
Etude quantique (DFT) de la fluorescence inhabituelle d'un dérivé de rhodacyclopentadiène

Karine Costuas^{*1}, Abdou Boucekkine¹, Marie-Hélène Thibault², Andrew Beeby², Andrei Batsanov², Azzam Charaf-Eddin³, Denis Jacquemin³, Jean-François Halet¹, Todd Marder⁴, and Andreas Steffen⁴

¹Institut des Sciences Chimiques de Rennes (ISCR) – Institut National des Sciences Appliquées (INSA) – Rennes, Université de Rennes 1, CNRS : UMR6226, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, Institut National des Sciences Appliquées [INSA], Institut National des Sciences Appliquées [INSA] – Campus de Beaulieu - Bât. 10 Avenue du Général Leclerc 35042 Rennes Cedex, France

²Department of Chemistry [Durham] – South Road, Durham DH1 3LE, United Kingdom, Royaume-Uni

³Chimie Et Interdisciplinarité : Synthèse, Analyse, Modélisation (CEISAM) – CNRS : UMR6230, Université de Nantes – UFR des Sciences et des Techniques - 2 rue de la Houssinière BP 92208 - 44322 NANTES Cedex 3, France

⁴Institut für Anorganische Chemie [Würzburg] – Am Hubland D-97074 Würzburg, Allemagne

Résumé

En collaboration, avec l'équipe de Todd Marder (Würzburg, Allemagne), nous nous sommes intéressés à une famille de composés du type 2,5-bis(p-R-arylethynyl)rhodacyclopentadiène. Ces systèmes montrent des propriétés de luminescence complètement inhabituelles avec une forte fluorescence et pas de phosphorescence. (A. Steffen et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49, 2349). Le phénomène de conversion inter-système semble donc défavorable bien que les composés comportent un atome de rhodium, métal présentant un fort couplage spin-orbite atomique. En effet, les nombreux complexes de rhodium apparentés synthétisés jusqu'alors sont phosphorescents. Notre but a été de comprendre cette particularité avec une approche théorique s'appuyant sur l'optimisation des états excités par des méthodes couplées TDDFT/optimisation de géométrie (Gaussian09). Les études de probabilité de transition entre états singulet et états triplet ont été étudiées avec le logiciel ADF en prenant explicitement en compte le couplage spin-orbite. La compréhension des phénomènes observés permettent d'orienter les prochaines synthèses en vue de moduler les propriétés optiques par des changements structuraux préalablement étudiés théoriquement.

Mots-Clés: luminescence, organométallique, DFT, TD, DFT, couplage spin, orbite

*Intervenant