

L'application d'un champ électrique extérieur entre les électrodes permet l'introduction des charges dans les couches de matériaux organiques. Pour injecter les charges (électrons ou trous) il faut que les niveaux de Fermi des électrodes soient proches de la bande LUMO et de la bande HOMO des matériaux organiques adjacents, de telle sorte que l'anode injecte des polarons positifs (trous) et la cathode injecte des polarons négatifs (électrons) [23, 24].

b-Transport des charges

Le transport des trous et des électrons entre les couches des matériaux organiques se fait par sauts ; l'électron et le trou sautent d'une molécule à une autre avec une mobilité de trous supérieure à $10^{-6} \text{ cm}^2 \text{v}^{-1} \text{ s}^{-1}$ et une mobilité d'électrons inférieure à $10^{-6} \text{ cm}^2 \text{v}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Les polarons négatifs et polarons positifs se déplacent ainsi jusqu'à arriver sur la même molécule [25, 26].

c-Recombinaison (formation de l'exciton)

La présence de polarons négatifs et polarons positifs sur la même molécule permet la recombinaison des deux pour former une nouvelle quasi-particule appelée exciton. Cette particule se trouve soit à l'état de spin triplet ou à l'état de spin singulet, et la recombinaison est appelée recombinaison de Langevin [27].

d-Désexcitation

L'exciton formé cherche à se stabiliser et pour cela, il doit se désexciter en émettant de la lumière. Cette émission se fait soit de manière radiative ou non (radiative). La désexcitation radiative correspond à l'état singulet qui conduit à la fluorescence avec un rendement de 25%, alors que la désexcitation non radiative correspond à l'état triplet qui conduit à la phosphorescence avec un rendement quantique de 75%.

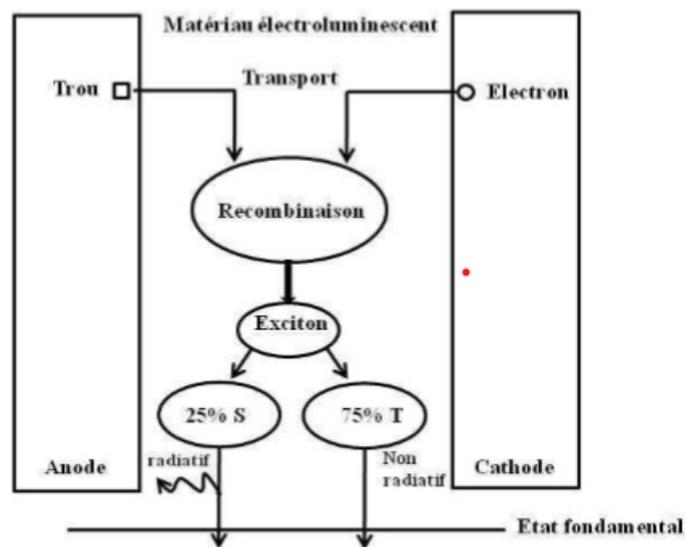


Figure 4 : Schéma simplifié de fonctionnement d'une OLED

3. Applications des OLEDs :

Le développement notable des OLEDs et leurs nombreuses applications leur ont permis d'entrer sur le marché et d'être utilisés dans de nombreux produits d'affichage par exemple : dans les écrans télévisions, les écrans d'ordinateurs, les écrans de téléphones portables, les lecteurs multimédias numériques ..., ainsi que dans l'éclairage automobile, les lustres...[28].

Les applications des OLEDs diffèrent et dépendent du type d'OLED utilisé :

a-AMOLED(Active-Matrix OLED):

Les AMOLEDs sont utilisées dans les écrans de surface supérieure à 25 cm², par exemple dans les écrans d'ordinateurs, les télévisions et les panneaux d'affichage électronique [28].



Figure 5 : Exemples d'applications des AMOLEDs

b-PMOLED (Passive-Matrix OLED):

Les PMOLED sont utilisées dans les écrans de surface inférieure à 25 cm² par exemple : les téléphones portables, les lecteurs MP3, les smartwatches, ... [28].



Figure 6 : Exemple d'applications des PMOLEDs

c-WOLEDs (White OLEDs):

Les OLEDs qui émettent la lumière blanche sont utilisées dans l'éclairage et le retro-éclairage [28].



Figure 7 : Exemples d'applications des WOLEDs

d-TOLEDs (Transparent OLEDs):

Ce sont des écrans qui permettent le passage de la lumière dans deux sens, ils sont utilisés par exemple dans : les ordinateurs portables, les téléphones mobiles, les fenêtres intelligentes [29].



Figure 8 : Exemples d'applications des TOLEDs

e-FOLED(Flexible OLEDs) :

Ce sont des écrans qui peuvent être pliés et roulés, ils sont utilisés par exemple dans les téléphones portables et les télévisions à écrans incurvés [30].

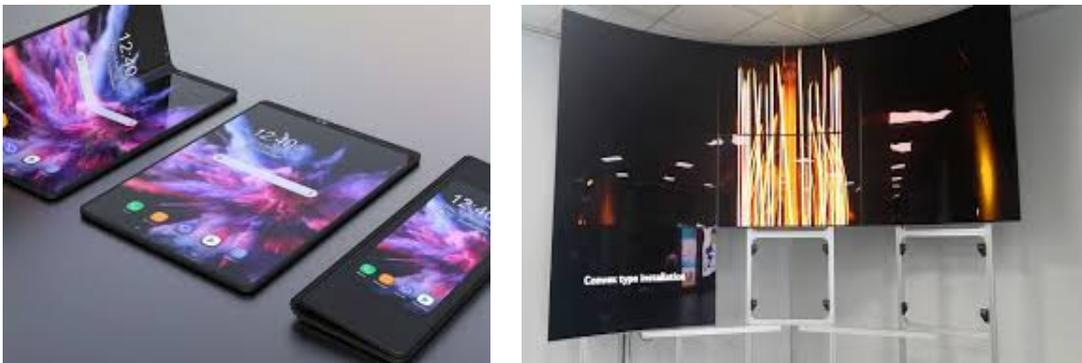


Figure 9 : Exemples d'applications des FOLEDs

4. Avantages et inconvénients des OLEDs :

Comme dans toutes les technologies, les OLEDs possèdent des avantages et des inconvénients :

4.1. Avantages :

- Une qualité d'image excellente
- Peuvent fonctionner dans la gamme de température de -55 à 85 °C
- Angle de visionnement peut atteindre 180°
- Une faible consommation d'énergie et une petite tension de démarrage entre [2-5v].
- Etendre totalement le pixel pour voir le vrai noir [31].
- Fabrication des OLEDs flexibles et transparentes [32]
- Une grande vitesse de réponse telle que le temps de cette réponse varie entre une microseconde et quelques nanosecondes [33].

4.2 Inconvénients :

- Les OLEDs peuvent s'endommager facilement par l'humidité [34]
- Sensibilité aux reflets de la lumière [35]
- Le grand inconvénient des OLEDs : c'est la limitation de la durée de vie des couches organiques émettrices [36].

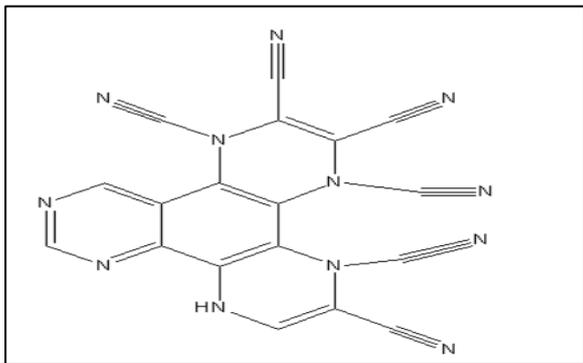
5. Matériaux pour les OLEDs

Les composés organiques sont des molécules formés principalement par des atomes de carbone et d'hydrogène comme ils peuvent contenir des atomes d'oxygène, soufre, azote, phosphore ou des halogènes [37]. Dans ces composés, l'atome de carbone peut se trouver dans différents états d'hybridation tels que sp^3 où le carbone peut former 4 liaisons σ [38], sp^2 où le carbone forme 3 liaisons σ et une liaison π [39], et sp où le carbone forme 2 liaisons σ et 2 liaisons π [40]. L'hybridation sp^2 permet l'alternance de liaisons simples (C-C) et doubles (C=C). Cette alternance des liaisons explique la notion de conjugaison des composés organiques ; et cette notion fait que ces composés deviennent des semi-conducteurs à l'état solide cristallisé [41].

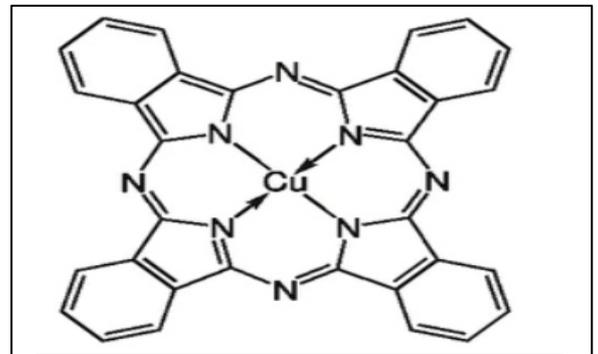
Les semi-conducteurs organiques (SCO) sont des composés solides cristallins dont les propriétés de conduction électrique sont déterminées par deux bandes d'énergie particulières : d'une part *la bande de valence* complètement remplie, formée par des OM occupées de type π , elle est donc issue des électrons de valence et dont le plus haut niveau est l'orbitale moléculaire HOMO. D'autre part *la bande de conduction* (vide ou partiellement remplie), formée par des OM vacantes de type π , elle est donc issue des électrons qui peuvent se déplacer dans le cristal, et dont le niveau le plus bas est l'orbitale moléculaire LUMO. La zone séparant les deux bandes s'appelle *bande interdite* ou *gap énergétique* ; il faut que ce gap soit compris entre 1-4 eV pour observer une conduction électrique et même pour voir une excitation optique [42].

Dans les OLEDs, on utilise plusieurs types de SCO selon la couche utilisée, donc on distingue :

5.1. Les matériaux d'injection des trous : sont les matériaux placés entre la couche HTL et l'anode. Ils permettent la diminution de la barrière énergétique avec l'anode et facilitent l'injection des trous dans les couches organiques. Parmi ces matériaux utilisés on cite les suivants [43,44] ;

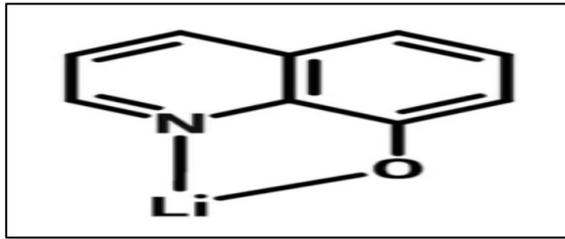


HATCN
(1,4,5,8,9,11Hexaazatriphenylenehexacarbonitrile)

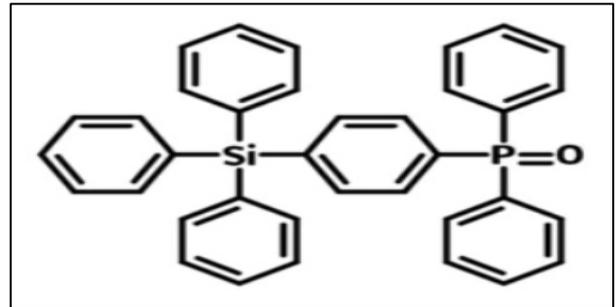


cuivre(II) phthalocyanine

5.2 Les matériaux d'injection des électrons : sont les matériaux placés entre la ETL et la cathode, ils permettent la diminution de la barrière énergétique avec la cathode et facilitent l'injection des électrons dans les couches organiques. Parmi les matériaux utilisés on cite les suivants [45,46].

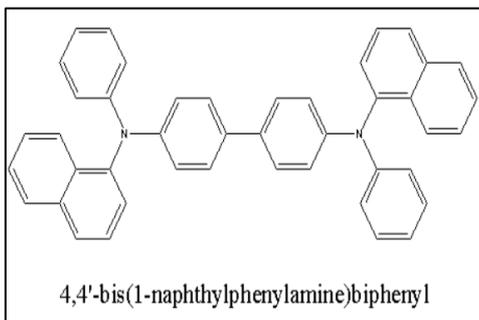


8-Hydroxyquinolinolato-lithium

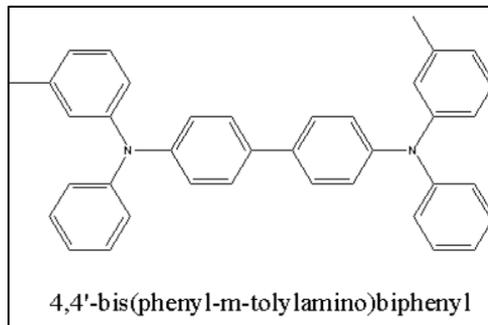


Diphenyl[4(triphenylsilyl)phenyl]phosphineoxide

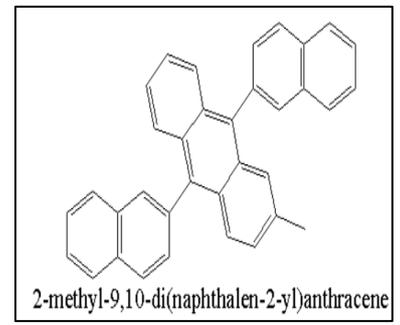
5.3 Les matériaux de transport de trous : sont des matériaux dont les niveaux HOMO sont inférieurs ceux des HIL et proches de ceux de la couche émettrice avec une mobilité de trous élevée [47]. Parmi les matériaux utilisés, on cite [48-50] :



4,4'-bis(1-naphthylphenylamine)biphenyl

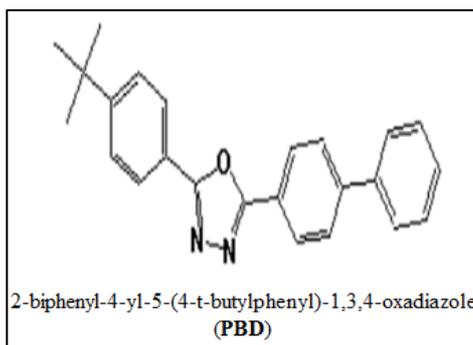


4,4'-bis(phenyl-m-tolylamino)biphenyl

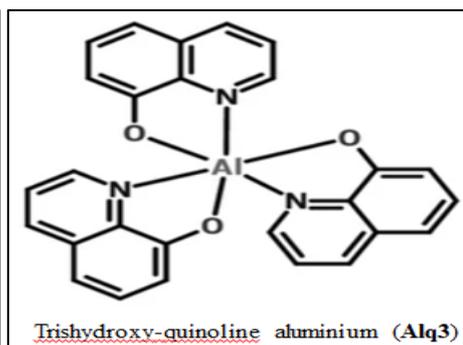


2-methyl-9,10-di(naphthalen-2-yl)anthracene

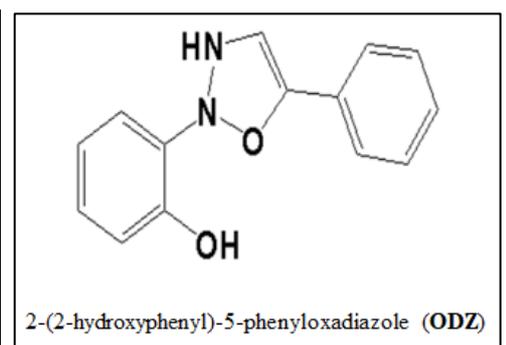
5.4. Les matériaux de transport des électrons : sont des matériaux avec des niveaux LUMO supérieurs à ceux des ETL et proches des couches émettrices avec une mobilité importante de transport des électrons. Parmi les matériaux utilisés on cite les suivants [51-53] :



2-biphenyl-4-yl-5-(4-t-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazole (PBD)

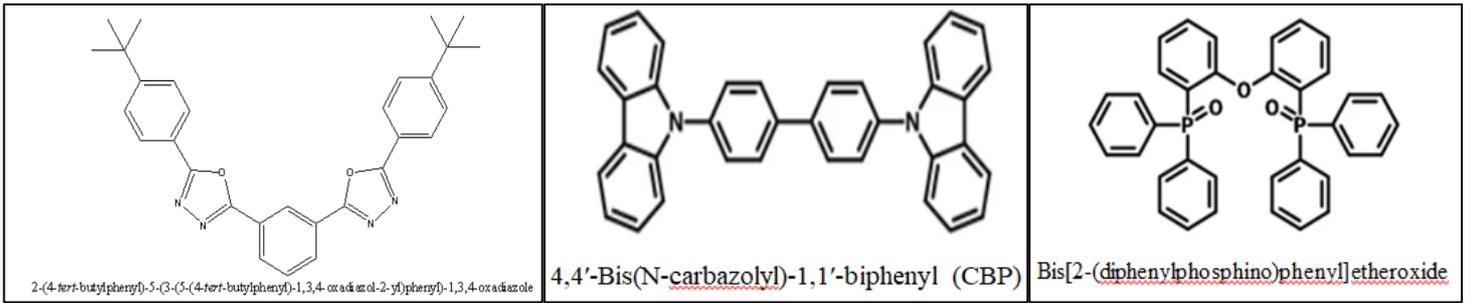


Trishydroxy-quinoline aluminium (Alq3)

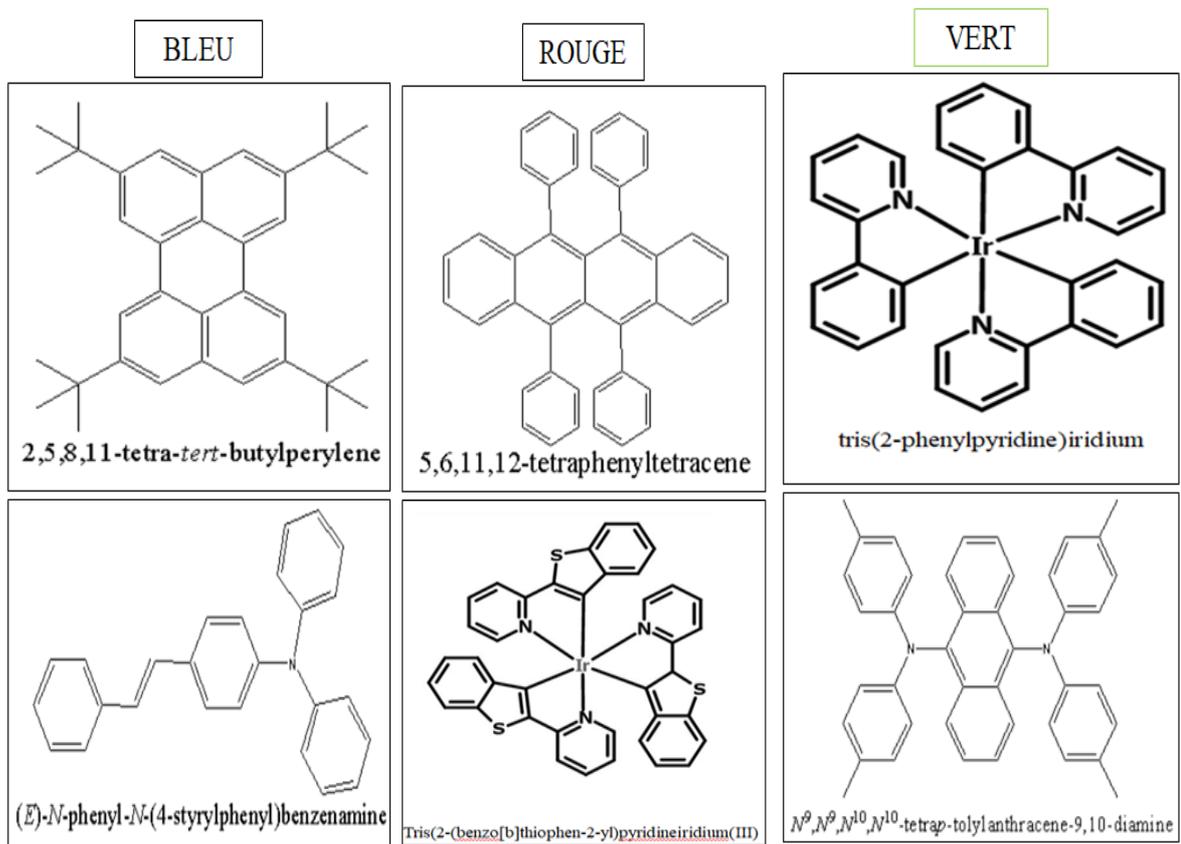


2-(2-hydroxyphenyl)-5-phenyloxadiazole (ODZ)

5.5. Les matériaux émetteurs de lumière : sont les matériaux qui forment la couche où se recombinent les électrons et les trous pour former l'exciton et se désexcitent pour émettre la lumière. Parmi les matériaux utilisés on cite les suivants [54-56] :



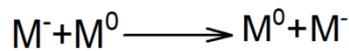
Pour voir les couleurs verte, rouge et bleue on dope cette couche par des chromophores tels que [57,58] :



6. Propriétés électroniques :

Comme mentionné dans les paragraphes précédents, les OLEDs se composent de matériaux organiques qui possèdent des propriétés de transport de charges (trous ou électrons). Le transport des charges se fait par sauts où l'électron ou le trou se déplace d'une molécule à une autre, ce transport se fait comme une réaction d'auto-échange (il peut également être considéré comme une réaction d'oxydo-réduction).

Pour le transport des électrons : la réaction se fait entre une molécule chargée négativement (M^-) et une molécule adjacente neutre (M^0).



Pour le transport des trous la réaction se fait entre une molécule (M^+) chargée positivement et une molécule adjacente neutre (M^0).



La réaction d'auto-échange se fait par un taux de sauts qui peut être déterminé par théorie de Marcus, donnée par la relation suivante [59] :

$$K_{ET} = \frac{4\pi^2}{h} \frac{t^2}{\sqrt{4\pi\lambda T k_B}} \exp\left(-\frac{\lambda}{4k_B T}\right) \quad (1)$$

Avec : h : constante de Planck (6.625×10^{-34} J. s)

k_B : constante de Boltzmann (1.38×10^{-23} J. K⁻¹)

T : Température (K)

t : terme de couplage électronique

λ : énergie de réorganisation

Les énergies de réorganisation sont utilisées comme principal paramètre pour expliquer le taux de sauts [60]. Cette énergie est la somme de deux : l'une c'est l'énergie de réorganisation interne (λ_{int}) qui correspond au changement de la géométrie moléculaire si on ajoute ou on retire un électron, et l'autre c'est l'énergie de réorganisation externe (λ_{ext}) qui mesure l'effet de polarisation électronique due au changement de milieu. On distingue deux énergies de réorganisations l'une pour les électrons (λ_e) et l'autre pour les trous (λ_h), elles sont calculées par les relations suivantes [61-63] :

$$\lambda_e = (E_0^- - E^-) + (E_0^0 - E_0^0) \quad (2)$$

$$\lambda_h = (E_0^+ - E^+) + (E_0^0 - E_0^0) \quad (3)$$

Où :

E_0^0 : est l'énergie de la molécule neutre optimisée à état neutre.

$E_0^+ (E_0^-)$: est l'énergie du cation (anion) de la structure optimisée de la molécule à l'état neutre

$E_+^+ (E_-^-)$: est l'énergie du cation (anion) de la structure optimisée à l'état cation (anion)

$E_+^0 (E_-^0)$: est l'énergie de la molécule neutre à l'état cationique (anionique)

Ces énergies sont des paramètres intrinsèques pour chaque molécule, où plus λ_e et λ_h sont petites plus que le taux de sauts est grand et important, donc plus le matériau est un bon transporteur de charges [64].

7. La luminescence :

Le luminescent est le phénomène des composés qui émettent l'énergie sous forme de lumière quand ils passent d'un état excité à l'état fondamental. Selon le mode d'excitation, on distingue plusieurs types de luminescence comme :

- Photoluminescence : où on génère la lumière par excitation optique
- Electroluminescence : où on génère la lumière par application de champs électriques [65].

Pour expliquer la luminescence par photoluminescence on utilise un diagramme, appelé diagramme de Perrin-Jablonski [66], qui regroupe toutes les transitions électroniques de ce phénomène.

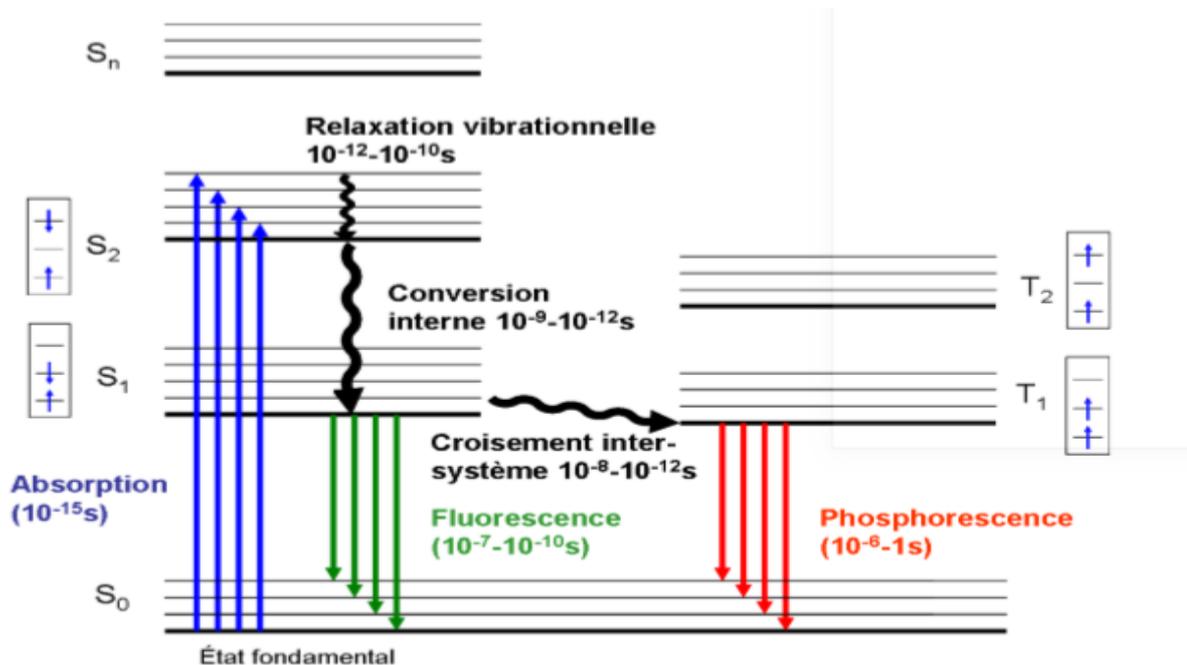


Figure 10 : Diagramme de Perrin-Jablonski

Ce diagramme contient des états électroniques tels que l'état fondamental S_0 , les états excités singulet S_1, S_2, \dots et triplet T_1 .

A partir du diagramme on montre que l'absorption des photons lumineux permet au système de passer de l'état fondamental S_0 vers des états excités S_n avec une durée de vie très petite, d'environ 10^{-15} s. Le système se relaxe jusqu'à l'état excité S_1 à environ 10^{-12} s.

Après relaxation du système sur le niveau S_1 , il libère des photons et passe de l'état S_1 vers l'état fondamental S_0 avec une durée de vie allant de 10^{-10} - 10^{-7} s. Cette transition est appelée fluorescence, il faut que sa longueur d'onde soit plus grande que celle de l'absorption et l'écart entre les deux est appelé l'écart de Stokes [67].

D'autre part, par conversion inter-système, le système étant sur l'état S_1 peut passer à l'état T_1 (spin triplet) où l'écart énergétique entre les deux états est faible et le temps de l'opération est d'environ 10^{-10} s. Le système sur l'état triplet (T_1) passe à l'état fondamental (S_0) avec libération des photons, cette transition dure environ 10^{-6} à 1s et s'appelle phosphorescence [68].

Quant à l'électroluminescence, l'application de champ électrique permet la formation de polarons négatifs et positifs et leur transport vers la zone où se forme l'exciton. Cette formation est similaire à l'absorption puis la formation de l'exciton qui émet la lumière de la même façon que dans la photoluminescence [69].

Références du chapitre I

- [1] A. Bernanose, M. Comte, P. Vouaux, J. Chim. Phys. **1953**, 50, 64–68
- [2] A. Bernanose, british journal of applied Physics **1955**, 6, 54-55
- [3] M. Pope, H. P. Kallmann, and P. Magnante, J.Chem.Phys. **1963**, 38, 2042-2043
- [4] H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang, A.J. Heeger, Journal of the Chemical Society Chemical Communications **1977**,16, 578-580
- [5] A. J. Heeger, J. Reviews of Modern Physics **2001**, 73, 681-700
- [6] A. G. MacDiarmid, Angewandte Chemie International Edition **2001**, 40, 2581-2590
- [7] H. Shirakawa, Reviews of Modern Physics **2001**, 73,713-718.
- [8] C. W. Tang and S. A. Vanslyke, J. Applied Physics Letters **1987**, 51, 913-915
- [9] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P.L. Burns, and A. B. Holmes, J. Nature **1990**, 347, 539-541
- [10] J. Kido, K. Hongawa, K. Okuyama, K. Nagai, J. Appl. Phys. Lett **1994**, 64, 815–817.
- [11] A.N. Krasnov, J. Applied Physics Letters **2002**, 80, 3853-3855
- [12] H. Shin, S. Takasugi, K. Park, S. Choi, Y. Jeong, B. Song, H. Kim, C. Oh, B. Ahn, J. SID. Symp. Dig. Tech. Pap. **2015**, 46, 53–56
- [13] M. Stössel, J. Staudigel, F. Steuber, J. Simmerer, A. Winnacker, J. Appl. Phys. A **1999**, 68, 387–390
- [14] J. Zhao, S. Xie, S. Han, Z. Yang, L. Ye, J. Phys. Stat. Sol **2001**,184, 233–238
- [15] C. W. Tang and S. A. Vanslyke, J. Applied Physics Letters **1987**, 51, 913-915,
- [16] S. A. Van Slyke, C. H. Chen, and C. W. Tang, J. Appl. Phys. Lett. **1996**, 69, 2160-2162
- [17] C. Adachi, T. Tsutsui, and S. Saito, J. Appl. Phys. Lett. **1989**,55, 1489-1491
- [18] R. S. Deshpande, V. Bulovi, and S. R. Forrest, J. Applied Physics Letters **1999**, 75, 888-890
- [19] V. I. Adamovich, S. R. Cordero, P. I. Djurovich, A. Tamayo, M. E. Thompson, B.W. D. Andrade, S. R. Forrest, J. Organic Electronics **2003**, 4, 77–87
- [20] L. S. Liao, K. P. Klubek, and C. W. Tang, J. Applied Physics Letters **2004**, 84, 167-169
- [21] B. Geffroy, P. Roy, C. Prat, J. Polymer International **2006**, 55, 572–582
- [22] W. Brütting, J. Organic Electronics **2001**, 2, 1–36
- [23] Yu.N. Gartstein, E.M. Conwell, J. Chemical Physics Letters **1996**, 255, 93-98
- [24] A. Rajagopal, C. I. Wu, and A. Kahna, J. Appl. Phys. **1998**, 83, 2649-2655
- [25] M. Pope, J. Ann. Rev. Phys. Chem. **1984**, 35 :613-655
- [26] H. BASSLER, J. Phys. Stat. Sol. (B) **1993**,175, 15-56
- [27] U. Albrecht and H. Bassler, J. Phys. Stat. Solidi (B) **1995**,191, 455-459
- [28] Y. Karzazi, J. Mater. Environ. Sci. **2014**,5, 1-12
- [29] M. E. Thompson, S. R. Forrest, P. Burrows P., US Patent **1999**, 5986401

- [30] M. Noda, N. Kobayashi, M. Katsuhara, A. Yumoto, S. Ushikura, R. Yasuda, T. Urabe, *J. of the Society for Information Display* **2011**, 19, 316-322
- [31] G. W. Jones, S. K. Jones, R. Sainsbury, B. Westcoat, J. Runde, Defense Security Cockpit and Future Displays **2006**, 6225, 62250
- [32] G. Gustafsson, Y. Gao, G. M. Treacy, F. Klavetter, N. Colaneri and J. Heeger, *J. nature* **1992**, 357, 477-479
- [33] J.-S. Yoon, B.-W. Kang, H.-J. Shin, B.-S. Kim, C.-H. Oh, and B.-C. Ahn, *J. SID Symposium Digest of Technical Papers* **2013**, 44, 1010–1013.
- [34] P.E. Burrows, V. Bulovic, S.R. Forrest, L.S. Sapochak, D.M. McCarty, M.E. Thompson, *J. Appl. Phys. Lett.* **1994**, 65, 2922-2924
- [35] R. S. Cok, A. D. Arnold, *J. SID Symposium Digest of Technical Papers* **2007**, 38, 784–787
- [36] A. Laäperi, I. Hyytiäinen, T. Mustonen, S. Kallio, *J. SID Symposium Digest of Technical Papers* **2007**, 38, 1183-1187.
- [37] E. Flamand, (2008). *Éléments de chimie organique: techniques biologiques et physiques*. Mont-Royal, Québec: Modulo
- [38] J. McMurry, (2003). *Fundamentals of organic chemistry*. Australia ; Canada ; Mexico [etc.]: Thomson-Brooks/Cole
- [39] P. Depovere, (2005). *Chimie organique: mémento*. Bruxelles: De Boeck
- [40] E. Flamand, & J. Bilodeau, (2008). *Chimie organique: structures, nomenclature, réactions*. Mont-Royal: Modulo-Griffon
- [41] Choukri, H. (2008). *Contrôle de la couleur d'émission d'une OLED multicouche via la diffusion des excitons*. Thèse de doctorat. Paris: Université Paris 13
- [42] Pereira, L. (2012). *Organic Light Emitting Diodes: The Use of Rare Earth and Transition Metals*. Singapore: Pan Stanford Publishing
- [43] H.W. Lin, W.C. Lin, J.H. Chang, C.I. Wu, *J. Org. Electronics* **2013**, 14, 1204–1210
- [44] S.A. VanSlyke, C.H. Chen, C.W. Tang, *J. Appl. Phys. Lett.* **1996**, 69, 2160-2162
- [45] J. Endo, T. Matsumoto, and J. Kido, *Japanese J. Appl. Physics* **2002**, 41, 358-360
- [46] D. Sun, Z. Ren, M. R. Bryce et S. Yan, *J. Mater. Chem. C* **2015**, 3, 9496-9508
- [47] S.A. VanSlyke, C.W. Tang, *US Patent* **1991**, 061, 569.
- [48] S. A. Van Slyke, C.H. Chen, C.W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **1996**, 69, 2160-2162
- [49] M. Maglione, C. Minarini, R. Miscioscia, G. Nenna, E. Romanelli, & P. Tassini, *J. Macromol. Symp.* **2007**, 247, 311–317.
- [50] M.F. Lin, L. Wang, K.W. Cheah, H.L. Tam, M.T. Lee, C.H. Chen, *J. Appl. Phys. Lett.* **2006**, 89, 121913
- [51] C. W. Tang, S.A. Vanslyke, *J. Appl. Phys. Lett.* **1987**, 51, 913-915
- [52] N. Johansson, J. Salbeck, J. Bauer, F. Weissörtel, P. Bröms, A. Andersson, W. R. Salaneck, *J. Adv. Mater.* **1998**, 10, 1136

- [53] S. Tokito, K. Noda, H. Tanaka, Y. Taga, T. Tsutsui, J. Synth. Met. **2000**,111, 393-396
- [54] D.Yin, L. Pei, Z. Liu,² X. Yang, W. Xiang, X. Zhang, J. Electron Optics **2015**, 126, 1595-1597
- [55] Q. Zhang ,T. Komino, S. Huang ,S. Matsunami ,K. Goushi , C. Adachi, J. Adv. Funct. Mater. **2012**,22, 2327–2336
- [56] M. A. Baldo and S. R. Forrest , J. Physical Review B **2000**, 62, 10958–10966
- [57] www.TCIchemicals.com
- [58] www. ossila.com
- [59] R. A. Marcus, J. ReV. Mod. Phys. **1993**, 65, 599–610.
- [60] V. Coropceanu, M. Malagoli, D. A.da Silva Filho, N. E. Gruhn, T. G. Bill, J. L. Brédas, J. Physical Review Letters **2002**, 89 ,275503
- [61]R.A. Marcus, Journal of Chemical Physics **1956**, 24, 979–989
- [62]R.A. Marcus, and N. Sutin. ,J. Biochimicaet BiophysicaActa **1985**, 811, 265–322.
- [63]Y. Si, G.Yang ,J.TheoreticalChemistry Accounts **2011**,128,249–256
- [64]K. Sakanoue ,M. Motoda , M. Sugimoto and S. Sakaki , Journal of Physical Chemistry A **1999**, 103, 5551–5556.
- [65] Thomas Maldiney,these « Nanocristaux `a luminescence persistante :nouveaux concepts pour l'imagerie in vivo »
- [66] A. Jabłoński, J. Nature **1933**, 131, 839–840
- [67] B. Valeur, Molecular Fluorescence: Principles and Applications; Wiley-VCH, **2001**
- [68] M.A. Baldo, D.F. O'Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M.E. Thompson, & S.R. Forrest, J. Nature **1998**,395, 151-154
- [69] P. P. Lebarney, «Electroluminescence des matériaux organiques. Principes de base », Technique de l'ingénieur, E 3106, **2006**.

CHAPITRE II

SYNTHESE

BIBLIOGRAPHIQUE

Dans ce chapitre, on se propose de présenter une succincte synthèse bibliographique des principaux travaux théoriques publiés au cours de ces deux dernières décennies sur l'étude des propriétés électroniques, optiques et de transport de charge des matériaux organiques électro-luminescents :

En 2003, dans un article intitulé « *Reorganization Energies in the Transports of Holes and Electrons in Organic Amines in Organic Electroluminescence Studied by Density Functional Theory* », Bo Chao Lin et al. [1] ont calculé les énergies de réorganisation dans les amines organiques utilisés dans les OLED en utilisant la fonctionnelle hybride B3LYP et la base 6-31G(d) pour l'optimisation des géométries et pour le calcul des propriétés électroniques. La série étudiée est donnée dans la **Figure 1** et les valeurs des énergies de réorganisation λ_e (eV) et λ_h (eV) sont données dans le **Tableau 1**.

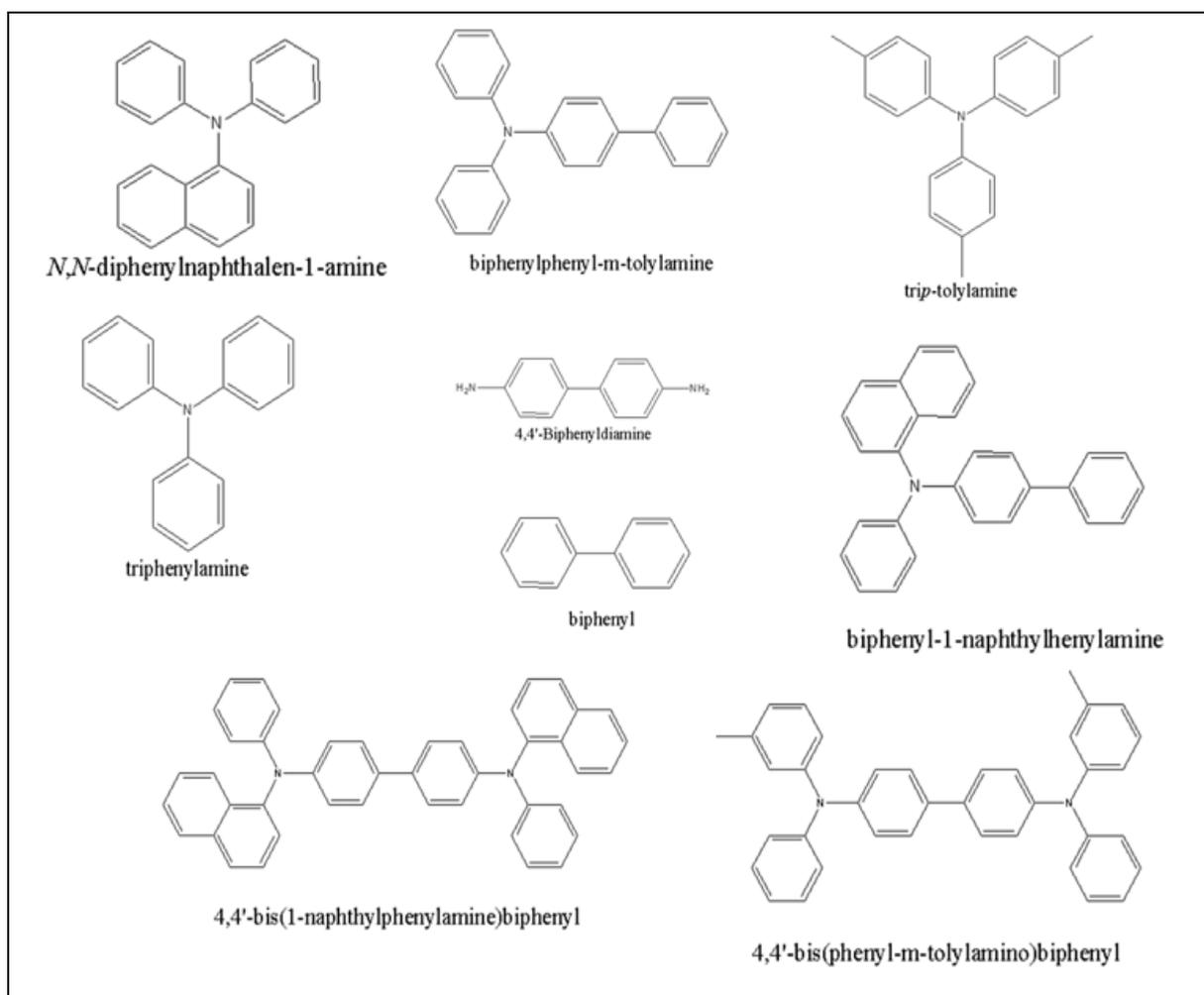


Figure 1: Structures des dérivés aminés

Tableau 1 : Valeurs des énergies de réorganisation λ_e (eV) et λ_h (eV).

Dérivé	λ_e (ev)	λ_h (ev)
BP	0,56	0,36
BApl	1,22	0,38
BApy	0,67	0,71
TPA	0,14	0,12
TTA	0,40	0,13
BPTA	0,50	0,15
TPD	0,56	0,28
NP	0,26	0,18
NDPA	0,32	0,26
BNPA	0,27	0,19
NPB	0,19	0,29

L'analyse des résultats obtenus [1] montre que les meilleurs dérivés aminés pour le transport de trous sont TPA, TTA, BPTA et BNPA caractérisés par de faibles valeurs de $\lambda_h < 0,20$ eV alors que les dérivés TPA et NPB, caractérisés par de faibles valeurs de $\lambda_e < 0,15$ eV, sont prédits comme de bons transporteurs d'électrons.

En 2005, dans un article intitulé: « *Charge Transport Properties of Tris(8 hydroxyquinolinato) aluminum(III): Why It Is an Electron Transporter* », Bo Chao Lin et al. [2] ont étudié les propriétés de transport de charge de Alq3 (*Figure 2*) pour justifier théoriquement son caractère ETM (*electron transport material*). Pour cela, ils ont utilisé la fonctionnelle hybride B3LYP combinée avec la base 6-31G(d).

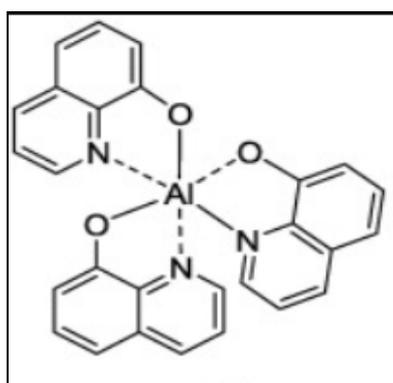


Figure 2: Structure de Tris-(8hydroxyquinolinato)aluminium (III) (Alq3)

Les résultats obtenus par ces auteurs pour Alq3 sont : $\lambda_e = 0,276 \text{ eV}$ et $\lambda_h = 0,242 \text{ eV}$. La faible valeur de $\lambda_h = 0,242 \text{ eV}$ en comparant avec la valeur de $\lambda_e = 0,276 \text{ eV}$ a conduit ces auteurs à conclure que Alq3 est un transporteur de trous plutôt qu'un transporteur d'électrons en contradiction avec l'expérience qui révèle que Alq3 est un bon transporteur d'électrons. Pour justifier le caractère ETM (*electron transport material*) de Alq3, ces auteurs ont calculé l'intégrale de transport de charge H_{da} en se basant la formule de Marcus [3] :

$$k_{et} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{H_{da}^2}{\sqrt{4\pi\lambda kT}} \exp - \frac{(\Delta G^0 + \lambda)^2}{4\lambda kT}$$

Cependant, à notre avis les valeurs de λ_e et λ_h sont très voisines, c'est-à-dire dans l'intervalle de la marge d'erreur de la méthode B3LYP, et ne permettent pas de tirer des conclusions affirmatives et une analyse plus minutieuse est nécessaire.

Remarque : La valeur $\lambda_e = 0,276 \text{ eV}$ calculée au niveau B3LYP/6-31G(d) est considéré comme valeur de référence pour la comparaison des énergies de réorganisation λ_e des matériaux transporteurs d'électrons ETM.

En 2009, dans un article intitulé : “*Theoretical Study on Photophysical Properties of Ambipolar Spirobifluorene Derivatives as Efficient Blue-Light-Emitting Materials*”, Xue-Qin Ran et al. [4], ont étudié les propriétés optiques des dérivés de spirobifluorene (**Figure 3**) en utilisant la méthode DFT/B3LYP/6-31G(d), le spectre d'absorption avec la méthode TD-DFT/B3LYP/6-31G(d) et le spectre d'émission par la méthode CIS/3-21G(d).

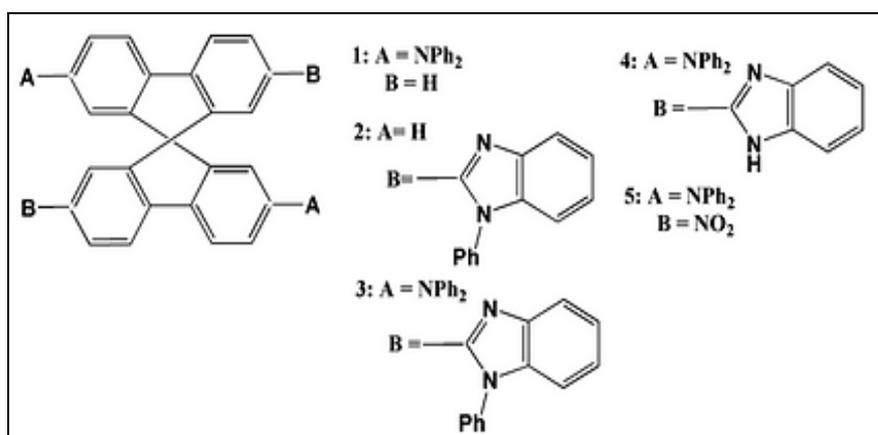


Figure 3 : série des spirobifluorenes

Les énergies de réorganisation λ_e (eV) et λ_h (eV), les longueurs d'onde des bandes d'absorption λ_{abs} (nm) et d'émission λ_{emis} (nm) de cette série sont données dans le **Tableau 2**.

Tableau 2.

N°	λ_e (eV)	λ_h (eV)	λ_{abs} (nm)	λ_{emis} (nm)
1	0,18	0,10	357,12	383,41
2	0,27	0,18	346,26	388,42
3	0,33	0,10	402,26	436,12
4	0,26	0,10	410,72	438,18
5	0,35	0,08	499,03	475,11

Le tableau 2 montre que $\lambda_h < \lambda_e$ pour tous les dérivés indiquant que le caractère HTM est plus important que le caractère ETM. D'autre part, le dérivé 5 est prédit d'être le meilleur HTM de la série avec $\lambda_h=0,08$ eV. Le dérivé 4 est prédit comme le meilleur ETM de la série avec $\lambda_e=0,26$ eV. L'analyse des spectres d'absorption et d'émission montre que les tous dérivés absorbent et émettent dans le visible. De plus, les dérivé 4 et 5 sont des émetteurs de la couleur blue (Blue OLED).

En 2011, dans un article intitulé "*Hole Transport in Triphenylamine Based OLED Devices: From Theoretical Modeling to Properties Prediction*", Pawel Cias et al. [5] ont étudié les propriétés de transport des trous des drivés du triphénylamine para-substitués (*figure 4*)

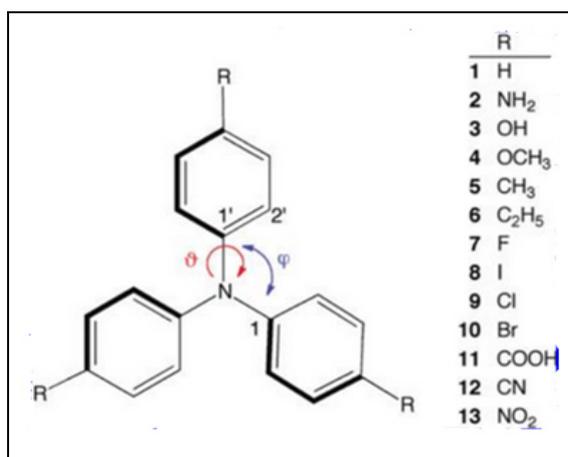


Figure 4 : Structure du Triphénylamine et ses dérivés.

Ces auteurs ont utilisé la B3LYP et la base TZVP implémentés dans le programme ORCA [6] pour calculer les énergies de réorganisation des trous ces propriétés. Les résultats obtenus sont récapitulés dans le **tableau 3**.

Tableau 3

Dérivé	1	2	3	4	5	6	7
λ_h (eV)	0,112	0,494	0,250	0,274	0,129	0,133	0,207
Dérivé	8	9	10	11	12	13	
λ_h (eV)	0,117	0,161	0,142	0,165	0,077	0,131	

Les résultats obtenus par ces auteurs (Tableau 3) montrent qu'il y a une forte influence des substituants sur les énergies de réorganisation λ_h . En effet, un ajustement approprié des niveaux HOMO et LUMO permettent de contrôler la facilité de l'injection du trou et la vitesse du transport du trou. Le Tableau 3 montre également que le meilleur dérivé est le **12** ($\lambda_h = 0,077$) c'est-à-dire le dérivé correspondant à un groupement électro-accepteur très fort (NO_2). Les auteurs ont également remarqué que la substitution du tri-phénylamine par groupements électro-donneurs, conduit à une flexibilité de la molécule tandis que la substitution par un des groupements électro-attracteur, la molécule devient plus rigide.

En 2012, dans un article intitulé : « *Theoretical study of α -fluorenyl oligothiophenes as color tunable emissive materials for highly efficient electroluminescent device* », Jungsuttiwong et al. [7] ont étudié la fluorescence d'une série des α -fluorenyl oligothiophenes utilisés dans les OLED en augmentant le nombre de thiophènes ($n=1-4$) (**Figure 5**)

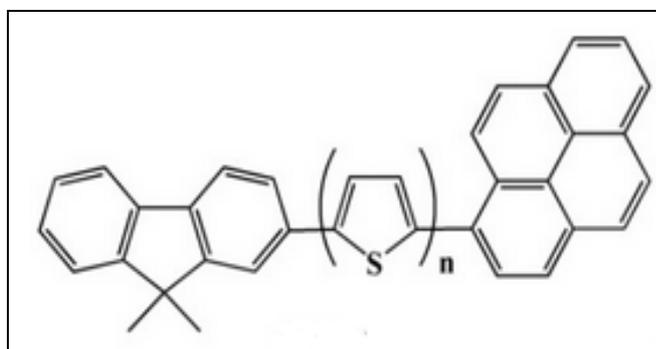


Figure 5 : Structure des α -fluorenyl oligothiophenes FTnpy ($n=1,2,3,4$)

- Les états fondamentaux (S_0) ont été optimisés avec la méthode DFT/B3LYP/6-31G(d,p).
- Les états excités (S_1) et le spectre d'absorption ont été calculés avec la méthode TD-DFT/B3LYP/6-31G (d,p) en prenant les géométries optimisées (S_0) comme point de départ. Les calculs ont été effectués en phase gazeuse et dans le dichlorométhane CH_2Cl_2 en utilisant le modèle CPCM.
- Le spectre d'émission de fluorescence a été calculé en optimisant l'état excité (S_1) avec la méthode TD-DFT/CIS/6-31G (d,p) en phase gazeuse.

Les résultats sont récapitulés dans le Tableau 4

Tableau 4 :

Dérivé	Absorption		Fluorescence
	gaz	dichlorométhane	
	$\lambda_{abs}(nm)$	$\lambda_{abs}(nm)$	$\lambda_{flu}(nm)$
FT1Py (n=1)	408	417	450
FT2Py (n=2)	450	465	499
FT3Py (n=3)	480	493	530
FT4Py (n=4)	514	533	558

Le tableau 4 montre que tous les dérivés FTnPy (n=1,2,3,4) absorbent et émettent dans le domaine du visible [360 nm , 800 nm] et les couleurs émises en fluorescence sont du bleu au vert. De plus, on a remarqué que l'augmentation du nombre de thiophènes augmente la longueur d'onde de fluorescence λ_{flu} c'est-à-dire que la couleur émise peut être contrôlée par le nombre de thiophènes incorporés dans la structure des α -fluorenyllogiothiophenes.

En 2013, dans un article intitulé « *Triplet State Phosphorescence in Tris(8 hydroxyquinoline) Aluminum Light Emitting Diode Materials* », Perumal et al [8] ont étudié la phosphorescence de mer-Alq3 (Figure 6) en utilisant la méthode B3LYP/6-31G(d) pour l'optimisation des géométries de l'état fondamental (S_0) et triplet (T_1). Ces auteurs ont utilisé le programme DALTON [9] qui permet de calculer la correction due au couplage spin-orbit (*spin-orbit correction SOC*). Les spectres de phosphorescence ont été calculés en phase gazeuse et dans le benzène en utilisant le modèle de solvation PCM.

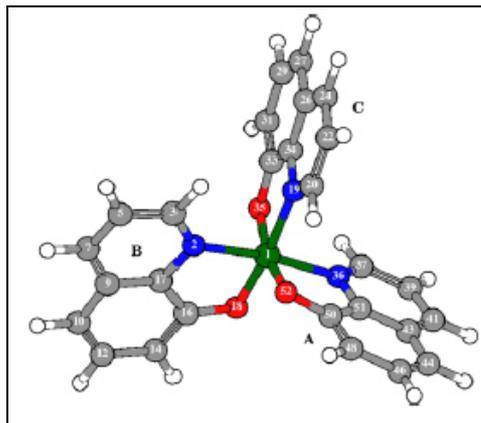


Figure 6 : Structure des mer-Alq3

Les énergies de phosphorescence en phase gazeuse et dans le benzène sont récapitulées dans le **tableau 5** :

Tableau 5

	Phosphorescence	
	Gaz	Benzène
E_{Phos} (eV)	2,123	2,185

Les résultats obtenus montrent que le *mer*-Alq3 présente une faible phosphorescence qui représente une émission supplémentaire qui s'ajoute à l'émission de fluorescence du *mer*-Alq3 largement utilisée dans les OLEDs.

En 2013, dans un article intitulé « *Theoretical investigation into optical and electronic properties of 1,8-naphthalimide derivatives* », Jin et al. [10] ont étudié les propriétés électroniques optiques des dérivés du 1,8-naphthalimide (**Figure 7**)

Ces auteurs ont utilisé la méthode DFT/B3LYP/6-31G(d,p) pour l'optimisation des géométries et pour le calcul des propriétés électroniques. Pour le calcul des propriétés optiques, ces auteurs ont utilisé la méthode TD-DFT/B3LYP/6-31G(d,p).

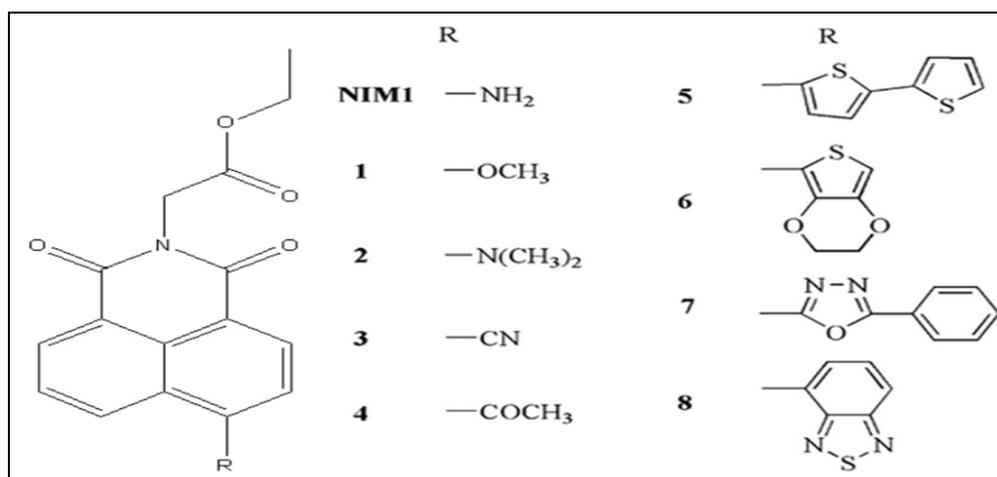


Figure 7 : Structure du 1,8-naphthalimide et de ses dérivés

Les résultats pour les propriétés électroniques (énergies de réorganisation λ_h et λ_e , dureté chimique globale η) et des propriétés optiques (λ_{abs} et λ_{flu}) sont récapitulés dans le tableau 6.

Tableau 6

Dérivé	λ_h (ev)	λ_e (ev)	η (ev)	λ_{abs} (nm)	λ_{flu} (nm)
NIM1	0,433	0,455	3,208	402	484
1	0,354	0,409	3,365	370	420
2	0,636	0,433	3,044	424	374
3	0,202	0,385	3,381	363	397
4	0,340	0,525	3,283	373	417
5	0,341	0,393	2,695	491	389
6	0,457	0,386	2,780	499	388
7	0,295	0,381	2,939	410	469
8	0,319	0,386	2,967	404	500

Les valeurs élevées de λ_e (supérieures à celle de Alq3 $\lambda_e=0,276$ eV) montrent que ces composés ne peuvent pas être utilisés dans la couche de couche de transport d'électrons. Cependant les composés 3 et 7 peuvent être utilisés dans la couche de transport de trous (valeurs inférieures à celle de TPD, $\lambda_h = 0,290$ eV) Les spectres d'absorption et de fluorescence montrent que les valeurs appartiennent au visible et par conséquent ces composés sont de bons candidats lumineux.

En 2016, dans un article intitulé: « *Study of the Influence of Functionalization on the Reorganization Energy of Naphthalene using DFT* », Oshi et al. [11] ont étudié l'influence de la substitution de sur l'énergie de réorganisation dans les naphthalènes substitués (*Figure 8*).

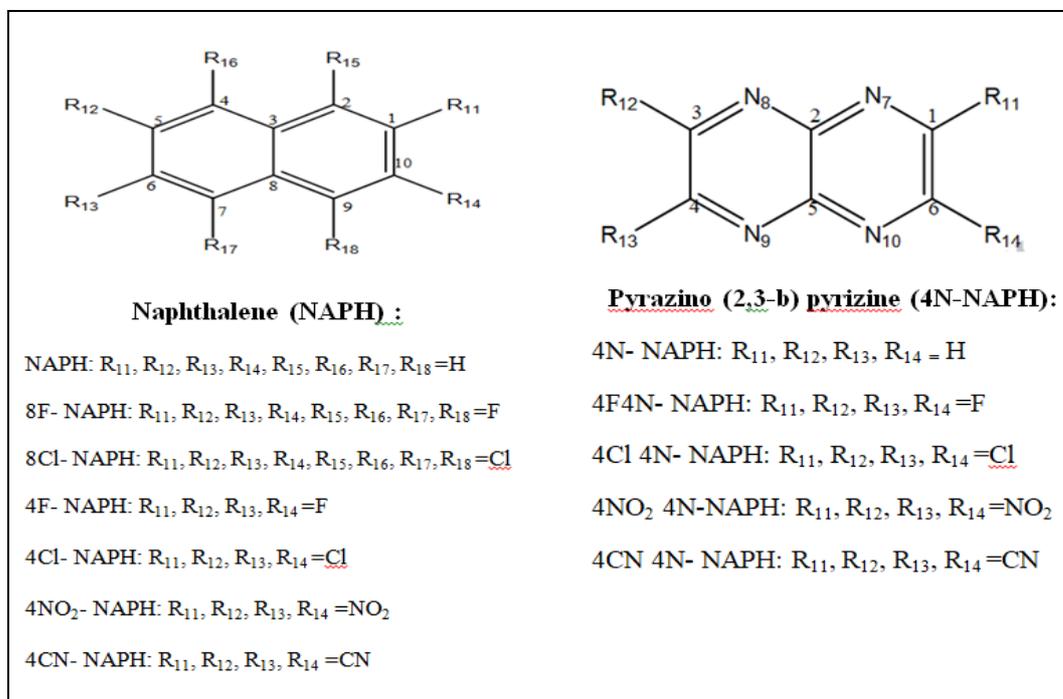


Figure 8 : Structure du naphthalène NAPH et de ses dérivés

Les calculs ont été effectués avec la méthode DFT/B3LYP/6-31++G(d,p) et les résultats des énergies de réorganisation sont résumés dans le tableau 7.

Tableau 7

	λ_h (eV)	λ_c (eV)	Gap (H-L) (eV)
NAPH	0,179	0,234	4,79
4F-NAPH	0,646	0,421	4,44
8F-NAPH	0,401	0,515	4,63
4Cl-NAPH	0,539	0,293	4,22
8Cl-NAPH	0,246	0,285	3,76
4NO ₂ -NAPH	0,449	0,799	0,75
4CN-NAPH	0,143	0,169	4,20
4N-NAPH	0,577	0,304	3,39
4F-4N-NAPH	0,473	0,466	4,45
4Cl-4N-NAPH	0,294	0,442	3,92
4NO ₂ -4N-NAPH	0,921	0,515	0,34
4CN-4N-NAPH	0,624	0,236	3,46

L'analyse du tableau 7 montre que le 4CN-NAPH a des valeurs de λ_e et λ_h inférieures à celles de NAPH. Par contre, les autres dérivés possèdent des valeurs supérieures à celles de NAPH.

D'autre part, ces auteurs ont trouvé que les groupements électro-attracteurs permettent de croître l'énergie de réorganisation et décroître le gap HOMO-LUMO. Par conséquent, la fonctionnalisation s'avère une bonne technique pour contrôler les propriétés électroniques des matériaux semi-conducteurs.

En 2016, Dans un article intitulé: « *Computational calculations of substitution pattern effects on the optical properties of benzobis(thiadiazole) derivatives as near-infrared-emitting organic compounds* » Tarsang et al. [12] ont étudié les propriétés optiques des dérivés de benzobis(thiadiazole) (**Figure 9**) en utilisant la méthode DFT/B3LYP/6-31G(d,p). Les propriétés spectrales ont été calculées avec la méthode TD-DFT/M062X/6-31G(d,p) dans le solvant dichloromethane CH_2Cl_2 en utilisant le modèle C-PCM.

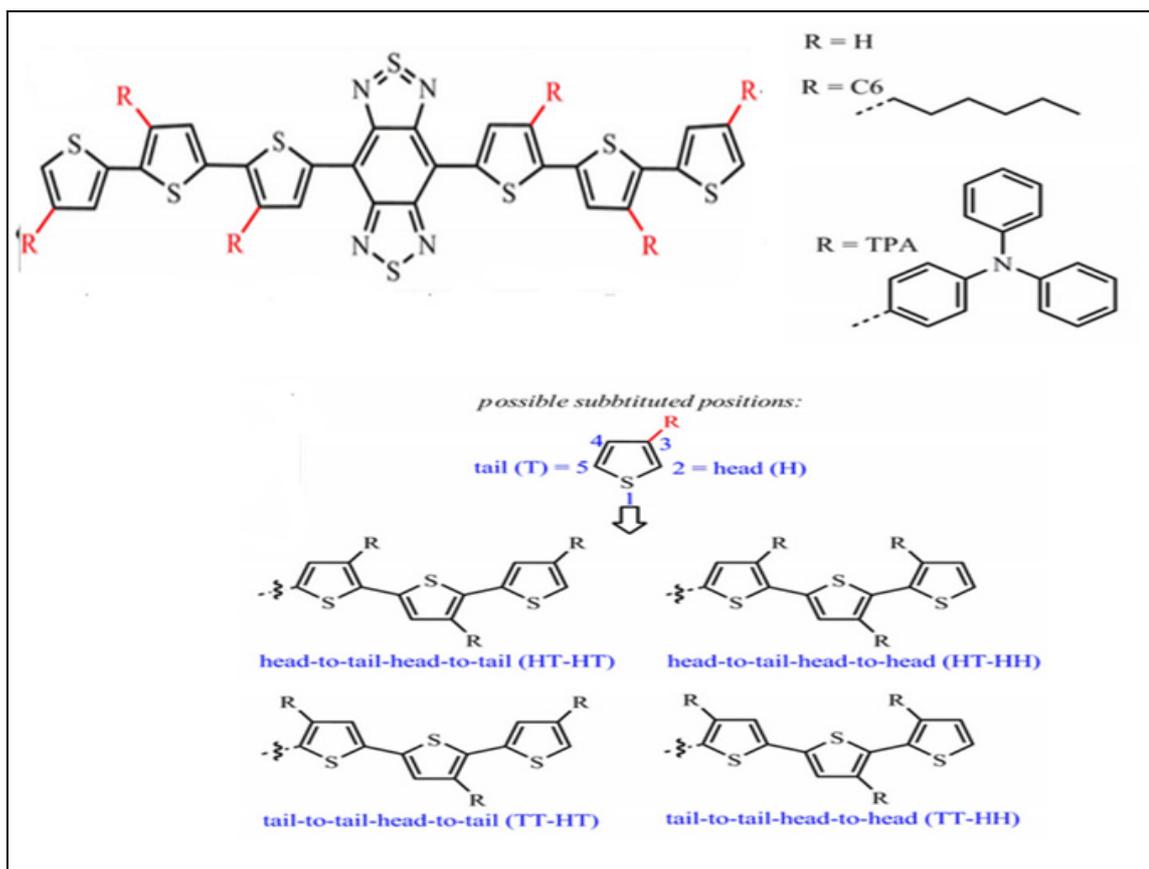


Figure 9 : Structure du benzo-bis(thiadiazole) et de ses dérivés

Les longueurs d'onde des bandes d'absorption et d'émission de fluorescence sont données dans le tableau 8.

Tableau 8

Dérivé	λ_{abs} (nm)	λ_{flu} (nm)
BBTT3	979	1008
BBTT3-C6 (HT-HT)	1005	1036
BBTT3-C6 (HT-HH)	953	979
BBTT3-C6 (TT-HT)	740	851
BBTT3-C6 (TT-HH)	718	842
BBTT3-TPA (HT-HT)	955	986
BBTT3-TPA (HT-HH)	920	973
BBTT3-TPA (TT-HT)	824	934
BBTT3-TPA (TT-HH)	740	894

L'analyse des résultats permet de conclure que la substitution avec le TPA augmente la longueur d'onde et décale le spectre d'émission vers le rouge plus intense, alors que la substitution avec le C6 déplace le spectre vers l'infrarouge proche.

En 2018, dans un article intitulé : « *Charge transport properties of pyrene and its derivatives: optoelectronic and nonlinear optical applications* », ReetaFelscia et al. [13] ont étudié les propriétés de transport de charge du pyrène et de ses dérivés (*figure 10*).

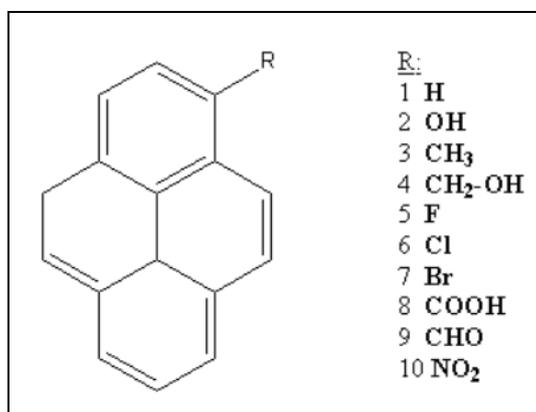


Figure 10 : Structure du pyrène et de ses dérivés

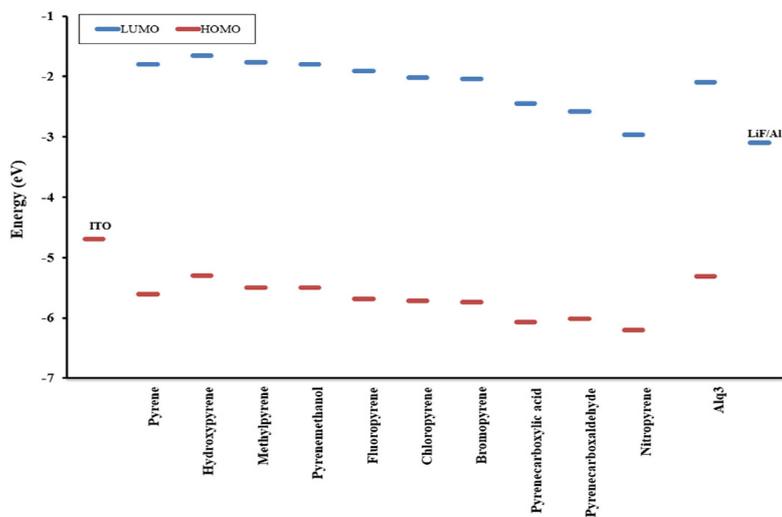
L'optimisation des géométries et le calcul des propriétés de transport de charge ont été effectués avec la méthode DFT/B3LYP/6-31++G(d,p) et le calcul des propriétés spectrales a été effectués avec la méthode TD-DFT/B3LYP/6-31G(d,p) avec le programme SWizard [14]. Les valeurs des énergies de réorganisation λ_h et λ_e sont récapitulés dans le tableau 9.

Tableau 9 :

	λ_h (eV)	λ_e (eV)
1	0,152	0,213
2	0,218	0,233
3	0,157	0,199
4	0,172	0,219
5	0,202	0,228
6	0,182	0,212
7	0,165	0,198
8	0,318	0,444
9	0,166	0,283
10	0,203	0,424

L'analyse des énergies de réorganisation montre que :

- Tous les dérivés du pyrène (à l'exception de 8 R=COOH) sont de bons transporteurs des trous et ils sont meilleurs que le système de référence NPD ($\lambda_h=0,290$ eV)
- Les dérivés du pyrène 1-7 sont de bons transporteurs d'électrons et ils sont meilleurs que le système de référence Alq3 ($\lambda_e = 0,276$ eV).
- La figure suivante montre les énergies HOMO et LUMO de ITO (anode), de pyrene and ses dérivés (HTL), Alq3 (ETL) and LiF/Al (cathode) pour un modèle OLED à deux couches.



En 2018, dans un article intitulé « *From Molecules to Devices: A DFT/TD-DFT Study of Dipole Moment and Internal Reorganization Energies in Optoelectronically Active Aryl Azo Chromophores* » Daswani et al. [15] ont étudié les propriétés optoélectroniques des dérivés de azo-aryl (**figure 11**) en utilisant la méthode DFT/B3LYP/6-31G(d,p) pour l'optimisation des géométries et pour le calcul des propriétés électroniques en phase gazeuse et en solution (méthanol et cyclohexane). Les propriétés optiques ont été calculées avec la méthode TD-DFT/B3LYP/6-31G(d,p).

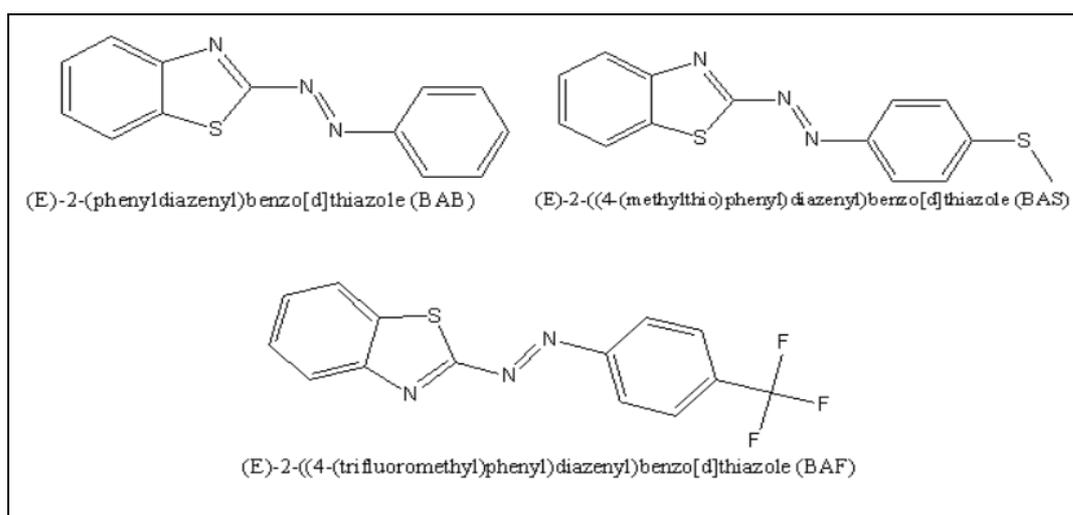


Figure 11 : Structure des dérivés aryl-azoïques

Les valeurs des énergies de réorganisation λ_e et λ_h en phase gazeuse, dans le méthanol et dans le cyclohexane sont données dans le tableau 10. Les valeurs des longueurs d'onde d'absorption et de fluorescence sont données dans le même tableau.

Tableau 10

Dérivé	Gaz		Méthanol		Cyclohexane		$\lambda_{abs}(nm)$	$\lambda_{flu}(nm)$
	λ_e (eV)	λ_h (eV)	λ_e (eV)	λ_h (eV)	λ_e (eV)	λ_h (eV)		
BAB	0,4830	0,6770	0,4538	0,7159	0,4710	0,6905	/	/
BAF	0,5272	0,8398	0,4631	0,9364	0,4986	0,8245	406,38	470,96
BAS	0,6493	0,4394	0,5610	0,2077	0,6164	0,3994	468,23	501,13

On remarque que pour BAB et BAF $\lambda_e < \lambda_h$ alors que pour BAS $\lambda_h < \lambda_e$; ce qui montre que BAB et BAF ont un caractère de transport d'électrons alors BAS a un caractère de transport de trous due à la présence du groupement SCH₃. D'autre part, les trois dérivés absorbent et émettent dans le visible.

En 2019, dans un article intitulé: « *Theoretical Study of the Electronic Structure and Properties of Alternating Donor-Acceptor Couples of Carbazole-Based Compounds for Advanced Organic Light-Emitting Diodes (OLED)* »

Makjan et al. [16] ont étudié les propriétés d'excitation d'une série de composés à base de carbazole (**Figure 12**) pour leur utilisation dans les dispositifs OLED.

Les géométries d'équilibre ont été optimisées avec la méthode DFT/B3LYP/6-31G(d) et les spectres d'absorption ont été calculés avec la méthode TD-DFT/B3LYP/6-31G(d).

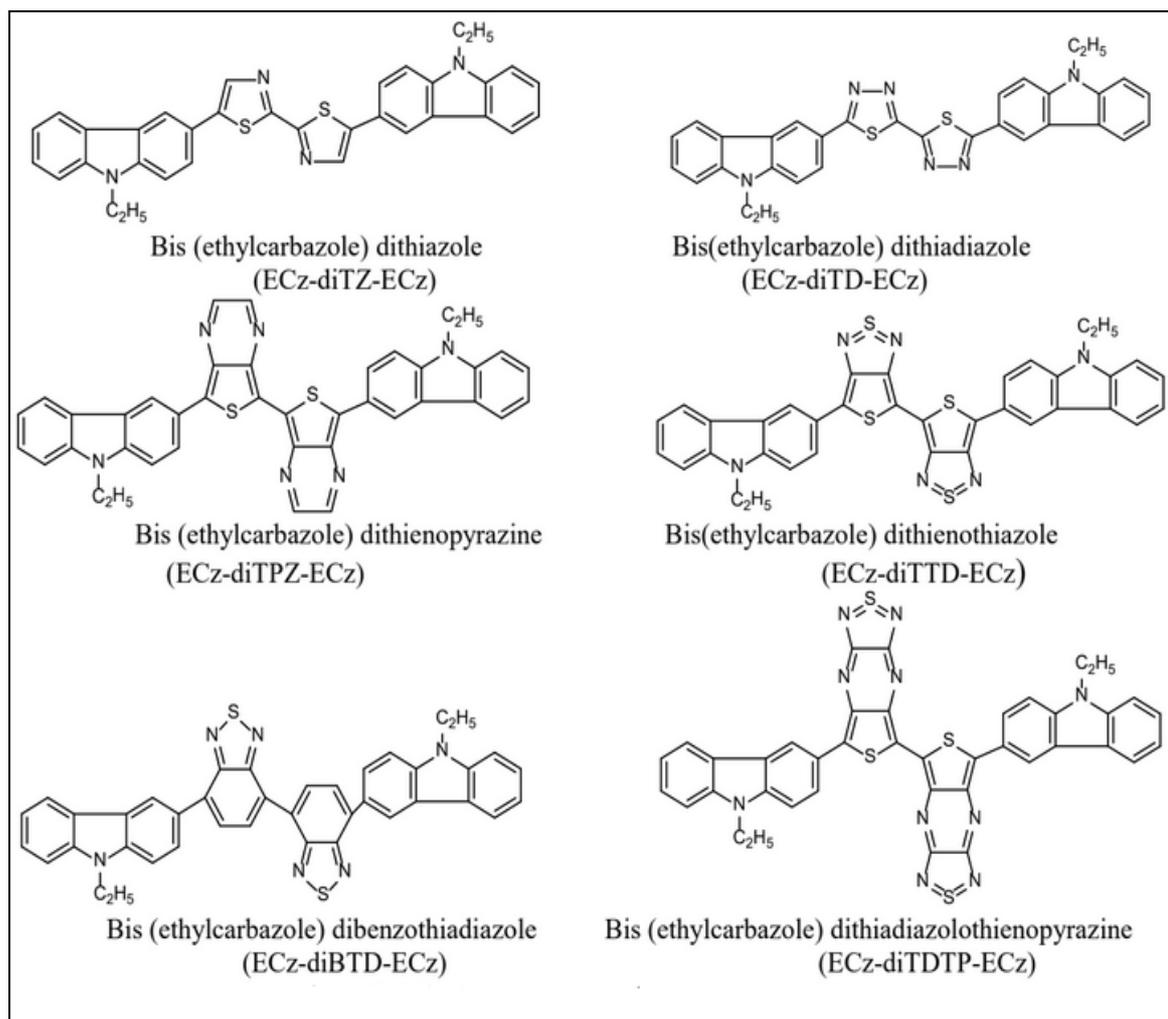


Figure 12 : Structure des dérivés de carbazole

Les longueurs d'onde des bandes d'absorption maximale λ_{abs} sont données dans le tableau 11.

Tableau 11

Dérivé	$\lambda_{\text{abs}}(\text{nm})$	Domaine
ECz-diTZ	429,38	Visible
ECz-diTD	431,43	Visible
ECz-diBTD	546,60	Visible
ECz-diTPZ	756,24	IR
ECz-diTTD	1020,95	IR
ECz-diTDTP	528,32	Visible

Le tableau 11 montre que les dérivés ECz-diTZ, ECz-diTD, ECz-diBTD, et ECz-diTDTP absorbent dans le visible et par conséquent ces composés peuvent être utilisés dans les dispositifs OLED alors que les composés ECz-diTPZ et ECz-diTTD absorbent dans l'IR et ne sont pas intéressants pour les applications OLED.

En 2013, dans un article intitulé « *DFT and TD-DFT study on the optical and electronic properties of derivatives of 1,4-bis(2-substituted-1,3,4-oxadiazole)benzene* » Sun et al. [17] ont étudié les propriétés électroniques et optiques des dérivés de 1,4-bis(2-substituted-1,3,4-oxadiazole)benzene (**Figure 13**). Ces auteurs ont utilisé la méthode B3LYP et la base 6-31G(d,p) pour l'optimisation de la géométrie de l'état fondamental (S_0) et pour le calcul des propriétés électroniques (énergies de réorganisation et dureté chimique globale) et ils ont utilisé la méthode TD-B3LYP/6-31G(d) pour le calcul des états excités (S_1). Les spectres d'absorption et de fluorescence ont été calculé avec la méthode TD-PBE0/6-31G(d,P) en phase gazeuse et dans le DMF (diméthylformaamide) en utilisant le modèle de solvation PCM.

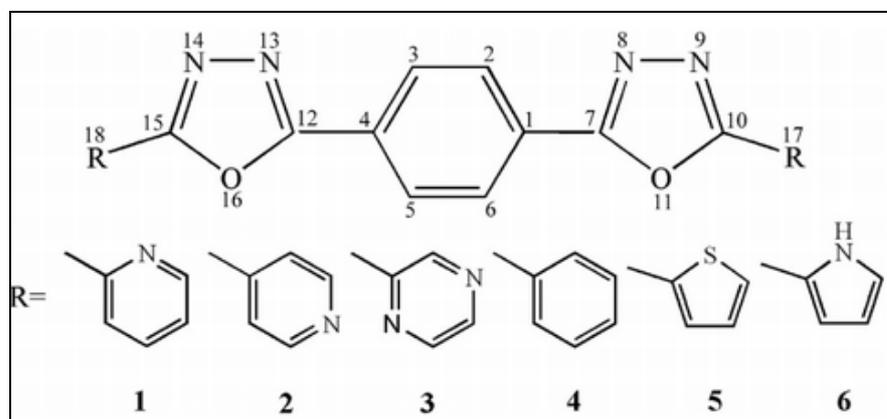


Figure 13 : Structures des dérivés de 1,4-bis(2-substituted-1,3,4-oxadiazole)benzene

Les énergies de réorganisation λ_h et λ_e , la dureté chimique globale η , les longueurs d'onde des bandes d'absorption et de fluorescence en phase gazeuse et dans le DMF sont données dans le tableau 12.

Tableau 12

Dérivé	λ_h (eV)	λ_e (eV)	η (eV)	gaz		DMF	
				λ_{abs} (nm)	λ_{flu} (nm)	λ_{abs} (nm)	λ_{flu} (nm)
1	0,304	0,281	3,082	336	395	339	402
2	0,307	0,270	3,109	334	391	338	400
3	0,275	0,240	3,062	342	396	346	405
4	0,298	0,260	3,057	340	398	345	408
5	0,308	0,233	2,949	358	416	365	428
6	0,269	0,299	2,941	368	415	384	435
Alq3	/	0,276	/	/	/	/	/
TPD	0,290	/	/	/	/	/	/

En comparant ces composés avec le matériau de référence pour TPD ($\lambda_h=0,290$ eV), les dérivés 2 et 6 sont trouvés meilleurs que TPD pour le transport de trous. En comparant avec le matériau de référence Alq3 ($\lambda_e=0,276$ eV), les dérivés 2, 3, 4 et 5 sont trouvés meilleurs que Alq3 pour le transport d'électrons. Le composé 3 est un matériau ambipolaire et qui peut être utilisé comme ETM ou HTM. Les valeurs des duretés chimiques des dérivés conçus 2-6 sont comparables à celle du dérivé expérimental ce qui montre que la stabilité électronique et la résistance de ces systèmes au transfert d'électronique ne sont pas affectées par la substitution. Les valeurs de λ_{flu} calculées en phase gazeuse et dans le DMF montrent que ces composés émettent dans le visible.

Références du chapitre II

- [1] B. C. Lin , C.P. Cheng , Z. P. M. Lao, *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 5241-5251
- [2] B.C. Lin, C.P. Cheng, Z.P.M. Lao , *J. AM. CHEM. SOC.* **2005**, 127, 66-67
- [3] R. A. Marcus, J. N. Sutin, *Biochim. Biophys. Acta* **1985**, 811, 265
- [4] X.Q. Ran, J.K. Feng, A. M. Ren , W.C. Li , L.Y. Zou , C.C. Sun , *J. Phys. Chem. A* **2009**, 113, 7933–7939
- [5] P. Cias , C. Slugovc, and G. Gescheidt , *J. Phys. Chem. A* **2011**, 115, 14519–14525
- [6] Neese , F. ORCA-An Ab-Initio, D. Functional and Semi-empirical Program Package, version 2.6-35; Universities Bonn: Bonn, Germany, **2007**
- [7] S. Jungstittiwong, R. Tarsang, Y. Surakhot, J. Khunchalee, T. Sudyoadsuk, V. Promarak, & S. Namuangruk, *J. Organic Electronics* **2012**, 13 ,1836–1843
- [8] S. Perumal, B. Minaev, and H. Agren, *J. Phys. Chem. C* **2013** , 117, 3446–3455
- [9] DALTON, A Molecular Electronic Structure Program, Release 2.0, see <http://kjemi.uio.no/software/dalton/dalton.html> , **2005–2009**.
- [10] R. Jin , S. Tang , *J Mol. Model.* **2013** ,19,1685–1693
- [11] R. Oshi, S. Abdalla, and M. Springborg , *J. Computational & Theoretical Chemistry* **2017**, 1099, 209-215
- [12] R. Tarsang, S. Jungstittiwong, & V.Vao-soongnern , *J. Computational and Theoretical Chemistry* **2016**, 1098 , 31–40.
- [13] U.R. Felscia1, B.J.M. Rajkumar, and M.B. Mary, *J. Materials Science* **2018**, 53, 15213–15225
- [14] S. I. Gorelsky (**2013**) SWizard program, Rev. 5.0. University of Ottawa, Ottawa, Canada
- [15] U. Daswani, U. Singh, P. Sharma, A. Kumar, *J. Phys. Chem. C* **2018**, 122, 14390–14401
- [16] S. Makjan, M. Promkatkaew, S. Hannongbua , and P. Boonsri , *J. Engineering Materials* **2019** , 824, 236-244
- [17] F. Sun , R. Jin, *Arabian Journal of Chemistry* **2017**,10, 2988-2993

CHAPITRE III

RESULTATS ET DISCUSSION

1. Méthodes de calcul :

Dans ce travail, nous avons utilisé trois fonctionnelles DFT: B3LYP, M06-2X et PBE0.

1.1. La fonctionnelle B3LYP :

La fonctionnelle hybride est l'une des fonctionnelles les plus utilisées et les plus réussites des méthodes DFT. L'énergie d'échange-corrélation B3LYP est définie par 3 paramètres a_0 , a_c et a_x et elle est donnée par l'expression suivante [1]:

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1 - a_0 - a_c)E_X^{LSDA} + a_x E_X^{B88} + a_0 E_X^{HF} + (1 - a_c)E_C^{VWN} + a_c E_C^{LYP} \quad (1)$$

avec : E_X^{LSDA} : l'énergie d'échange par l'approximation de densité locale de spin LSDA

E_X^{B88} : l'énergie d'échange par la fonctionnelle de Becke1988

E_X^{HF} : l'énergie d'échange exacte par la méthode de Hartree-Fock

E_C^{VWN} : l'énergie de corrélation par la fonctionnelle de Vosko, Wilk et Nusair

E_C^{LYP} : l'énergie de corrélation par la fonctionnelle de Lee, Yong et Parr

Les paramètres d'ajustement sont tels que : $a_0=0,20$, $a_x=0,72$ et $a_c=0,81$; ils sont obtenus par lissage des énergies d'atomisation expérimentales [1].

Le défaut majeur de la méthode B3LYP concerne principalement les interactions non covalentes et les régions de Van Der Waals.

1.2. La fonctionnelle M06-2X:

M06-2X est une fonctionnelle méta-hybride GGA, proposée par Zhao. Y et Truhlar en 2007, où la lettre 'M' correspond à Minnesota (un état du Midwest des Etats-Unis), le '06' à l'année 2006, et le '2X' au double échange non local [2].

Cette fonctionnelle est définie par trois paramètres (termes), à savoir la densité de spin, le gradient de la densité de spin et l'énergie cinétique de spin. L'énergie d'échange-corrélation est donnée par la formule suivante :

$$E_{XC}^{M06-2X} = 0.54E_X^{HF} + 0.46E_X^{DFT} + E_C^{DFT} \quad (2)$$

Cette fonctionnelle donne de bons résultats pour les interactions non covalentes et elle est recommandée pour le calcul des propriétés thermodynamiques et cinétiques et également pour la spectroscopie électronique [2].

1.3. La fonctionnelle PBE0 :

PBE0 est une fonctionnelle hybride proposée par Perdrew, Burke et Enzerhof en 1998, c'est une fonctionnelle non empirique avec un seul paramètre a_0 de valeur 0.25 [3]. L'énergie d'échange-corrélation y est définie par la relation suivante :

$$E_{XC}^{PBE0} = E_{XC}^{PBE} + 0.25(E_x^{HF} - E_x^{PBE}) \quad (3)$$

où :

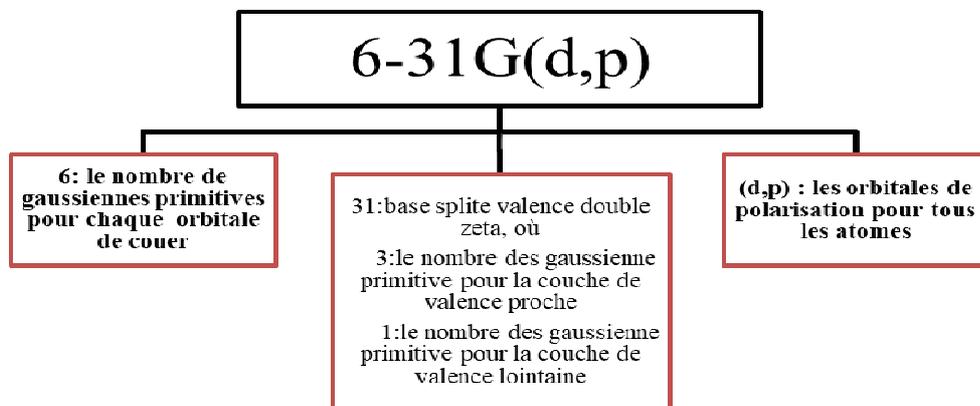
E_{XC}^{PBE} : est l'énergie d'échange-corrélation calculée par la fonctionnelle PBE basée sur l'approximation de gradient général

E_x^{PBE} : l'énergie d'échange calculée par la fonctionnelle PBE

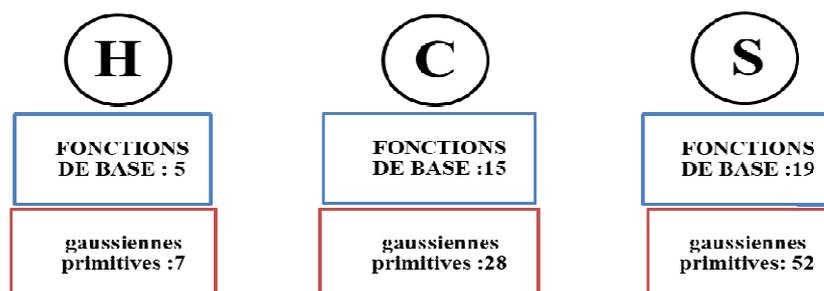
E_x^{HF} : l'énergie d'échange calculée par la méthode de Hartree-Fock

Cette fonctionnelle hybride calcule avec une bonne précision les propriétés moléculaires structurales et les propriétés spectroscopiques, comme elle peut être utilisée pour les systèmes volumineux [3].

3- La base 6-31G(d, p):



Exemple la base 6-31G(d, p) pour les atomes H ,C, et S



2. Méthodologie des calculs:

- Les géométries d'équilibres des composés étudiés ont été optimisées à l'aide du programme Gaussian 09 [4] en utilisant la fonctionnelle hybride B3LYP [1] et la base 6-31G(d,p) en phase gazeuse. Les structures optimisées sont visualisées à l'aide de l'interface graphique GaussView 5.0 [5].
- Les propriétés électroniques sont calculées avec la méthode B3LYP/6-31G(d,p). Les énergies de réorganisation interne sont calculées pour analyser le transport des charges alors que les duretés chimiques sont calculées pour analyser les stabilités électroniques des systèmes étudiés. Pour l'injection des charges (électrons et trous), nous avons calculé les potentiels d'ionisation, les affinités électroniques verticales et adiabatiques, ainsi que les énergies d'extraction des trous et des électrons. Les énergies des orbitales moléculaires frontières HOMO, LUMO et les écarts HOMO-LUMO sont également calculées.
- Pour les propriétés optiques, nous avons utilisé la méthode B3LYP/6-31G(d,p) pour optimiser les géométries à l'état fondamental S_0 et la méthode TD-DFT-PBE0 avec la base 6-31G(d,p) pour obtenir les états excités S_1 et les spectres d'absorption.
- Pour la fluorescence, nous avons effectué un calcul TD-DFT sur l'état S_1 par la méthode PBE0 [3] avec la base 6-31G (d,p) afin d'obtenir les spectres de fluorescence.
- Pour la phosphorescence : on a optimisé les géométries de l'état singulet S_0 et l'état triplet T_1 par la méthode M06-2X [2] et la méthode PBE0 [3] avec la base 6-31G(d,p) pour obtenir les énergies et les longueurs d'onde de phosphorescence comme la différence d'énergie entre l'état triplet et l'état singulet.
- Pour le calcul de ces propriétés on considère l'effet de solvant en utilisant le modèle PCM [6] et le solvant n,n-diméthylformaamide ($\epsilon=37.219$).

3. La série des composés étudiés :

Nous avons étudié une série de dérivés du 1,4-bis(2-substitué-1,3,4-oxadiazole)benzène représenté sur la figure suivante dans le but d'obtenir de nouveaux matériaux semi-conducteurs pour les OLEDs. Ces composés conçus seraient caractérisés par des propriétés électroniques, de transport et d'injection meilleures que les composés typiques Alq₃, TPD et PBD (voir schémas) et qui peuvent surtout émettre dans le visible.

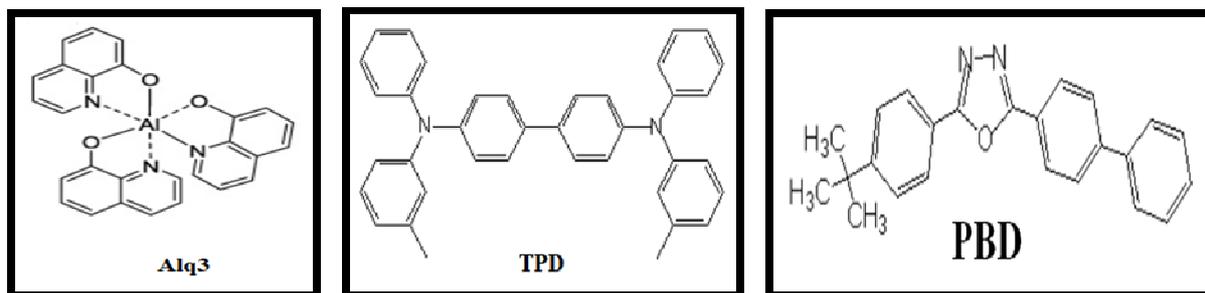
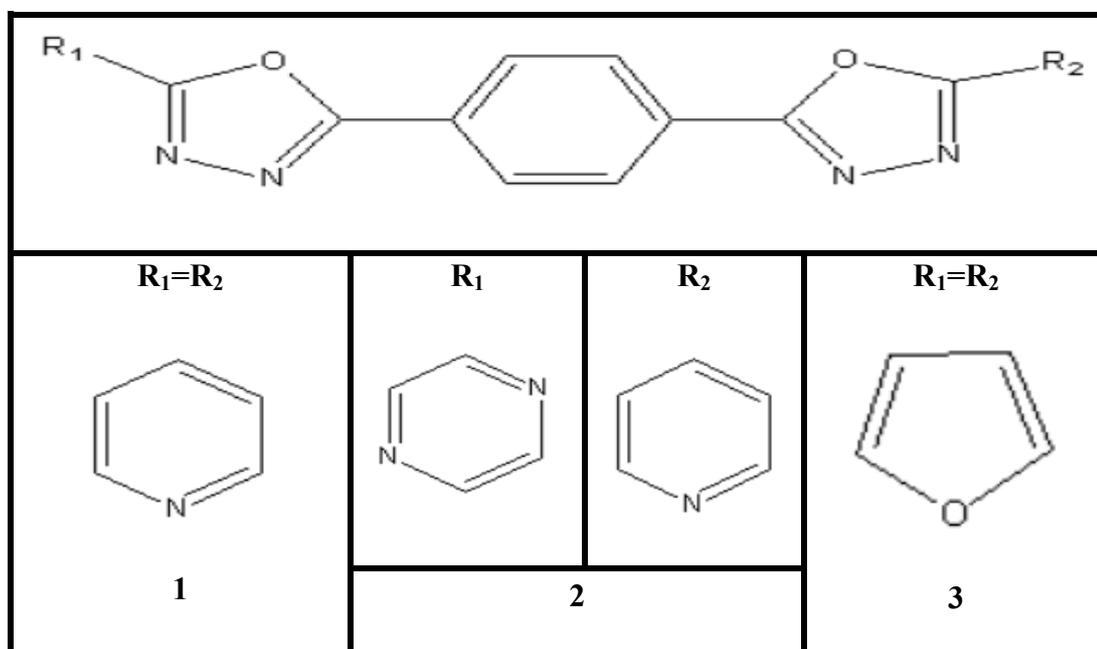


Figure III.1 Structures des composés de référence Alq₃, TPD et PBD



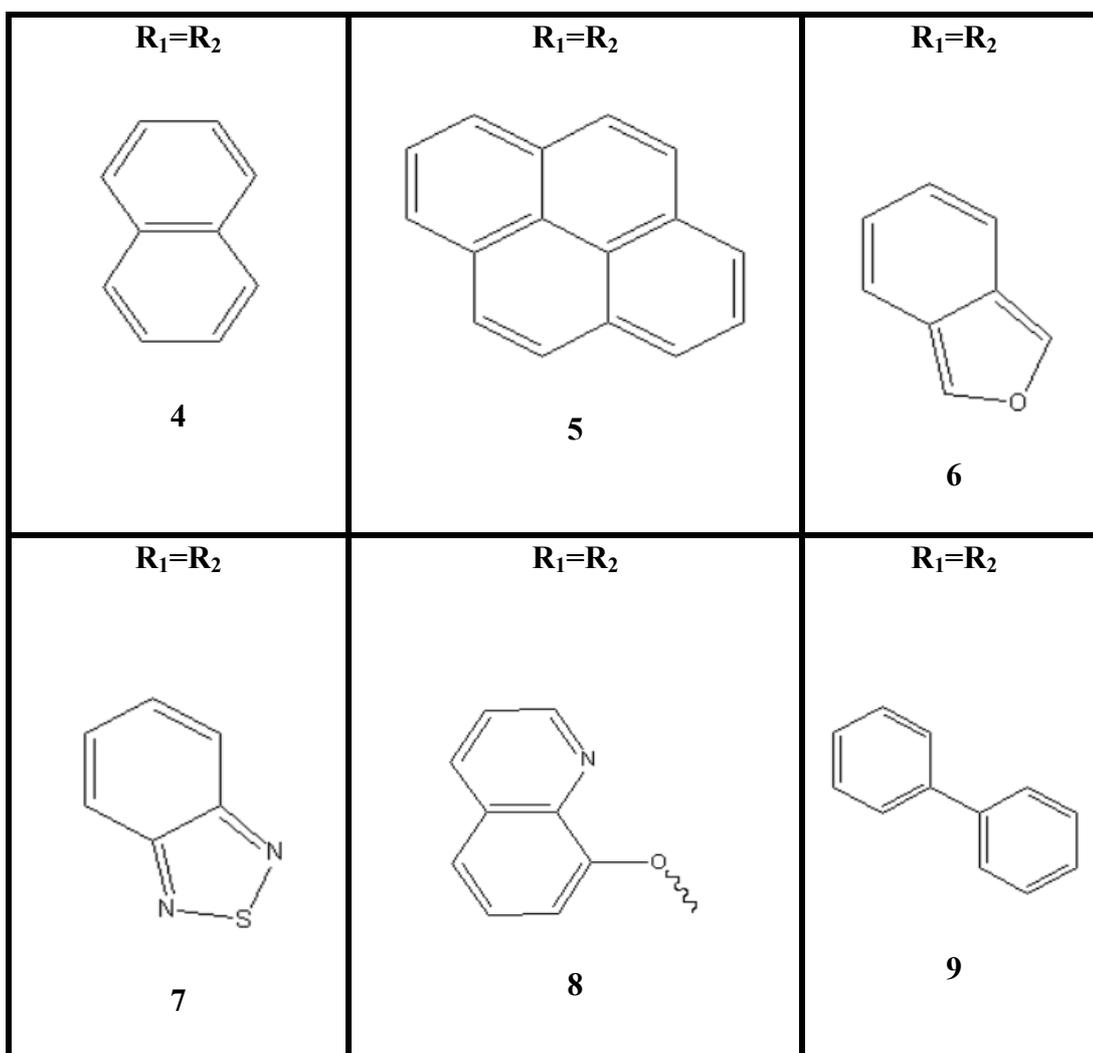
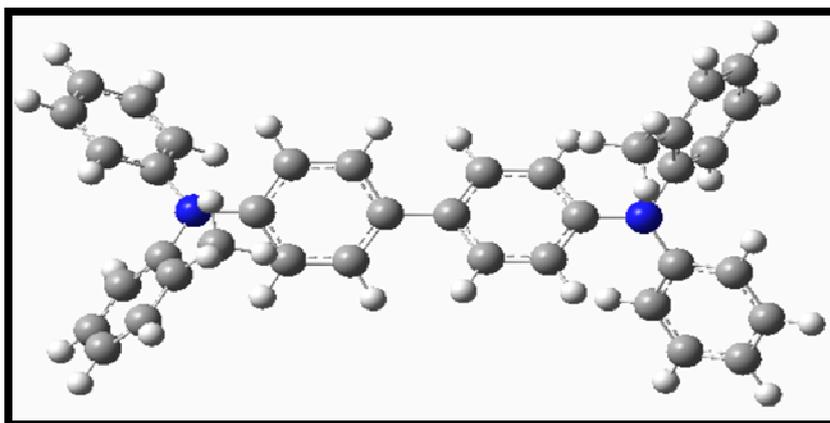


Figure III.1 Structures chimiques des dérivés du 1,4-bis (1,3-substitué-1,3,4-oxadiazole) benzène

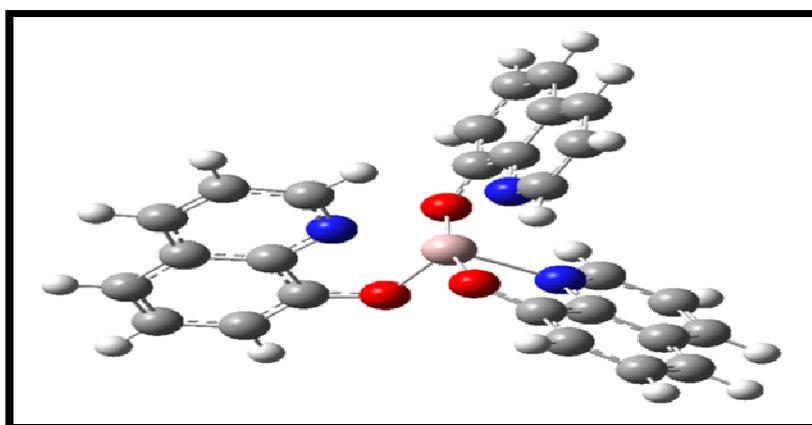
4. Optimisation des géométries :

Les géométries des 12 systèmes étudiés ont été optimisées avec la méthode B3LYP/6-31G(d,p). Les critères de convergence sont vérifiés. En effet, toutes les fréquences vibrationnelles obtenues sont positives (pas de fréquence imaginaire), ce qui montre que le minimum de potentiel global est atteint.

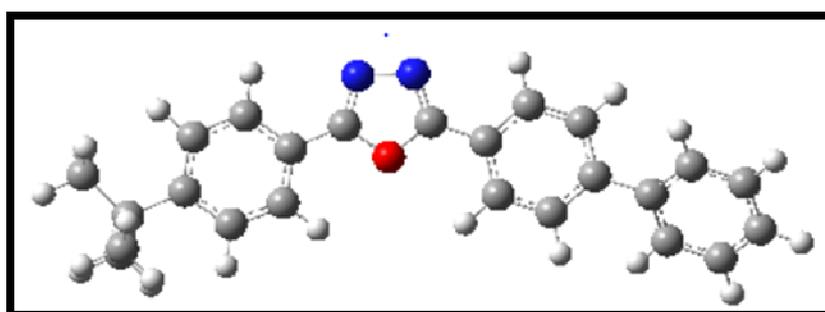
Les géométries optimisées sont représentées dans la figure III.2.



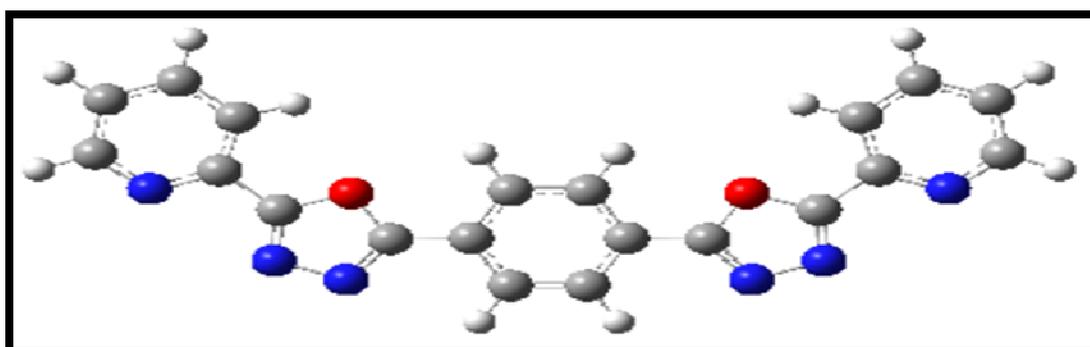
TPD



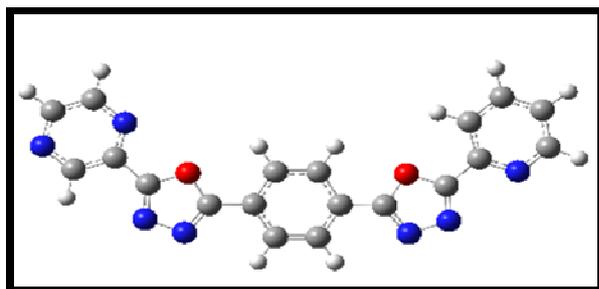
Alq3



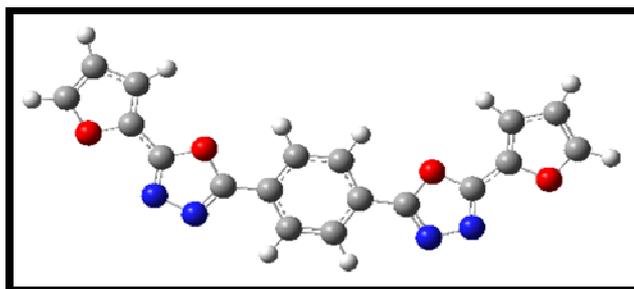
PBD



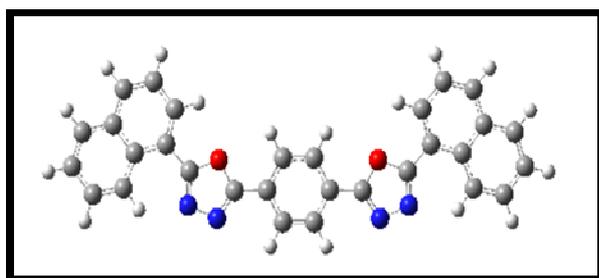
Composé 1



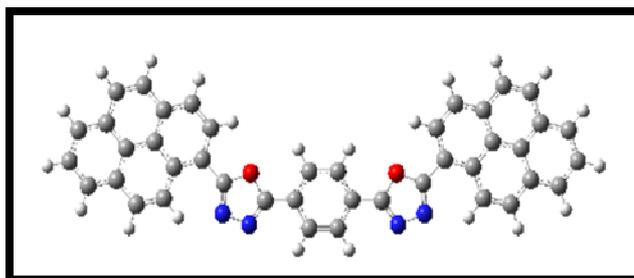
Composé 2



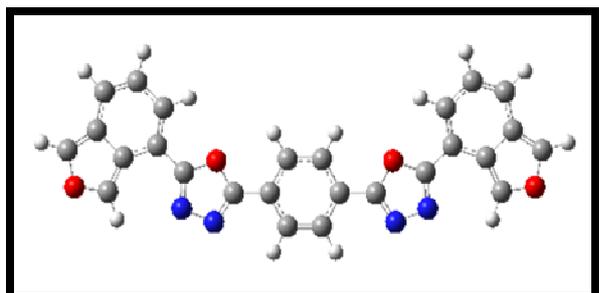
Composé 3



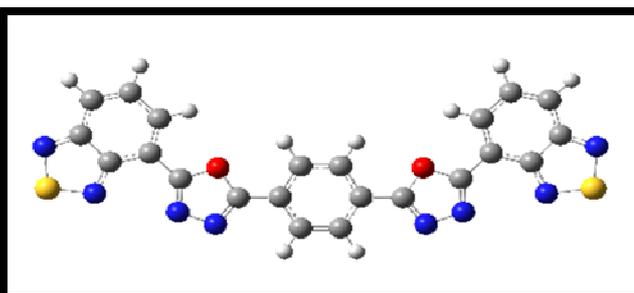
Composé 4



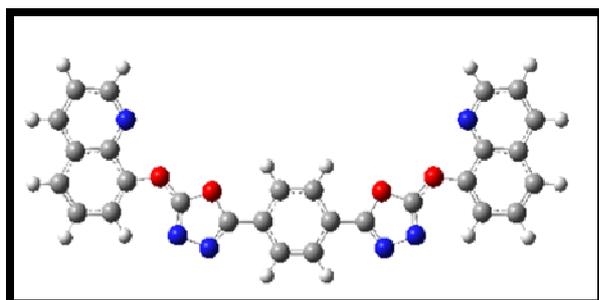
Composé 5



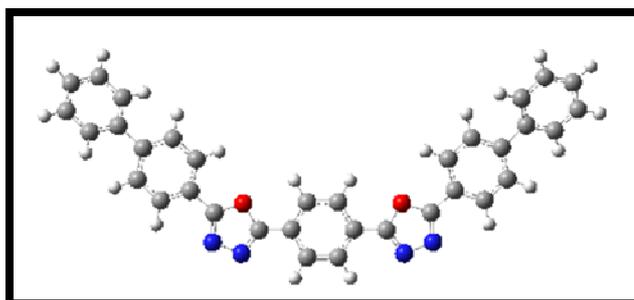
Composé 6



Composé 7



Composé 8



Composé 9

Figure III.2 : Géométries optimisées des composés étudiés 1-9 et des molécules de référence TPD, Alq3 et PBD

5. Résultats et discussion

5.1. Calcul des propriétés électroniques :

5.1.1. Propriétés de transport de charges :

Pour étudier les propriétés de transport des charges, nous avons calculé les énergies de réorganisation interne pour les trous et les électrons en utilisant les formules suivantes :

$$\lambda_e = (E_0^- - E^-) + (E_-^0 - E_0^0) \quad (4)$$

$$\lambda_h = (E_0^+ - E^+) + (E_+^0 - E_0^0) \quad (5)$$

Où : E_0^0 : est l'énergie de la molécule neutre optimisée à état neutre.

E_0^+ (E_0^-): est l'énergie du cation (anion) de la structure optimisée de la molécule à l'état neutre

E_+^+ (E_-^-): est l'énergie du cation (anion) de la structure optimisée à l'état cation (anion)

E_+^0 (E_-^0) : est l'énergie de la molécule neutre à l'état cationique (anionique).

TABLEU 1 : Les énergies des états cationique, anionique et neutre en (u.a), les énergies de réorganisation λ_h et λ_e (eV), et la dureté chimique en (eV)

	E_0^0	E_0^+	E_0^-	E_-^-	E_-^0	E_+^+	E_+^0	E_h^0	λ_e	$\Delta\lambda = \lambda_e - \lambda_h$	η
Alq3	-1672,392967	-1672,160485	-1672,409878	-1672,413841	-1672,387055	-1672,163727	-1672,387754	0,230	0,269	-	2,932
TPD	-1576,886985	-1576,674417	1576,873497	-1576,883443	-1576,877012	-1576,679463	-1576,881303	0,292	0,542	-	3,074
PBD	-1112,574626	-1112,312290	-1112,588109	-1112,594210	-1112,568774	-1112,318384	-1112,568401	0,335	0,325	-	3,384
1	-1248,286004	-1248,007561	-1248,327351	-1248,332395	-1248,280760	-1248,012996	-1248,280292	0,303	0,280	0,023	3,225
2	-1264,318955	-1264,036821	-1264,365926	-1264,370599	-1264,314113	-1264,042071	-1264,313483	0,291	0,259	0,032	3,198
3	-1211,762908	-1211,498314	-1211,796194	-1211,801154	-1211,757878	-1211,503456	-1211,757431	0,289	0,272	0,017	3,146
4	-1523,517077	-1523,264467	-1523,560466	-1523,563838	-1523,513535	-1523,267112	-1523,514195	0,150	0,188	0,038	2,845
5	-1983,285469	-1983,052262	-1983,338031	-1983,340386	-1983,283043	-1983,054034	-1983,283619	0,099	0,130	0,031	2,457
6	-1519,038510	-1518,796208	-1519,085173	-1519,088471	-1519,035102	-1519,798025	-1519,036647	0,100	0,182	0,082	2,661
7	-2229,144072	-2228,874177	-2229,212375	-2229,214730	-2229,141698	-2228,878648	-2229,139327	0,251	0,129	0,122	2,742
8	-1705,987872	-1705,728835	-1706,019876	-1706,022437	-1705,985000	-1705,731631	-1705,984671	0,163	0,148	0,015	3,088
9	-1678,357272	-1678,103376	-1678,398440	-1678,402410	-1678,353205	-1672,107390	-1672,353096	0,223	0,220	0,003	2,894

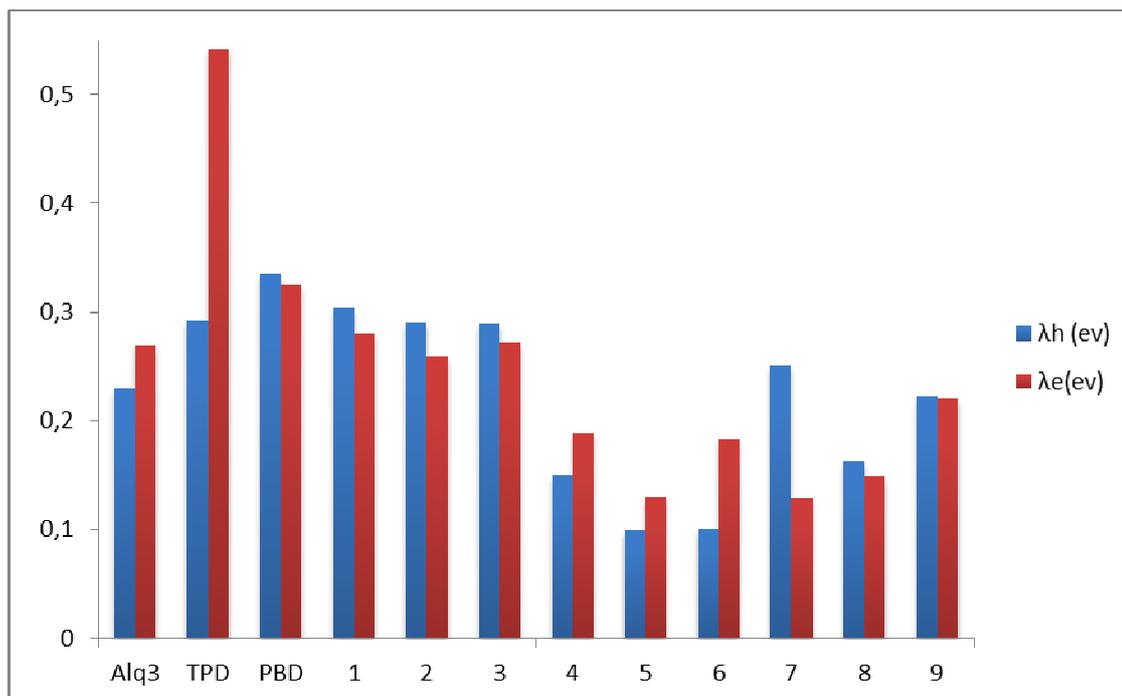


Figure III.3 : Histogramme des énergies de réorganisations λ_h et λ_e

Les résultats donnés dans le tableau 1 et l'histogramme ci-dessus montrent que :

- Les systèmes 2-9 ont des valeurs de λ_e et λ_h inférieures à celles du système expérimental 1.
- Les systèmes 2 et 4-9 ont des valeurs de λ_e inférieures à celle de Alq3 ($\lambda_e=0,269\text{eV}$). Le système 3 étant caractérisé par $\lambda_e \approx \lambda_e(\text{Alq3})$.
- Les systèmes 4-9 ont des valeurs de λ_h inférieures à celle de TPD ($\lambda_h=0,292\text{eV}$) et les systèmes 2 et 3 ont des valeurs de λ_h proches de celle de TPD.
- les systèmes 1-3, et 7-8 possèdent des valeurs de $\lambda_e < \lambda_h$; ce sont donc des systèmes de transport d'électrons. Au contraire, les systèmes 4-6 possèdent des valeurs de $\lambda_h < \lambda_e$ ce sont donc des systèmes de transport de trous. Le composé 9 possède des valeurs de $\lambda_e \approx \lambda_h$ donc c'est un système ambipolaire.
- La stabilité électronique des composés de transport de charge a été évaluée par le calcul de la dureté électronique chimique. La dureté chimique calculée pour les 9 systèmes conçus est comprise entre 3,225 et 2,457 eV. Les composés 2, 3 et 8 ont des duretés comparables à celle de 1, alors que les autres composés en ont des valeurs inférieures. En particulier, le composé 5 qui possède la valeur la plus petite.

5.1.2. Propriétés d'injection de charges :

Pour étudier ces propriétés, nous avons calculé les potentiels d'ionisation vertical (IP_v) et adiabatique (IP_a), les affinités électroniques verticale (EA_v) et adiabatique (EA_a), les potentiels d'extraction des électrons (EEP) et des trous (HEP) ainsi que les énergies des orbitales moléculaires frontières HOMO et LUMO.

$$IP_v = E_0^+ - E_0^0 \quad (6)$$

$$IP_a = E_+^+ - E_0^0 \quad (7)$$

$$EA_v = E_0^0 - E_0^- \quad (8)$$

$$EA_a = E_0^0 - E^- \quad (9)$$

$$HEP = E_+^+ - E_+^0 \quad (10)$$

$$EEP = E_-^0 - E_-^- \quad (11)$$

$$GAP = E(LUMO) - E(HOMO) \quad (12)$$

Tableau 2 : Les potentiels d'ionisation vertical (IP_v) et adiabatique (IP_a), les affinités électroniques verticale (EA_v) et adiabatique (EA_a), les énergies d'extraction des électrons (EEP) et des trous (HEP), les énergies des HOMO, LUMO ainsi que le gap HOMO-LUMO (en eV)

	IP _v	EA _v	IP _v	EA _a	EEP	HEP	HOMO	LUMO	GAP
AIQ3	6,323	0,460	6,235	0,568	0,729	6,094	-5,016	-1,747	3,270
TPD	5,782	-0,367	5,645	-0,096	0,175	5,490	-4,726	-0,748	3,978
PBD	7,136	0,367	6,970	0,533	0,692	6,800	-5,856	-1,661	4,195
1	7,574	1,125	7,426	1,262	1,404	7,270	-6,304	-2,370	3,934
2	7,674	1,278	7,531	1,405	1,536	7,382	-6,392	-2,523	3,869
3	7,197	0,905	7,058	1,040	1,177	6,908	-5,951	-2,233	3,719
4	6,871	1,180	6,789	1,272	1,368	6,721	-5,830	-2,295	3,535
5	6,343	1,430	6,295	1,494	1,560	6,245	-5,441	-2,362	3,078
6	6,591	1,269	6,541	1,359	1,452	6,491	-5,501	-2,387	3,114
7	7,341	1,858	7,220	1,922	1,986	7,090	-6,211	-2,919	3,293
8	7,046	0,871	6,970	0,940	1,018	6,883	-5,987	-1,976	4,011
9	6,906	1,119	6,797	1,228	1,338	6,683	-5,911	-2,223	3,688

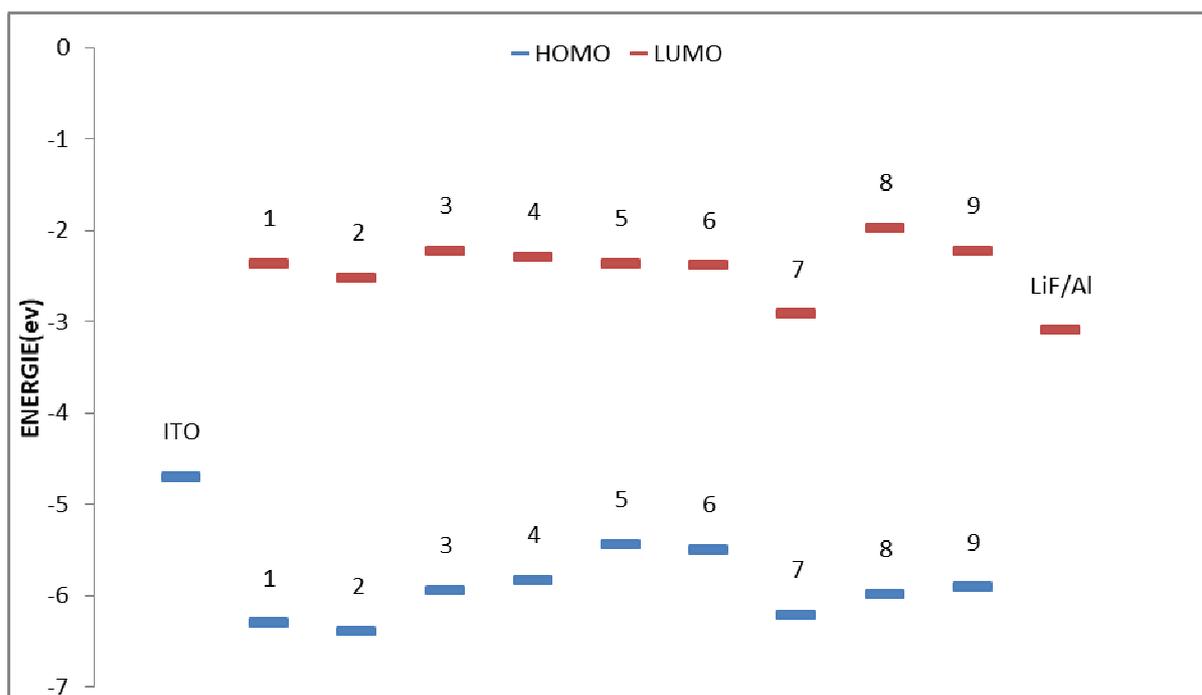


Figure III.4 : Energies HOMO et LUMO des 12 systèmes étudiés

Les résultats donnés dans le tableau 2 montrent que :

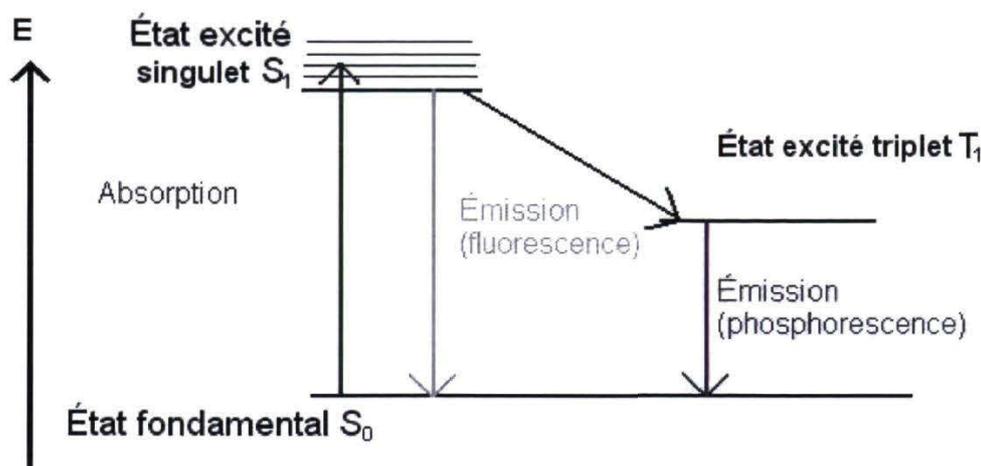
- Les 12 systèmes ont des gaps énergétiques compris entre 3,078 et 4,011 eV, ce sont donc des semi-conducteurs organiques (SCO).
- Les énergies LUMO des 9 composés sont classées comme suit : $7 < 2 < 6 < 1 < 5 < 4 < 3 < 9 < 8$
- Les énergies HOMO des 9 composés sont classées comme suit : $2 > 7 < 1 < 8 < 3 < 9 < 4 < 6 < 5$
- Les potentiels d'ionisation verticale et adiabatique sont dans l'ordre : $2 > 1 > 7 > 3 > 8 > 9 > 4 > 6 > 5$
- Les affinités électroniques verticale et adiabatique sont dans l'ordre: $7 > 5 > 2 > 6 > 4 > 1 > 9 > 3 > 8$
- Les composés 2 et 7 possèdent les énergies de LUMO les plus faibles parmi les composés étudiés de type ETL. De plus, ces valeurs sont proches en valeur absolue du travail d'extraction de la cathode (LiF/Al, $W=4,1$ eV) [7]. D'autre part, les affinités électroniques de ces deux composés sont les plus élevées.
- Les composés 4, 5 et 6 ont des énergies HOMO les plus élevées et les plus proches en valeur absolue du travail d'extraction de l'anode (ITO, $W= 4,7$ eV) [8]. De plus, les potentiels d'ionisation de ces composés sont les plus faibles.
- Le composé 9 a un faible potentiel d'ionisation et une grande affinité électronique, donc il peut être utilisé pour l'injection des électrons et des trous.

Conclusion :

A partir des résultats obtenus on peut conclure que :

- ◆ Les composés 2 et 7 sont des matériaux d'injection et de transport d'électrons.
- ◆ Les systèmes 3 et 8 sont des matériaux de transport d'électrons.
- ◆ Les systèmes 4, 5 et 6 sont des matériaux d'injection et de transport de trous.
- ◆ Le système 9 est un matériau d'injection et de transport de charges ambipolaire.
- ◆ Le système 9 serait un bon candidat pour la couche émissive.

5. 2. Calcul des propriétés optiques :



6.2.1. Les spectres d'absorption :

Le calcul des spectres d'absorption a été effectué sur les géométries optimisées par un calcul TD-DFT-PBE0 avec la base 6-31G(d,p) et en phase liquide (le solvant n,n-diméthylformaamide, DMF). L'effet de solvant a été étudié en utilisant le modèle PCM. Les énergies de transition électronique S₀→S₁, les longueurs d'onde d'absorption maximale, les forces d'oscillateur et les principales contributions des FMOs pour les 12 systèmes sont donnés dans le tableau 3.

Tableau 3 : Energie de transition (en eV), longueur d'onde d'absorption maximale (en nm), force d'oscillateur (u.a.) et principales contributions des OMs aux transitions électroniques

	$E_{\text{transition}}(\text{eV})$	$\lambda_{\text{max}}(\text{nm})$	$f_{\text{osc}}(\text{u.a.})$	HOMO→LUMO
Alq3	3,19	389,23	0,11	0,49
TPD	3,43	361,42	1,29	0,70
PBD	3,83	323,43	1,52	0,70
1	3,64	341,05	1,53	0,70
2	3,59	345,20	1,50	0,70
3	3,39	365,74	1,37	0,70
4	3,24	383,00	1,34	0,69
5	2,84	436,41	1,99	0,67
6	2,83	438,05	0,77	0,67
7	3,08	402,23	1,04	0,68
8	3,72	333,23	1,31	0,69
9	3,36	369,29	1,90	0,69

A partir des résultats obtenus et résumés dans le tableau 3, on remarque que :

- La longueur d'onde d'absorption maximale calculée pour le composé 1 est en très bon accord avec la valeur expérimentale $\lambda_{\text{exp}} = 311 \text{ nm}$ [9], l'écart étant d'environ 30 nm.
- Les composés 2 et 8 possèdent des λ_{abs} comparables à celle de 1, par contre les autres composés possèdent des λ_{abs} supérieures à celle de 1 avec des écarts compris entre 24 et 97 nm.
- Les 9 systèmes étudiés absorbent donc dans le domaine du visible.
- Les composés 1-9 ont des valeurs élevées de force d'oscillateur, ce qui permet de dire que le coefficient d'absorption est important. En d'autres termes, les composés modélisés 2-9 possèdent des spectres d'absorption aussi intenses que celui du composé 1.
- D'autre part, la 1ère excitation (de plus basse énergie) est due principalement à la transition moléculaire HOMO→LUMO, avec des coefficients compris entre 0.67 et 0.70.

6.2.2 Les spectres d'émission (fluorescence et phosphorescence)

a. Spectres de fluorescence :

Le calcul des spectres de fluorescence a été effectué sur les géométries optimisées du premier état excité singulet, et ce en utilisant la méthode TD-DFT-PBE0 et la base 6-31G(d,p).

L'effet de solvant (DMF) a été étudié par le modèle PCM. Les énergies de transition, les longueurs d'onde de fluorescence maximale, les forces d'oscillateur et les principales contributions de FMO pour les 12 systèmes sont donnés dans le tableau 4.

Tableau 4 : Energie de transition (en eV), longueur d'onde de fluorescence maximale (en nm), force d'oscillateur (u.a.) et principales contributions des OMs aux transitions électroniques

	$E_{\text{transition}}(\text{eV})$	$\lambda_{\text{max}}(\text{nm})$	$f_{\text{osc}}(\text{u.a.})$	HOMO→LUMO	Déplacement de Stokes
Alq3	2,03	610,90	0,0013	0,71	
TPD	3,03	408,79	1,34	0,70	
PBD	3,17	391,36	1,70	0,70	
1	3,06	404,69	1,71	0,70	63,64
2	3,05	406,21	1,67	0,70	61,01
3	2,91	426,48	1,57	0,70	60,74
4	2,80	443,00	1,61	0,70	60,00
5	2,50	496,69	2,24	0,69	60,28
6	2,53	490,66	0,93	0,69	52,61
7	2,66	466,59	1,22	0,69	64,36
8	3,26	380,09	1,25	0,70	46,86
9	2,83	438,02	2,15	0,70	68,73

A partir des résultats obtenus on remarque que :

- La longueur d'onde de fluorescence maximale calculée pour le composé **1** est en bon accord avec la valeur expérimentale $\lambda_{\text{exp}}=367$ nm [9] ; l'écart est d'environ 37,7 nm.
- Le composé **2** possède une λ_{flu} comparable à celle de **1**, par contre les composés **3-7** et **9** possèdent une λ_{flu} supérieure à celle de **1** avec un écart entre 21,8 et 92 nm. Le composé **8** possède une λ_{flu} inférieure à celle de **1** de 24,6 nm.
- Les composés **1-9** ont des forces d'oscillateur importantes, et une forte contribution des orbitales LUMO→HOMO aux transitions électroniques avec des coefficients compris entre 0,69 et 0,70.
- D'autre part, on remarque un déplacement bathochrome dans les spectres de fluorescence par rapport aux spectres d'absorption pour tous les composés. En d'autres termes, l'énergie de transition S0→S1 est beaucoup plus faible que celle de la transition S1→S0. Ceci s'explique par le fait que le transfert de charge intramoléculaire dans l'état excité S1 est plus fluide que dans l'état fondamental S0.
- En considérant la différence en longueur d'onde, entre la position du pic du spectre d'absorption et celle du pic du spectre de fluorescence, on remarque que le composé fluorescent **9** possède le déplacement de Stokes le plus élevé, c'est donc le plus polaire à l'état excité.
- Les composés **2-8** émettent dans le visible, donc cette nouvelle série de composés peut être utilisée comme des composés fluorescents dans les OLEDs.

b- Spectre de phosphorescence :

Les énergies de transition pour la phosphorescence sont l'écart entre l'état triplet et l'état singlet. Ces états sont optimisés par les méthodes PBE0 et M06-2X.

L'effet de solvant (DMF) a été étudié par le modèle PCM. Les longueurs d'onde de phosphorescence ont été calculées par l'équation (13) pour les systèmes étudiés et sont données dans le tableau 5.

$$\lambda = \frac{hc}{E} \quad (13)$$

Tableau 5 : Energie de transition (en eV), longueur d'onde de phosphorescence (en nm)

	PBE0		M06-2X	
	E(ev)	λ (nm)	E(ev)	λ (nm)
Alq3	2,053	602,3	2,293	539,3
1	2,476	499,5	2,891	427,7
2	2,473	499,9	2,892	427,6
3	2,361	523,7	2,811	439,9
4	2,288	540,4	2,640	468,4
5	1,851	668,1	2,173	569
6	1,694	730	2,028	609,9
7	1,945	635,8	2,235	553,2
8	2,478	499	2,872	430,5
9	2,410	513	2,845	434,6

A partir des résultats du tableau 5:

- La méthode M06-2X donne des valeurs plus proches de la valeur expérimentale. Par exemple pour Alq3 ($\lambda_{\text{exp}}=512$ nm [10]) l'écart entre les deux valeurs est de 27,3 nm. Cet écart s'explique par l'interaction spin-orbite qui n'est pas prise en compte dans le programme Gaussian.
- Les 9 systèmes ont des énergies de transition de phosphorescence plus petites que celles de fluorescence.
- Les 9 systèmes émettent dans le visible ; donc on peut les utiliser comme des systèmes phosphorescents.
- Les systèmes 1-4, 8 et 9 ont des longueurs d'onde de phosphorescence entre 427,7 et 468,4 nm, ils émettent alors une lumière bleue.
- Les systèmes 5 et 7 émettent une lumière de couleur vert-jaune.
- Le système 6 émet une lumière de couleur rouge.

5.3. Conception d'un dispositif OLED à base des dérivés étudiés:

A partir des résultats obtenus pour les 9 dérivés de 1,4-bis (*1,3-substitué-1,3,4-oxadiazole*) benzène on peut concevoir une OLED formée par les couches suivantes :

- Pour la couche d'injection des électrons (**EIL**), on utilise le dérivé 7.
- Pour la couche de transport des électrons (**ETL**), on utilise le dérivé 8.
- Pour la couche d'émission (**EML**), on utilise le dérivé 9.
- Pour la couche de transport des trous (**HTL**), on utilise le dérivé 5.
- Pour la couche d'injection des trous (**HIL**), on utilise le dérivé 4.

Références du chapitre III

- [1] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **1993**, 98, 5648
- [2] Y. Zhao and D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem.* **2006**, 110, 5121-5129.
- [3] C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 6158
- [4] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, O. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2010.
- [5] J. B. Foresman, E. Frisch, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, Gaussian Inc, Pittsburgh, PA, USA (1993).
- [6] J.B. Foresman, M. Head-Gordon, J.A. Pople, M.J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 135–149.
- [7] W. Qin, J. Liu, S. Chen, *J Mater Chem C* **2014**, 2, 3756–3761
- [8] N. Islam, A.H. Pandith, *J. Mol. Model.* **2014**, 20, 2535–2552
- [9] S.S. Chen, S.P. Zhang, S. Yang, S. C. Shao, *J. HuaxueShiji* **2007**, 29, 418–420.
- [10] S. Perumal, B. Minaev, and H. Agren, *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117, 3446–3455

CONCLUSION

GENERALE

Dans ce travail, nous avons mené une étude quanto-chimique des propriétés électroniques et optiques d'une série composée de neuf dérivés oxadiazoliques (**1-9**). Ces propriétés opto-électroniques ont été calculées avec les méthodes DFT appropriées et comparées avec celles des molécules de référence (Alq3, TPD et PBD) utilisées actuellement dans les dalles OLED commercialisées.

Le calcul de propriétés opto-électroniques a été effectué en phase gazeuse et dans le solvant *n,n*-diméthylformaamide ($\epsilon=37.219$) en utilisant le modèle de solvant PCM pour reproduire les données expérimentales du composé **1** et reproduire les données disponibles dans la littérature .

Les propriétés électroniques ont été calculées avec la méthode B3LYP/6-31G(d,p) et elles englobent les énergies de réorganisation interne, les duretés chimiques, les potentiels d'ionisation, les affinités électroniques verticales et adiabatiques, les énergies d'extraction des trous et des électrons, les énergies HOMO et LUMO et les gaps HOMO-LUMO. Le calcul de ces propriétés nous a permis d'identifier les dérivés oxadiazoliques potentiels pour les différentes couches organiques de la dalle OLED (injection d'électrons, transport d'électrons, émission, transport de trous, injection de trous).

Les énergies de réorganisation interne et les autres propriétés électroniques calculées montrent que les dérivés oxadiazoliques étudiés ont des propriétés d'électroluminescence meilleures que celles des molécules de référence (Alq3, TPD et PBD). Par conséquent, ces dérivés peuvent être utilisés comme des couches organiques dans les dalles OLED. En effet, les résultats obtenus nous ont permis de concevoir un dispositif OLED à cinq couches comme suit :

- Le dérivé **7** comme candidat pour la couche d'injection des électrons (**EIL**)
- Le dérivé **8** comme candidat pour la couche de transport des électrons (**ETL**)
- Le dérivé **9** comme candidat pour la couche d'émission (**EML**)
- Le dérivé **5** comme candidat pour la couche de transport des trous (**HTL**)
- le dérivé **4** comme candidat pour la couche d'injection des trous (**HIL**)

Les propriétés optiques qui ont fait l'objet de ce mémoire englobent les spectres d'absorption et d'émission (fluorescence et phosphorescence).

- Pour le spectre d'absorption, nous avons utilisé la méthode B3LYP/6-31G(d,p) pour optimiser les géométries à l'état fondamental S_0 et la méthode TD-DFT-PBE0/6-31G(d,p) pour obtenir les états excités S_1 et les spectres d'absorption.
- Pour le spectre de fluorescence, nous avons utilisé la méthode TD-DFT PBE0/6-31G(d,p) pour optimiser l'état excité le plus probable S_1 et déduire la longueur d'onde de fluorescence. Pour le spectre de phosphorescence, nous avons optimisé les géométries de l'état singulet S_0 et l'état triplet T_1 par les méthodes PBE0 et M06-2X et la base 6-31G(d,p) pour obtenir les énergies et les longueurs d'onde de phosphorescence comme la différence d'énergie entre l'état triplet et l'état singulet.

Les résultats obtenus pour les spectres d'émission (fluorescence et phosphorescence) montrent bien que les dérivés oxadiazoliques émettent dans le domaine du visible.

Comme perspectives possibles à ce travail, nous envisageons de :

- Calculer les mobilités de charges (électron et trou) et les vitesses de transfert d'électrons et de trous pour les dérivés oxadiazoliques étudiés.
- Utiliser d'autres programmes comme ORCA, GAMESS ou DALTON pour tenir compte de la correction du couplage spin-orbite (SOC) dans le calcul des états excités et en particulier pour les spectres de phosphorescence. On note que le calcul de la correction SOC n'est pas passible avec le programme GAUSSIAN.
- Étendre l'étude quantique des propriétés optoélectroniques à d'autres séries de composés organiques électroluminescents.

الخلاصة

- يهدف العمل المنجز في هذه المذكرة إلى دراسة كيميائية كمية للخصائص الإلكترونية والبصرية لسلسلة من مركبات الأوكساديازول الباعثة للضوء والتي يمكن استخدامها في أجهزة OLED (الصمام الثنائي الباعث للضوء)
 - تم حساب الخصائص الإلكترونية باستخدام طريقة B3LYP/ DFT وتم حساب الخصائص البصرية باستخدام طرق DFT (PBE0 و M06-2X) و القاعدة 6-31G(d,p) و باستعمال برنامج GAUSSIAN 09
 - سمحت لنا النتائج التي تم الحصول عليها في هذه المذكرة بتصميم نظري لجهاز OLED من 5 طبقات. بالإضافة إلى ذلك ، تبين أطيف الفلورة والفسفورة أن المركبات المدروسة ينبعث منها الضوء المرئي.
- الكلمات المفتاحية:** OLED ، أوكساديازول ، طاقة إعادة التنظيم ، الفلورة ، الفسفورة

Résumé

- L'objectif du travail présenté dans ce mémoire est l'étude quanto-chimique des propriétés électroniques et optiques d'une série de composés oxadiazoliques à propriétés électroluminescentes et qui peuvent être utilisés dans les dispositifs DELO (diode électroluminescente organique).
- Les propriétés électroniques ont été calculées avec la méthode DFT/B3LYP et les propriétés optiques ont été calculées avec les méthodes DFT (PBE0 et M06-2X) et la base 6-31G(d,p) en utilisant le programme GAUSSIAN 09.
- Les résultats obtenus dans ce mémoire nous ont permis de concevoir un dispositif DELO à 5 couches. De plus, les spectres de fluorescence et de phosphorescence montrent que les composés étudiés émettent de la lumière visible.

Mots-clés : DELO, oxadiazole, énergie de réorganisation, fluorescence, phosphorescence.

Abstract

- The aim of the work presented in this memorandum is the quantochemical study of the electronic and optical properties of a series of oxadiazole compounds with electroluminescent properties and which can be used in OLED (organic light-emitting diode) devices.
- The electronic properties were calculated with the DFT/B3LYP method and the optical properties were calculated with the DFT methods (PBE0 and M06-2X) and with the basis set 6-31G (d, p) using the GAUSSIAN 09 software.
- The results obtained in this memorandum allowed us to design a 5-layer OLED device. In addition, the fluorescence and phosphorescence spectra show that the studied compounds emit visible light.

Keywords: OLED, oxadiazole, reorganization energy, fluorescence, phosphorescence.