

THESE DE DOCTORAT DE

NANTES UNIVERSITE

ECOLE DOCTORALE N° 596

Matière, Molécules, Matériaux

Spécialité : Chimie Physique, Chimie Théorique

Par

Manon BOUSQUET

Modelling of Fluorescence Quantum Yield for Organic Chromophores

Thèse présentée et soutenue à Nantes , le 18/11/2022

Unité de recherche : CEISAM – UMR CNRS 6230, Faculté des Sciences et Techniques, 2 rue de la Houssinière, 44322 Nantes Cedex 3

Rapporteurs avant soutenance :

Aude Simon
Javier Cerezo

Directrice de Recherches CNRS, Université Paul Sabatier, Toulouse
Assistant Professor, Universidad Autonoma de Madrid

Composition du Jury :

Examineurs : Aurélie Perrier
Boris Le Guennic
Dir. de thèse : Denis Jacquemin

Maître de conférences, Université Paris Cité, ITODYS
Directeur de Recherches CNRS, Université de Rennes 1, ISCR
Professeur des Universités, Nantes Université, CEISAM

Invité(s)

Titre : Modélisation du Rendement Quantique de Fluorescence pour les Chromophores Organiques

Mots clés : Calculs *ab initio* (chimie théorique), fluorescence, rendement quantique, DFT et TD-DFT, effets vibroniques

Résumé : Cette thèse porte sur la modélisation du rendement quantique de fluorescence de composés organiques. La fluorescence est un mécanisme de relaxation radiative d'un état électronique excité donnant lieu à l'émission d'un photon. Il s'agit un processus dynamique en compétition avec d'autres voies de relaxation, dites non-radiatives. De ce fait, la simulation de l'efficacité de la fluorescence reste un défi pour la chimie théorique.

Dans cette thèse, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et sa forme dépendante du temps (TD-DFT) ont d'abord été utilisées afin de simuler les propriétés des états excités de fluorophores organiques, et dans un second temps, un grand nombre de méthodes ont été testées afin d'évaluer les couplages vibroniques, ce qui a finalement permis de simuler les constantes de temps associées aux processus

radiatif et non-radiatifs.

Une étude statistique sur dix composés phényles a ainsi été menée afin d'étudier les paramètres influençant les constantes radiatives, considérant un grand nombre de combinaisons méthodologiques durant le banc d'essai. En parallèle, les méthodes de calcul du rendement quantique de fluorescence ont été utilisées sur de nombreuses familles de fluorophores réalistes dans le cadre de collaborations avec différentes équipes expérimentales.

Cette thèse permet de conclure que des calculs théoriques de rendements quantiques ayant une précision suffisante pour être utiles sont possibles dans le cas de séries homologues pour lesquelles les processus non-radiatifs en compétition peuvent être définis au préalable.

Title : Modelling of Fluorescence Quantum Yield for Organic Chromophores

Keywords : *Ab initio* calculations, fluorescence, quantum yield, DFT and TD-DFT, vibronic effects.

Abstract : This thesis deals with the modeling of the fluorescence quantum yield of π -conjugated compounds. Fluorescence is a radiative relaxation mechanism of an electronically excited state yield photon emission. It is a dynamic process in competition with other non-radiative relaxation pathways. Therefore, the simulation of the efficiency of fluorescence remains a challenge for theory.

In this thesis, the density functional theory (DFT) and its time-dependent form (TD-DFT) were first used to simulate the excited states properties of organic fluorophores, and in a second step, a large number of methods were tested in order to evaluate the vibronic couplings, which finally allowed to simulate the time constants associated with radiative and non-radiative processes.

A statistical study on ten phenyl derivatives has been carried out in order to study the parameters influencing the radiative constants, considering a large number of methodological combinations during the benchmark. In parallel, the methods of calculation of the fluorescence quantum yield were used on several families of realistic fluorophores in the framework of collaborations with experimental teams.

This thesis concludes that theoretical calculations of quantum yields with sufficient accuracy are possible in the case of homologous series for which the competing non-radiative processes can be defined beforehand.