

Effets combinés de la substitution d'un ligand hydroxyquinoline (q) par le picolinate (p) et de la double aza-substitution sur les propriétés optoélectroniques de Alq₃

Fabrice Nahimana¹, Thaddée Barancira^{2,3}, Aloys Katihabwa^{1,4}, Rachel Akimana^{2,3}, Alice Ndayirukiye¹ & Godefroid Gahungu^{1,4,*}

¹ Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université du Burundi, Bujumbura, BP 2700 Burundi

² Département de Physique, Faculté des Sciences, Université du Burundi, Bujumbura, BP 2700 Burundi

³ Centre de Recherche en Mathématiques et en Physique (CRMP).

⁴ Centre de Recherche en Sciences Naturelles et de l'Environnement (CRSNE).

* Auteur de correspondance: Email / godefroid.gahungu@ub.edu.bi

Reçu: le 11 octobre 2021

Accepté pour publication: le 10 novembre 2021

Publié en ligne pour la première fois: le 31 novembre 2021

Abstract

With the aim to evaluate the combined effect of the double aza-substitution on the 8-hydroxyquinoline ligand (**q**) and the substitution of an 8-hydroxyquinoline ligand by the picolinate (**p**) on the molecular geometry, electronic structure and optical properties of *tris*-(8-hydroxyquinoline) Aluminum III [Alq₃], three electronic methods (HF, B3LYP and CIS) coupled to the 6-31G(d) and 3-21+G(d,p) basis sets were applied on Alq₃, Alq₂p and two of its double aza-substitution derivatives (in positions 2 & 4 of the 8-hydroxyquinoline ligand to form Al(cx)₂p and 5 & 7 to form Al(57n)₂p). The optimized geometries of the ground state (S₀) revealed that the molecular shape is conserved by aza-substitution of Alq₂p. Calculation of the energies of molecular orbitals has shown that, compared to Alq₃, HOMO and LUMO are stabilized for Alq₂p and its two derivatives, the overall impact of the studied substitutions being an increasing (decreasing) HOMO-LUMO gap (E_g) for the double aza-substitution at positions 2 and 4 (5 and 7). A comparison of the optimized structures of the S₀ and S₁ states revealed that the excitation mainly involves ligand A. The calculated emission spectra show that the substitution of a **q** ligand of Alq₃ by **p** followed by a double aza-substitution in positions 2 & 4 (5 & 7) of the other two **q** ligands would be an efficient approach to modulate the emission color, a blue (red) shift of about 110 nm (209 nm) being predicted for (Al(cx)₂p and Al(57n)₂p).

Keywords: *tris*-(8-hydroxyquinoline) Aluminium III, double aza-substitution, optoelectronic properties, DFT.

Résumé

En vue d'évaluer l'effet combiné de la double aza-substitution sur deux ligands 8-hydroxyquinoline (**q**) et d'un ligand 8-hydroxyquinoline par le picolinate (**p**) sur la géométrie moléculaire, la structure électronique et les propriétés optiques du *tris*-(8-hydroxyquinoline) Aluminium III [Alq₃], trois méthodes électroniques (HF, B3LYP et CIS) couplées aux bases d'orbitales 6-31G(d) et 3-21+G(d,p) ont été appliquées sur Alq₃, Alq₂p et deux de ses dérivés de double aza-substitution en positions 2 & 4 (5 & 7) du ligand 8-hydroxyquinoline (Al(cx)₂p et Al(57n)₂p). Les géométries optimisées de l'état fondamental (S₀) ont révélé que la forme moléculaire est conservée par l'aza-substitution. Le calcul des énergies des orbitales moléculaires a montré que, comparativement à Alq₃, la HOMO et la LUMO sont stabilisées pour Alq₂p et ses deux dérivés de double aza-substitution, l'impact global de cette substitution étant un gap HOMO-LUMO qui augmente (diminue) pour la double aza-substitution en positions 2 et 4 (5 et 7). La comparaison des géométries optimisées des états S₀ et S₁ a révélé que l'excitation implique principalement le ligand A. Les résultats du calcul des spectres d'émission ont montré que la substitution d'un ligand **q** par **p** suivie de la double aza-substitution en positions 2 & 4 (5 & 7) dans les autres ligands **q** constituerait une approche efficace pour moduler la couleur émise par Alq₃, un déplacement du spectre d'environ 110 nm (209 nm) vers le bleu (rouge) ayant été obtenu.

Mots clees: *tris*-(8-hydroxyquinoline) Aluminium III, double aza-substitution, propriétés optoélectroniques, DFT.

1. Introduction

Une diode électroluminescente organique (ou DELO), usuellement désignée par son acronyme anglais OLED (pour Organic OLight-Emitting Diode) est un dispositif électroluminescent utilisant la fluorescence / phosphorescence des molécules organiques comme mécanisme d'émission de lumière. Une intense recherche a été menée sur les diodes électroluminescentes organiques qui sont actuellement sous enquête intense en raison de leur application en couleur panneaux d'affichage plats (Williams E.L et al., 2007; Sun Y. et al. 2006; Yeh S.J. et al., 2006; Choi J.H. et al., 2006). Les matériaux utilisés dans les OLEDs pour l'émission de lumière sont soit des molécules fluorescentes (émission à partir d'un état singulet), soit phosphorescentes (émission à partir d'un état triplet). Les études sur la relation structure-propriétés de nouveaux matériaux conjugués π ont abouti au développement impressionnant de l'électronique organique (Brédas J.-L et al., 2011). Les complexes métalliques octaédriques trischélate oxyquinoléine (Mq_3) ont été largement étudiés pour leurs applications potentielles dans les cellules solaires organiques, les diodes électroluminescentes (OLED) et les dispositifs de stockage de données et de communication (Hains, A. W. et al., 2010). Les molécules principalement utilisées pour les OLED incluent des chélates organométalliques comme le *tris*-(8-hydroxyquinoline) Aluminium III (Alq_3) utilisé dans le premier dispositif électroluminescent organique et des dendrimères conjugués. Les propriétés du matériau OLED Alq_3 , l'un des complexes métalliques les plus utilisés dans les diodes électroluminescentes organiques, ont fait objet d'une intense recherche (Xie, W. et al., 2016; Suzuki, F. et al., 2013; Fukushima, T., & Kaji, H., 2012; Sevgili O. et al., 2020; Hopkins T. A, 1996), notamment en vue d'une mise au point d'autres matériaux plus performants dérivés de cette molécule mère (Alq_3) émettant la lumière. Dans le cas de la molécule Alq_3 , un composé des plus couramment utilisés pour réaliser des diodes électroluminescentes organiques (OLED) (Fukushima, T., & Kaji, H., 2012; Sevgili O. et al., 2020), beaucoup de travaux ont révélé que les variations dans les substituants du noyau quinolinate permettent de moduler la luminescence (Iijima T. & Yamamoto T., 2006; Sapochak & al. 2001; Liao & al. 2009) et bien d'autres propriétés. Il a été démontré que les propriétés structurales électroniques d' Alq_3 peuvent être modifiées en ajoutant des groupes accepteurs/donneurs d'électrons aux ligands.

En général, la fixation de groupes donneurs d'électrons du côté du noyau pyridine provoque un décalage vers le bleu de l'émission, tandis que leur introduction sur le cycle phénoxyde provoque un déplacement vers le rouge. (Yu J. et al., 1999; Sapochak LS. et al., 2001; Montes V.A et al.,

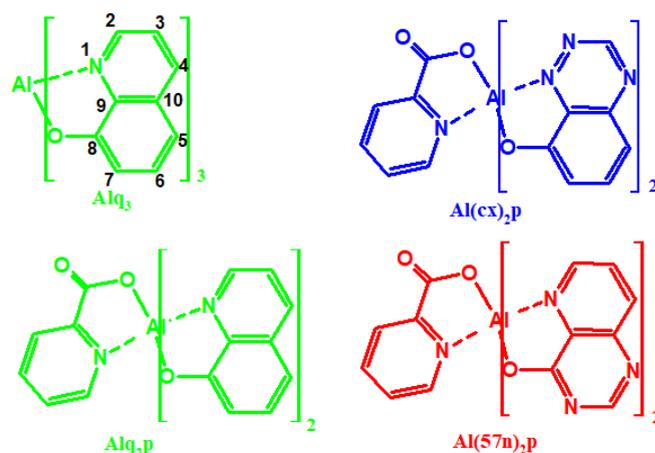


Figure 1. Structures chimiques de Alq_3 , Alq_2p et les deux dérivés de double aza-substitution en positions 2 et 4 (5 et 7) du ligand q).

2006). D'après les résultats d'une étude réalisée sur Alq_3 et Gaq_3 , une simple aza-substitution constituerait un moyen efficace de faire varier la couleur de la fluorescence émise dans les deux cas (Gahungu G. & Zhang J.-P., 2005). En 2001, des chercheurs Japonais avaient proposé la substitution d'un des ligands hydroxyquinolinate par le picolinate (Iijima T. & Yamamoto T., 2001) pour améliorer l'électroluminescence. Dans le but d'évaluer l'influence de la combinaison d'une substitution du ligand hydroxyquinoléine (q) / picolinate (p) et de l'aza-substitution sur la géométrie moléculaire, la structure électronique et les propriétés optiques complexe Alq_3 , une étude comparative a été menée sur Alq_3 , Alq_2p et ses dérivés d'aza-substitution (Gahungu G. & Zhang J.-P., 2010). Il a été constaté que l'aza-substitution sur les deux ligands 8-hydroxyquinoléine pouvait constituer une approche efficace pour moduler la couleur de la lumière émise par le matériau Alq_2p . Une étude antérieure exploitant la même approche avec la molécule Alq_3 avait révélé des résultats similaires (Gahungu G. & Zhang J.-P., 2005).

A notre connaissance, aucun travail n'a encore été rapporté sur l'influence de la double aza-substitution sur les propriétés de la molécule Alq_2p . Dans une récente investigation sur la double aza-substitution du ligand hydroxyquinolinate dans la molécule Alq_3 , il a été montré que la double aza-substitution en positions 2 et 4/5 et 7 sur les trois ligand 8-hydroxyquinoléine du chélate Alq_3 induit un important déplacement du spectre d'émission vers le bleu pour le dérivé 5 et 7-substitué, un important déplacement vers le rouge étant également obtenu pour le dérivé 2 et 4-substitué (Ndayirukiye A. et al., 2021). L'objectif du présent travail est d'évaluer les effets de l'influence de la double aza-substitution sur les deux ligands hydroxyquinolinate du complexe Alq_2p . Comme dans le travail précédent (Ndayirukiye A. et al., 2021), deux hypothèses ont été formulées:

- la double aza-substitution en positions 2 et 4 du ligand 8-hydroxyquinoléine déplace les spectres d'absorption et d'émission du chelate Alq₂p vers le bleu.

- la double aza-substitution en positions 5 et 7 du ligand 8-hydroxyquinoléine déplace les spectres d'absorption et d'émission du chelate Alq₂p vers le rouge.

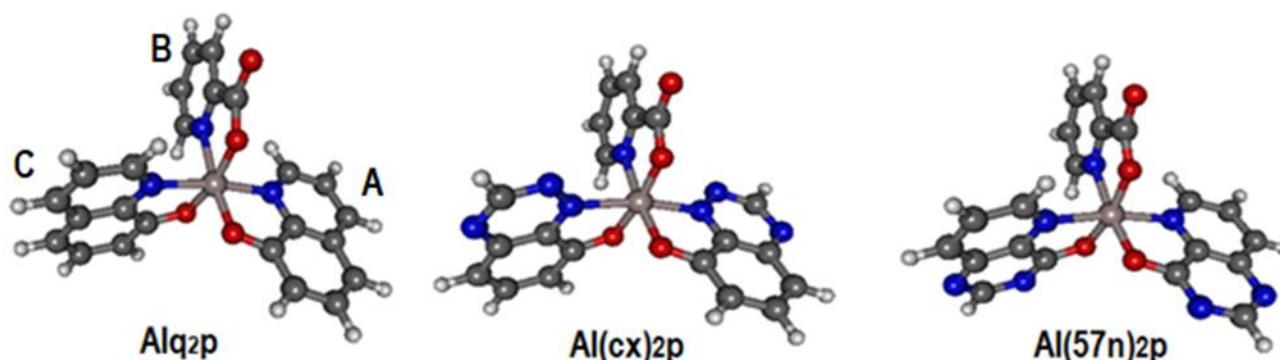


Figure 2. Géométries optimisées pour Alq₂p, Al(cx)₂p et Al(57n)₂p: les boules en rouge, en bleu, en gris, et en blanc représentent respectivement les atomes d'oxygène, d'azote, de carbone et d'hydrogène.

2. Matériel et Méthodes

Les calculs ont été effectués à l'aide du logiciel Gaussian 09 (Frisch & al. 2009). Les structures moléculaires de Alq₃, Alq₂p et les dérivés de double aza-substitution en positions 2 et 4 d'une part et 5 et 7 d'autre part ont été optimisées en utilisant les méthodes ab initio: HF pour l'état fondamental et CIS (Configuration Interaction Singles) (Foresman & al. 1992) pour l'état excité. La base d'orbitales 3-21+G(d,p) (Frisch M.J. et al., 1984) a été utilisée dans ces calculs. Pour le calcul des énergies orbitales, la base 6-31G(d) (Binkley et al., 1980; Frisch M.J. et al., 1984) a été couplée à la méthode B3LYP (Becke A. D., 1993) en vue d'augmenter la précision. La manipulation des structures géométriques et la visualisation des orbitales moléculaires ont été faites à l'aide du logiciel GabEdit 2.5.1 (Allouche, A.-R., 2011). La simulation des spectres d'émission a été effectuée avec le logiciel GaussSum 2.1.6 (O'Boyle & Vos, 2009).

3. Résultats et discussion

Dans cette section, nous présentons les résultats obtenus sur les modèles moléculaires utilisés dans notre travail. Ce modèle Alq₂p dérive de la substitution d'un ligand hydroxyquinolinate par le picolinate dans sa forme méridionale de la molécule mère Alq₃. A partir de Alq₂p, une double aza-substitution en positions 2 & 4 et 5 & 7 de deux ligands hydroxyquinolinate (voir Figure 1) forme respectivement Al(cx)₂p et Al(57n)₂p. Les résultats présentés dans le tableau 1, et dans la suite de ce travail se réfèrent au schéma de numérotation proposé dans la Figure 2 (pour les ligands) et Figure 3 (pour les longueurs de liaison). Tous ces modèles sont obtenus à partir de *mer*-Alq₃, choisi pour sa

stabilité comparativement à l'isomère *fac*-Alq₃. La structure

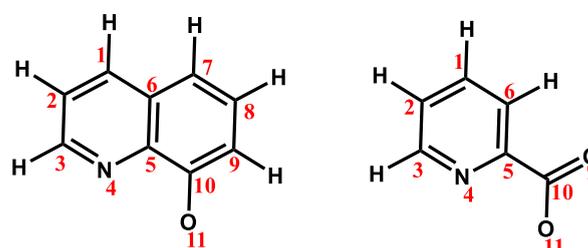


Figure 3. Structures des ligands picolinate et quinolinate (le schéma de numérotation des atomes utilisé dans la discussion des résultats).

de *mer*-Alq₃ est telle que l'atome central Al (d'état d'oxydation +3) est entouré de trois ligands dans une configuration pseudo octaédrique avec les atomes d'azote des ligands A et C et les atomes d'oxygène des ligands B et C en position *trans* l'un de l'autre (Halls, M. D., & Schlegel, H. B., 2001). Quant à la numérotation des atomes des ligands quinolinate pour les longueurs de liaison utilisées dans la discussion des résultats, nous le montrons sur la figure 2.

3.1. Propriétés géométriques

Etat fondamental

La Figure 3 montre les géométries 3D optimisées des molécules étudiées à l'état fondamental. Le tableau 1 donne les valeurs des longueurs de liaison pour Alq₂p et ses dérivés. Pour une bonne comparaison avec la géométrie de Alq₂p, les premières colonnes du tableau reprennent les valeurs des longueurs de liaison optimisées au niveau HF/3-21+G(d,p). Une analyse comparative de ces résultats montre des variations très significatives (dus à la double aza-substitution) particulièrement au niveau des liaisons

impliquant l'hétéroatome. Après la double aza-substitution, on remarque des écarts significatifs surtout pour les ligands

A et C, et des liaisons impliquant l'atome métallique.

Tableau 1. Géométries optimisées pour Alq₂p, Al(cx)₂p et Al(57n)₂p à l'état fondamental au niveau théorique HF/3-21+G(d,p).

Liaisons	Alq ₂ p*			Al(cx) ₂ p			Al(57n) ₂ p		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C
C ₁ -C ₂	1.366	1.390	1.367	1.320	1.399	1.321	1.368	1.391	1.368
C ₂ -C ₃	1.410	1.388	1.414	1.362	1.398	1.362	1.412	1.388	1.416
C ₃ -N ₄	1.310	1.387	1.309	1.312	1.391	1.310	1.314	1.386	1.312
N ₄ -C ₅	1.366	1.334	1.362	1.339	1.342	1.342	1.355	1.338	1.351
C ₅ -C ₆	1.396	1.376	1.393	1.430	1.346	1.427	1.376	1.337	1.372
C ₁ -C ₆	1.417	1.375	1.419	1.360	1.391	1.360	1.412	1.375	1.414
C ₆ -C ₇	1.418	1.512	1.419	1.405	1.520	1.407	1.372	1.512	1.374
C ₇ -C ₈	1.368	-	1.368	1.391	-	1.389	1.310	-	1.308
C ₈ -C ₉	1.367	-	1.418	1.411	-	1.414	1.368	-	1.373
C ₉ -C ₁₀	1.367	-	1.367	1.395	-	1.393	1.308	-	1.306
C ₅ -C ₁₀	1.423	-	1.422	1.443	-	1.440	1.437	-	1.432
C ₁₀ -O ₁₁	1.339	-	1.347	1.304	-	1.309	1.306	-	1.315
O ₁₁₍₉₎ -Al ₁₂	1.828	1.863	1.854	1.873	1.844	1.899	1.842	1.842	1.870
N ₄ - Al ₁₂	2.058	2.106	2.023	2.085	-	2.094	2.061	2.082	2.029
C ₁ - H ₁₃₍₁₀₎	1.071	1.068	1.071	-	1.084	-	1.068	1.068	1.069
C ₂ -H ₁₄₍₁₁₎	1.069	1.070	1.069	1.086	1.086	1.086	1.069	1.070	1.069
C ₃ -H ₁₅₍₁₂₎	1.067	1.069	1.069	-	1.085	-	1.067	1.069	1.069
C ₇ -O ₈		1.223			1.218			1.219	
C ₇ -O ₉		1.306			1.306			1.307	

*Les longueurs de liaison sont exprimées en Å (la numérotation des atomes suit le schéma de la Figure 2). La différenciation des ligands (A, B et C) est bien définie dans la Figure 3.

Tableau 2. Géométries optimisées à l'état excité pour Alq₂p, Al(cx)₂p et Al(57n)₂p au niveau théorique CIS/3-21+G(d,p).

Liaisons	ΔR_{Alq_2p}			$\Delta R_{Al(cx)_2p}$			$\Delta R_{Al(57n)_2p}$		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C
C ₁ -C ₂	1.416	1.389	1.367	1.368	1.391	1.310	1.408	1.391	1.369
C ₂ -C ₃	1.366	1.386	1.414	1.310	1.388	1.370	1.377	1.388	1.416
C ₃ -C ₄	1.386	1.335	1.310	1.406	1.385	1.301	1.387	1.386	1.313
C ₄ -C ₅	1.350	1.355	1.361	1.329	1.335	1.337	1.343	1.337	1.350
C ₅ -C ₆	1.401	1.375	1.391	1.388	1.337	1.398	1.417	1.337	1.372
C ₁ -C ₆	1.411	1.391	1.419	1.342	1.374	1.356	1.413	1.375	1.414
C ₆ -C ₇	1.410	1.513	1.420	1.424	1.516	1.408	1.330	1.513	1.374
C ₇ -C ₈	1.421	-	1.388	1.405	-	1.370	1.390	-	1.308
C ₈ -C ₉	1.364	-	1.419	1.380	-	1.423	1.303	-	1.373
C ₉ -C ₁₀	1.433	-	1.366	1.429	-	1.365	1.371	-	1.306
C ₅ -C ₁₀	1.429	-	1.420	1.430	-	1.424	1.422	-	1.431
C ₁₀ -O ₁₁	1.289		1.346	1.283	-	1.334	1.281	-	1.315
O ₁₁₍₉₎ -Al ₁₂	1.901	1.866	1.849	1.930	1.827	1.855	1.900	1.847	1.867
N ₄ - Al ₁₂	1.978	2.061	2.047	1.954	2.010	2.113	1.996	2.054	2.045
C ₁ - H	1.069	1.070	1.071	-	1.068	-	1.067	1.068-	1.069
C ₂ -H	1.070	1.069	1.069	1.066	1.070	1.064	1.069	1.070	1.070
C ₃ -H	1.066	1.068	1.068	-	1.069	-	1.066	1.069	1.068
C ₇ -O ₈		1.219			1.219			1.220	
C ₇ -O ₉		1.307			1.307			1.308	

*Les longueurs de liaison sont exprimées en Å (la numérotation des atomes suit le schéma de la Figure 2). La différenciation des ligands (A, B et C) est bien définie dans la Figure 3.

Tableau 3. Variation (ΔR en Å) des longueurs de liaisons suite à l'excitation $S_0 \rightarrow S_1$.

Liaisons	ΔR_{Alq2p}			$\Delta R_{Al(cx)2p}$			$\Delta R_{Al(57n)2p}$		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C
C ₁ -C ₂	0.050	0.001	0.000	0.048	-0.002	-0.011	0.040	0.000	0.001
C ₂ -C ₃	-0.044	-0.002	0.000	-0.052	-0.010	0.008	-0.035	0.000	0.000
C ₃ -C ₄	0.076	-0.001	0.001	0.094	-0.006	-0.009	0.073	0.000	0.001
C ₄ -C ₅	-0.016	0.003	-0.001	-0.010	-0.007	-0.007	-0.012	-0.001	-0.001
C ₅ -C ₆	0.004	-0.001	-0.002	-0.042	-0.009	-0.029	0.041	0.000	0.000
C ₁ -C ₆	-0.006	0.001	0.000	-0.018	-0.017	-0.004	0.041	0.000	0.000
C ₆ -C ₇	-0.008	0.001	0.000	0.019	-0.004	0.001	-0.042	0.001	0.000
C ₇ -C ₈	0.053	-	0.020	0.014	-	-0.019	0.080	-	0.000
C ₈ -C ₉	-0.003	-	0.000	-0.031	-	0.009	-0.065	-	0.000
C ₉ -C ₁₀	0.066	-	0.000	0.034	-	-0.028	0.063	-	0.000
C ₅ -C ₁₀	0.006	-	-0.002	-0.013	-	-0.016	-0.015	-	-0.001
C ₁₀ -O ₁₁	-0.049	-	-0.001	-0.021	-	0.025	-0.025	-	0.000
O ₁₁₍₉₎ -Al	0.078	0.003	-0.005	0.057	-0.017	-0.044	0.058	0.005	-0.003
N ₄ -Al ₁₂	-0.080	-0.045	0.024	0.131	-	0.045	-0.065	-0.028	0.016
C ₁ -H	-0.002	0.002	-0.001	-	0.000	-	-0.002	0.000	0.000
C ₂ -H	0.001	-0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001
C ₃ -H	-0.001	-0.001	-0.001	-	0.000	-	-0.001	0.000	-0.001
C ₇ -O ₈		0.000			0.000			0.000	
C ₇ -O ₉		0.000			-0.001			0.001	

*Les longueurs de liaison sont exprimées en Å (la numérotation des atomes suit le schéma de la Figure 2). La différenciation des ligands (A, B et C) est bien définie dans la Figure 3. $\Delta R = R_{CIS} - R_{HF}$ (R_{CIS} et R_{HF} étant respectivement les longueurs de liaison à l'état excité et fondamental).

Tableau 4. Variations des longueurs de liaison (ΔR en %).

Liaisons	ΔR_{Alq2p}			$\Delta R_{Al(cx)2p}$			$\Delta R_{Al(57n)2p}$		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C
C ₁ -C ₂	3.66	0.07	0.00	3.64	-0.14	-0.83	0.29	0.00	0.07
C ₂ -C ₃	-3.12	-0.14	0.00	-3.82	-0.72	0.59	-2.48	0.00	0.00
C ₃ -N ₄	5.80	0.07	0.07	7.16	-0.43	-0.69	5.55	0.00	0.08
N ₄ -C ₅	-1.17	0.21	0.07	-0.75	-0.52	-0.52	-0.89	-0.07	-0.07
C ₅ -C ₆	0.29	0.07	0.00	-2.94	-0.67	-2.03	3.00	0.00	0.00
C ₁ -C ₆	-0.42	0.07	0.00	-1.32	-1.22	-0.29	0.07	0.00	0.00
C ₆ -C ₇	-0.56	0.07	0.00	1.35	-0.26	0.07	-3.06	0.07	0.00
C ₇ -C ₈	3.87	-	1.46	1.01	-	-1.37	6.11	-	0.00
C ₈ -C ₉	-0.22	-	0.00	2.20	-	0.64	-4.75	-	0.00
C ₉ -C ₁₀	4.83	-	0.00	4.44	-	-2.01	4.82	-	0.00
C ₅ -C ₁₀	0.42	-	-0.14	-0.90	-	-1.11	-1.04	-	-0.07
C ₁₀ -O ₁₁	-3.66	-	-0.07	1.61	-	1.91	-1.91	-	0.00
O ₁₁ -Al	4.28	0.21	0.27	3.04	0.92	-2.32	3.15	0.27	0.16
N ₄ -Al ₁₂	3.88	2.14	1.19	6.28	-	2.15	3.15	-	1.50
C ₁ -H	-0.18	0.18	-0.09	-	0.00	-	-0.18	0.00	0.00
C ₂ -H	0.09	-0.09	0.00	0.09	0.00	0.00	0.00	0.00	0.09
C ₃ -H	-0.09	-0.09	-0.09	-	0.00	-	-0.09	0.00	-0.09
C ₇ -O ₈		0.00			0.00			0.08	
C ₇ -O ₉		0.00			-0.07			0.07	

*Les longueurs de liaison sont exprimées en Å (la numérotation des atomes suit le schéma de la Figure 2). La différenciation des ligands (A, B et C) est bien définie dans la Figure 3. Ces valeurs sont exprimées en % comme $\Delta R = (R_{CIS} - R_{HF}) \times 100 / R_{HF}$.

Ainsi, une différence de $\sim 0,046 \text{ \AA}$ ($0,002 \text{ \AA}$) se remarque sur la liaison C_1-C_2 entre $Al(cx)_2p$ et Alq_2p ($Al(57n)_2p$ et Alq_2p). De grandes variations se remarquent surtout sur le côté substitué. Si l'on prend comme exemple la liaison C_9-C_{10} , nous observons des écarts de $-0,028$ et $-0,059$ si on compare $Al(cx)_2p$ et Alq_2p d'un côté et de l'autre en comparant $Al(57n)_2p$ et Alq_2p . Les résultats du tableau 1 montrent des écarts significatifs autour du site de substitution (de $-CH-$ par N) ainsi qu'au niveau des liaisons impliquant l'Al. Ces grandes variations se remarquent également sur les ligands A et C concernées par la double substitution.

Etat excité

Le tableau 2 donne les valeurs des longueurs de liaisons des géométries optimisées des molécules étudiées dans leur premier état excité. Pour une bonne interprétation des mêmes résultats, le tableau 3 donne les variations des longueurs de liaisons après excitation alors que le tableau 4 reprend ces dernières en termes de pourcentage. L'analyse des résultats des

tableaux 1 et 2 montrent de très faibles variations des longueurs de liaisons au niveau des ligands B et C (entre $0,001$ et $0,009 \text{ \AA}$) sauf au niveau du ligand C de $Al(cx)_2p$ où des variations relativement grandes se font remarquer notamment pour les liaisons $C_5-C_6, C_7-C_8, C_9-C_{10}, C_5-C_{10}, C_{10}-O_{11}$ ainsi qu'au niveau des liaisons métal-ligand des deux ligands. Par contre, au niveau du ligand A, on constate de grandes variations qui atteignent $0,094 \text{ \AA}$ soit $6,11\%$. En général, ces grandes variations s'observent dans tout le ligand A, et dans les trois molécules $Alq_2p, Al(cx)_2p, Al(57n)_2p$. Les liaisons $C_2-C_3, C_3-N_4, C_7-C_8, C_8-C_9$ et C_9-C_{10} subissent des variations allant d'environ 1% à $6,11\%$. Ces variations augmentent de façon remarquable au voisinage de la substitution du groupement « CH » par N et au niveau de la liaison métal-ligand, soient les liaisons $O_{11}-Al_{12}$ et N_4-Al_{12} . Ces résultats montrent que le ligand A reste la partie la plus impliquée dans la transition $S_0 \rightarrow S_1$, donc le site d'excitation responsable de la fluorescence, quelle que soit la position de la double aza-substitution.

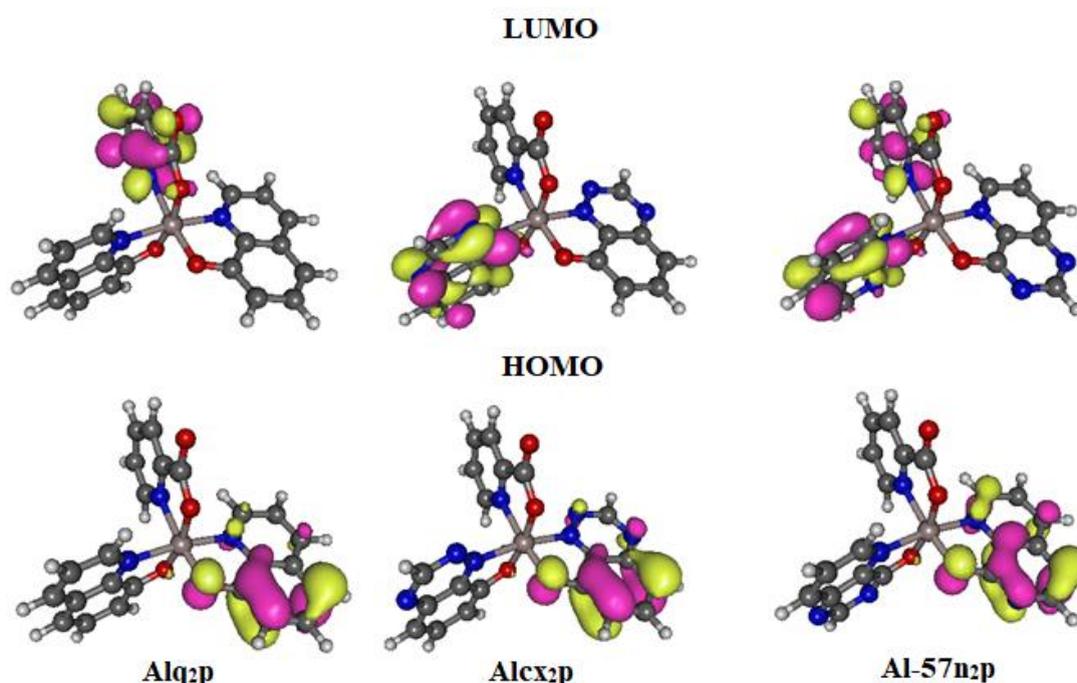


Figure 4: Visualisation des orbitales moléculaires de frontières telles que calculées à l'aide de HF/3-21+G(d,p).

Tableau 5. Energie (en eV) des orbitales moléculaires de frontières (HOMO et LUMO) et du gap LUMO-HOMO (E_g).

	HF/3-21+G(d,p)			B3LYP/6-31G(d)		
	E_{HOMO}	E_{LUMO}	E_g	E_{HOMO}	E_{LUMO}	E_g
Alq_3^a	-7,41	1,22	8,63	-5,03	-1,65	3,88
Alq_2p	-7,65	1,17	8,82	-5,19	-1,18	4,01
$Al(cx)_2p$	-8,43	0,14	8,57	-5,85	-2,93	2,92
$Al(57n)_2p$	-9,43	0,65	10,08	-6,50	-2,41	4,09
Alc_2p^b	-7,95	0,81	8,75	-5,47	-2,23	3,24
Alx_2p^b	-8,11	0,98	9,09	-5,55	-2,28	3,27

* E_{HOMO} et E_{LUMO} sont respectivement les énergies pour la HOMO et la LUMO. $E_g = E_{LUMO} - E_{HOMO}$. ^a Valeurs calculées (Mathew & Bernhard, 2001); ^b Valeurs calculées (Gahungu G et al., 2010).

3.2. Propriétés électroniques

Energie des orbitales moléculaires de frontières

Le tableau 5 donne les valeurs énergétiques des niveaux HOMO et LUMO pour la molécule Alq₂p et ses dérivés issus de la double et mono aza-substitution ainsi que l'énergie du gap. Les résultats sont obtenus par les méthodes HF et B3LYP combinées respectivement à 3-21+G(d,p) et à 6-31G(d). Pour une bonne comparaison, les mêmes paramètres sont donnés pour Alq₃ tels que calculés par Mathew & Bernhard (2001).

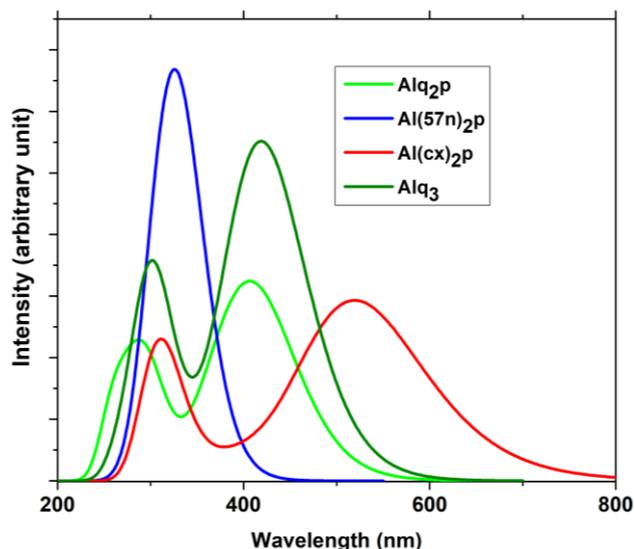


Figure 6. Spectres d'absorption simulés au niveau TD-B3LYP/3-21+G(d,p) pour Alq₂p, Al(cx)₂p et Al(57n)₂p.

En comparant les énergies de la HOMO (de la LUMO) des molécules étudiées qui sont de -8,43eV (0,14eV) pour Al(cx)₂p, -9,43eV (0,65eV) pour Al(57n)₂p et -7,65 eV (1,17 eV) pour Alq₂p respectivement, des écarts de 0,78 eV (1,03 eV) et de 1,78 eV (0,52 eV) s'observent quand on compare Al(cx)₂p et Alq₂p d'une part, puis Al(57n)₂p et Alq₂p d'autre part. Les énergies de la HOMO les plus basses étant observées pour Al(57n)₂p si l'on compare Alq₂p et ses dérivés de la double aza-substitution. Quant à l'énergie du gap, la tendance globale est une augmentation ou une diminution selon la position de la substitution. En outre, ces résultats montrent que la double aza-substitution stabilisent fortement les orbitales moléculaires de frontières. Une analyse comparative plus approfondie des niveaux d'énergie orbitaire de Alq₂p à Al(cx)₂p en passant par les deux dérivés de mono aza-substitution en positions 2 et 4 (Alc₂p et Alx₂p) étudiés précédemment (Gahungu G et al., 2010) révèle que l'effet stabilisateur de la double aza-substitution (en 2 et 4) correspond à l'addition des effets individuels des deux mono azasubstitutions correspondantes.

Forme des orbitales moléculaires de frontières

La figure 4 montre la localisation et la forme des orbitales

moléculaires de frontières pour Alq₂p, Al(cx)₂p, Al(57n)₂p. Comme on peut le voir, la HOMO se trouve sur le ligand A pour la molécule Alq₂p ainsi que des dérivées Al(cx)₂p et Al(57n)₂p. Pour la LUMO, on constate que la localisation varie pour les trois molécules. Alors qu'elle est localisée sur le ligand B pour Alq₂p, cette orbitale est localisée sur le ligand C respectivement pour Al(cx)₂p et Al(57n)₂p. Le fait que la localisation et la forme des orbitales moléculaires de frontières pour la HOMO se situent sur le ligand A pour toutes les molécules étudiées prouvent encore que la double aza-substitution n'influence pas la localisation et la forme des orbitales moléculaires de frontières que ça soit du côté phénoxyde ou pyridyl. La double substitution semble pourtant affecter la LUMO, de façon très significative, aussi bien au niveau de sa forme qu'au niveau de la localisation

Différence de densité électronique

La Figure 5 montre la différence de densité électronique entre l'état excité et l'état fondamental. En comparant cette figure avec la Figure 4, on constate que pour les figures 5 et 4, on constate que les nuages électroniques se localisent en grande partie sur le ligand A, ce qui montre encore une fois que le ligand A reste le site d'excitation électronique pour les trois molécules étudiées.

3.3. Propriétés optiques

Le tableau 6 donne les valeurs des longueurs d'ondes d'absorption et d'émission pour les molécules sous étude et la molécule mère. La Figure 6 quant elle, compare les spectres d'absorption calculés pour Alq₃, Alq₂p, Al(cx)₂p et Al(57n)₂p.

Spectre d'absorption

En comparant les longueurs d'onde d'absorption (λ_{ab}) de Alq₂p (420,9 nm) et ses dérivés de la double aza-substitution (540,1nm pour Al(cx)₂p et 370,3nm pour Al(57n)₂p), on remarque un déplacement d'environ 119,2 nm vers les grandes valeurs de longueurs d'onde d'absorption pour Al(cx)₂p, et un déplacement d'environ 50,6 nm vers les petites longueurs d'onde d'absorption pour Al(57n)₂p. De ces résultats, on peut tirer comme conclusion que la double aza-substitution sur le côté pyridyl a pour effet le déplacement vers le rouge du spectre d'absorption, tandis que la même substitution sur le côté phénoxyde déplace plutôt le spectre d'absorption vers le bleu. Comparativement à Alq₂p, le spectre de Alq₃ ne montre pas de différence significative quant à la longueur d'onde d'absorption (415nm vs 420 nm), ce qui montre que la substitution du ligand hydroxyquinolinate par le picolinate n'a pas beaucoup influence cette propriété.

Spectre d'émission

Le tableau 6 donne également les longueurs d'onde d'émission (λ_{em}) des molécules étudiées ainsi que la molécule mère. L'analyse des résultats de ce tableau montre un

déplacement d'environ 209 nm vers les grandes longueurs d'onde en comparant Al(cx)₂p et Alq₂p, et un déplacement d'environ 106,1 nm vers les petites longueurs d'onde si l'on compare Al(57n)₂p et Alq₂p. Les mêmes résultats peuvent être raisonnables si on compare les deux dérivés de la double aza-substitution avec la molécule mère. De même que les longueurs d'onde d'absorption, l'analyse des longueurs d'onde d'émission montre également un déplacement vers le rouge pour la double aza-substitution sur le côté pyridyl alors que la même substitution sur le côté phénoxyde montre un déplacement vers le bleu du spectre d'émission. Concernant les dérivés de la mono aza-substitution, l'analyse des résultats consignés dans le tableau 6 nous a montré que la double aza-substitution est plus significative que les deux mono aza-

substitution correspondantes.

Déplacement de Stokes

Le tableau 6 donne également les valeurs du déplacement de Stokes ($\Delta\lambda$) données par la différence entre les valeurs des longueurs d'onde d'émission et d'absorption. Nous avons 132,9 nm pour Alq₂p; 222,7 nm pour Alx₂p et 77,4 nm pour Al(57n)₂p. L'analyse de ces valeurs montre un déplacement pour Al(cx)₂p plus grand que la molécule Alq₂p alors que Al(57n)₂p donne un déplacement plus petit par rapport à la molécule mère. Ces écarts sont attribuables à la double aza-substitution sur le côté pyridyl [Al(cx)₂p] et sur le côté phénoxyde [Al(57n)₂p].

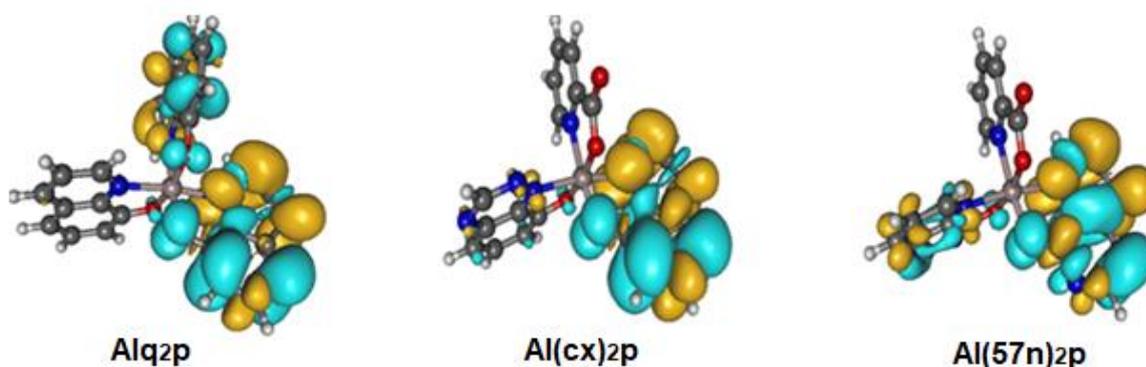


Figure 5: Différence de densité électronique (DDE) entre l'état excité et l'état fondamental pour Alq₂p, Al(cx)₂p et Al(57n)₂p.

Tableau 6. Longueur d'onde d'absorption (λ_{abs}) et d'émission ($\lambda_{\text{ém}}$) maximales calculées (nm) au niveau TD-B3LYP/3-21+G(d,p).

Complexe	λ_{abs}	$\lambda_{\text{ém}}$	$\Delta\lambda^*$
Alq ₃	415,0	538(514 ^a , 521) ^b	123
Alq ₂ p	420,9	553,8	132,9
Al(cx) ₂ p	540,1	762,8	222,7
Al(57n) ₂ p	370,3	447,7	77,4
Alc ₂ p ^c	473,6	615,4	141,7
Alx ₂ p ^c	426,4	682,3	255,8

* $\Delta\lambda$ est le Déplacement de Stokes ($\Delta\lambda = \lambda_{\text{ém}} - \lambda_{\text{ab}}$). ^aValeur expérimentale (Hopkins & al, 1996). ^bValeur expérimentale (Iijima T. & Yamamoto T, 2006). ^cValeur calculée (Gahungu, 2011)

4. Conclusion

Une étude computationnelle a été faite sur le matériau OLED Alq₂p ainsi que deux de ses dérivés de double aza-substitution en vue d'évaluer l'influence de la double aza-substitution du ligand quinolinate sur la localisation du site d'excitation électronique, et de mettre en évidence l'effet de cette double substitution sur un certain nombre de propriétés physicochimiques. Les résultats obtenus à l'issue de cette étude:

- 1) ont révélé que le ligand A reste la partie la plus impliquée dans la transition $S_0 \rightarrow S_1$ indépendamment de la position de la double aza-substitution. En effet, les plus grandes variations géométriques induites par l'excitation ont été détectées dans ce ligand, de même que la densité électronique des états S_0 et S_1 a révélé une plus importante différence sur le même ligand.
- 2) la double aza-substitution en positions 2 et 4 (5 et 7) du ligand hydroxyquinolinate n'a pas d'influence ni sur la forme moléculaire, ni sur la localisation de la HOMO, alors que la LUMO est pourtant affectée de façon très significative tant sur la forme qu'au niveau de sa localisation sur la molécule.
- 3) la double aza-substitution aussi bien en 2 et 4 qu'en 5 et 7 de Alq₂p stabilise (diminue l'énergie de) la HOMO et la LUMO.
- 4) la double aza-substitution en 2 et 4 déplace le spectre d'émission d'environ 209 nm vers le rouge, alors que la double aza-substitution en 5 et 7 déplace le spectre d'environ 106 nm vers le rouge. Cette propriété fait de la double aza-substitution une approche intéressante pour la modulation des propriétés optoélectroniques de Alq₂p.

Remerciement

Ce travail a été partiellement financé par VLIR-UOS/UB. Le professeur G. Gahungu remercie le Ministère Chinois des Sciences et de la Technologie (MOST) pour le don d'équipement à travers le Partenariat Chine-Afrique en Sciences et Technologie (CASTEP).

Bibliographie

- [1] Williams E.L., Haavisto K., Li J., Jabbour G.E. (2007) Excimer-Based White Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes with Nearly 100 % Internal Quantum Efficiency, *Adv Mater*, 19, 197–202.
- [2] Sun Y., Giebink N.C., Kanno H., Ma B., Thompson M.E., Forrest S.R. (2006). Management of singlet and triplet excitons for efficient white organic light-emitting device. *Nature* 440, 908–912.
- [3] Yeh S.J., Chen H.Y., Wu M.F., Chan L.H., Chiang C.L., Yeh H.C., Chen C.T., Lee J.H. (2006). All non-dopant red–green–blue composing white organic light-emitting diodes. *Org Electron* 7:137–143
- [4] Choi J.H., Kim K.H., Choi S.J., Lee H.H. (2006). Whole device printing for full color displays with organic light emitting diodes. *Nanotechnology* 17:2246–2249.
- [5] Brédas J.-L.; Marder S. R. and Reichmanis E. (2011), Special issue on "Functional Materials". *Chem. Mater.* 23, 309–309.
- [6] Hains, A. W., Liang, Z. Q., Woodhouse M. A., and Gregg, B. A. (2010) Molecular semiconductors in organic photovoltaic cells. *Chem. Rev.* 110, 6689, 2010.
- [7] Xie, W., He, W. W., Du, D. Y., Li, S. L., Qin, J. S., Su, Z. M., ... & Lan, Y. Q. (2016). A stable Alq₃@ MOF composite for white-light emission. *Chemical Communications*, 52(16), 3288-3291.
- [8] Suzuki, F., Fukushima, T., Fukuchi, M., & Kajji, H. (2013). Refined structure determination of blue-emitting tris (8-hydroxyquinoline) aluminum (III)(Alq₃) by the combined use of cross-polarization/magic-angle spinning ¹³C solid-state NMR and first-principles calculation. *J. Phys. Chem. C*, 117(37), 18809-18817.
- [9] Fukushima, T., & Kajji, H. (2012). Green-and blue-emitting tris (8-hydroxyquinoline) aluminum (III)(Alq₃) crystalline polymorphs: preparation and application to organic light-emitting diodes. *Organic Electronics*, 13(12), 2985-2990.
- [10] Sevgili, O., Canlı, S., Akman, F., Orak, I., Karabulut, A., & Yıldırım, N. (2020). Characterization of aluminum 8-hydroxyquinoline microbelts and microdots, and photodiode applications. *J. Phys. Chem. Sol.*, 136, 109128.
- [11] Yu J, Shen Z, Sakuratani Y, Suzuki H, Tokita M, Miyata S (1999). Novel Blue Light Emitting Diode Using Tris(2,3-methyl-8-hydroxyquinoline) Aluminum(III) as Emitter. *Jpn. J. Appl. Phys.* 38:6762–6763.
- [12] Sapochak LS, Padmaperuma A, Washton N, Endrino F, Schmett GT, Marshall J, Fogarty D, Burrows PE, Forrest SR (2001). Effects of Systematic Methyl Substitution of Metal (III) Tris(n-Methyl-8-Quinolinolato) Chelates on Material Properties for Optimum Electro- luminescence Device Performance. *J. Am. Chem. Soc* 123:6300–6307.
- [13] Montes VA, Pohl R, Shinar J, Anzenbacher P Jr (2006). Effective Manipulation of the Electronic Effects and Its Influence on the Emission of 5-Substituted Tris(8-quinolinolato) Aluminum(III) Complexes. *Chem. Eur. J.* 12:4523–4535.
- [14] Iijima, T., & Yamamoto, T. (2006). Synthesis of reactive [Al(Et)(q')₂](q'= 2-methyl-8-quinolinolato) serving as a precursor of light emitting aluminum complexes: Reactivity, optical properties, and fluxional behavior of the Aluminum complexes. *Journal of organometallic chemistry*, 691(23), 5016-5023.
- [15] Liao S-H., Shiu J-R., Liu S-W., Yeh S-J., Chen Y-H., Chen C-T., Chow T J., and Wu C-I. (2009). Hydroxynaphthyridine-derived group III metal chelates: wide band gap and deep blue analogues of green Alq₃ (tris (8-hydroxyquinolate) aluminum) and their versatile applications for organic light-emitting diodes. *J. Am. Chem. Soc.*, 131(2), 763-777.
- [16] Gahungu, G., Zhang, J., Ntakarutimana, V., & Gahungu, N. (2010). Combined Effects of One 8-Hydroxyquinoline/Picolinate and "CH"/N Substitutions on the Geometry, Electronic Structure and Optical Properties of mer-Alq₃. *The Journal of Physical Chemistry A*, 114(1), 652-658.
- [17] Gahungu, G., & Zhang, J. (2005). "CH"/N Substituted mer-Gaq₃ and mer-Alq₃. Derivatives: An Effective Approach for the Tuning of Emitting Color. *J. Phys. Chem. B*, 109, 37, 17762–17767.
- [18] Ndayirukiye, A., Katihabwa, A., & Gahungu, G. (2021). Modulation des propriétés optoélectroniques de tris- 8-hydroxyquinoline Aluminium III Alq₃ par double aza-substitution, *Journal of the University of Burundi*, 30(1), 43-53.
- [19] Frisch, A. (2009). Gaussian 09w reference. Wallingford, USA, 25p.
- [20] Foresman J. B., Head-Gordon M., Pople J. A. & Frisch M. J., 1992. Chapter 5. Quantum chemistry in molecular modeling. *J. Phys. Chem.*, 96, 135.
- [21] Binkley J. S., Pople J. A., and Hehre W. J. (1980) "Self-Consistent Molecular Orbital Methods. Small Split-Valence Basis Sets for First-Row Elements. *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 939-47.
- [22] Frisch M.J., Pople J.A. & Binkley J.S, (1984). References for MG3 basis Set. *J. Chem. Phys.*, 80, 3265.
- [23] Becke A. D. (1993). Density functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.* 98, 5648-5652.
- [24] Allouche, A.-R. (2011) A graphical user interface for computational chemistry softwares. *Journal of Computational Chemistry*, 32, 174–182. doi: 10.1002/jcc.21600.
- [25] O'Boyle N.M. & Vos J.S., 2009. GaussSum 2.1.6, Dublin City University.
- [26] Halls, M. D., & Schlegel, H. B. (2001). Molecular orbital study of the first excited state of the OLED material tris (8-hydroxyquinoline) Aluminum (III). *Chemistry of materials*, 13(8), 2632-2640.