

Université de Montréal

**Spectroscopie de luminescence à température et pression
variables pour des complexes des lanthanides et de l'or**

Par

Mourad Intissar

Département de chimie

Faculté des arts et des sciences

Mémoire présenté à la Faculté des études supérieures et postdoctorales
en vue de l'obtention du grade de Maître ès sciences (M.Sc.) en chimie

Novembre 2013

© Mourad Intissar, 2013

Résumé

Ce travail est axé vers la compréhension détaillée des propriétés de luminescence de composés de certains métaux lourds. La première partie de ce mémoire décrit la caractérisation spectroscopique d'un radical de type nitronyle nitroxyde, 2-(2-pyridinyl)-4,4,5,5-tétraméthyl-4,5-dihydro-1H-imidazolyl-1-oxyl-3-oxyde, abrégé (NIT2-Py), et de ses complexes avec les cations Tb(III), [Tb(hfac)₃NIT2-Py], et Y(III), [Y(hfac)₃NIT2-Py]. La variation de la température affecte les spectres de luminescence qui montrent de la structure vibronique résolue. Les maxima de ces transitions vibroniques se rapprochent au fur et à mesure que la température augmente. Ces variations des maxima en fonction de la température ne correspondent pas à des variations de fréquences vibrationnelles et sont de l'ordre de 200 cm⁻¹ entre 80 K et 240 K. La variation de la température n'a pas d'influence significative sur la structure moléculaire, comme atteste la variation mineure des maxima des spectres Raman entre 80 K et 300 K. La comparaison des spectres expérimentaux à des spectres calculés montre que ces variations peuvent être reproduites par l'utilisation d'une combinaison de fréquences vibrationnelles. Le paramètre dont la variation est très significative est la résolution du spectre de luminescence, représentée par la largeur à mi-hauteur des transitions vibroniques qui forment le spectre de luminescence. La deuxième partie de ce mémoire décrit les propriétés de luminescence d'une série de complexes d'or(I). Elles sont comparées aux changements structuraux à pression et température variable. Les interactions aurophiles ont une grande influence sur la luminescence. La variation de la température et de la pression est une approche efficace pour varier la luminescence. Les effets observés dans les spectres d'émission de ces complexes dépendent des changements de structure induits par variation de la température et de la pression. Ces petites variations structurales mènent à des changements importants, à titre d'exemple à un déplacement du maximum de la bande de luminescence de 60 cm⁻¹/ kbar vers les faibles énergies pour un des complexes de l'or(I) étudiés au cours de ce projet.

Mots-clés : spectroscopie de luminescence; spectroscopie Raman; température variable; pression variable; chimie de coordination des lanthanides; chimie de coordination de l'or(I).

Abstract

The overall goal of this work is to contribute to the understanding of luminescence properties of transition metal compounds. The first part of this thesis describes the spectroscopic characterization of a pyridine-substituted nitronyl nitroxyde radical 2-(2-pyridyl)-4,4,5,5-tetramethyl-4,5-dihydro-1H-imidazolyl-3-oxide-1-oxyl abbreviated (NIT2-Py) and its complexes with Tb(III) and Y(III), [Tb(hfac)₃NIT2-Py] and [Y(hfac)₃NIT2-Py], respectively. Their luminescence spectrum show resolved vibronic structure and variations with temperature. The energy difference between vibronic luminescence maxima decreases with increasing temperature. This decrease is on the order of 200 cm⁻¹ between 80 K and 240 K and is not due to decreasing Raman frequencies. The variations of temperature do not have a significant influence on the molecular structures, as illustrated by the very small variation of Raman maxima between 80 K and 300 K. Luminescence spectra were calculated using the time dependent theory of spectroscopy. Calculated luminescence spectra show that the variations with temperature are reproduced by using specific combinations of experimental frequencies and by adjusting the width of the vibronic transitions, determining the resolution of the luminescence spectrum. The second part of the thesis describes the luminescence spectroscopic properties of a series of trimetallic gold(I) complexes at variable temperature and pressure. Auophilic interactions are very important for these compounds and influence the luminescence spectra. The spectroscopic features are compared to structural changes at variable temperature and pressure. Even small changes in structure lead to significant changes in luminescence, for example a shift of the maximum of the luminescence band by 60 cm⁻¹/kbar to lower energy for one of the gold(I) complexes studied.

Keywords : Luminescence spectroscopy; Raman spectroscopy; variable temperature; variable pressure; coordination chemistry of the lanthanides; coordination chemistry of gold(I)

Table des matières

Chapitre I : Introduction.....	1
I.1 Le radical nitroxyde (NIT2-Py) et ses complexes avec Tb(III) et Y(III).....	2
I.2 Les complexes trimétalliques cycliques d'or(I).....	5
I.3 Plan du mémoire	7
Chapitre II : Spectroscopie de luminescence et Raman.....	8
II.1 Partie expérimentale.....	8
II.1.1 Spectroscopie de luminescence et spectroscopie Raman à température et pression variables	8
II.1.2 Spectres de luminescence à température et pression variables	9
II.1.3 Spectres Raman à température et pression variables	11
II.2 Calcul du spectre de luminescence	13
II.2.1 Approche théorique de mécanique quantique dépendante du temps	14
II.2.2 L'effet MIME «Missing Mode effect»	16
II.2.3 Description du modèle utilisé pour le calcul des spectres de luminescence	18
Chapitre III : Propriétés spectroscopiques du radical NIT2-Py, et de ses complexes de Tb(III) et Y(III)	21
III.1 Introduction.....	21
III.2 Structure des complexes [Tb(hfac) ₃ NIT2-Py] et [Y(hfac) ₃ NIT2-Py].....	22
III.2.1 Spectroscopie Raman à température variable	27
III.2.2 Spectroscopie de luminescence à température variable	30
III.3 Discussion	34
III.3.1 Effet du ligand non radicalaire (acac)	41
III.3.2 Analyse.....	44
Chapitre IV : Propriétés spectroscopiques d'une série de complexes d'or(I)	49
IV.1 Introduction.....	49
IV.2 Résultats spectroscopiques.....	52
IV.2.1 Complexe 4.1: tris (μ ₂ -pyrazolato-N,N)-tri-or(I)	52
IV.2.2 Complexe 4.2: tris(μ ₂ -3,5-diphénylpyrazolato-N,N)-tri-or(I).....	58
IV.2.3 Complexe 4.3: tris (μ ₂ -3,5-diisopropyl-1,2,4-triazolato-N,N)-tri-or(I).....	61

IV.2.4	Complexe 4.4: tris (μ_2 -3-méthyl-5 phénylpyrazolato-N,N)-tri-or(I)	65
IV.2.5	Complexe 4.5: tris(μ_2 -3,4,5-triméthylpyrazolato-N,N)-tri-or(I)	69
IV.3	Discussion	73
	Conclusion générale	87
	Remerciements	88
	Bibliographie	i

Liste des tableaux

Tableau II.1: Valeurs des paramètres utilisés pour le calcul du spectre de luminescence du complexe $[Y(acac)_3NIT2-Py]$ à 78 K.....	19
Tableau III.1: Données cristallographiques pour les complexes $(Tb, Y)(hfac)_3NIT2-Py$.	25
Tableau III.2: Distances interatomiques de la première sphère de coordination des ions Tb(III) et Y(III) dans les complexes $(Tb, Y)(hfac)_3NIT2-Py$	26
Tableau III.3: Énergies des maxima de luminescence en fonction de la température pour le complexe $[Tb(hfac)_3NIT2-Py]$	32
Tableau III.4: Énergies des maxima de luminescence en fonction de la température pour le complexe $[Y(hfac)_3NIT2-Py]$	34
Tableau III.5: Valeurs des paramètres utilisés pour le calcul des spectres de luminescence du radical NIT2-Py et des complexes $(Tb, Y)(hfac)_3NIT2-Py$,	37
Tableau III.6: Valeurs des paramètres utilisés pour le calcul des spectres de luminescence des complexes $(Tb, Y)(acac)_3NIT2-Py$	42
Tableau IV.1: Les cinq trimères d'or(I) étudiés et leur nomenclature.....	50
Tableau IV.2: Paramètres utilisées pour le calcul des spectres de luminescence pour le complexe 4.5 à température variable	73
Tableau IV.3: Déplacement des maxima de luminescence et distances intermoléculaires les plus courtes Au(I)-Au(I) à temperature variable dans le complexe 4.1	74
Tableau IV.4: Déplacement des maxima de luminescence et séparation Au(I)-Au(I) avec la température.....	80
Tableau IV.5: Déplacement des maxima de luminescence et séparation Au(I)-Au(I) avec la pression	82

Liste des figures

Figure I.1: Structure schématique du radical NIT2-Py.....	3
Figure I.2: Structures schématiques d'acétylacétonate et hexafluoroacétylacétonate.....	4
Figure I.3: Structure schématique du complexe [Tb(hfac) ₃ NIT2-Py].....	4
Figure II.1: Transition électronique entre l'état fondamental et un état excité.....	10
Figure II.2: Spectres de luminescence pour le complexe tris (μ_2 -3,5-diisopropyl-1,2,4-triazolato-N,N)-tri-or(I), a) à température variable, b) à pression variable.....	11
Figure II.3: Représentation schématique des transitions vibrationnelles en spectroscopie Raman.....	12
Figure II.4: Spectres Raman pour le complexe tris (μ_2 -pyrazolato-N,N)-tri-or(I) à température variable.....	12
Figure II.5: Représentation d'une transition électronique dans l'approche indépendante du temps.....	14
Figure II.6: Représentation d'une transition électronique dans l'approche dépendante du temps.....	16
Figure II.7: Fonction d'autocorrélation pour les deux fréquences responsables de l'effet MIME.....	17
Figure II.8: Effet de la variation de Γ sur le spectre de luminescence et fonctions d'autocorrélation correspondantes, les valeurs de Γ sont notées sur les courbes.....	18
Figure II.9: Spectre calculé en ligne pointillée et spectre expérimental en ligne continue pour le complexe [Y(III)(acac) ₃ NIT2-Py] à 78 K.....	20
Figure III.1: Structure du complexe [Tb(hfac) ₃ NIT2-Py].....	22
Figure III.2: Structure du complexe [Y(hfac) ₃ NIT2-Py].....	24
Figure III.3: Spectres Raman du complexe [Tb(hfac) ₃ NIT2-Py] en fonction de la température.....	27
Figure III.4: Spectres Raman du radical NIT2-Py en fonction de la température.....	28
Figure III.5: Spectres Raman du complexe [Y(hfac) ₃ NIT2-Py] à température variable....	29
Figure III.6: Spectre Raman du [Tb(hfac) ₃ NIT2-Py] et [Y(hfac) ₃ NIT2-Py] à 80 K.....	30
Figure III.7: Spectres de luminescence du radical non coordonné NIT2-Py à température variable.....	31

Figure III.8: Spectres de luminescence du complexe [Tb(hfac) ₃ NIT2-Py] à température variable.....	32
Figure III.9: Spectres de luminescence du complexe [Y(hfac) ₃ NIT2-Py] à température variable.....	33
Figure III.10: Spectre expérimental (ligne continue) et calculé (ligne pointillée) pour le radical non coordonné NIT2-Py à 80 K.....	35
Figure III.11: Spectres expérimentaux (ligne continue) et calculés (ligne pointillée) pour les deux complexes, a) [Tb(hfac) ₃ NIT2-Py], b) [Y(hfac) ₃ NIT2-Py].....	36
Figure III.12: Différence E _{maxA} -E _{maxB} expérimentale (●) et calculée (■).....	38
Figure III.13: Variation du paramètre E ₀₀ en fonction de la température.....	39
Figure III.14: Variation des décalages Δ _k avec la température.....	40
Figure III.15: Variation du paramètre Γ avec la température.....	40
Figure III.16: Spectres expérimentaux (ligne continue) et calculés (ligne pointillée) pour les complexes, a) [Tb(acac) ₃ NIT2-Py], et b) [Y(acac) ₃ NIT2-Py].....	41
Figure III.17: Différence E _{maxA} -E _{maxB} expérimentale (●) et calculée (■) pour les complexes a) [Tb(acac) ₃ NIT2-Py] et b) [Y(acac) ₃ NIT2-Py].....	43
Figure III.18: Variation de E ₀₀ avec la température pour les complexes a) [Tb(acac) ₃ NIT2-Py] et b) [Y(acac) ₃ NIT2-Py].....	43
Figure III.19: Variation du paramètre Γ avec la température pour les complexes a) [Tb(acac) ₃ NIT2-Py] et b) [Y(acac) ₃ -NIT2-Py].....	44
Figure III.20: Fréquence ω _M calculé à l'aide de la formule simplifiée pour les complexes [Y(acac) ₃ NIT2-Py] (▲) et [Y(hfac) ₃ NIT2-Py] (▲).....	45
Figure III.21: Spectres calculés pour différentes valeurs de Γ (les valeurs sont notées sur le graphe) a) pour une fréquence de 1472 cm ⁻¹ , b) pour une fréquence de 621 cm ⁻¹	46
Figure III.22: Variation de la fonction d'autocorrélation en fonction de Γ et Δ.....	47
Figure IV.1: Structure schématique des complexes d'or(I) étudiés.....	50
Figure IV.2: Procédure de synthèse utilisée pour les complexes d'or(I) étudiés.....	51
Figure IV.3: Procédure de synthèse utilisée pour le complexe 4.3.....	51
Figure IV.4: Les trois types d'interactions entre les ions d'or(I) dans le complexe 4.1.....	52

Figure IV.5: a) Spectres de luminescence du complexe 4.1 à pression variable, b) variation de E_{\max} (I), et c) variation de E_{\max} (II).	53
Figure IV.6: a) Spectre Raman entre 320 cm^{-1} et 380 cm^{-1} et b) variation de la fréquence du mode symétrique pour le complexe 4.1 avec la pression.	54
Figure IV.7: Spectres Raman entre 1140 cm^{-1} et 1250 cm^{-1} du complexe 4.1 à pression variable.	55
Figure IV.8: a) Spectres de luminescence à température variable du complexe 4.1 , b) variation de E_{\max} (I) et c) variation de E_{\max} (II).	56
Figure IV.9: Spectre Raman ($\lambda_{\text{ex}}=785\text{ nm}$) du complexe 4.1 à température variable	57
Figure IV.10: Variation de la position du pic symétrique pour le complexe 4.1 à température variable.	58
Figure IV.11: Spectres de luminescence du complexe 4.2 à pression variable	59
Figure IV.12: Spectres Raman pour le complexe 4.2 à pression variable	60
Figure IV.13: Spectre de luminescence du complexe 4.2 à température variable.	61
Figure IV.14: a) Spectres de luminescence à pression variable du complexe 4.3 , et b) variation de E_{\max} .	62
Figure IV.15: Spectres Raman pour le complexe 4.3 à pression variable	63
Figure IV.16: a) Spectres de luminescence et b) largeur à mi hauteur pour le complexe 4.3 en fonction de la température.	64
Figure IV.17: a) Spectres de luminescence et b) Variation de E_{\max} pour le complexe 4.3 en fonction de la température (* valeurs de température prises en montée).	64
Figure IV.18: Spectre Raman pour le complexe 4.3 à température variable.	65
Figure IV.19 : a) Spectres de luminescence, et b) évolution de E_{\max} dans le complexe 4.4 en fonction de la pression.	66
Figure IV.20: Spectre Raman pour le complexe 4.4 à pression variable.	67
Figure IV.21: a) Spectres de luminescence, et b) évolution de E_{\max} à température variable pour le complexe 4.4 .	68
Figure IV.22: Spectre Raman du complexe 4.4 à température variable	69
Figure IV.23: a) Luminescence, et b) variation de E_{\max} et de la largeur à mi-hauteur dans le complexe 4.5 avec la pression.	70
Figure IV.24: Spectre Raman du complexe 4.5 en fonction de la pression.	70

Figure IV.25: a) Luminescence du complexe 4.5 , et b) variation de E_{\max} à température variable.....	71
Figure IV.26: Spectres Raman à température variable pour le complexe 4.5	72
Figure IV.27: Spectre expérimental (ligne continue) et calculé (ligne pointillée) à température variable pour le complexe 4.5	73
Figure IV.28: Volume de la maille et distances intermoléculaires Au(I)-Au(I) en fonction de la température pour le complexe 4.1	75
Figure IV.29: Spectres de luminescence à 213 K et 243 K et spectres Raman correspondants pour le complexe 4.1	76
Figure IV.30: Changement de conformation avec la température pour le complexe 4.3 ...	77
Figure IV.31: Distances intermoléculaires Au(I)-Au(I) en fonction de la température pour le complexe 4.3	77
Figure IV.32: Distances intermoléculaires Au(I)-Au(I) à température variable pour le complexe 4.4	78
Figure IV.33: Variation de la distance intermoléculaire Au(I)-Au(I) avec la température pour le complexe 4.5	79
Figure IV.34: Volume de la maille et distances intermoléculaires Au(I)-Au(I) en fonction de la pression pour le complexe 4.1	81
Figure IV.35: Variation des distances intermoléculaires Au(I)-Au(I) avec la pression pour le complexe 4.3	83
Figure IV.36: Variation du volume de la maille et de la plus courte distance intermoléculaire Au(I)-Au(I) avec la pression pour le complexe 4.5	84
Figure IV.37: Variation relative des distances intermoléculaires Au(I)-Au(I), et de l'angle Au ₃ -Au ₂ -N ₃ avec la pression pour le complexe 4.5	85

Liste des abréviations

ε	Coefficient d'absorptivité molaire
λ_{rubis}	Longueur d'onde d'émission du rubis
$\lambda_{\text{rubisPamb}}$	Longueur d'onde d'émission du rubis à pression ambiante (694.2 nm)
ν	Vibration d'étirement
L	Ligand
M	Métal
MIME	«Missing mode effect»
P	Pression
P.amb	Pression ambiante
Py	pyridine
u. a	unité arbitraire
acac	Acétylacétonate
hfac	Hexafluoroacétylacétonate
NIT2-Py	2-(2-pyridinyl)-4,4,5,5-tétraméthyl-4,5-dihydro-1H-imidazolyl-1-oxyl-3-oxyle
NITBzImH	2-benzimidazolyl-4,4,5,5-tétraméthyl-4,5-dihydro-1H-imidazolyl-1-oxyl-3-oxyle
IM	Imino nitroxyde
NIT	Nitronyle nitroxyde
LC	«Ligand centered transition»
MLCT	«Metal to ligand charge transfer»
LMCT	«Ligand to metal charge transfer»

Chapitre I : Introduction

Le développement de nouveaux matériaux avec de multiples propriétés est un enjeu actuel de la société. Ces matériaux doivent répondre à des exigences strictes quant à l'abondance des précurseurs, la facilité de réalisation et la fiabilité des propriétés sur un large intervalle de température et de pression. Pour ces matériaux, plusieurs applications proviennent de leur structure électronique. Les complexes inorganiques présentent des structures électroniques très riches. Des dispositifs émetteurs de lumière ou des matériaux magnétiques inorganiques en sont des applications. Une des idées intéressantes est la fabrication d'aimants moléculaires possédant à la fois les propriétés des molécules organiques (solubilité, légèreté, transparence), et les propriétés magnétiques des aimants métalliques. Ces matériaux aimants moléculaires sont des matériaux cristallins composés d'ions magnétiques pouvant former des systèmes en trois, deux ou une dimension. L'histoire de ces aimants moléculaires remonte à la découverte des conducteurs organiques de basse dimension. Les aimants moléculaires ont beaucoup de potentiel pour des nouvelles applications, par exemple la peinture magnétique, qui après évaporation du solvant, laisse un film magnétique sur la surface par les molécules-aimants solubilisés. Aussi, le changement de couleur lié à un changement d'état magnétique est envisagé dans l'affichage numérique ¹. Dans ce cadre, les radicaux moléculaires sont utilisés dans la préparation de composés moléculaires possédant des propriétés magnétiques intéressantes ² ou comme marqueur de spin à partir d'une association métal-radical. Mais le défi actuel reste le contrôle de ces interactions magnétiques, car plus ces interactions sont fortes, plus le comportement magnétique existera à haute température, mais malheureusement jusqu'à maintenant ce type d'aimant n'existe qu'à des températures très basses. L'enjeu est donc de synthétiser de tels systèmes qui fonctionnent à température ambiante ³. L'étude de leurs propriétés optiques à température variable s'avère alors intéressante. La possibilité de délocalisation de l'électron célibataire, ainsi que l'organisation des orbitales moléculaires dans ces radicaux autorise un grand nombre de transitions, qui se traduisent par une absorbance exceptionnelle dans le domaine du visible. Les valeurs d'absorbances molaires ϵ atteignent plusieurs dizaines de milliers ⁴⁻⁶. La spectroscopie de luminescence nous permet alors d'obtenir plus de données théoriques sur les propriétés de ces complexes et leurs

variations en fonction de la température, en particulier concernant l'agencement des niveaux d'énergie, des puits d'énergie potentielle et des transitions.

Récemment, un intérêt croissant pour les complexes métalliques luminescents est porté pour leur application en photonique. Dans ce cadre, les complexes cycliques d'or trimétalliques jouent un rôle primordial dû à leur luminescence à l'état solide à température ambiante, à leur émission dans le visible, et à une grande sensibilité aux multiples excitations. Cette nouvelle classe de luminophores a suscité notre attention du point de vue des variations spectroscopiques sous différentes conditions de température et de pression. Pour ces matériaux inorganiques, les liaisons métal-ligand sont responsables des propriétés spectroscopiques observées. Ces propriétés sont le résultat de la disposition des niveaux d'énergie, et les techniques spectroscopiques nous permettent de classer ces niveaux énergétiques, et ainsi comprendre leur comportement. Les effets de température et de pression peuvent modifier ces interactions, ce qui modifie leurs propriétés. Dans ce but, nous nous sommes intéressés à étudier les variations spectroscopiques en fonction de la température dans deux types de complexes métalliques. Le premier concerne les complexes métalliques d'un radical nitroxyde NIT2-Py, [Tb(III)NIT2-Py] et [Y(III)NIT2-Py], avec la présence de deux types de ligands non radicalaires hexafluoroacétylacétonate (hfac) et acétylacétonate (acac). Le deuxième concerne une série de complexes d'or(I) trimétalliques où l'effet de la pression sur la structure et les propriétés spectroscopiques sera examiné.

I.1 Le radical nitroxyde (NIT2-Py) et ses complexes avec Tb(III) et Y(III)

Les radicaux nitroxydes possèdent une variété d'états électroniques à basse énergie, conséquence directe de la présence d'un électron non-pairé. Dans ce cadre, les radicaux imidazoline-nitroxyde comme entités moléculaires paramagnétiques pour la construction des édifices moléculaires magnétiques ont pris leur essor depuis les années 1960^{7,8}. Un système de trois électrons partagés entre l'azote et l'oxygène définit la fonction nitroxyde. Il s'agit d'une liaison σ et d'un électron non-pairé π localisé dans les orbitales $2p_x$ de la liaison N-O⁹. La localisation du spin magnétique sur cette liaison N-O et leur haute stabilité dans

des conditions ordinaires rend ces unités utilisables en tant que marqueur de spin ¹⁰⁻¹² et la molécule peut permettre une communication magnétique par l'intermédiaire d'un connecteur organique, en général une molécule aromatique. La complexation de ces entités avec des éléments métalliques permet de combiner les propriétés des deux éléments et d'élargir le domaine d'application. L'exploitation des systèmes avec ces propriétés ouvre un éventail d'applications possibles dans le domaine de la nanotechnologie, des matériaux moléculaires, et dans le stockage de données ¹³. Plusieurs familles de radicaux ont été étudiées en littérature ¹⁴, ainsi que leurs complexes d'éléments de transitions et de lanthanides. Cependant, rares sont les travaux caractérisant finement leurs propriétés de luminescence en fonction de la température. Le NIT2-Py est une molécule organique généralement stable dans les conditions ambiantes dont le nom systématique est: 2-(2-pyridinyl)-4,4,5,5-tétraméthyl-4,5-dihydro-1H-imidazolyl-1-oxyl-3-oxyle. Sa structure est illustrée à la figure I.1:

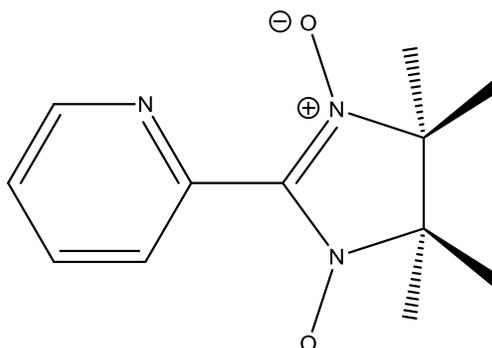


Figure I.1: Structure schématique du radical NIT2-Py

Cette molécule possède un électron célibataire se délocalisant sur le segment O-N-C-N-O. Cet électron célibataire est donc partagé de façon équivalente entre les deux entités NO donnant ainsi deux sites de coordination possibles. Ceci offre une aptitude plus prononcée à ces radicaux pour former des radicaux étendus en s'associant à des cations métalliques. L'assemblage de ces porteurs de spin à des centres métalliques paramagnétiques permet à des composés de se comporter comme aimants moléculaires. Assembler cette molécule porteuse de spin à des centres métalliques (Ln(III)) tout en contrôlant les interactions magnétiques est un défi en soi. Plus les interactions magnétiques sont fortes, plus on espère que le comportement magnétique persiste à haute température.

La coordination directe du groupement nitronyl-nitroxyde avec l'ion métallique pourrait être forcée par un éventuel effet chélate. La plupart de ces composés possèdent un ordre ferrimagnétique à basse température ($T_c < 10$ K) dû à des interactions intermoléculaires dont la faiblesse est liée à l'encombrement des ligands.

Les propriétés optiques associées à la délocalisation de l'électron célibataire pour les radicaux nitronyl-nitroxyde, sont une conséquence d'un grand nombre de transitions. L'étude de la luminescence à température variable nous offre plus de données sur les propriétés de ces radicaux. Pour étudier ce comportement deux ions métalliques différents sont étudiés: le terbium(III) et l'yttrium(III), où chacun de ces deux cations est coordonné à trois ligands non radicalaires hexafluoroacétylacétonate ou acétylacétonate (abrégé par la suite hfac et acac) dont la structure est représentée ci-dessous, et un radical nitronyl-nitroxyde (NIT2-Py).

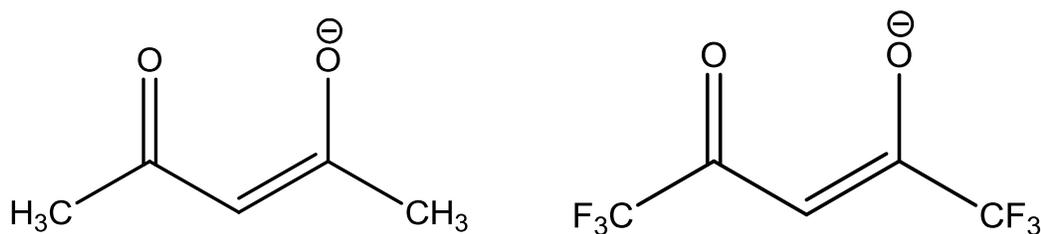


Figure I.2: Structures schématiques d'acétylacétonate et hexafluoroacétylacétonate

La complexation du radical NIT2-Py aux cations se fait par l'azote du groupement pyridine et par l'oxygène portant la charge négative, comme représenté à la figure I.3

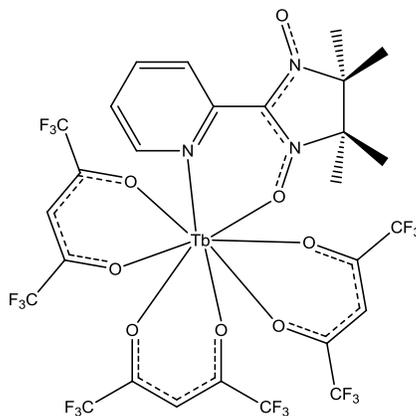


Figure I.3: Structure schématique du complexe [Tb(hfac)₃NIT2-Py]

I.2 Les complexes trimétalliques cycliques d'or(I)

La chimie de l'or connaît actuellement une croissance rapide en raison de sa pertinence pour de multiples sujets en science des matériaux. Les complexes d'or sont nécessaires en particulier dans le domaine de l'électronique, les nanoparticules d'or sont produites dans un large éventail de tailles et de formes pour leurs effets optiques et d'imagerie ¹⁵. Les sels et les complexes d'or sont non seulement très actifs en catalyse homogène pour des réactions organiques, mais ils ont aussi montré des propriétés physiques intéressantes, notamment de la luminescence, des cristaux liquides et des propriétés optiques non-linéaires.

Les trimères d'or(I) étudiés ici forment une classe de matériaux moléculaires avec des propriétés intéressantes. Ils possèdent une géométrie résultant de la présence d'interactions intermoléculaires Au...Au importantes à l'état solide ¹⁶⁻¹⁹. Ce groupe de composés démontre de nombreuses propriétés comme une grande sensibilité aux conditions environnantes, ce qui en fait des candidats idéaux pour des applications comme agents d'imagerie ou senseurs ^{17,18,20,21}. De nombreuses études synthétiques, structurales, théoriques et photophysiques ont été publiées sur une variété de complexes d'or(I), avec des ligands organiques comme pyrazolates, pyridinates, imidazolates et triazolates. Les études montrent constamment l'importance des interactions aurophiles pour l'observation de leurs propriétés de photoluminescence ²². Des données expérimentales convaincantes montrent l'existence des liaisons intramoléculaires et intermoléculaires entre les ions d'or(I) de configuration électronique $5d^{10}$. Cette interaction aurophile ²²⁻²⁵, qui n'est pas prévue par les théories conventionnelles de valence est associée à des énergies de liaison dépassant celles des ponts hydrogène forts dans certains cas. Ces interactions sont très importantes pour les structures moléculaires ²⁶⁻²⁸. Dans les traitements de haut niveau théorique, l'attraction peut être décrite comme un "super van der Waals bonding" reposant en particulier sur des effets de dispersion et de corrélation relativistes.

La science des matériaux essaie de relier toutes les propriétés de la matière à sa structure spécifique, et la chimie d'or n'est pas une exception. Avec l'apport des méthodes modernes de cristallographie pour la détermination de la structure et à l'aide de l'instrumentation de nouvelle génération, une multitude d'informations structurales ont été

publiées pour l'or et ses complexes. Ces données constituent la base d'une meilleure compréhension des caractéristiques inhabituelles de ces complexes. Au plan théorique, la plupart des propriétés spéciales de l'or ont été expliquées par le fait que les électrons de valence dans un atome d'or sont soumis à la plus forte contraction relativiste de leurs orbitales. Ceci fait aussi de l'or le métal le plus électronégatif. Les interactions métal-métal sont importantes non seulement pour la conformation, mais peuvent aussi mener à des modes inhabituels d'agrégation des molécules en phase condensée et ainsi contribuer à la structure des molécules, des cristaux moléculaires et ioniques, et aux propriétés de ces systèmes. Ces phénomènes ont été observés sous forme de produits inattendus de réactions chimiques. Les études ont conduit à la proposition du concept d'aurophilie, qui a été ensuite généralisé en métallophilie avec effets documentés pour les éléments voisins qui ont été reconnus pour suivre les mêmes modèles et avoir la même origine^{29,30}. Ces interactions aurophiles sont souvent très sensibles aux conditions externes, et plusieurs exemples de ces complexes démontrent des propriétés de thermochromisme^{20,31}. Le refroidissement des triazolates d'or(I)²⁰ de la température ambiante à 77 K mène à un décalage important de la longueur d'onde émise d'environ 30 nm de 725 nm à 280 K à 755 nm à 77 K. Cette variation est le résultat direct d'une réduction des distances aurophiles de 3.42 Å à 3.19 Å et un changement de la symétrie moléculaire de D_3 à C_2 . La variation de la température est un outil efficace pour le réglage de l'émission dans ces matériaux par la variation de leurs interactions aurophiles et de leurs structures moléculaires. Dans tous ces complexes, l'or garde une coordination linéaire. En général, les propriétés de luminescence de ces complexes sont attribuées à la présence d'interactions aurophiles qui nécessitent des distances inférieures à 3.6 Å³²⁻³⁴. L'utilisation des pressions peut aussi influencer ces interactions. La photoluminescence des complexes de type (AuY_2) , où Y représente un ligand anionique comme par exemple le CN^- menant à un réseau d'interactions intermoléculaires³⁴, et des cations comme K^+ , Cs^+ , Tl^+ , est bien connue et dépend des distances Au-Au, qui sont de l'ordre de 3.1 à 3.7 Å. Les composés contenant NBu_4^+ ne présentent pas de luminescence³⁴. L'influence de la pression sur l'émission dans ces complexes a été explorée³⁵ et l'émission dans les différents dicyanoaurates présente une grande sensibilité à la pression, et des décalages importants de l'ordre de $-120\text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ à $-200\text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ vers les faibles énergies sont observés. Une autre étude combinant la

variation de pression et de température sur le complexe $\text{TlAu}(\text{CN})_2$ a montré que le décalage de l'émission est de l'ordre de $-140 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ à $-160 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ à 60 K et 300 K pour des pressions jusqu'à 20 kbar. Le décalage est réduit pour des pressions supérieures à 25 kbar, un comportement interprété comme le résultat d'une réduction de la compressibilité à haute pression ³⁶. Une variation bimodale de l'émission est aussi observée pour les complexes $\text{Au}_2(\text{diéthylthio-carbamate})_2$ ³⁷ avec un déplacement faible de $-20 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ entre 30 kbar et 40 kbar. Les variations des spectres de luminescence pour ces complexes ont été interprétées à l'aide de données cristallographiques obtenues dans les conditions ambiantes. Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés à étudier le comportement de luminescence d'une série de complexes d'or(I), dans le but de comprendre les variations spectroscopiques dans ces complexes à l'état solide à pression et température variables et de comparer leurs propriétés optiques aux structures.

I.3 Plan du mémoire

Il sera question dans ce mémoire d'étudier la luminescence de plusieurs complexes moléculaires à l'aide de différentes méthodes de caractérisation et outils de calcul. Au cours du chapitre II, nous présentons les techniques spectroscopiques utilisées pour l'enregistrement des spectres de luminescence, les différentes approches théoriques utilisées pour leur calcul, et une description du modèle utilisé pour le calcul de ces spectres. Le chapitre III sera consacré à la caractérisation structurale des complexes $[\text{Tb}(\text{III})\text{NIT2-Py}]$, et $[\text{Y}(\text{III})\text{-NIT2-Py}]$, ainsi qu'aux calculs des différents spectres de luminescence en fonction de la température avec les deux ligands non radicalaires (hfac) et (acac). Pour ces complexes, l'origine de la variation des propriétés spectroscopiques sera discuté. Le quatrième chapitre de ce mémoire portera sur l'étude de la luminescence à température et à pression variables d'une série de complexes d'or(I) à trois centres, où un accent particulier sera porté sur la relation entre les propriétés de luminescence et les différents paramètres structuraux. Dans ce chapitre, la nature du ligand, l'influence de la structure moléculaire, et la relation avec les différentes distances Au-Au a fait l'objet d'une étude approfondie.

Chapitre II : Spectroscopie de luminescence et Raman

II.1 Partie expérimentale

II.1.1 Spectroscopie de luminescence et spectroscopie Raman à température et pression variables

Les spectres de luminescence des échantillons solides ont été mesurés avec un microscope Raman Invia de la société Renishaw. Il est équipé d'un détecteur de type «Charged Coupled Device» (CCD). Ce système permet de mesurer des spectres jusqu'à une longueur d'onde maximale de 1000 nm. Les sources d'excitation utilisées pour ce travail sont des lasers argon (488 nm et 514 nm) et un laser diode (782 nm). Les spectres Raman ont été obtenus avec le même appareil et peuvent être mesurés de 100 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} . Les spectres à basse température ont été obtenus à l'aide d'un cryostat à flot continu d'azote de type Linkam THMS600. Ce système inclut un contrôleur de température qui permet d'atteindre des températures basses voisines de 77 K. A pression variable, les expériences de Raman et de luminescence ont été effectuées avec une presse à diamant (DAC)^{38,39} de la société High-Pressure Diamond Optics. Une plaquette d'acier avec un trou de quelques dizaines de microns de diamètre est placée entre les deux diamants. Un monocristal de l'échantillon est placé dans le trou conjointement à un cristal de rubis et une goutte de Nujol (huile minérale). L'ajout de Nujol dans la cavité de l'échantillon assure une distribution hydrostatique de la pression sur l'échantillon menant à une pression hydrostatique uniforme. La luminescence du rubis joue le rôle d'un étalon, et permet de déterminer la pression exercée sur l'échantillon. Les expériences de pression sont toutes effectuées à température ambiante. La pression appliquée déterminée à partir de la mesure des maxima de luminescence du rubis est calculée par l'équation suivante⁴⁰:

$$P = [(\lambda_{\text{rubis}}) / (694.2 \text{ nm})^5 - 1] * 3808 \quad (\text{II.1})$$

où λ_{rubis} représente la longueur d'onde d'émission du rubis en nanomètres et 694.2 nm est la longueur d'onde d'émission du rubis à pression ambiante. On obtient la pression en fonction de la longueur d'onde d'émission du rubis en nm. Cette relation est valable pour des pressions jusqu'à 160 kbar avec une erreur maximale de 10 %.

II.1.2 Spectres de luminescence à température et pression variables

Pour étudier la luminescence d'un composé, on l'excite d'un état électronique fondamental avec une source d'énergie externe. Un électron sera promu vers un état excité, l'électron cherche ensuite un retour à l'état fondamental en libérant une quantité d'énergie. Cette intensité peut être mesurée et le temps entre l'excitation et le retour au niveau fondamental varie pour différentes transitions. Le retour au niveau fondamental peut être sous forme d'émission (fluorescence ou phosphorescence) ou sous forme non-radiative (énergie dissipée en chaleur, aucune émission de lumière). Les différents types de transitions d'émission qui sont fréquemment étudiés sont des transitions centrées sur le métal, MC «metal centered transition», des transitions centrées sur les ligands, LC, «ligand centered transition», des transferts de charge du métal au ligand MLCT, «metal to ligand charge transfer», et des transitions de transfert de charge du ligand au métal, LMCT «ligand to metal charge transfer». On peut schématiser cette transition de luminescence de l'état électronique excité (E_1) à l'état fondamental (E_0) par la figure suivante:

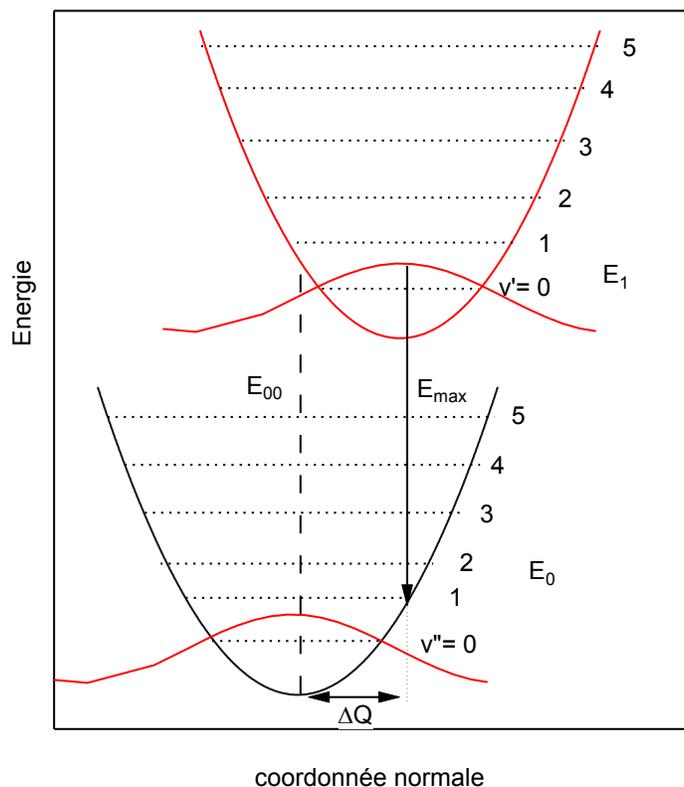


Figure II.1: Transition électronique entre l'état fondamental et un état excité

La modification de la température ou de la pression permet de varier les populations des états électroniques et vibrationnels. Une diminution de la température diminue la relaxation nonradiative et augmente l'intensité de l'émission. La baisse de la température réduit la population des niveaux vibrationnels excités de la molécule. La flèche de $v''=0$ à $v''=1$ montre le maximum d'émission observable dans les spectres d'émission. Les valeurs de v'' et v' sont les nombres quantiques des niveaux vibrationnels de l'état fondamental et de l'état excité. La distance ΔQ représente le changement structural qui accompagne une transition électronique, avec Q qui représente une coordonnée normale.

Un spectre de luminescence peut être vu en terme d'intensités variables le long de l'axe des énergies. Un exemple des spectres de luminescence à température variable (a), et à pression variable (b) est présenté ci-dessous pour un des complexes de l'or(I) du chapitre IV. Nous remarquons que la variation de la température peut affecter la forme de la bande et son

maximum. Tous les spectres présentés ont été mesurés sur des solides, les intensités sont normalisées pour faciliter la comparaison.

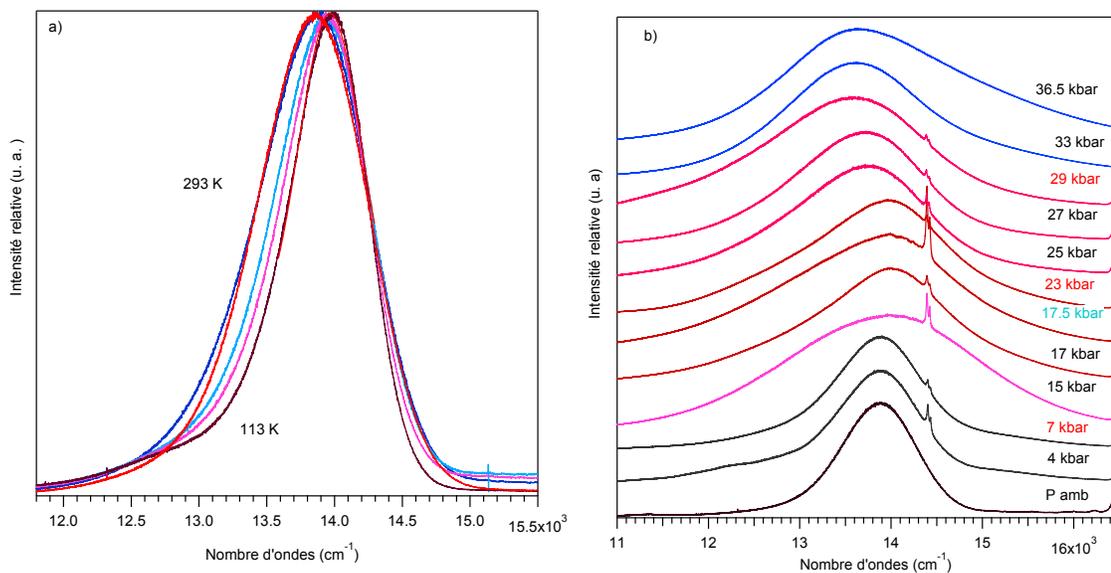


Figure II.2: Spectres de luminescence pour le complexe tris (μ_2 -3,5-diisopropyl-1,2,4-triazolato-N,N)-tri-or(I), a) à température variable, b) à pression variable

II.1.3 Spectres Raman à température et pression variables

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse appliquée dans plusieurs domaines tels que le contrôle de qualité^{39,41-44}. C'est un effet de diffusion, qui est un processus de collision entre un photon incident et l'échantillon étudié. Un photon d'énergie $h\nu$ excite l'échantillon vers un niveau d'énergie virtuel possédant une durée de vie très courte. La diffusion Raman est un échange d'énergie inélastique qui peut se résoudre en un déplacement de Stokes, une diminution de l'énergie correspondant à $h(\nu - \nu_0)$ ou un déplacement anti-Stokes, une augmentation de l'énergie $h(\nu + \nu_0)$, illustré à la figure II.4. Comme la population de l'état fondamental est plus grande que celle de tous les autres niveaux vibrationnels, la diffusion Raman Stokes est plus probable que la diffusion anti-Stokes. Une augmentation de la température permet d'augmenter la population des niveaux vibrationnels excités et l'intensité des spectres Raman anti-Stokes augmente. La possibilité d'observer un spectre Raman dépend de la polarisabilité du composé. On retrouve des recueils⁴² des fréquences Raman pour aider à la caractérisation des molécules.

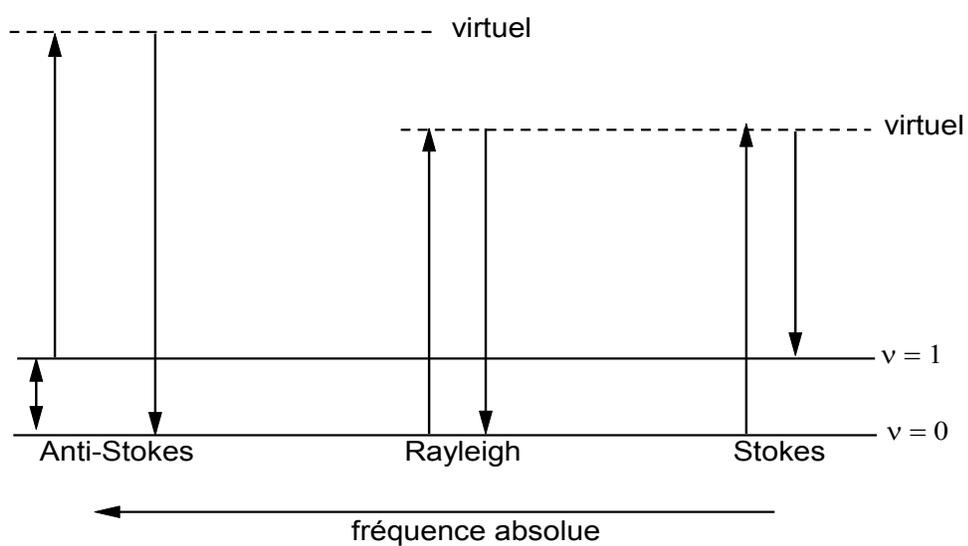


Figure II.3: Représentation schématique des transitions vibrationnelles en spectroscopie Raman

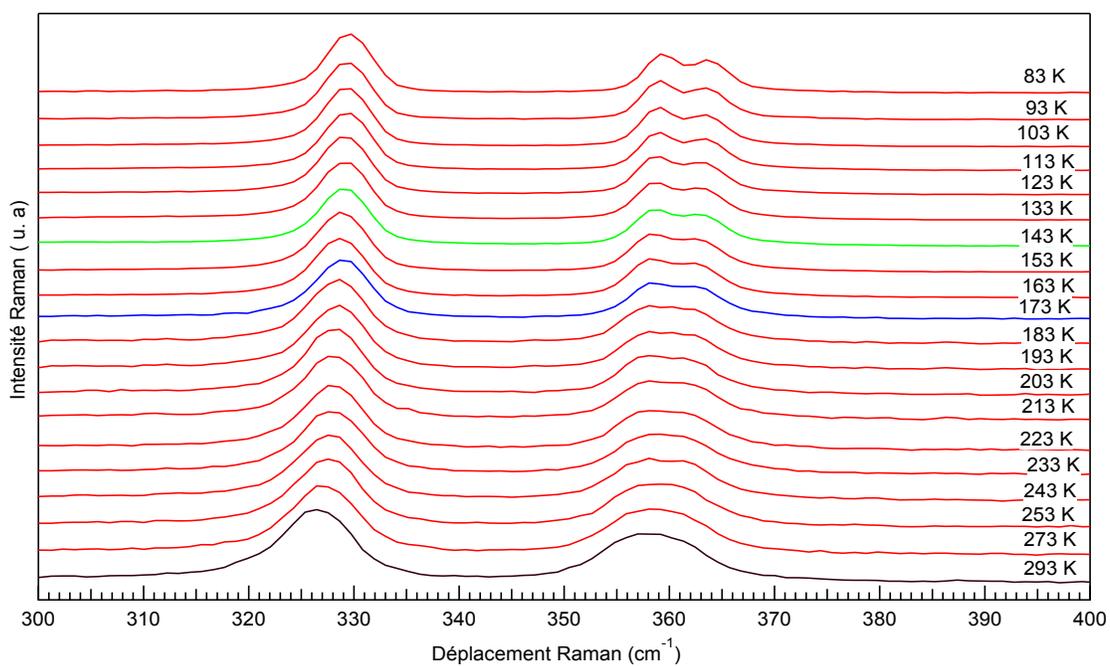


Figure II.4: Spectres Raman pour le complexe tris (μ_2 -pyrazolato-*N,N*)-tri-or(I) à température variable

En pratique, de brusques changements dans le spectre Raman peuvent être un signe de transitions de phase. Les fréquences actives en Raman pour un composé donné sont parfois retrouvées dans le spectre d'émission (structure vibronique) ce qui permet d'identifier l'origine de la transition. La figure II.4 ci-dessus montre un exemple de spectres Raman à température variable pour le complexe tris(μ_2 -pyrazolato-N,N)-tri-or(I). On remarque une augmentation de la résolution des bandes Raman à basse température.

II.2 Calcul du spectre de luminescence

Une transition électronique entre deux niveaux d'énergie peut être caractérisée par deux fonctions d'onde distinctes dont chacune est associée à un état quantique. L'écart énergétique séparant les deux niveaux est quantifié par la relation $\Delta E = h\nu$, où h est la constante de Planck et ν la fréquence du rayon lumineux. L'intensité de la transition est donnée par l'intégrale du moment de transition $M_{m \rightarrow n}$:

$$M_{m \rightarrow n} = \int \varphi^{n*} \mu \varphi^m d\tau \equiv \langle \varphi^n | \mu | \varphi^m \rangle \quad (\text{II.2}).$$

où μ représente l'opérateur du moment de transition du dipôle électrique et magnétique.

Plusieurs approches ont été développées pour le calcul des spectres de luminescence. Une approche est l'approximation adiabatique qui repose sur la grande différence en masse entre noyau et électron, laissant ainsi possible la séparation des contributions électroniques et nucléaires à l'énergie totale du système. Une autre approche semi-classique indépendante du temps consiste à supposer qu'une transition électronique se produit plus rapidement que le mouvement des noyaux, ce qui ne prévoit aucun changement de la configuration nucléaire après la transition électronique, et laisse penser que le recouvrement peut être évalué entre les deux états initial et final de façon verticale comme le montre la figure II.5.

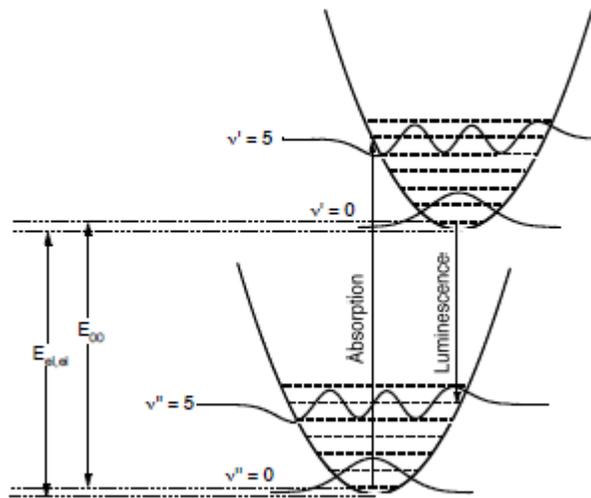


Figure II.5: Représentation d'une transition électronique dans l'approche indépendante du temps

II.2.1 Approche théorique de mécanique quantique dépendante du temps

Dans cette approche, l'évolution de la fonction d'onde $|\varphi(t)\rangle$, décrivant l'état du système évolue en fonction du temps et son évolution est donnée par l'équation de Schrödinger dépendante du temps:

$$\hat{H}|\varphi(t)\rangle = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial |\varphi(t)\rangle}{\partial t} \quad (\text{II.3})$$

où H est l'hamiltonien vibrationnel de la surface finale:

$$\hat{H} = -\sum_{\Gamma} \frac{\hbar^2}{2M_{\Gamma}} \frac{\partial^2}{\partial Q_{\Gamma}^2} + E_{si}(Q_{\Gamma}) \quad (\text{II.4})$$

La fonction d'autocorrélation donnant le recouvrement entre la fonction d'onde initiale et la fonction d'onde au temps t , est définie par le produit $\langle \varphi(t=0) | \varphi(t) \rangle$. Le spectre de luminescence correspond à la transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation vers le domaine de la fréquence:

$$I(\nu) = C\nu^x \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\nu t} \langle \varphi | \varphi(t) \rangle dt \quad (\text{II.5})$$

où, le paramètre x est 3 en accord avec les équations d'Einstein pour la luminescence, et ν est la fréquence vibrationnelle. La fonction d'autocorrélation peut être évaluée en supposant que (i) les surfaces de potentiel sont harmoniques avec des constantes de force identiques, (ii) le moment dipolaire de transition M_{el} est constant et (iii), les coordonnées normales sont les mêmes pour l'état initial et final. Dans ce cas, la forme analytique pour la fonction d'autocorrélation est la suivante (II.6):

$$\langle \varphi | \varphi(t) \rangle = \exp \left\{ \sum_{\Gamma} \left[-\frac{\Delta_{\Gamma}^2}{2} (1 - e^{-i\nu_{\Gamma}t}) - \frac{i\nu_{\Gamma}t}{2} \right] - iE_{00}t - \Gamma^2 t^2 \right\} \quad (\text{II.6})$$

où ν_{Γ} correspond à la fréquence vibrationnelle et Δ_{Γ} au décalage de la surface d'énergie potentielle finale (en unités sans dimension), le long de la coordonnée Q_n , E_{00} est l'énergie de l'origine électronique, et Γ est le paramètre qui définit la largeur des transitions vibroniques. Ce paramètre est traité comme un facteur phénoménologique ajusté pour décrire la largeur observée de chacune des transitions vibroniques. La figure II.6 illustre le point de vue dépendant du temps pour un système constitué de deux puits adiabatiques décalés l'un par rapport à l'autre le long d'une seule coordonnée normale Q_{Γ} . L'approche dépendante du temps est équivalente à l'approche indépendante du temps^{45,46}. De plus, elle permet de traiter différentes situations quantiques avec une approche semi-classique beaucoup plus intuitive que celle offerte par le traitement indépendant du temps⁴⁷.

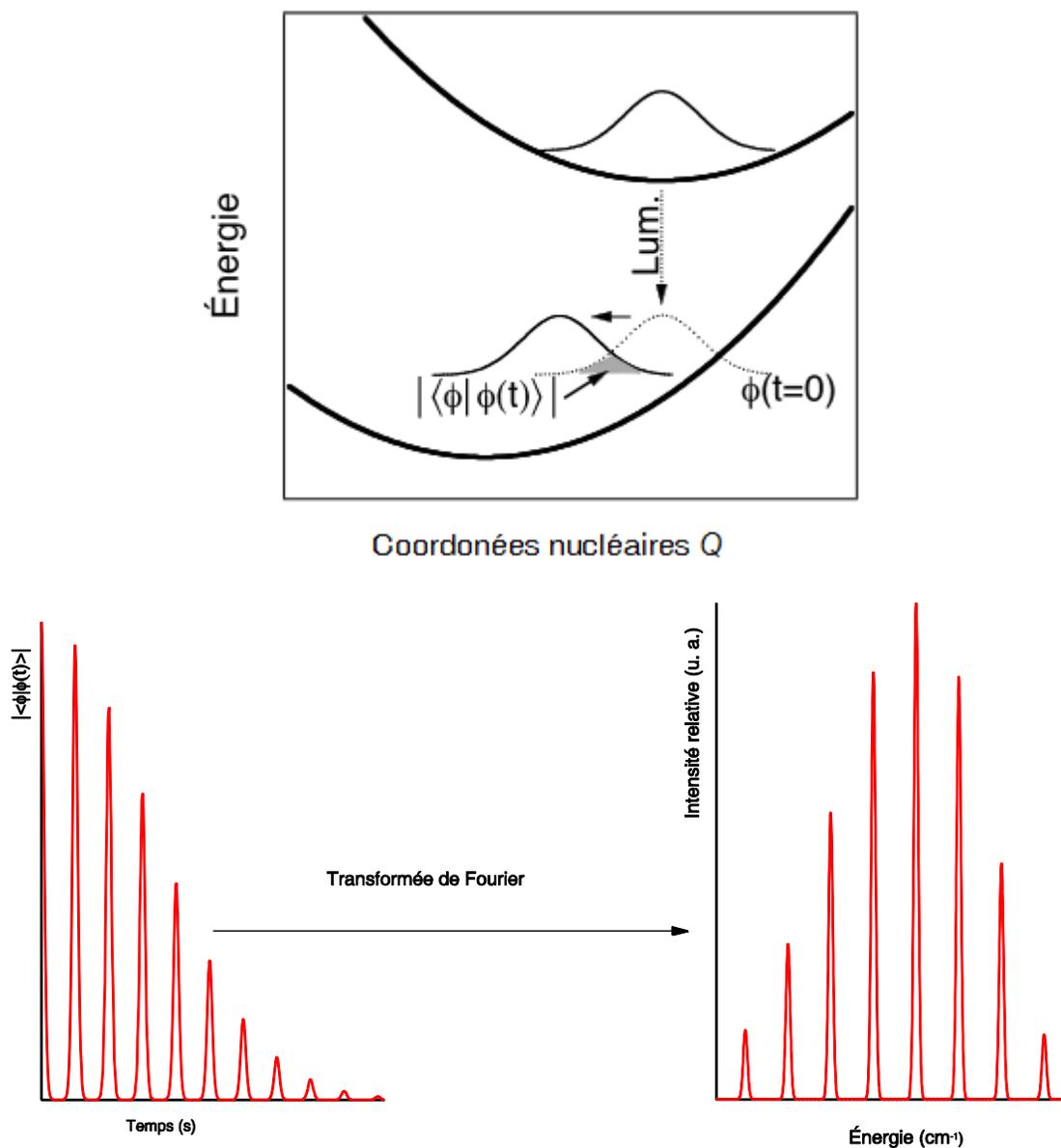


Figure II.6: Représentation d'une transition électronique dans l'approche dépendante du temps

II.2.2 L'effet MIME «Missing Mode effect»

À très basse température, les spectres d'émission électronique des molécules présentent souvent de la structure vibronique, avec des espacements vibrationnels réguliers.

L'absence d'une fréquence Raman associée à cet espacement peut se produire dans une grande variété de conditions. Cette situation est connue sous le nom de MIME «missing mode effect». Ce phénomène a été analysé pour la première fois en littérature pour le composé $W(CO)_5py$, pour lequel aucun pic Raman n'est observé entre 463 cm^{-1} et 607 cm^{-1} , tandis que le spectre d'émission présente un espacement en énergie de l'ordre de 550 cm^{-1} à 10 K . Cette absence est expliquée par la fonction d'autocorrélation à partir d'une combinaison de deux fréquences⁴⁸, tel que présenté à la figure II.7.

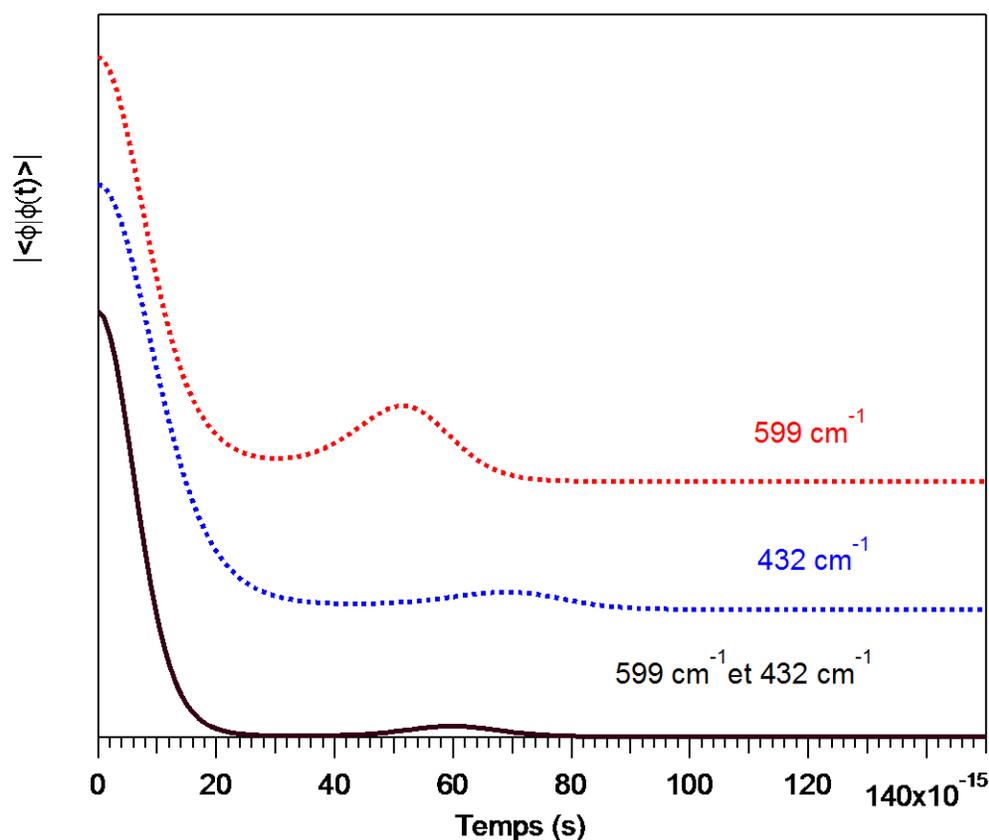


Figure II.7: Fonction d'autocorrélation pour les deux fréquences responsables de l'effet MIME

Les deux principales exigences pour l'observation de l'effet MIME sont (i) au moins deux modes déplacées et (ii) présence d'une résolution vibronique. Pour les complexes du chapitre III, aucune bande Raman ne correspond à l'espacement en énergie observé pour les bandes de luminescence. Le calcul des spectres montre la présence d'un effet MIME plus

important qui sera discuté dans le chapitre III, dont la figure II.8 montre l'évolution du paramètre Γ et la fonction d'autocorrélation correspondante.

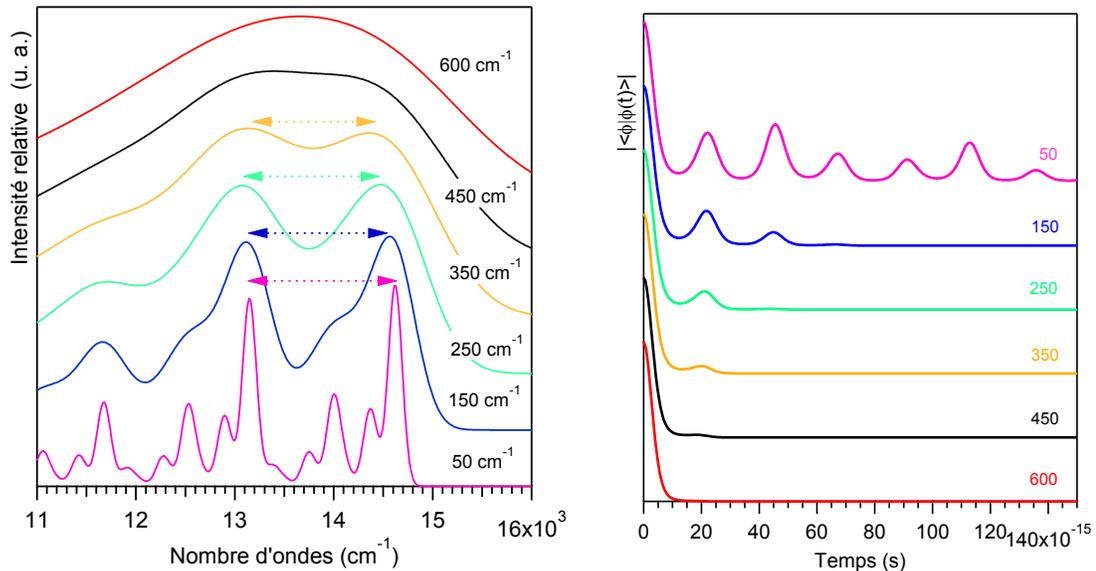


Figure II.8: Effet de la variation de Γ sur le spectre de luminescence et fonctions d'autocorrélation correspondantes, les valeurs de Γ sont notées sur les courbes

Les spectres de luminescences de la figure II.8 ont été calculés à l'aide des trois fréquences 1472 cm^{-1} , 620 cm^{-1} , et 258 cm^{-1} . Le seul paramètre qui varie est Γ , et sa valeur est notée dans la figure. Les autres paramètres sont maintenus constants.

On remarque que cette variation du paramètre Γ a une grande influence sur la position des maxima ainsi que leurs intensités, même à des fréquences constantes, et que cette influence n'est pas symétrique. Le paramètre influence grandement la plage de faible énergie comme montre la variation de la fonction d'autocorrélation. Un exemple de calcul sera détaillé dans le chapitre III.

II.2.3 Description du modèle utilisé pour le calcul des spectres de luminescence

Les spectres de luminescence théoriques sont générées par une transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation. On doit définir un temps final pour le calcul, une valeur de

0.4 ps a été utilisée. Ensuite il faut déterminer Γ en cm^{-1} , qui correspond à la résolution du spectre. Un Γ de petite valeur donne un spectre très résolu tandis qu'une grande valeur de Γ ne montre que la large bande habituelle (avec peu de résolution). Les limites du spectre en énergie en cm^{-1} doivent être définies, ainsi que l'énergie de la transition à l'origine, soit du niveau vibrationnel le plus bas de chaque état électronique. Le nombre de modes de vibration que l'on désire considérer doit être déterminé. Les fréquences peuvent être déterminées à l'aide du spectre Raman. Finalement, les décalages ΔQ correspondant à la distance entre les minima des puits de potentiel de l'état fondamental et l'état excité doivent être donnés. Un exemple de calcul du spectre impliquant 3 modes de vibration pour un spectre de luminescence expérimental est présenté sur la figure II.9. Les différents paramètres utilisés pour le calcul du spectre sont résumés dans le tableau II.1.

Tableau II.1: Valeurs des paramètres utilisés pour le calcul du spectre de luminescence du complexe $[\text{Y}(\text{acac})_3\text{NIT2-Py}]$ à 78 K

Paramètres	$\text{Y(III)(acac)}_3\text{NIT2-Py}$
T (K)	78
$E_{00}(\text{cm}^{-1})$	14505
$\Gamma(\text{cm}^{-1})$	225
$\nu_1(\text{cm}^{-1})$	1446.6
$\nu_2(\text{cm}^{-1})$	611.64
$\nu_3(\text{cm}^{-1})$	258.36
Δ_1	1.22
Δ_2	1.0
Δ_3	1.0

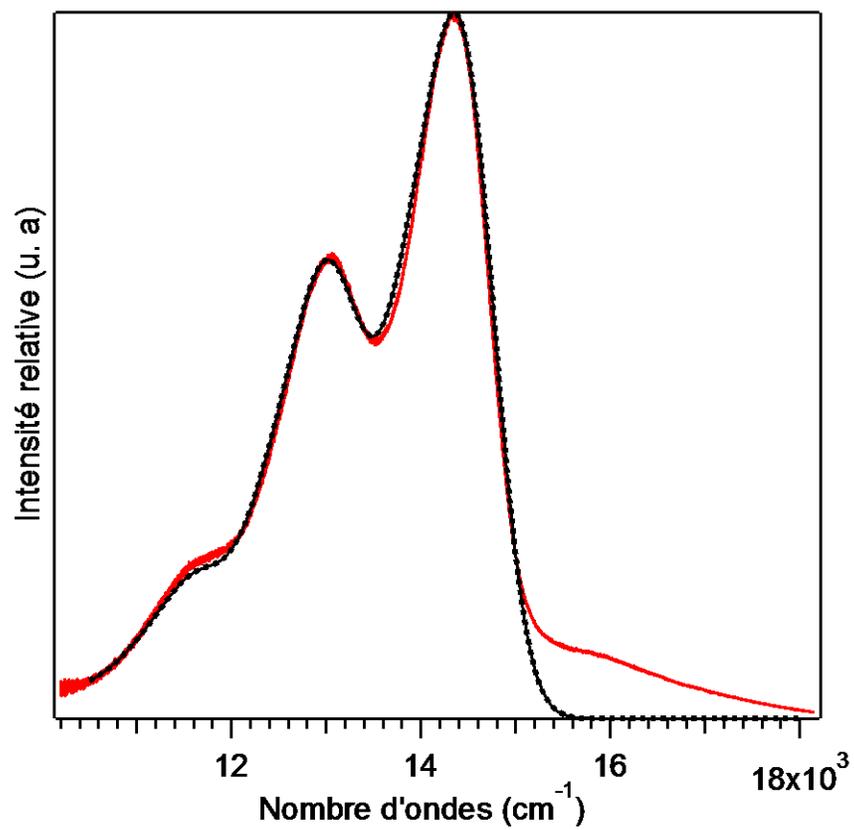


Figure II.9: Spectre calculé en ligne pointillée et spectre expérimental en ligne continue pour le complexe [Y(III)(acac)₃NIT2-Py] à 78 K

Chapitre III : Propriétés spectroscopiques du radical NIT2-Py, et de ses complexes de Tb(III) et Y(III)

III.1 Introduction

Dans ce chapitre nous présentons une comparaison détaillée des propriétés de luminescence du radical NIT2-Py et de ses complexes avec les ions métalliques Tb(III) et Y(III). Une grande attention a été portée à la luminescence des lanthanides trivalents⁴⁹ et de leurs complexes avec des ligands organiques, en particulier les complexes avec radicaux organiques paramagnétiques³. En vue de la présence d'un électron célibataire dans le ligand, ces complexes pourraient avoir des propriétés d'émission intéressantes. Plusieurs études concernant la luminescence visible des nitroxydes non coordonnés et coordonnés ont été publiées⁵⁰. Les propriétés optiques des lanthanides sont liées à leur structure électronique, les niveaux 5p et 5s saturés protégeant les niveaux 4f qui restent insensibles aux effets perturbateurs du champ cristallin. Les transitions 4f-4f se produisent comme dans l'ion libre et les émissions sont presque monochromatiques, menant à des spectres aux raies étroites en général. Les complexes de ces lanthanides avec les radicaux montrent généralement que les transitions de luminescence sont centrées sur le radical⁵¹.

L'analyse des spectres de luminescence à température variable pour certains de ces complexes montre une caractéristique inhabituelle. La différence d'énergie entre maxima varie en fonction de la température. Nous avons étudié ce comportement pour le radical NIT2-Py, et deux complexes, [Tb(hfac)₃NIT2-Py] et [Y(hfac)₃NIT2-Py]. Leurs spectres de luminescence sont comparés à des spectres calculés par la théorie quantique dépendante du temps^{45,46} pour reproduire quantitativement les spectres de luminescence expérimentaux. Nous avons aussi étudié l'effet du ligand non radicalaire en étudiant ces deux complexes avec les ligands hexafluoracétylacétonate (hfac) et acétylacétonate (acac).

III.2 Structure des complexes [Tb(hfac)₃NIT2-Py] et [Y(hfac)₃NIT2-Py]

Les structures des deux complexes déterminées par diffraction des rayons X sont présentées sur les figures III.1 et III. 2.

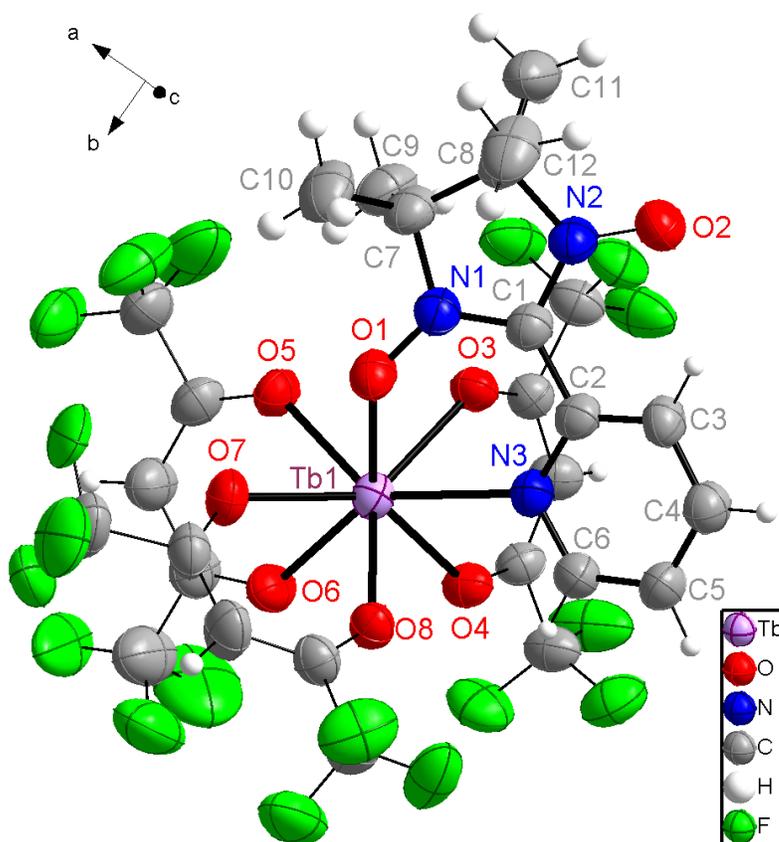


Figure III.1: Structure du complexe [Tb(hfac)₃NIT2-Py]

Le complexe [Tb(hfac)₃NIT2-Py] cristallise dans le système monoclinique, dans le groupe d'espace P2₁/n. Les paramètres de maille sont présentés au tableau III.1. Ce complexe est isostructural au [Gd(hfac)₃NIT2Py]⁵². L'unité asymétrique est formée d'un cation Tb(III), de trois molécules hexafluoroacétylacétonate (hfac), et d'une molécule NIT2Py (2-(2-pyridyl)-4,4,5,5-tétraméthyl-4,5-dihydro-1H-imidazolyl-1-oxyl-3-oxyle). Le cation Tb(III) est coordonné à 7 atomes d'oxygène provenant des trois ligands hexafluoroacétylacétonate et du radical NIT2-Py, et à un atome d'azote provenant du radical NIT2-Py. La sphère de

coordination du Tb(III) peut être décrite comme un antiprisme dont les deux faces O1N3O7O8 et O3O4O6O5 sont tournées par 45° . Les liens Tb-O se situent entre 2.313(4) Å et 2.378(4) Å, tandis que l'unique lien avec l'azote Tb-N est de 2.587(4) Å, correspondant à une augmentation de 0.209 Å par rapport à Tb-O. La plus courte distance intermoléculaire entre deux cations Tb-Tb est de 9.341(1) Å témoignant ainsi de la présence d'un encombrement stérique important imposé à la fois par les ligands hfac, et NIT2-Py. On note aussi la présence dans l'unité asymétrique d'une molécule d'heptane qui a été omise dans la figure III.1.

Le complexe $[Y(\text{hfac})_3\text{NIT2-Py}]$ présenté à la figure III. 2 cristallise dans le système triclinique, du groupe d'espace P-1, dont les paramètres cristallins sont présentées au tableau III. 1.

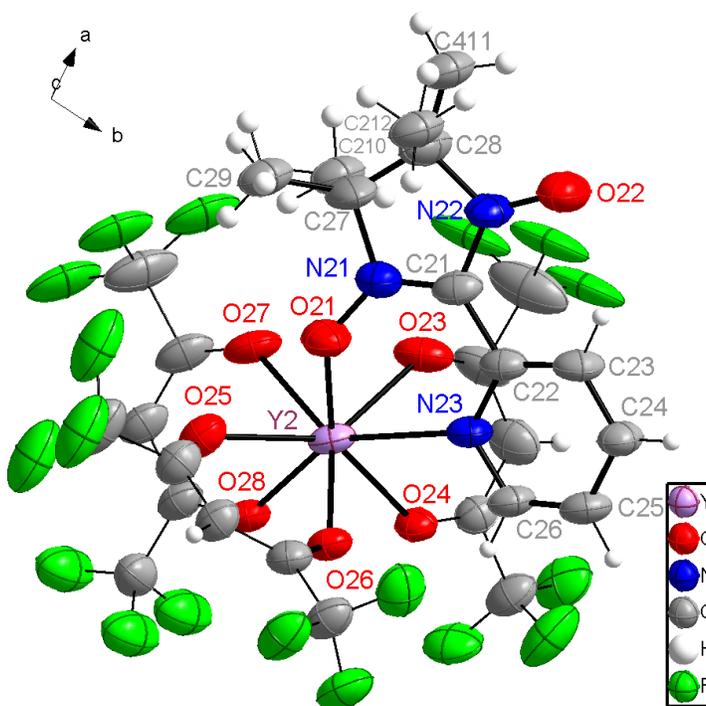
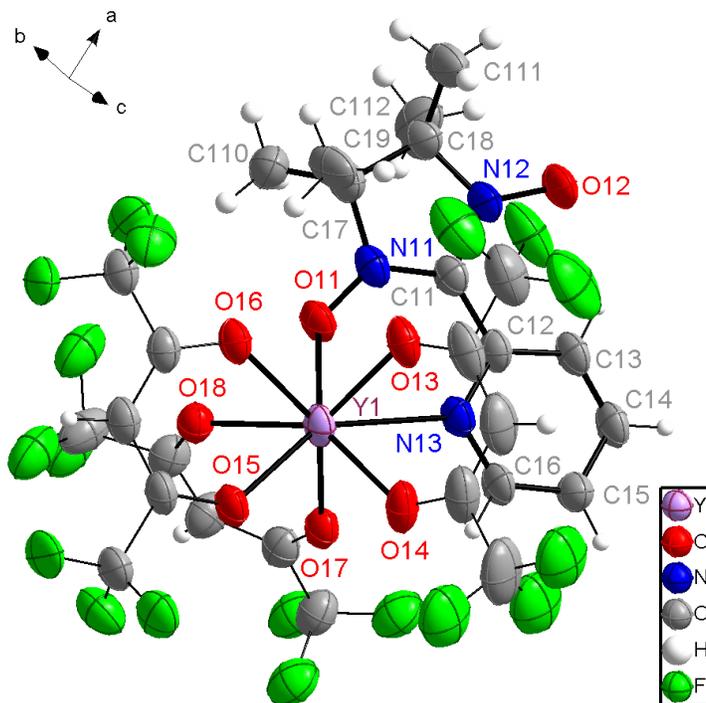


Figure III.2: Structure du complexe [Y(hfac)₃]NIT2-Py]

Tableau III.1: Données cristallographiques pour les complexes (Tb, Y)(hfac)₃NIT2-Py

	[Tb(hfac) ₃ NIT2-Py]	[Y(hfac) ₃ NIT2-Py]
Formule brute	TbC _{30.5} H ₂₇ O ₈ N ₃ F ₁₈	Y ₂ C ₆₁ H ₅₄ O ₁₆ N ₆ F ₃₆
<i>M</i> (g/mol)	1064.47	1988.92
Forme - Couleur	aiguille – Rose rouge	aiguille – Rouge sombre
Dimension du cristal (mm)	0.10 x 0.03 x 0.02	0.08 x 0.08 x 0.08
Maille cristalline.	monoclinique	triclinique
Groupe d'espace (n°)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (#14)	<i>P</i> $\bar{1}$ (#2)
<i>T</i> (K)	150	100
λ (K α /Cu) (Å)	1.54178	1.54178
<i>a</i> (Å)	16.298(1)	14.4468(13)
<i>b</i> (Å)	12.8383(8)	15.0836(13)
<i>c</i> (Å)	20.5399(13)	18.8539(17)
α (Å)	90	102.465(4)
β (Å)	110.724(3)	102.943(4)
γ (Å)	90	92.014(5)
<i>V</i> (Å ³)	4019.7(4)	3894.6(6)
<i>Z</i>	4	2
D(g/cm ³)	1.759	1.696
μ (mm ⁻¹)	9.889	3.387
<i>F</i> (000)	2088	1984
θ range (°)	3.0-69.8	2.5-71.7
Reflections (h k l)	-19 \leq 19 -15 \leq 15 -24 \leq 24	-17 \leq 17 -18 \leq 18 -23 \leq 23
Num. Refl.	79557	102315
Ind. Refl.	7510	14567
Num. Param.	693	1135
<i>R</i> _{int}	0.100	0.065
<i>R</i> ^{1(a)}	0.0523	0.0788
ωR ^{2(b)}	0.1437	0.2194
GOF on <i>F</i> ²	1.035	1.025
$\Delta\rho_{\max}/\Delta\rho_{\min}$ (e.Å ⁻³)	0.463/-1.450	2.182/-1.082

$${}^a)R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}, {}^b)\omega R_2 = \left[\frac{\sum (\omega(F_o^2 - F_c^2)^2)}{\sum (\omega(F_o^2)^2)} \right]^{1/2} \text{ avec } \omega = 1/[(\sigma^2 F_o^2) + (aP)^2 + bP] \text{ et } P = (\max(F_o^2) + 2F_c^2)/3$$

Deux complexes indépendants forment l'unité asymétrique dans le complexe [Y(hfac)₃NIT2-Py]. Ce complexe n'est pas isostructural au [Tb(hfac)₃NIT2-Py], le cation Y(III) occupe deux positions inéquivalentes, et l'unité asymétrique du Y(III) (Y₁ et Y₂) est composée de 6 molécules hfac et deux molécules NIT2-Py. Le cation Y(III) est coordonné à 7 atomes d'oxygène provenant des trois ligands hfac et du radical NIT2-Py, et un atome d'azote du radical NIT2-Py. La sphère de coordination de l'Y(III) comme du Tb(III) est aussi formée d'un antiprisme dont les deux faces sont tournées d'environ 45°. Aussi, on note la présence dans l'unité asymétrique d'une molécule d'heptane qui n'est pas présentée dans la figure III.2. Les distances de la première sphère de coordination du Tb(III) et de l'Y(III) sont données au tableau III.2.

Tableau III.2: Distances interatomiques de la première sphère de coordination des ions Tb(III) et Y(III) dans les complexes (Tb, Y)(hfac)₃NIT2-Py

Lien	Distance Å	Lien	Distance (Å)	Lien	Distance (Å)
Tb1-O1	2.313(4)	Y1-O11	2.258(5)	Y2-O21	2.270(5)
Tb1-O8	2.323(4)	Y1-O17	2.296(5)	Y2-O26	2.297(5)
Tb1-O5	2.330(4)	Y1-O16	2.321(5)	Y2-O24	2.309(5)
Tb1-O4	2.360(3)	Y1-O13	2.325(5)	Y2-O28	2.310(5)
Tb1-O6	2.375(4)	Y1-O14	2.328(5)	Y2-O27	2.317(5)
Tb1-O7	2.375(4)	Y1-O15	2.328(5)	Y2-O23	2.332(6)
Tb1-O3	2.378(4)	Y1-O18	2.365(5)	Y2-O25	2.381(6)
Tb1-N3	2.587(4)	Y1-N13	2.609(6)	Y2-N23	2.625(6)

La liaison Y-O a une longueur comprise entre 2.258(5) Å et 2.365(5) Å pour Y₁ et entre 2.270(5) Å et 2.381(6) Å pour Y₂, tandis que le lien Y-N est de 2.609(6) Å et 2.625(5) Å, pour Y₁ et Y₂, respectivement.

La distance Y₂(III)-Y₂(III) est de 8.673(1) Å, la distance Y₁(III)-Y₁(III) est de 9.010(1) Å, la distance Y₁(III)-Y₂(III) est de 9.755(1). La différence observée dans ces distances semble due à un caprice d'empilement.

III.2.1 Spectroscopie Raman à température variable

Les spectres Raman à température variable pour les deux complexes $[\text{Tb}(\text{hfac})_3\text{NIT2-Py}]$, $[\text{Y}(\text{hfac})_3\text{NIT2-Py}]$ et pour le radical libre NIT2-Py ont été enregistrés entre 80 K et 300 K sur la gamme spectrale 100 -2000 cm^{-1} . Les données pour le radical NIT2-Py à 80 K ont été comparées à celles du radical similaire NITBzImH (2-(2-benzimidazolyl)-4,4,5,5-tétraméthylimidazoline-1-oxyl-3-oxyle) caractérisé par la spectroscopie Raman ⁵³. La figure III.3 présente les spectres Raman du complexe $[\text{Tb}(\text{hfac})_3\text{NIT2-Py}]$ à température variable.

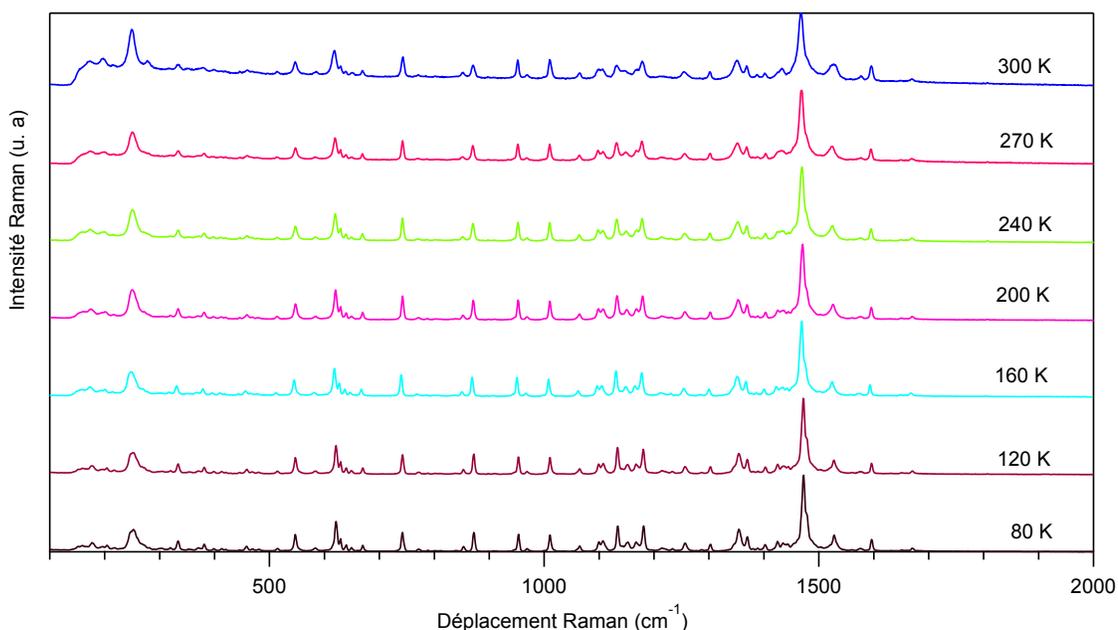


Figure III.3: Spectres Raman du complexe $[\text{Tb}(\text{hfac})_3\text{NIT2-Py}]$ en fonction de la température

Le spectre Raman du complexe $[\text{Tb}(\text{hfac})_3\text{NIT2-Py}]$ ne montre pas de changements significatifs entre 300 K et 80 K, mais une meilleure résolution du spectre pour les basses températures. Ceci montre que le complexe $[\text{Tb}(\text{hfac})_3\text{NIT2-Py}]$ reste stable et ne présente aucune transition de phase. Certaines fréquences de vibration diminuent avec l'augmentation de la température, mais ce décalage ne dépasse pas 2 cm^{-1} sur toute la gamme de températures étudiée, une conséquence de la contraction de la maille à basse

température. Les bandes Raman entre 600 cm^{-1} et 1600 cm^{-1} correspondent essentiellement aux modes de vibration du radical. Ceci est confirmé par le spectre Raman du radical NIT2-Py présenté à la figure III.4.

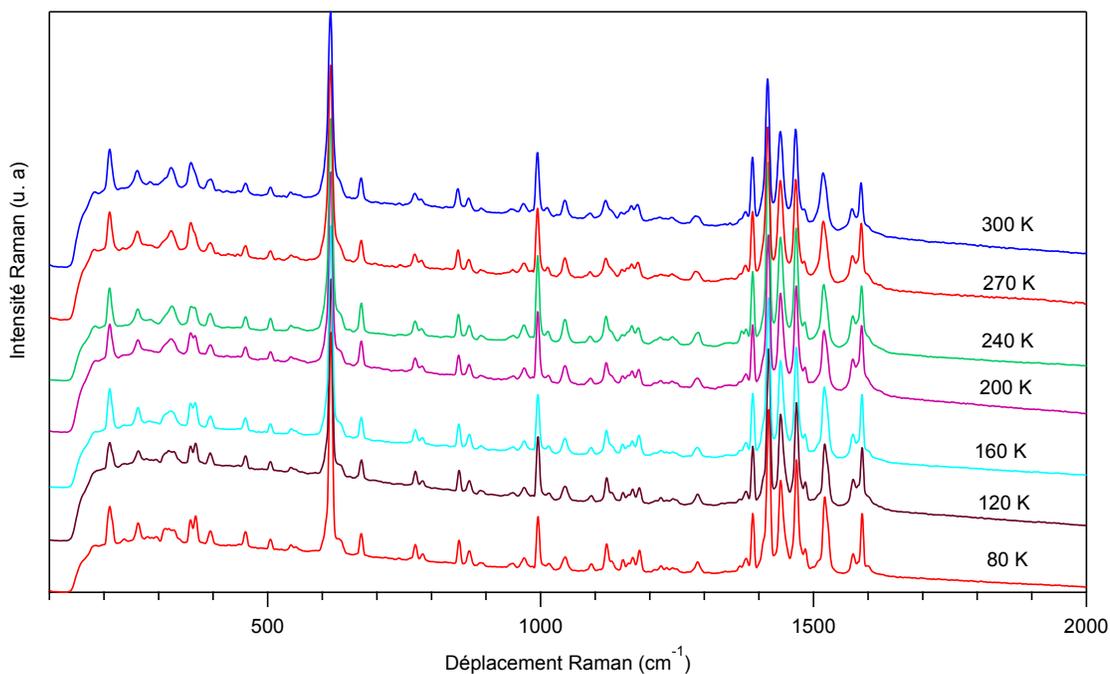


Figure III.4: Spectres Raman du radical NIT2-Py en fonction de la température

Certaines bandes Raman ont été comparées à celles données en littérature. Les bandes vers $616/621\text{ cm}^{-1}$, $995/1011\text{ cm}^{-1}$, $1572/1575\text{ cm}^{-1}$ et $1589/1596\text{ cm}^{-1}$ correspondent aux modes de vibration du groupe pyridine^{54,55} avec des bandes Raman vers $603/622\text{ cm}^{-1}$, $991/1002\text{ cm}^{-1}$, 1029 cm^{-1} , $1067/1071\text{ cm}^{-1}$, $1213/1219\text{ cm}^{-1}$, 1482 cm^{-1} , et 1583 cm^{-1} ^{54,55}. Les bandes se manifestant vers $1418/1425\text{ cm}^{-1}$, $1469/1473\text{ cm}^{-1}$, $1521/1528\text{ cm}^{-1}$, et 1167 cm^{-1} dans le complexe $\text{Tb}(\text{hfac})_3\text{NIT2-Py}$ correspondent aux fréquences d'étirement du groupe imidazolyle⁵⁶. Les bandes Raman vers $1521/1528\text{ cm}^{-1}$ et $1469/1473\text{ cm}^{-1}$ sont attribuées aux modes d'étirement $\nu(\text{O-N=C})$ ^{56,57}, avec la fréquence $\nu(\text{N-O})$ mesurée à 1370 cm^{-1} en littérature⁵⁰. Dans cet intervalle de fréquence deux bandes sont observées vers 1365 cm^{-1} et 1376 cm^{-1} pour le NIT2-Py non coordonné et une bande vers 1370 cm^{-1} pour le NIT2-Py coordonné. Les fréquences de déformation $\delta(\text{C-C-C})$ du cycle imidazolyle se manifestent vers 204 cm^{-1} , 271 cm^{-1} et $318/319\text{ cm}^{-1}$ ⁵⁶. Le groupe CH_3 est caractérisé par la

bande vers $869/872\text{ cm}^{-1}$ ⁵⁶. Les fréquences d'étirement $\nu(\text{Tb-O})$ et $\nu(\text{Tb-N})$ n'ont pu être identifiées par comparaison avec la littérature⁵⁸.

Pour le complexe $[\text{Y}(\text{hfac})_3\text{NIT2-Py}]$, les spectres Raman à température variable sont présentés à la figure III.5.

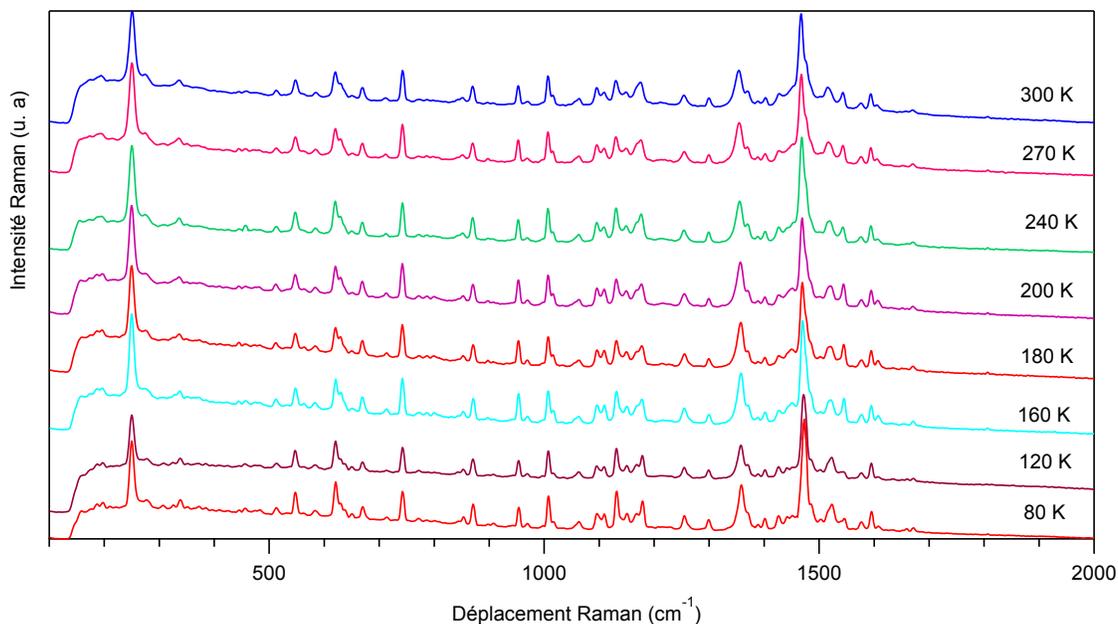


Figure III.5: Spectres Raman du complexe $[\text{Y}(\text{hfac})_3\text{NIT2-Py}]$ à température variable

Les modes de vibration attribués au complexe $[\text{Tb}(\text{hfac})_3\text{NIT2-Py}]$ peuvent être attribués de la même manière au complexe $[\text{Y}(\text{hfac})_3\text{NIT2-Py}]$. Seul le centre métallique est modifié. L'influence de la masse du centre métallique se manifeste surtout pour la zone de fréquence de 1000 cm^{-1} à 1600 cm^{-1} où nous observons un décalage vers les basses et hautes fréquences pour le cation Y^{3+} de part et d'autre de 1250 cm^{-1} comme montre la figure III.6. Les valeurs des maxima sont donc très peu modifiées. En diminuant la température aucune variation ne se produit, suggérant que la structure ne subit pas des changements significatifs.

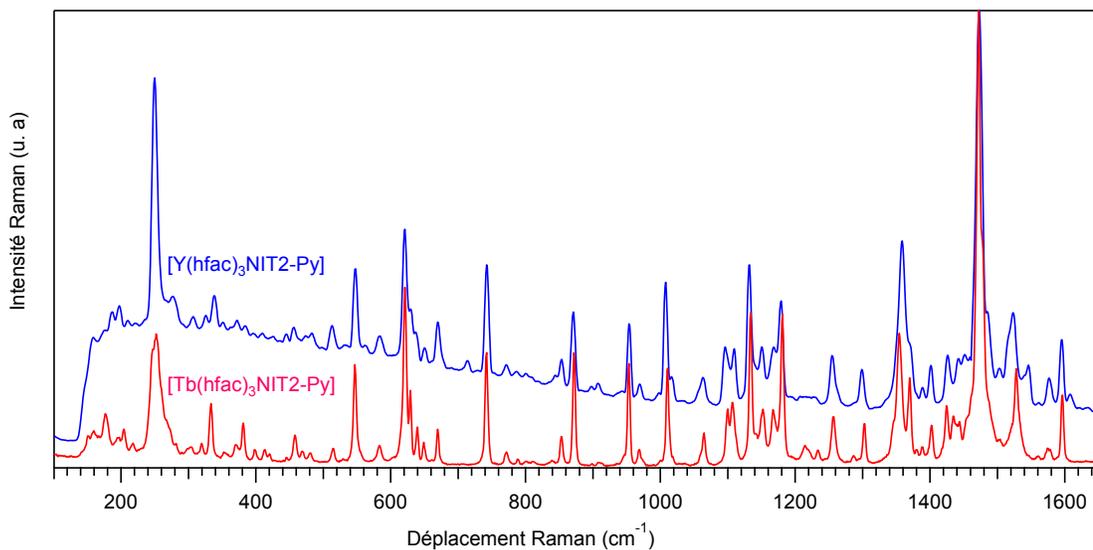


Figure III.6: Spectre Raman du $[\text{Tb}(\text{hfac})_3\text{NIT2-Py}]$ et $[\text{Y}(\text{hfac})_3\text{NIT2-Py}]$ à 80 K

Pour les deux complexes, la position des pics varie très peu avec la température ce qui témoigne de l'absence de toute variation structurale significative, les similitudes des spectres Raman des deux complexes montrent que les centres métalliques Tb(III) et Y(III) se lient de façon similaire avec le radical.

III.2.2 Spectroscopie de luminescence à température variable

Les spectres de luminescence pour le radical NIT2-Py et les deux complexes cités auparavant ont été mesurés dans la même plage de température de 80 K à 300 K. La figure III.7 présente les spectres de luminescence pour le radical NIT2-Py à différentes températures.

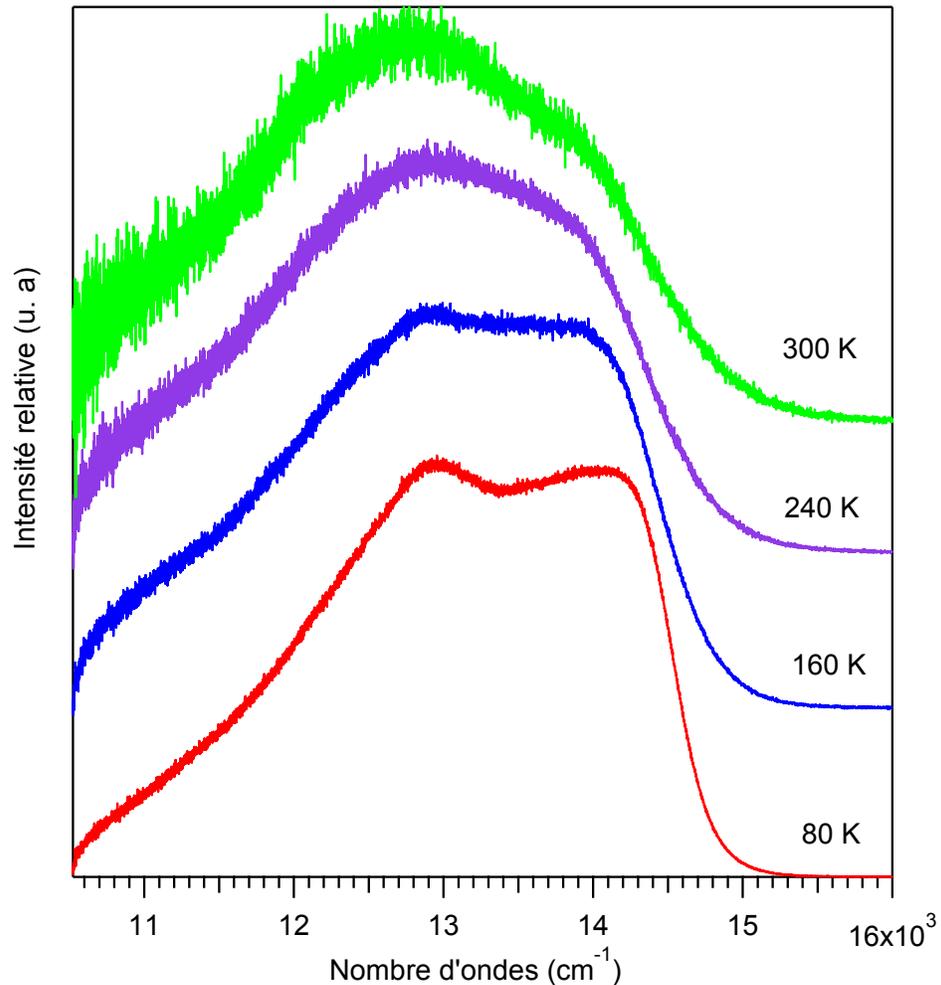


Figure III.7: Spectres de luminescence du radical non coordonné NIT2-Py à température variable

Les spectres de luminescence du NIT2-Py de la figure III.7 montrent une bande très large dont la largeur à mi-hauteur est d'environ 2700 cm^{-1} . Les spectres deviennent plus résolus vers les basses températures avec deux maxima séparés d'environ 1100 cm^{-1} .

Les spectres de luminescence du complexe $[\text{Tb}(\text{hfac})_3\text{NIT2-Py}]$ sont présentés sur la figure III.8. Par comparaison avec la luminescence du radical libre, sur la zone s'étalant de 10000 cm^{-1} à 16000 cm^{-1} ¹⁴, les bandes du spectre de luminescence du radical NIT2-Py coordonné deviennent plus résolues à basse température et sont identifiées par les trois maxima A, B, C à la figure. Ces maxima subissent des variations en énergie en fonction de la température, leurs valeurs sont données au tableau III.3. Les transitions f-f du cation

Tb(III) sont observées à température ambiante avec les attributions établies ⁵⁹ données dans la figure.

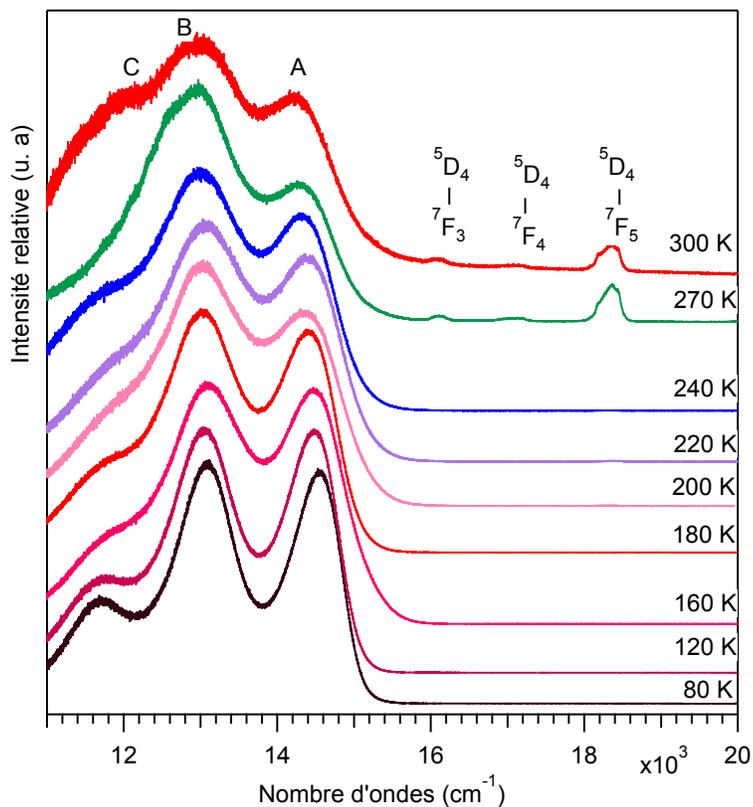


Figure III.8: Spectres de luminescence du complexe [Tb(hfac)₃NIT2-Py] à température variable

Tableau III.3: Énergies des maxima de luminescence en fonction de la température pour le complexe [Tb(hfac)₃NIT2-Py]

T(K)	$E_{\text{maxA}} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$E_{\text{maxB}} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$E_{\text{maxA}} - E_{\text{maxB}} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$
80	14525	13070	1455
120	14475	13050	1425
160	14465	13005	1460
180	14400	13030	1370
200	14385	13065	1320
220	14360	13050	1310
240	14300	13000	1300
270	14270	13020	1250
300	14200	12960	1240

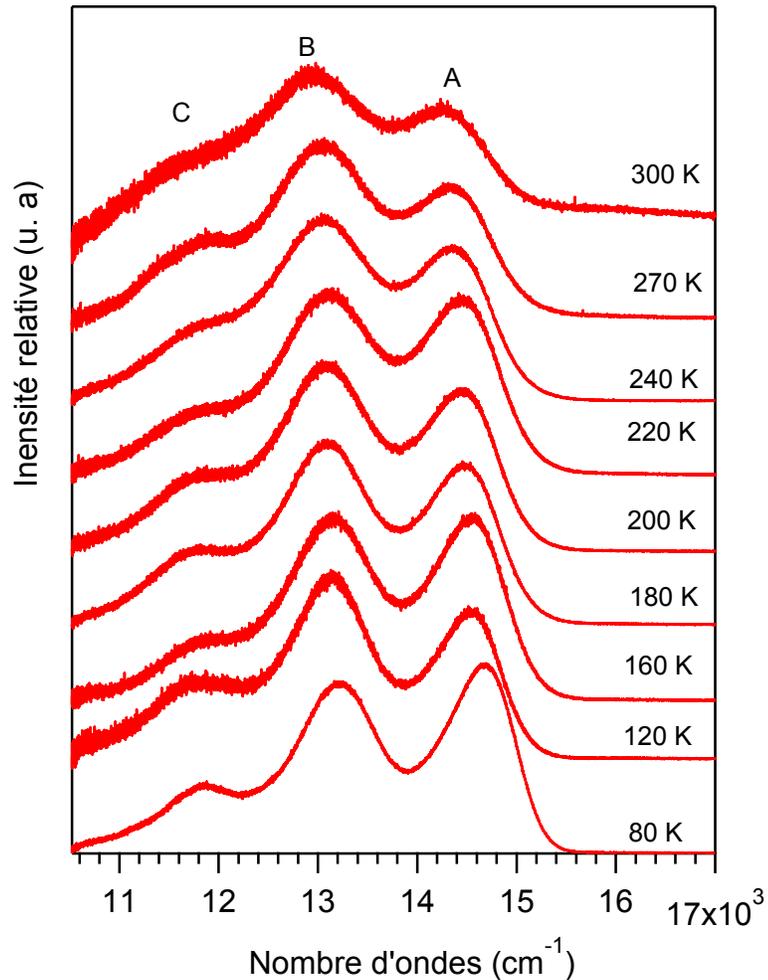


Figure III.9: Spectres de luminescence du complexe $[Y(hfac)_3NIT2-Py]$ à température variable

Pour le complexe $[Y(hfac)_3NIT2-Py]$, nous observons trois bandes, identifiées sur la figure III.9 par A, B et C, une situation semblable au spectre de luminescence du complexe du Tb(III). Les maxima se situent à 14680 cm^{-1} , 13220 cm^{-1} et 11825 cm^{-1} à 80 K, et le spectre est caractéristique pour la luminescence du radical NIT2-Py coordonné. On note que la bande de faible intensité se situant à 11825 cm^{-1} perd rapidement son intensité avec l'augmentation de la température. L'écart d'énergie entre les maxima des deux bandes A et B diminue aussi en fonction de la température comme le présente le tableau III.4.

Tableau III.4: Énergies des maxima de luminescence en fonction de la température pour le complexe [Y(hfac)₃NIT2-Py]

T(K)	$E_{\max A}$ (cm ⁻¹)	$E_{\max B}$ (cm ⁻¹)	$E_{\max A} - E_{\max B}$ (cm ⁻¹)
80	14675	13220	1455
120	14540	13140	1400
160	14550	13155	1395
180	14470	13095	1375
200	14445	13090	1355
220	14440	13115	1330
240	14345	13060	1285
270	14330	13050	1280
300	14235	12960	1275

Par rapport au radical libre, les trois maxima de bandes de luminescence sont décalés vers les hautes énergies comme le présente le tableau III.4. Ce décalage est plus important que pour le complexe de Tb(III) avec une variation de 525 cm⁻¹ et 200 cm⁻¹ pour $E_{\max A}$ et $E_{\max B}$, par rapport au radical libre NIT2-Py. Un comportement similaire est observé pour l'écart en énergie entre les maxima des deux bandes les plus intenses A et B. Un décalage semblable de 400 cm⁻¹ des maxima des bandes du radical NITBzImH après coordination avec le Gd(III) a été publié pour des complexes de la famille [Gd(hfac)₃NITBzImH]⁵³.

III.3 Discussion

La luminescence du radical non coordonné NIT2-Py à 80 K présente deux bandes de luminescence pour lesquelles l'énergie à l'origine se manifeste à environ 14050 cm⁻¹ et la largeur à mi-hauteur est de 2600 cm⁻¹. Ces valeurs sont comparables au radical NITImBz de la même famille⁵³. Après coordination du NIT2-Py aux centres Tb(III) et Y(III), la luminescence devient plus résolue, mais pas suffisamment pour observer les progressions vibroniques individuelles. Les spectres de luminescence correspondent à des transitions centrées sur le ligand⁵¹. Un léger décalage pour $E_{\max A}$ des bandes de luminescence est observé après coordination. Ce décalage indique que les états excités du NIT2-Py sont affectés par les centres Ln(III). Sur le spectre Raman ce changement se manifeste par un décalage des bandes Raman pour les hautes fréquences. Le décalage est similaire à ceux observés pour [Gd(hfac)₃NITBzImH]. La différence d'énergie entre les deux maxima pour

NIT2-Py est d'environ 1100 cm^{-1} à 80 K. Cette énergie correspond à des vibrations du groupe pyridine. Pour le complexe $[\text{Tb}(\text{hfac})_3\text{NIT2-Py}]$, cette différence est d'environ 1455 cm^{-1} et 1451 cm^{-1} pour le complexe $[\text{Y}(\text{hfac})_3\text{NIT2-Py}]$, proche de la fréquence d'étirement $\nu(\text{O-N=C})$ de 1473 cm^{-1} du groupe imidazolyle visible dans le spectre Raman.

Les spectres Raman à température variable pour les deux complexes ne montrent pas des changements significatifs, montrant ainsi l'absence de transitions de phase et indiquant que la structure ne subit pas de grandes modifications entre 300 K et 80 K. Par contre, une variation linéaire des maxima pour les spectres de luminescence est observée. Pour comprendre cette dépendance, des calculs des spectres de luminescence ont été réalisés à l'aide de la méthode décrite dans le chapitre II. La largeur à mi-hauteur du spectre est reproduite par le facteur phénoménologique Γ^{60} . Les fréquences utilisées pour la modélisation ont été choisies à partir du spectre Raman pour chaque température. Le spectre expérimental à basse température pour le radical libre NIT2-Py a été reproduit par les paramètres décrits au tableau III.5, et le spectre calculé est présenté à la figure III.10.

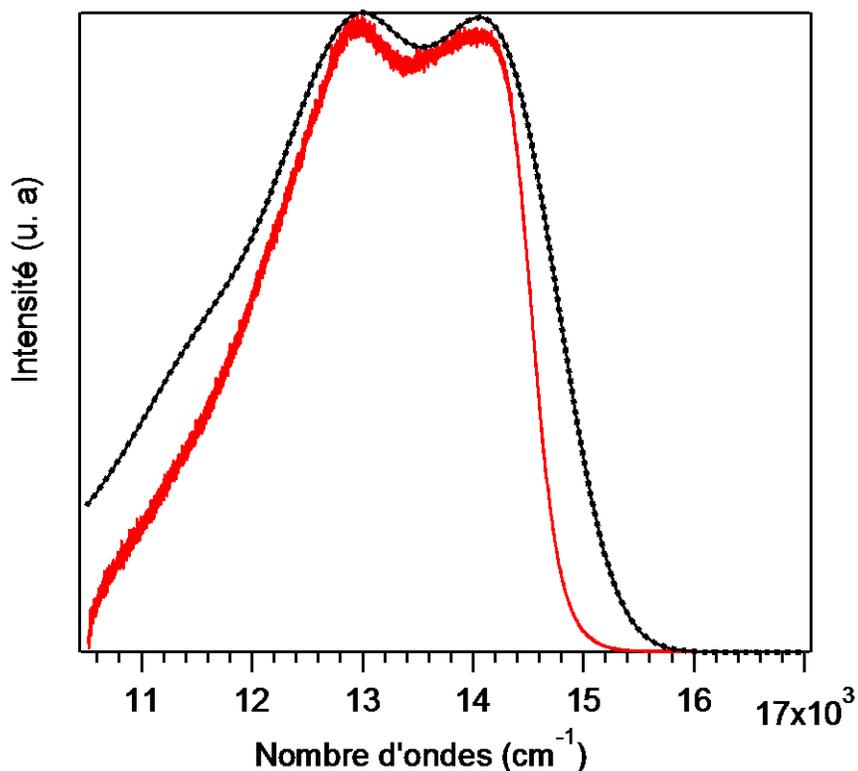


Figure III.10: Spectre expérimental (ligne continue) et calculé (ligne pointillée) pour le radical non coordonné NIT2-Py à 80 K

Les deux principales fréquences utilisées pour calculer le spectre de luminescence sont 1469 cm^{-1} et 615 cm^{-1} , avec des décalages Δ de 1.45 et 1.40. Des décalages Δ de l'ordre de 1.55 et 1.34 sont publiés pour des radicaux (IMImH) et (NITImH) avec des fréquences de 1550 cm^{-1} et 1366 cm^{-1} ^{7,14} et une valeur de Γ de 310 cm^{-1} .

Pour les deux complexes, il est nécessaire d'introduire une troisième fréquence de 250 cm^{-1} attribuée à $\nu(\text{Ln-O})$ pour obtenir un bon accord entre spectres calculés et expérimentaux. Les spectres expérimentaux sont reproduits surtout aux températures inférieures à 240 K, comme présente la figure III.11 pour les deux complexes.

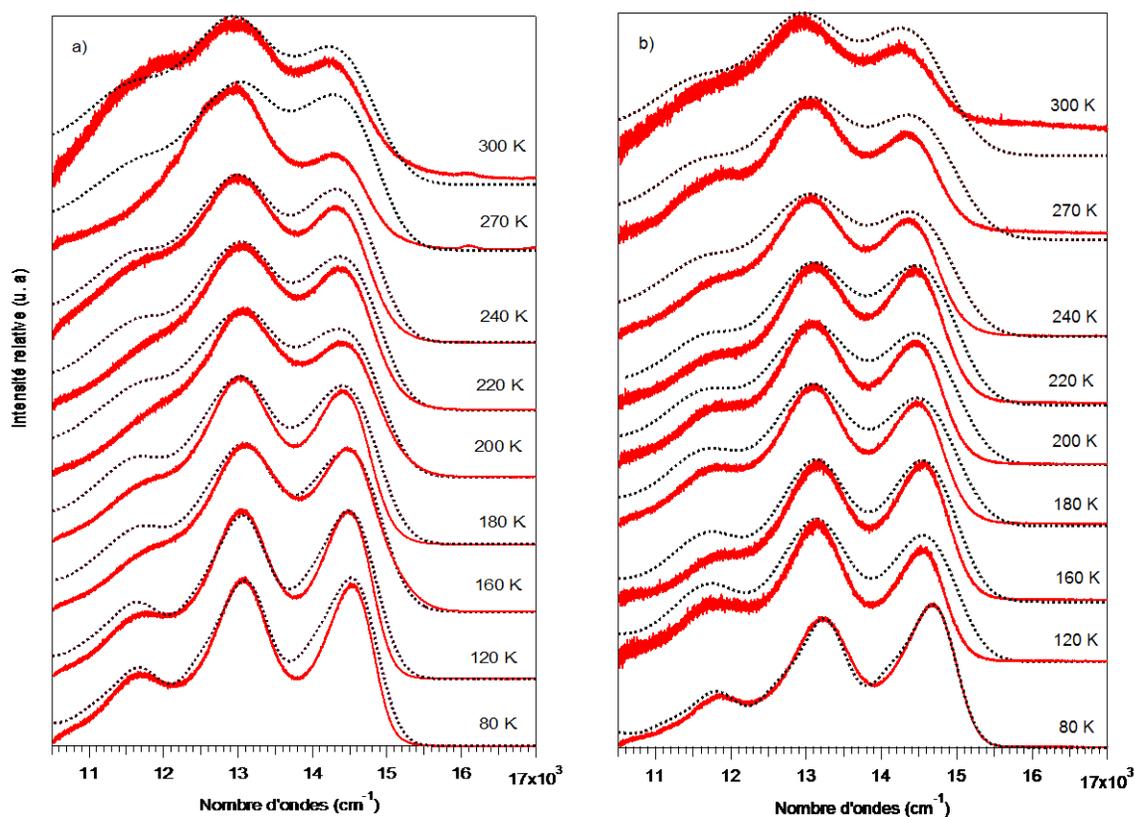


Figure III.11: Spectres expérimentaux (ligne continue) et calculés (ligne pointillée) pour les deux complexes, a) $[\text{Tb}(\text{hfac})_3\text{NIT2-Py}]$, b) $[\text{Y}(\text{hfac})_3\text{NIT2-Py}]$

Les valeurs de la température sont données sur la figure, les valeurs des paramètres utilisés pour le calcul des spectres sont résumés au tableau III.5.

Tableau III.5: Valeurs des paramètres utilisés pour le calcul des spectres de luminescence du radical NIT2-Py et des complexes (Tb, Y) (hfac)₃NIT2-Py,

	T (K)	E ₀₀ (cm ⁻¹)	Γ(cm ⁻¹)	v ₁ (cm ⁻¹)	v ₂ (cm ⁻¹)	v ₃ (cm ⁻¹)	Δ ₁	Δ ₂	Δ ₃
NIT2-Py	80	14400	310	1469	615.8	-	1.45	1.4	-
[Tb (hfac)₃NIT2-Py]	80	14620	200	1472.1	621.17	250.88	1.57	1.00	0.90
	120	14580	215	1471.8	621.03	250.64	1.56	1.00	0.80
	160	14630	245	1471.1	620.63	250.62	1.58	1.10	0.90
	180	14580	250	1471.1	620.63	250.62	1.60	1.10	0.90
	200	14620	255	1470.3	620.24	250.53	1.60	1.30	0.80
	220	14600	260	1469.2	619.67	250.6	1.60	1.20	0.90
	240	14560	260	1469.2	619.67	250.6	1.60	1.20	0.90
	270	14600	260	1468.5	619.47	250.53	1.55	1.30	1.00
	300	14570	300	1467.5	618.0	249.31	1.60	1.20	1.00
[Y(hfac)₃NIT2-Py]	80	14740	190	1473.1	620.89	249.22	1.50	1.00	0.75
	120	14700	255	1472.1	621.66	250.00	1.70	0.90	1.00
	160	14675	260	1471.0	621.0	249.86	1.60	0.90	0.90
	180	14630	290	1469.7	621.57	249.67	1.68	0.90	0.90
	200	14640	300	1469.3	620.6	249.77	1.65	0.90	1.00
	220	14640	290	1469.2	620.47	250.19	1.58	1.00	0.90
	240	14590	305	1468.6	620.14	250.11	1.65	1.15	0.75
	270	14590	325	1467.8	620.35	250.19	1.68	1.00	0.75
	300	14510	315	1467.3	620.25	250.64	1.65	1.05	0.95

Pour l'affinement des spectres calculés, une attention particulière était de reproduire les maxima, même s'il n'est pas possible de reproduire toute l'allure du spectre. La comparaison de la variation d'énergie ΔE entre les maxima avec la température est présentée à la figure III.12.

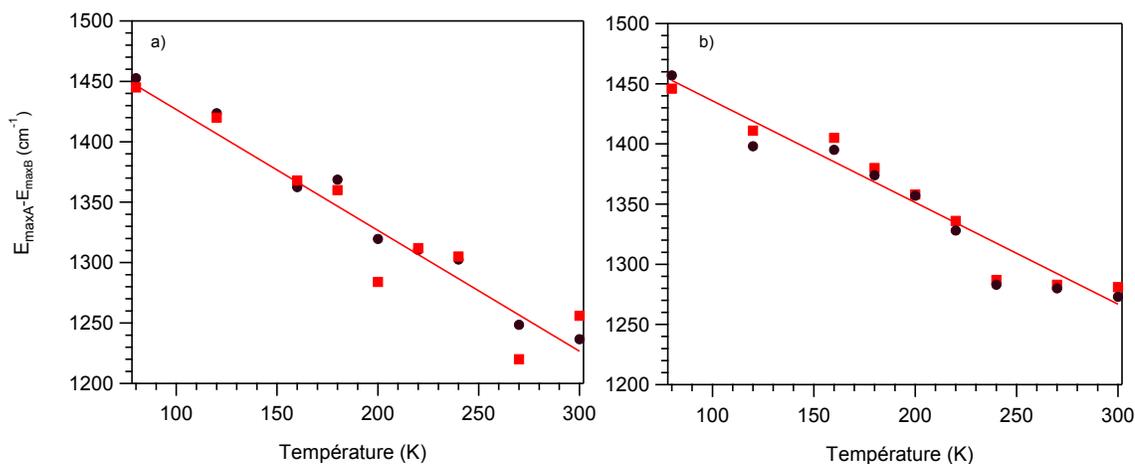


Figure III.12: Différence $E_{\max A} - E_{\max B}$ expérimentale (●) et calculée (■)

a) $[\text{Tb}(\text{hfac})_3\text{NIT2-Py}]$, et b) $[\text{Y}(\text{hfac})_3\text{NIT2-Py}]$

L'accord est meilleur en général pour le complexe $[\text{Y}(\text{hfac})_3\text{NIT2-Py}]$ et pour des températures inférieures à 200 K. Pour des températures plus élevées, il apparaît difficile de parfaitement reproduire les spectres expérimentaux. La variation des valeurs d'énergie à l'origine calculées est présentée à la figure III.13 montrant une diminution dans le cas du complexe $[\text{Y}(\text{hfac})_3\text{NIT2-Py}]$, et on peut la considérer constante pour le complexe $[\text{Tb}(\text{hfac})_3\text{NIT2-Py}]$ dans l'intervalle de température étudiée. La valeur de E_{00} à 80 K est d'approximativement 14600 cm^{-1} , plus élevée d'environ 200 cm^{-1} pour les deux complexes que pour le radical libre (14400 cm^{-1}).

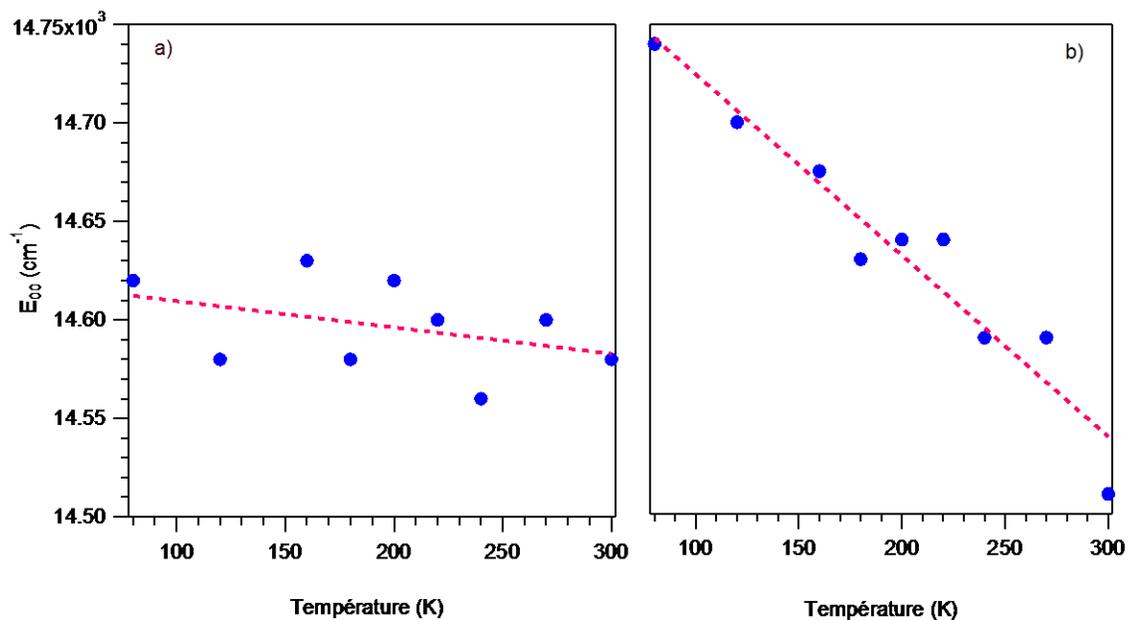


Figure III.13: Variation du paramètre E_{00} en fonction de la température

a) $[\text{Tb}(\text{hfac})_3\text{NIT2-Py}]$, et b) $[\text{Y}(\text{hfac})_3\text{NIT2-Py}]$

La variation des valeurs des décalages Δ le long de coordonnées normales en fonction de la température est illustrée à la figure III.14. Sa variation avec la température est similaire pour les deux complexes. Elle ne présente qu'une petite variation ne dépassant pas 10%, confirmant ainsi l'absence de modifications structurales et concordant avec les informations obtenues par la spectroscopie Raman.

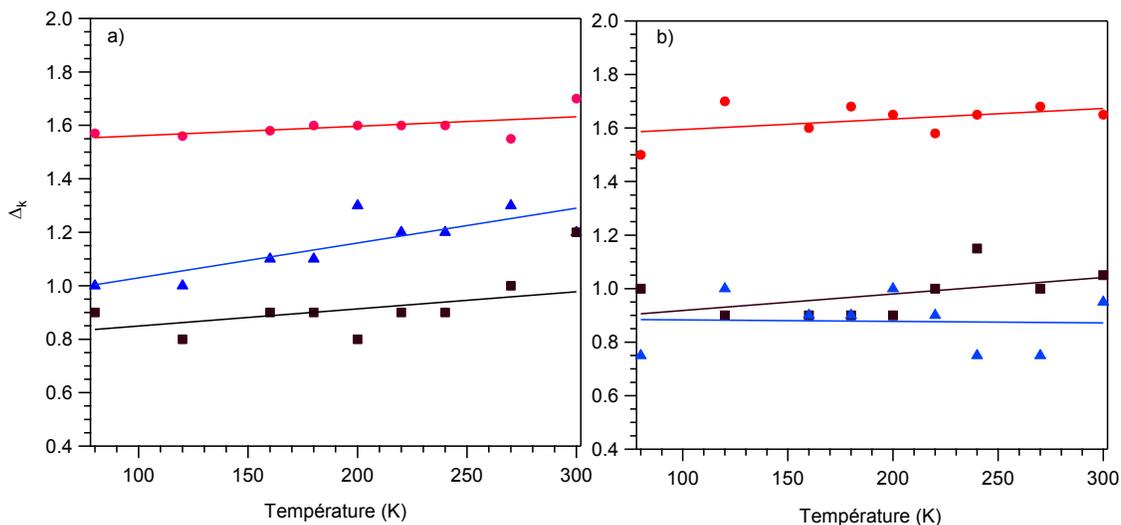


Figure III.14: Variation des décalages Δ_k avec la température

a) $[\text{Tb}(\text{hfac})_3\text{NIT2-Py}]$, b) $[\text{Y}(\text{hfac})_3\text{NIT2-Py}]$, Δ_1 (●), Δ_2 (▲) et Δ_3 (■)

Pour les deux complexes, la comparaison des différents paramètres issus du calcul et leur variation avec la température montre que le facteur phénoménologique Γ est le principal paramètre présentant une variation significative. Ce paramètre augmente par $0.37 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$ et $0.64 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$ quand la température augmente de 80 K à 300 K pour les complexes $[\text{Tb}(\text{hfac})_3\text{NIT2-Py}]$ et $[\text{Y}(\text{hfac})_3\text{NIT2-Py}]$ comme le présente la figure III.15.

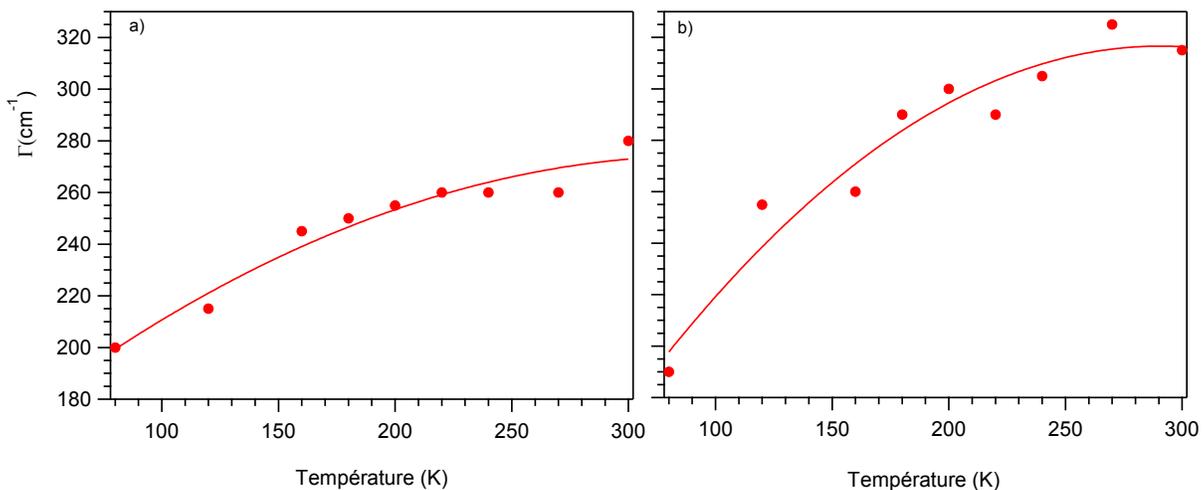


Figure III.15: Variation du paramètre Γ avec la température

a) $[\text{Tb}(\text{hfac})_3\text{NIT2-Py}]$ et b) $[\text{Y}(\text{hfca})_3\text{NIT2-Py}]$

III.3.1 Effet du ligand non radicalaire (acac)

Nous avons examiné l'influence du ligand non radicalaire par utilisation de l'acétylacétonate (acac), ligand qui remplace hfac. Les deux complexes ont été étudiés dans les mêmes conditions. Les études structurales montrent que le centre métallique conserve son environnement avec des distances similaires aux complexes avec le ligand hfac. Les spectres Raman à température variable ne présentent pas des changements significatifs, cependant les spectres de luminescence montrent les mêmes caractéristiques que ceux observés pour les complexes avec ligands hfac à savoir le rapprochement des maxima avec l'augmentation de la température, et une variation linéaire de ces maxima avec la température, comme présenté à la figure III.16.

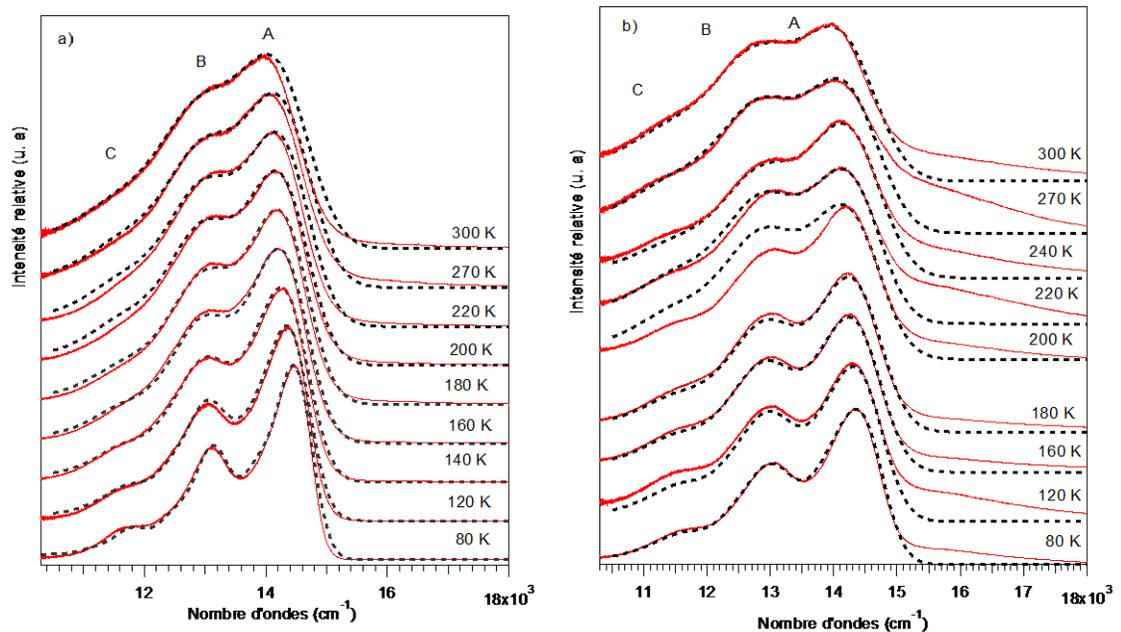


Figure III.16: Spectres expérimentaux (ligne continue) et calculés (ligne pointillée) pour les complexes, a) $[\text{Tb}(\text{acac})_3\text{NIT2-Py}]$, et b) $[\text{Y}(\text{acac})_3\text{NIT2-Py}]$

Les valeurs des paramètres utilisés pour le calcul des spectres de luminescence pour les deux complexes avec le ligand non radicalaire (acac) sont données au tableau III.6.

Tableau III.6: Valeurs des paramètres utilisés pour le calcul des spectres de luminescence des complexes (Tb, Y)(acac)₃NIT2-Py

	T (K)	E ₀₀ (cm ⁻¹)	Γ (cm ⁻¹)	v ₁ (cm ⁻¹)	v ₂ (cm ⁻¹)	v ₃ (cm ⁻¹)	Δ ₁	Δ ₂	Δ ₃
[Tb(acac) ₃ -NIT2-Py]	80	14450	195	1361.0	613.2	248.0	1.16	1	0
	120	14400	225	1365.0	613.2	248.0	1.17	1	0.5
	160	14360	255	1365.2	613.2	248.0	1.17	1	0.7
	180	14350	270	1365.1	613.2	248.0	1.17	1	0.8
	200	14350	280	1365.0	613.2	248.0	1.18	1.05	0.8
	220	14340	290	1365.2	613.2	248.0	1.23	1.07	0.8
	240	14340	300	1365.2	613.2	248.0	1.24	1.07	0.8
	270	14340	320	1365.0	613.2	248.0	1.24	1.07	0.8
	300	14310	340	1365.1	613.2	248.00	1.24	1.07	1
[Y(acac) ₃ NIT2-Py]	80	14505	225	1446.6	611.64	258.36	1.22	1	1
	120	14480	250	1447	611.7	258.00	1.28	1	1
	160	14430	270	1447	611.7	258.00	1.28	1	1
	180	14410	280	1447	611.7	258.00	1.27	1.05	0.85
	200	14400	300	1447	611.7	258.00	1.25	1.03	0.85
	220	14400	300	1444.6	613.49	258.00	1.35	1.15	1
	240	14350	325	1447	611.7	258.00	1.25	1.05	0.9
	270	14350	325	1447	611.7	258.00	1.37	1.15	1.1
	300	14280	340	1444.6	613.50	258.36	1.37	1.15	1

L'écart d'énergie entre les maxima A et B est reproduit pour les deux complexes comme présenté à la figure III.17.

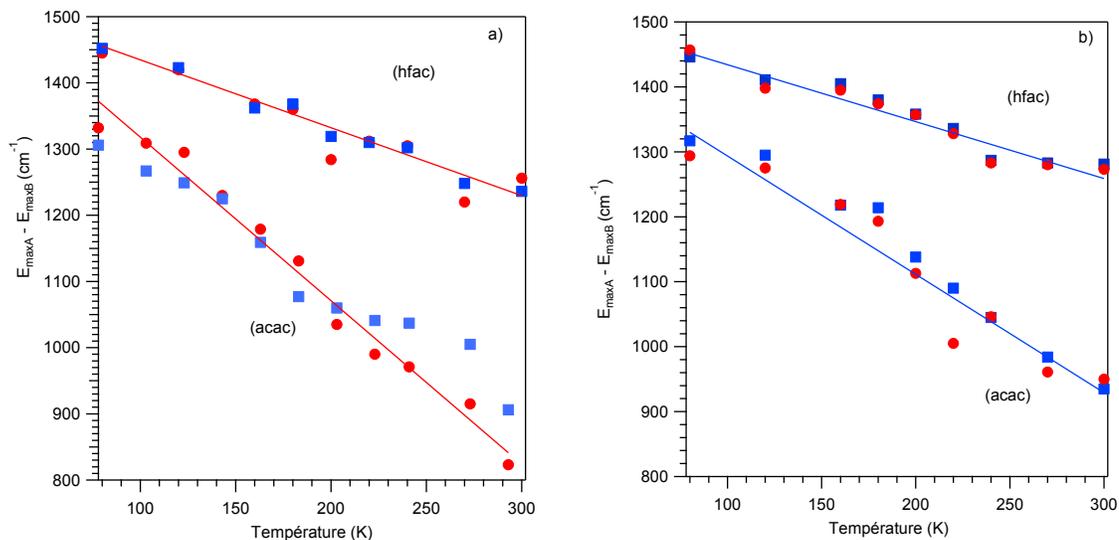


Figure III.17: Différence $E_{\max A} - E_{\max B}$ expérimentale (●) et calculée (■) pour les complexes a) $[\text{Tb}(\text{acac})_3\text{NIT2-Py}]$ et b) $[\text{Y}(\text{acac})_3\text{NIT2-Py}]$

L'énergie à l'origine varie de façon linéaire avec la température et de façon plus importante pour le complexe $[\text{Y}(\text{acac})_3\text{NIT2-Py}]$ comme présenté à la figure III.18.

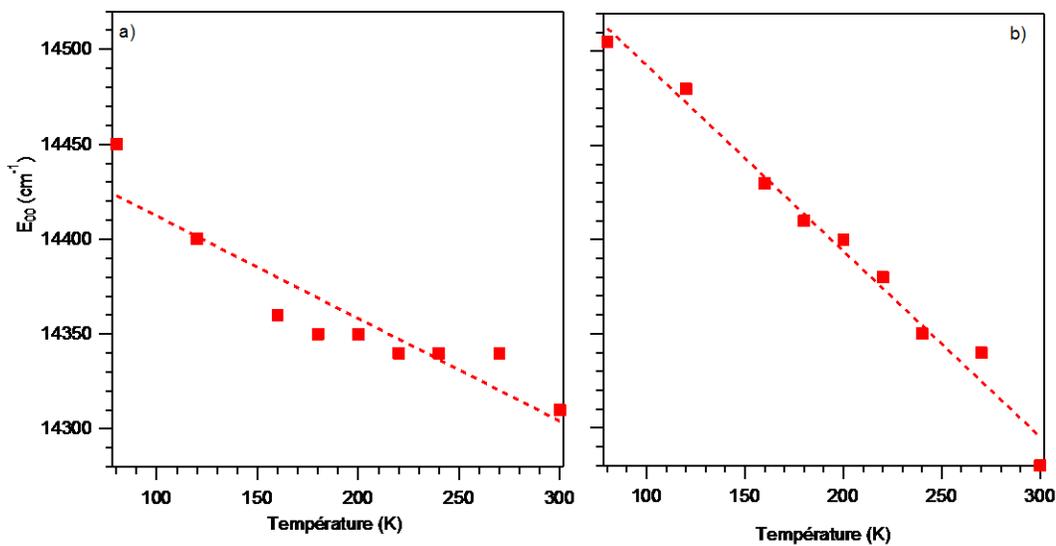


Figure III.18: Variation de E_{00} avec la température pour les complexes a) $[\text{Tb}(\text{acac})_3\text{NIT2-Py}]$ et b) $[\text{Y}(\text{acac})_3\text{NIT2-Py}]$

Le paramètre Γ présenté à la figure III.19 montre une variation importante avec la température et cette variation permet de reproduire les spectres expérimentaux de luminescence comme pour les complexes avec le ligand non radicalaire hfac. Le paramètre Γ augmente par $0.65 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$ pour $[\text{Tb}(\text{acac})_3 \text{NIT2-Py}]$ et $0.52 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$ pour $[\text{Y}(\text{acac})_3 \text{NIT2-Py}]$.

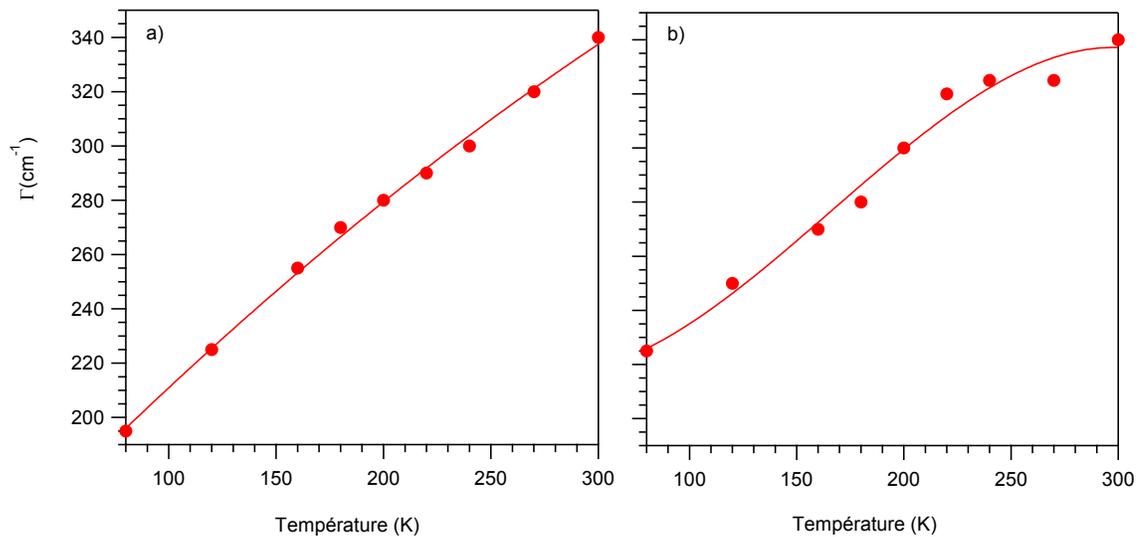


Figure III.19: Variation du paramètre Γ avec la température pour les complexes a) $[\text{Tb}(\text{acac})_3 \text{NIT2-Py}]$ et b) $[\text{Y}(\text{acac})_3 \text{NIT2-Py}]$

III.3.2 Analyse

On remarque que pour les deux complexes $[\text{Tb}(\text{III})\text{NIT2-Py}]$ et $[\text{Y}(\text{III})\text{NIT2-Py}]$, en présence des deux ligands non radicalaires hfac et acac, l'écart en énergie observé entre les deux maxima A et B des bandes de luminescence varie avec la température. L'écart change de l'ordre de 200 cm^{-1} entre la température ambiante et 80 K. L'analyse des spectres Raman montre que la structure ne subit que des changements très mineurs. Aucune bande Raman n'explique cette dépendance ni cet écart d'environ 200 cm^{-1} . Le calcul des spectres de luminescence par la théorie quantique dépendante du temps a permis de reproduire les spectres expérimentaux avec un bon accord. D'après les données du calcul, seule la variation du paramètre Γ avec la température permet d'expliquer cet effet. En littérature l'effet MIME a été décrit^{48,61}, la théorie de cet effet est décrite en termes de valeurs de t_{max}

de la fonction d'autocorrélation. Une équation simple pour la détermination de la fréquence ω_M responsable de l'effet MIME a été donnée ⁶¹:

$$\omega_M = \{\sum_k \omega_k^2 \Delta_k^2 + 4\Gamma^2\} / \sum_k \omega_k \Delta_k^2 n_k$$

Cette équation reproduit bien la fréquence responsable de l'effet MIME décrit pour le composé $W(CO)_5(py)$ ⁶¹. L'emploi de cette équation dans notre cas montre une augmentation avec l'augmentation du paramètre Γ et une variation d'environ 40 cm^{-1} . Elle est beaucoup plus petite que celle observée pour les spectres expérimentaux (200 cm^{-1}) et se produit dans le sens contraire comme présenté à la figure III.20 pour le complexe $[Y(acac)_3NIT2-Py]$ et $[Y(hfac)_3NIT2-Py]$:

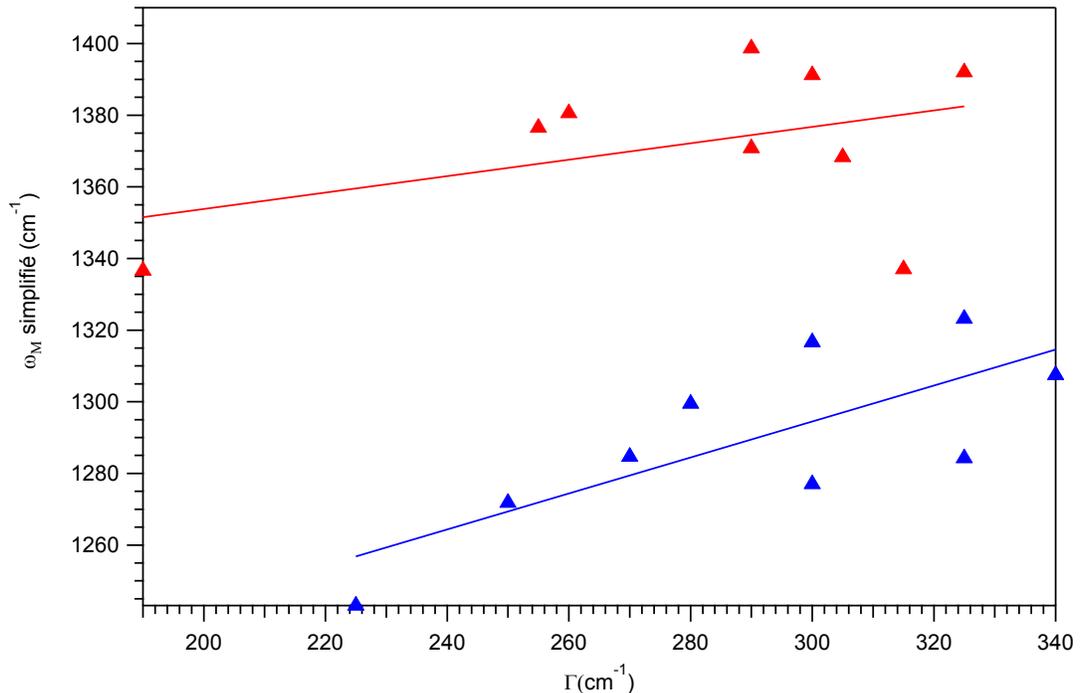


Figure III.20: Fréquence ω_M calculé à l'aide de la formule simplifiée pour les complexes $[Y(acac)_3NIT2-Py]$ (▲) et $[Y(hfac)_3NIT2-Py]$ (▲)

Effet de Γ

L'effet de la variation du paramètre Γ a été analysé par des calculs du spectre de luminescence pour différentes valeurs de Γ dans le cas d'une seule fréquence avec un décalage Δ non nul.

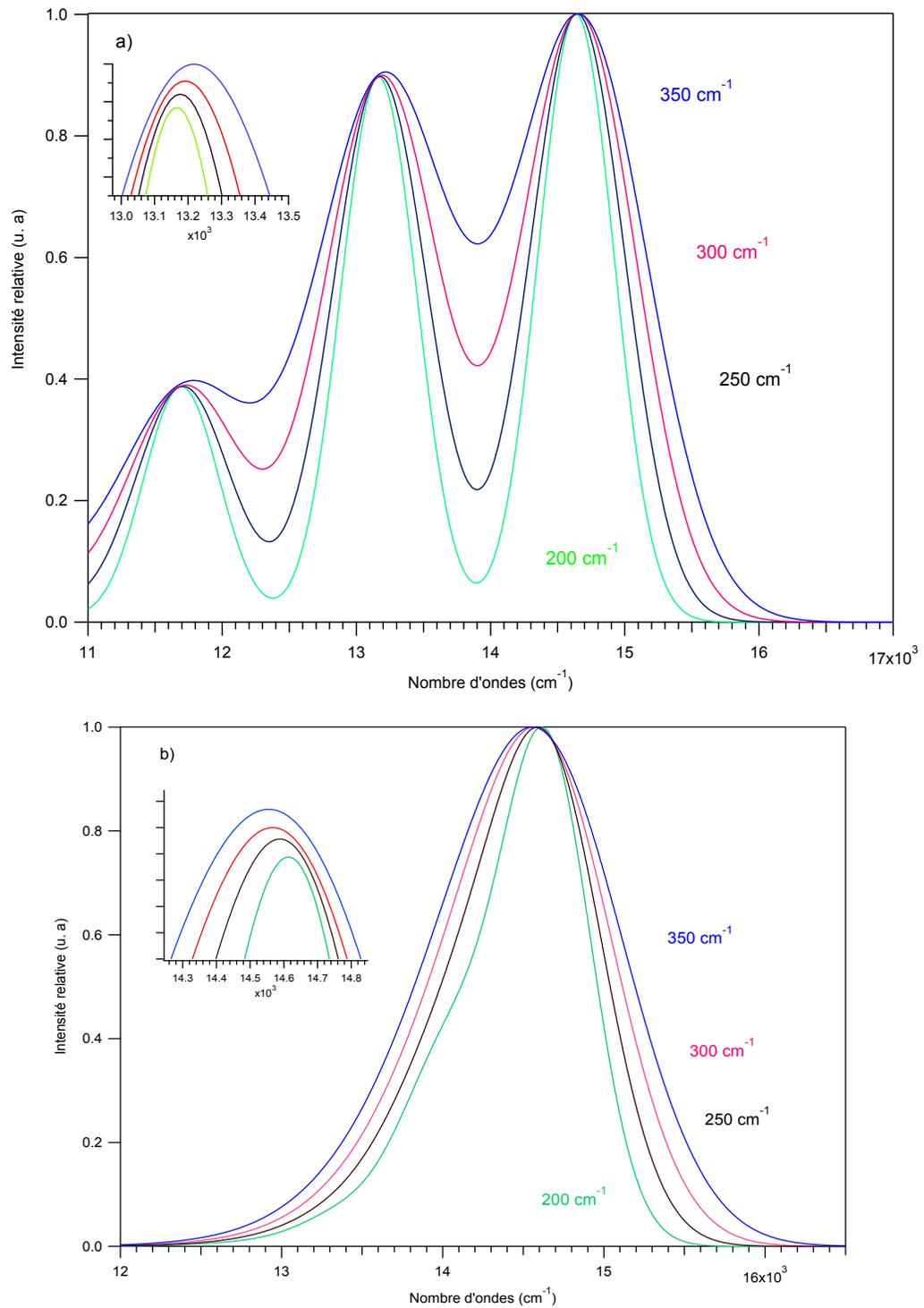


Figure III.21: Spectres calculés pour différentes valeurs de Γ (les valeurs sont notées sur le graphe) a) pour une fréquence de 1472 cm⁻¹, b) pour une fréquence de 621 cm⁻¹ (dans l'encadré les spectres ont été décalés suivant l'axe des intensités pour plus de clarté)

Une valeur non zéro de Δ conduit à une structure vibronique, soit entièrement ou partiellement résolue. Pour des valeurs de 0.5 et 1.0 de Δ et pour la même valeur de Γ , plus la valeur de Δ est grande, plus la décroissance de la fonction d'autocorrélation est plus rapide, mais l'élargissement n'est pas symétrique. Dans l'exemple de la figure III.22, la fonction d'autocorrélation présente un plateau à environ 40 fs pour Δ non nul, contrairement à la diminution observée pour $\Delta = 0$. Cela conduit à un élargissement de la bande de luminescence principalement sur le côté de faible énergie de E_{00} et à un décalage du maximum de la bande vers le côté des faibles énergies.

La combinaison avec le mode vibrationnel à haute fréquence 1472 cm^{-1} mène à un maximum de la bande à énergie plus élevée qui se décale vers des énergies faibles tant que Γ augmente.

Le maximum du premier élément de la progression dans le mode à haute fréquence est déterminé par le plus court des t_{max} de la fonction d'autocorrélation, à environ 20 fs. Il n'est pas affecté autant par les effets de t_{max} à 40 fs et reste donc essentiellement à une énergie identique déterminée à partir de l'équation analytique pour l'intervalle MIME. La différence entre les maxima diminue et l'effet peut être observé dans les conditions suivantes:

- 1.- La progression de haute fréquence (fréquence supérieure à 5Γ).
- 2.- Au moins un mode à basse fréquence avec un décalage $\Delta \neq 0$ (fréquence inférieure à 2Γ).

Conclusion

Les propriétés spectroscopiques de luminescence des complexes étudiées dans ce chapitre dépendent de la température tandis que leurs structures ne présentent pas des changements importants avec la température comme le suggèrent les variations mineures des pics Raman. Les écarts d'énergie entre les maxima varient avec la température, variations de l'ordre de 200 cm^{-1} sur la gamme de températures étudiées. Aucune bande Raman ne présente cette variation. L'utilisation d'une combinaison de fréquences a permis de calculer ces spectres expérimentaux et d'expliquer les variations avec la température que présentent les spectres de luminescence.

Chapitre IV : Propriétés spectroscopiques d'une série de complexes d'or(I)

IV.1 Introduction

Dans le chapitre III, nous avons présenté des transitions électroniques qui sont plutôt centrées sur le ligand et sont modifiées par le métal. Dans ce chapitre nous présentons des cas de transitions centrées sur l'ion métallique d'or(I). Nous explorons l'influence des ligands des complexes trimétalliques d'or(I) conjointement à l'effet de la variation des conditions externes de pression et de température sur le comportement de luminescence. Les spectres de luminescence pour les différents trimères d'or(I) et leur interprétation seront présentés en relation aux données cristallographiques⁶² obtenues par l'équipe du Professeur Paul. R. Raithby, Université de Bath (Angleterre). Ces données cristallographiques à pression et température variables sont utilisées pour mieux comprendre les différents phénomènes spectroscopiques. Les différents types d'empilements et les distances intermétalliques seront examinés pour expliquer les déplacements observés pour les bandes de luminescence. Dans ces complexes, les interactions aurophiles sont dominantes, mais ne sont pas les seuls effets à considérer. D'autres facteurs sont à examiner tels que la structure moléculaire et les différentes interactions intermoléculaires.

Présentation des complexes d'or (I) étudiés

Les complexes moléculaires d'or(I) présentent un intérêt croissant dans plusieurs domaines d'application, en particulier en photonique, principalement à cause de leur luminescence²⁰. Ces applications ont été développées surtout pour les dicyanoaurates, qui présentent un décalage du maximum de la bande de luminescence vers le rouge avec la diminution de température⁶³ ou l'augmentation de la pression^{35,64}. Pour comprendre l'influence des interactions aurophiles et d'autres effets structuraux, en particulier les

interactions Au-Au sur la luminescence, cinq complexes d'or(I) ont été analysés par spectroscopie. Ces complexes ont été caractérisés par la diffraction X sur monocristal à plusieurs températures et pressions. L'effet de la variation de ces deux paramètres sur le comportement de luminescence nous permettra de comprendre l'origine de leurs propriétés de luminescence et de les comparer à leurs propriétés structurales. Les complexes utilisés pour cette étude sont présentés au tableau IV.1

Tableau IV.1: Les cinq trimères d'or(I) étudiés et leur nomenclature

Nom	Nom	Unité asymétrique
4.1	<i>tris</i> (μ_2 -pyrazolato- <i>N,N</i>)- <i>tri-or</i> (I)	[Au(μ -pz)] ₃ ^{62,65}
4.2	<i>tris</i> (μ_2 -3,5-diphénylpyrazolato- <i>N,N</i>)- <i>tri-or</i> (I)	[Au(μ -3,5-Ph ₂ -pz)] ₃ ^{62,66}
4.3	<i>tris</i> (μ_2 -3,5-diisopropyl-1,2,4-triazolato- <i>N,N</i>)- <i>tri-or</i> (I)	[Au(3,5- <i>i</i> -Pr ₂ Tz)] ₃ ^{20,62}
4.4	<i>tris</i> (μ_2 -3-méthyl-5-phénylpyrazolato- <i>N,N</i>)- <i>tri-or</i> (I)	[Au(μ -3-Me-5-Ph-pz)] ₃ ^{62,65}
4.5	<i>tris</i> (μ_2 -3,4,5-triméthyl pyrazolato- <i>N,N</i>)- <i>tri-Au</i> (I)	[Au(μ -3,4,5-Me-pz)] ₃ ⁶²

pz= anion pyrazolate, C₃H₃N₂⁻

La figure IV.1 représente les structures schématiques pour les 5 complexes étudiés

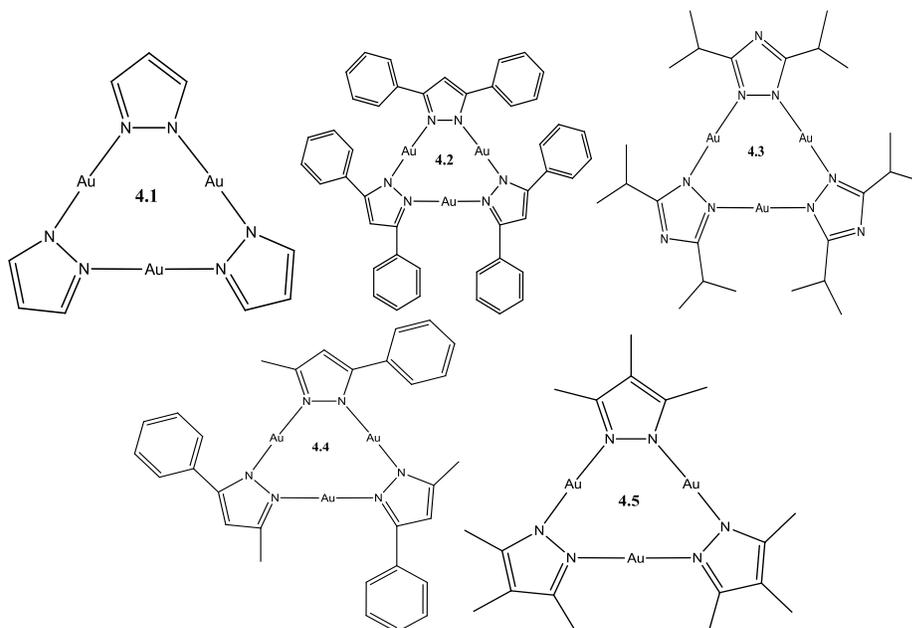


Figure IV.1: Structure schématique des complexes d'or(I) étudiés

La synthèse des complexes **4.1**, **4.2**, **4.4** et **4.5** est très similaire. Elle consiste à l'ajout en excès de triéthylamine à une solution de chlorure d'or Au(THT)Cl dans THF ^{62,65} comme montre le schéma suivant. Le cristal est obtenu après une évaporation très lente.

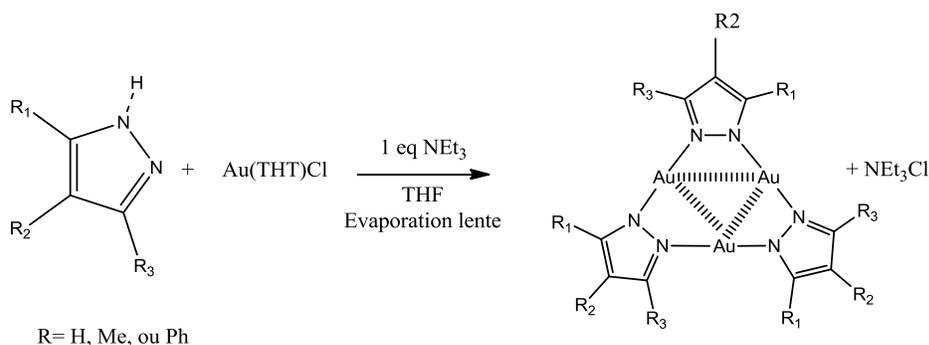


Figure IV.2: Procédure de synthèse utilisée pour les complexes d'or(I) étudiés

Pour le complexe **4.3**, la synthèse se fait dans une solution de méthanol comme décrit en littérature ²⁰. Le schéma ci dessous montre la procédure utilisée pour sa synthèse.

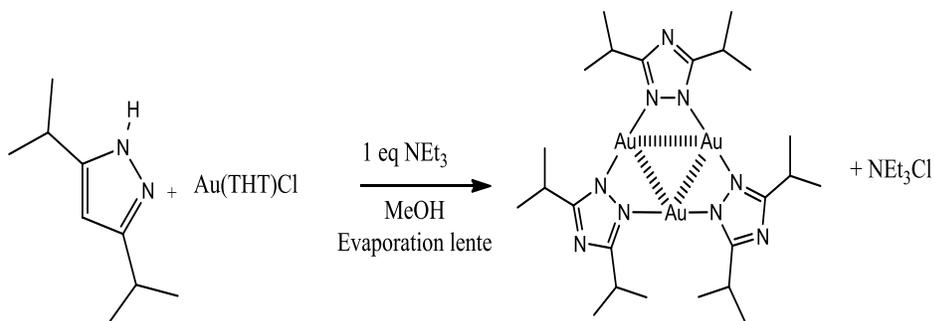


Figure IV.3: Procédure de synthèse utilisée pour le complexe **4.3**

Les procédures utilisées pour chaque complexe sont décrites plus en détail en littérature ^{20,62,65,67}. Le produit final est obtenu sous forme de monocristal et tous les composés sont stables aux conditions ambiantes. Les différentes structures sont étudiées par la cristallographie. On peut aussi voir que ces composés ont des comportements différents au niveau spectroscopique parce que les mailles et les structures s'adaptent de manière différente aux perturbations externes. La diminution de la température ou l'augmentation de la pression mènent à une réduction des distances, voir même une transition de phase pour certains complexes. Deux types d'interactions Au-Au sont à considérer:

- les interactions Au-Au intra-trimères, entre centres Au(I) induits par la présence des ligands ne présentant pas de variation significative avec la température et la pression.
- les interactions Au-Au inter-trimères qui représentent les interactions entre ions d'or(I) de deux unités voisines, entre deux trimères isolés et aussi entre hexamères qui sont très sensibles aux perturbations externes. Le schéma suivant illustre ces différents types d'interactions dans le complexe **4.1**

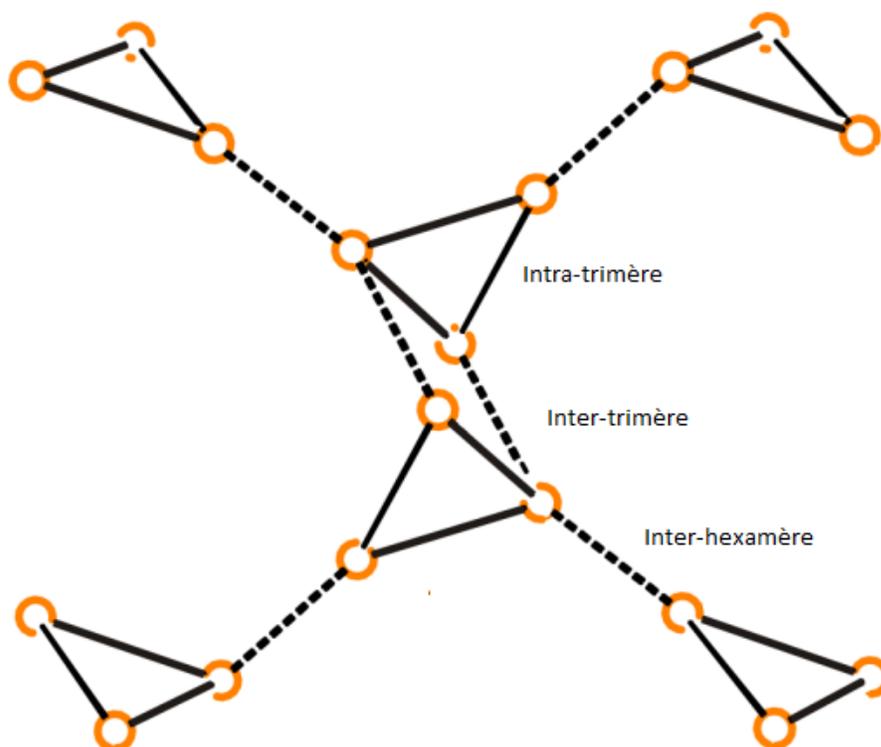


Figure IV.4: Les trois types d'interactions entre les ions d'or(I) dans le complexe **4.1**

IV.2 Résultats spectroscopiques

IV.2.1 Complexe 4.1: tris (μ_2 -pyrazolato-N,N)-tri-or(I)

Luminescence à pression variable

La figure IV.5a montre les spectres de luminescence normalisés pour les différentes pressions explorées sur le complexe **4.1**.

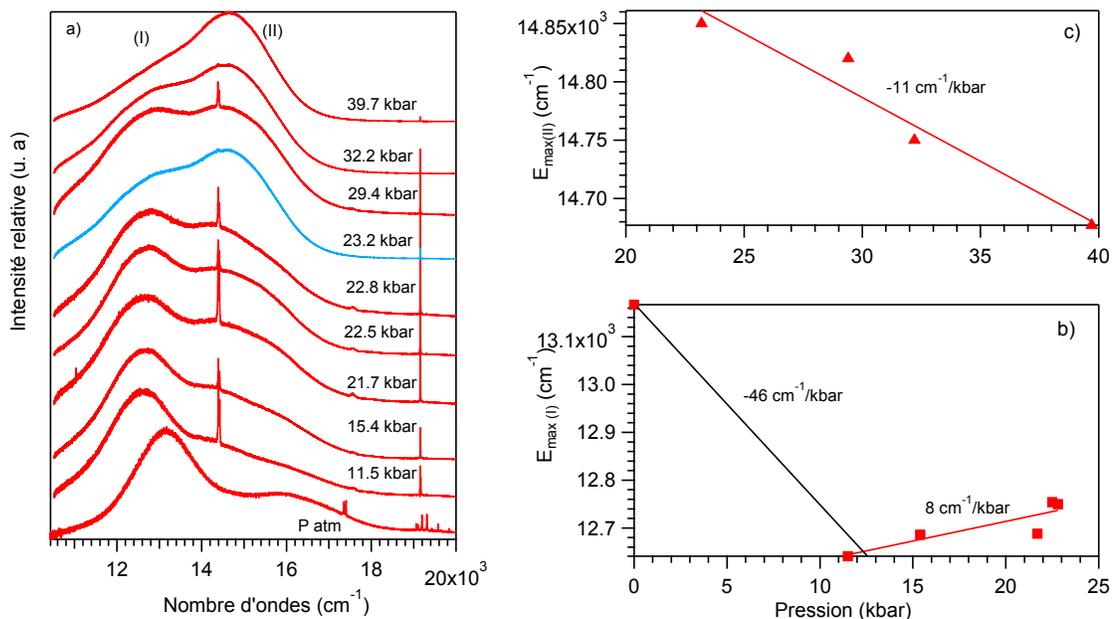


Figure IV.5: a) Spectres de luminescence du complexe **4.1** à pression variable, b) variation de E_{\max} (I), et c) variation de E_{\max} (II).

Le profil de luminescence pour le complexe **4.1** est grandement modifié sous l'effet de la pression. Ceci concerne la forme des bandes et la position de leur maximum. Le spectre de luminescence à pression ambiante présente une bande (I) large dont le maximum se manifeste à environ 13165 cm^{-1} , et un épaulement visible vers 16000 cm^{-1} . Le maximum de la bande (I) se déplace vers les basses fréquences jusqu'à 11 kbar. A cette pression, on note la disparition de cet épaulement et l'apparition d'un autre aux alentours de 14600 cm^{-1} , qui prendra la forme d'une bande (II) au fur et à mesure que la pression augmente. Pour des pressions supérieures à 22 kbar, la bande (II) se situant aux environs de 14850 cm^{-1} devient plus intense et son intensité augmente avec la pression au détriment de celle de la bande (I). Cette dernière disparaît complètement à des pressions voisines de 40 kbar. Les deux bandes sont très larges avec une largeur à mi-hauteur d'environ 2000 cm^{-1} . L'examen de la variation du E_{\max} (I) en fonction de la pression, présentée à la figure IV.5 (b) montre que cette variation a un comportement bimodal, elle est d'environ $-46 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ jusqu'à 11.5 kbar, puis de l'ordre de $8 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ vers les hautes énergies. La variation du maximum de la bande (II) est présentée à la figure IV.5 (c), elle est linéaire avec une variation de l'ordre de $-11 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$. Pour les pressions intermédiaires entre 22 kbar et 29 kbar, les deux bandes

de luminescence coexistent avec des intensités comparables. On note que la détermination du maximum de la bande (II) est difficile à cause de son chevauchement avec celle due à la luminescence du rubis. La différence d'énergie entre les maxima des deux bandes est d'environ 1500 à 1900 cm^{-1} . Ceci pourrait être le résultat d'un changement structural induit par la pression.

Spectres Raman à pression variable

Les spectres Raman en fonction de la pression (entre P_{amb} et 32 kbar) du complexe **4.1** sur la zone de fréquence de 100 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} ont été mesurés. On peut observer l'effet de la pression sur certaines des vibrations du complexe **4.1** à la figure IV.6a et à la figure IV.7. Ces spectres montrent que les ratios d'intensité et les positions des bandes ne changent pas beaucoup avec la pression, indiquant que le composé ne subit pas de transition de phase, et qu'il n'y a pas de variation majeure de la structure avec les changements de pression. Les spectres Raman ne donnent pas beaucoup d'information car l'intensité des bandes diminue rapidement avec la pression. Tous ces spectres Raman sont reproductibles et réversibles ce qui montre que l'effet de la pression n'est pas permanent.

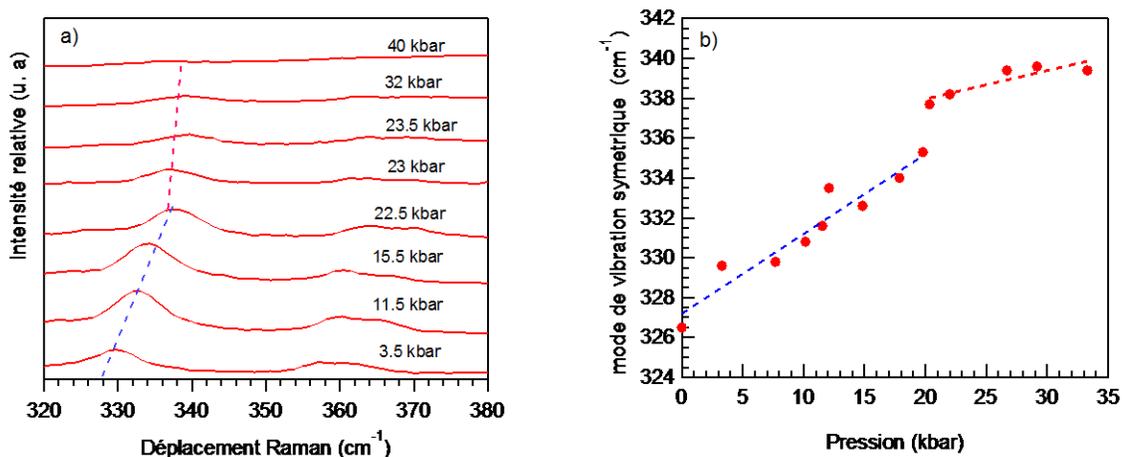


Figure IV.6: a) Spectre Raman entre 320 cm^{-1} et 380 cm^{-1} et b) variation de la fréquence du mode symétrique pour le complexe **4.1** avec la pression.

Le spectre Raman du complexe **4.1** à pression ambiante présente des similitudes à celui publié pour le complexe Ag(I)-Pyrazolide⁶⁸. Avec l'augmentation de la pression les différentes bandes Raman se déplacent de façon très faible vers les hautes fréquences. Ceci

montre que la structure ne subit pas des changements majeurs, toutefois un changement d'évolution des différents pics se produit aux alentours de 20 kbar, zone de pression pour laquelle la bande (II) de luminescence commence à devenir plus intense. La figure IV.6a montre le spectre Raman entre 320 et 380 cm^{-1} pour les deux modes symétrique et asymétrique Au-N, et sur la figure IV.6b est présentée l'évolution de la bande Raman du mode symétrique. Le mode antisymétrique qui se manifeste vers 360 cm^{-1} est présent aussi, mais son intensité est très faible ce qui rend son analyse difficile. L'évolution de la bande Raman la plus intense du spectre qui se manifeste vers 1180 cm^{-1} présente une discontinuité dans son évolution aux alentours de 22 kbar comme présenté à la figure IV.7, et la bande devient plus symétrique pour les hautes pressions.

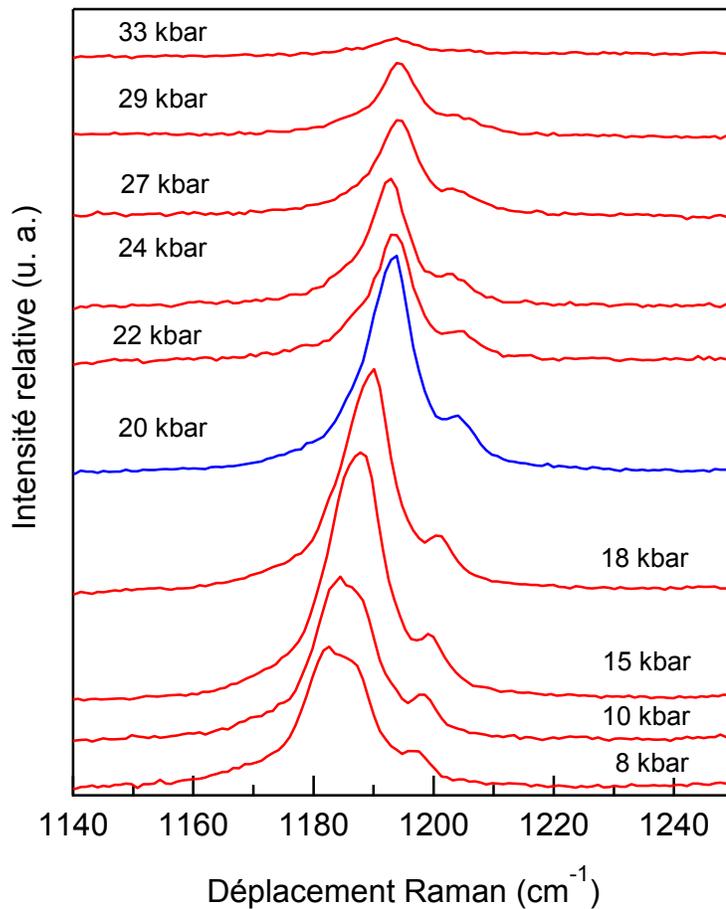


Figure IV.7: Spectres Raman entre 1140 cm^{-1} et 1250 cm^{-1} du complexe **4.1** à pression variable

Luminescence à température variable

Les spectres de luminescence du complexe **4.1** à température variable sont présentés sur la figure IV.8 a), et la variation de E_{\max} pour les bandes (I) et (II) aux figures IV.8 b) et IV.8 c).

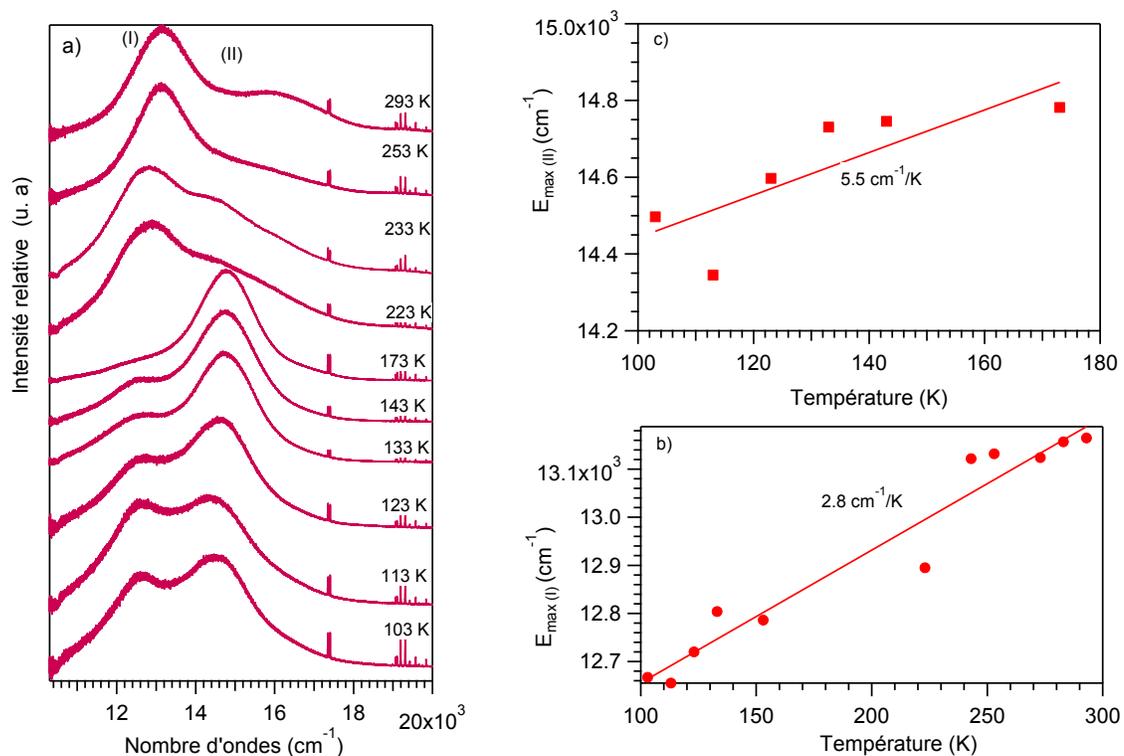


Figure IV.8: a) Spectres de luminescence à température variable du complexe **4.1**, b) variation de $E_{\max(I)}$ et c) variation de $E_{\max(II)}$

Comme observé pour le complexe **4.1**, à pression variable, la variation de la température a un effet sur les spectres de luminescence. A température ambiante, la principale bande de luminescence est très large avec un maximum situé à 13165 cm^{-1} accompagné d'un épaulement vers 16000 cm^{-1} . Cet épaulement disparaît et un autre apparaît aux températures inférieures à 230 K vers 14560 cm^{-1} . Cet épaulement prend la forme d'une bande dont l'intensité augmente au fur et à mesure que la température diminue. L'évolution des maxima des deux bandes est présentée sur la figure IV.8b et IV.8c. Le maximum de la bande (I) présente une évolution très faible vers les hautes énergies de l'ordre de $2.8 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$. Le maximum de la bande (II) présente un déplacement vers les hautes énergies de l'ordre de

$5.5 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$. On note la coexistence des deux bandes pour les basses températures avec une différence d'énergie entre les deux bandes de l'ordre de 1700 cm^{-1} à 2000 cm^{-1} , du même ordre de grandeur que celle observée à pression variable.

Spectroscopie Raman à température variable

Les spectres Raman à température variable pour le complexe **4.1** ont été mesurés sur la plage de fréquence de 100 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} . En général les spectres Raman présentent une meilleure résolution à basse température. La figure IV.9 montre les spectres Raman sur certaines plages de fréquence.

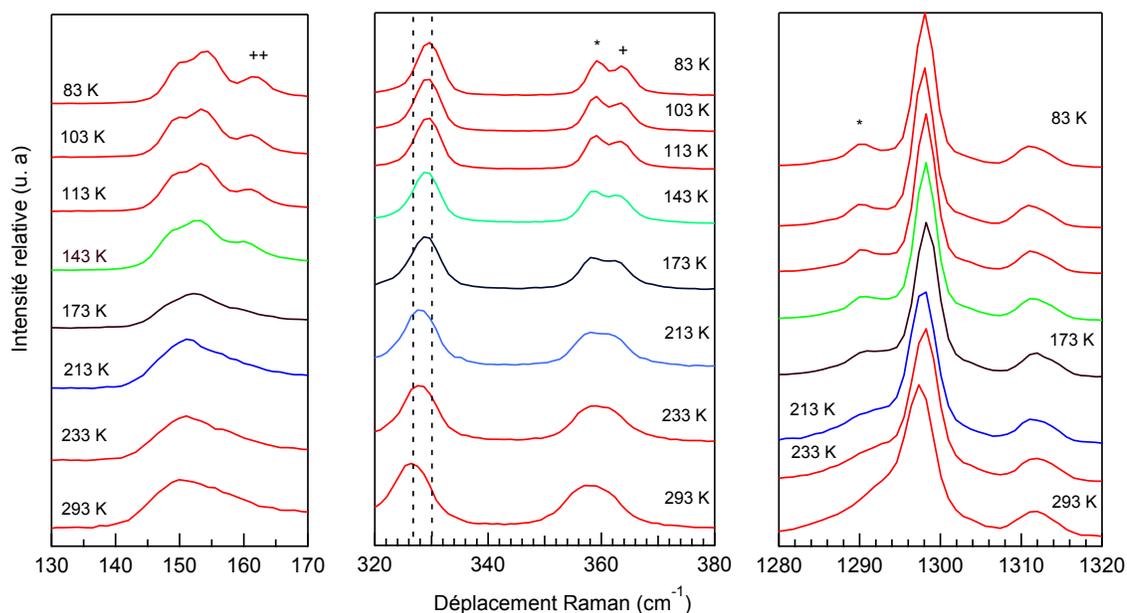


Figure IV.9: Spectre Raman ($\lambda_{\text{ex}}=785 \text{ nm}$) du complexe **4.1** à température variable

Ces spectres ne montrent aucune évidence pour une transition de phase, et l'évolution des bandes Raman est continue. On note toutefois l'apparition vers 160 cm^{-1} d'une bande Raman aux températures inférieures à 150 K , et une bande Raman vers 1290 cm^{-1} à partir de 213 K (zone de température pour laquelle la bande de luminescence à plus haute énergie devient plus intense) comme on note un dédoublement du pic de la vibration asymétrique vers 360 cm^{-1} qui se manifeste avec la diminution de la température. Ces observations peuvent être comparées avec les changements observés pour les spectres de luminescence. Le pic correspondant au mode de vibration symétrique Au-N à 330 cm^{-1} évolue avec la

diminution de la température mais de façon très faible par rapport à celle observée en pression, comme montré à la figure IV.10.

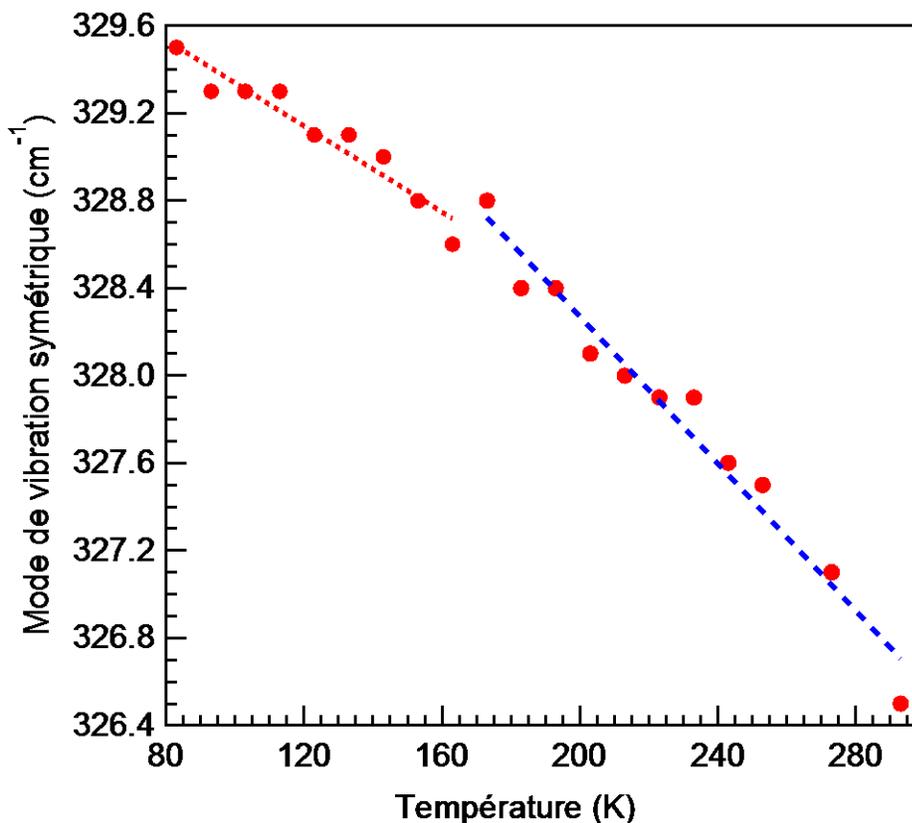


Figure IV.10: Variation de la position du pic symétrique pour le complexe **4.1** à température variable

IV.2.2 Complexe 4.2: tris(μ_2 -3,5-diphénylpyrazolato-N,N)-tri-or(I)

Luminescence à pression variable

Les spectres de luminescence du complexe **4.2** à pression variable sont présentés à la figure IV.11. Le complexe **4.2** ne présente pas de luminescence à pression atmosphérique. Aux pressions jusqu'à 30 kbar nous n'observons aucun changement au niveau de la luminescence. Les intensités qui se manifestent vers les hautes énergies sont dues aux bandes Raman et leur présence nous renseigne sur la très faible luminescence du matériau.

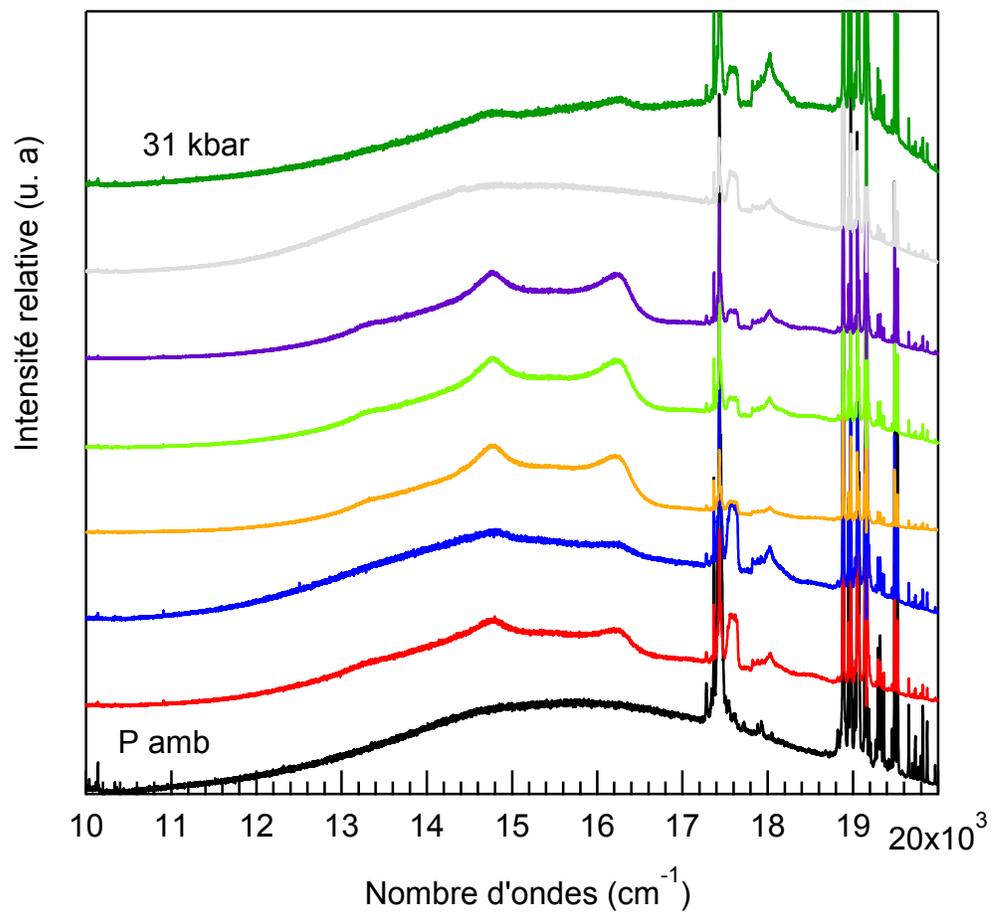


Figure IV.11: Spectres de luminescence du complexe **4.2** à pression variable

Spectres Raman à pression variable

Les spectres Raman pour le complexe **4.2** ne montrent pas de différences majeures avec la pression comme le présente la figure IV.12

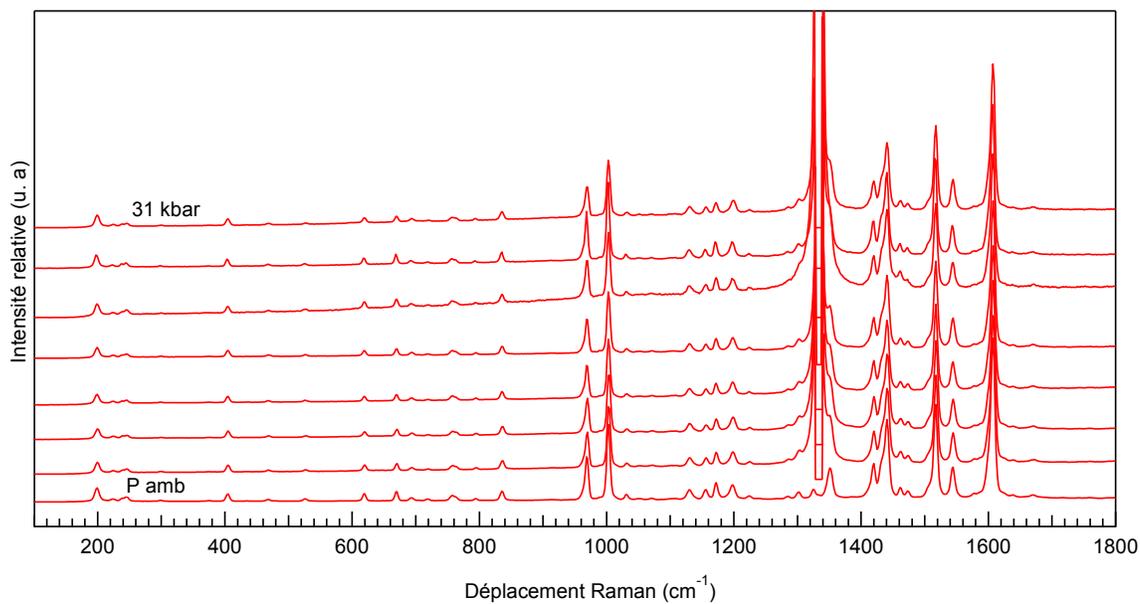


Figure IV.12: Spectres Raman pour le complexe **4.2** à pression variable

Luminescence à température variable

La luminescence ne dépend pas beaucoup de la température, comme illustré à la figure IV.13. Une luminescence très faible est observée sur toute la plage de température étudiée.

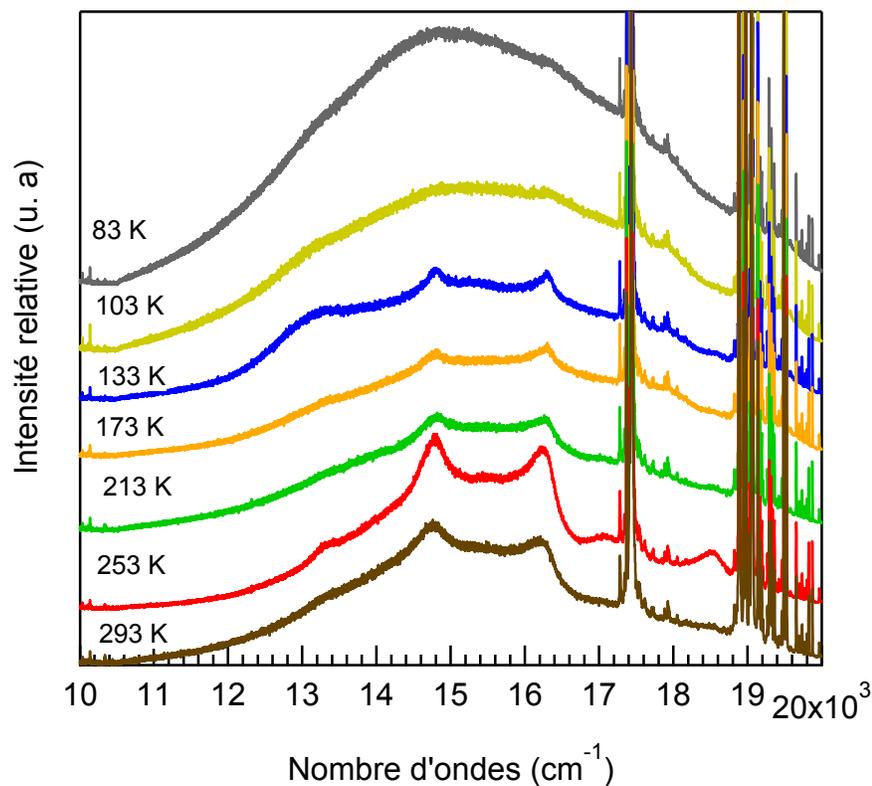


Figure IV.13: Spectre de luminescence du complexe 4.2 à température variable

IV.2.3 Complexe 4.3: tris (μ_2 -3,5-diisopropyl-1,2,4-triazolato-N,N)-tri-or(I)

Luminescence à pression variable

Les spectres de luminescence obtenus à pression variable pour le complexe 4.3. sont présentés à la figure IV.14a, et l'évolution de E_{\max} sur la figure IV.14b. Une bande assez large dont le maximum se situe vers 13870 cm^{-1} se manifeste à pression ambiante. Cette bande s'élargit davantage aux pressions élevées, ceci semble dû à une détérioration du cristal au fur et à mesure que la pression augmente.

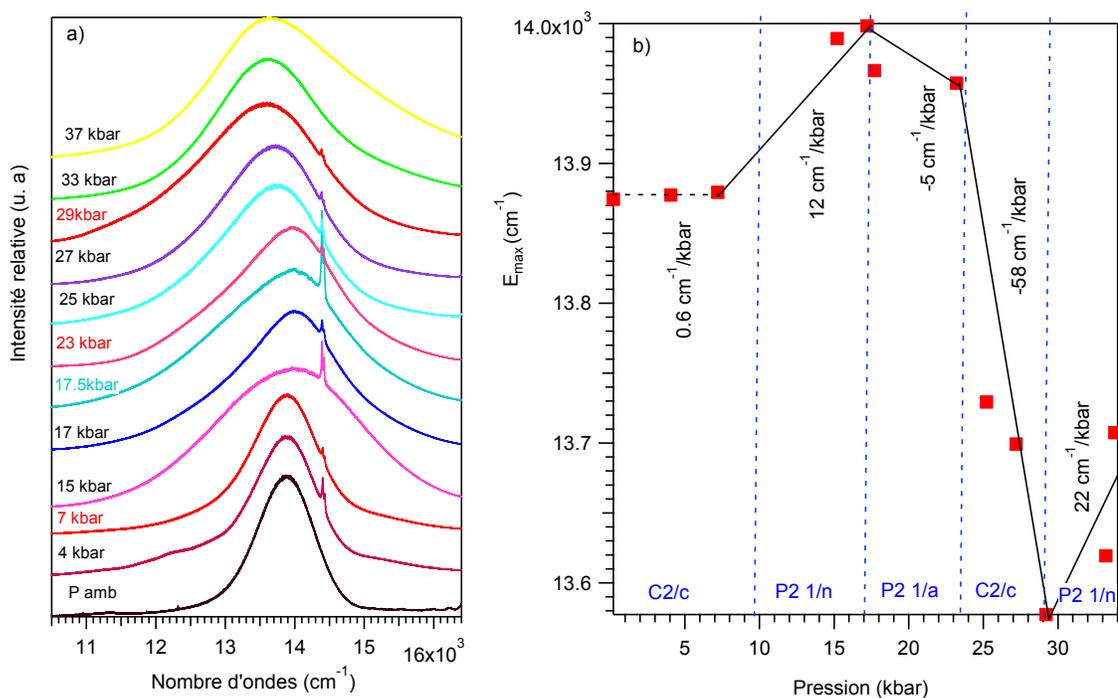


Figure IV.14: a) Spectres de luminescence à pression variable du complexe 4.3, et b) variation de E_{\max}

Pour les pressions inférieures à 10 kbar, la position du maximum n'est pas très sensible à la pression comme montré à la figure IV.14 (b). Elle se manifeste par une légère augmentation de l'ordre de $0.6 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$. Cette augmentation devient plus importante, de l'ordre de $12 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$, jusqu'à 17 kbar. Pour des pressions supérieures à 17 kbar, la position de E_{\max} diminue de $-5 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ jusqu'à 23 kbar, suivi d'une diminution assez importante de l'ordre de $-58 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$. Pour des pressions supérieures à 29 kbar, une évolution de E_{\max} de l'ordre de $22 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ vers les hautes énergies est observée. Ces informations témoignent d'un changement structural très important en fonction de la pression.

Spectres Raman à pression variable

Les différentes bandes Raman du spectre se décalent vers les hautes fréquences et perdent leur résolution avec l'augmentation de la pression comme présenté à la figure IV.15. Cela nous ne permet pas de déceler ces transitions, toutefois on peut remarquer le changement du rapport d'intensité des pics vers 1070 cm^{-1} et 1090 cm^{-1} .

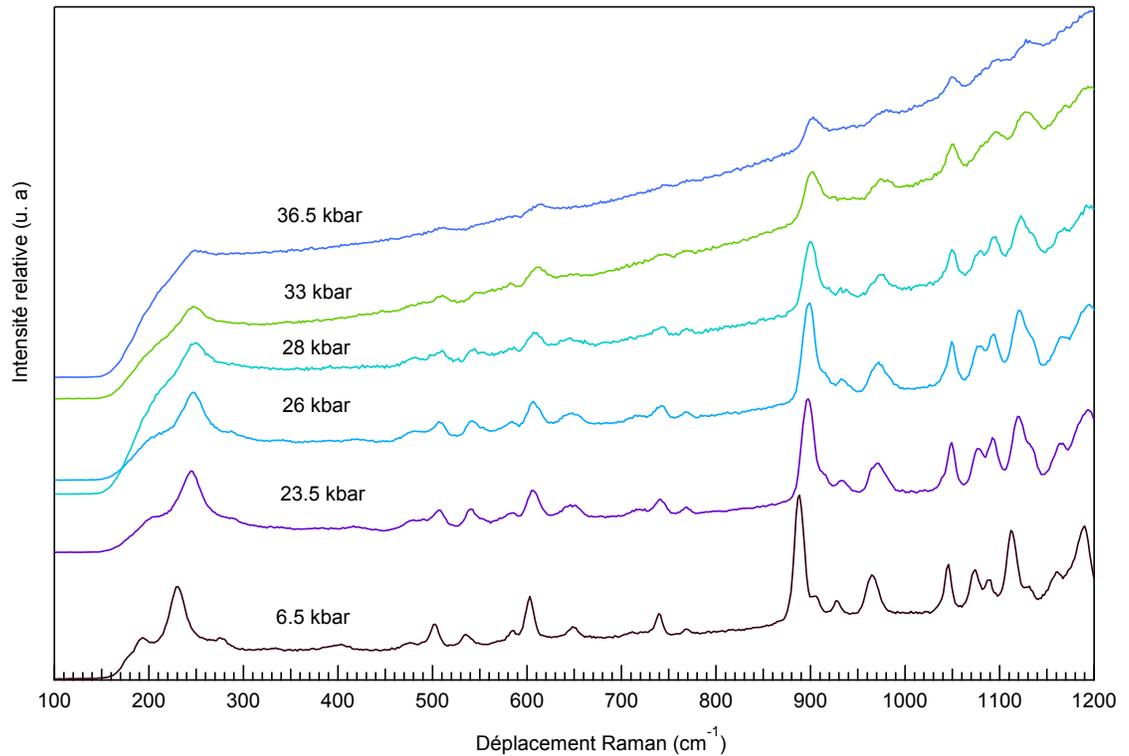


Figure IV.15: Spectres Raman pour le complexe **4.3** à pression variable

Luminescence à température variable

Les spectres de luminescence du complexe **4.3** aux différentes températures explorées sont présentés à la figure IV.16a, et la variation du maximum de la bande avec la température à la figure IV.17b. A température ambiante, une bande large se manifeste autour de 13850 cm^{-1} . La bande subit un élargissement qui se produit du côté de faible énergie comme montré à la figure 11a, possiblement une conséquence de l'expansion de la structure avec l'augmentation de la température. La largeur à mi-hauteur varie linéairement en fonction de la température, sa variation présentée à la figure IV 16 (b), est de l'ordre de $1.68 \text{ cm}^{-1} / \text{K}$.

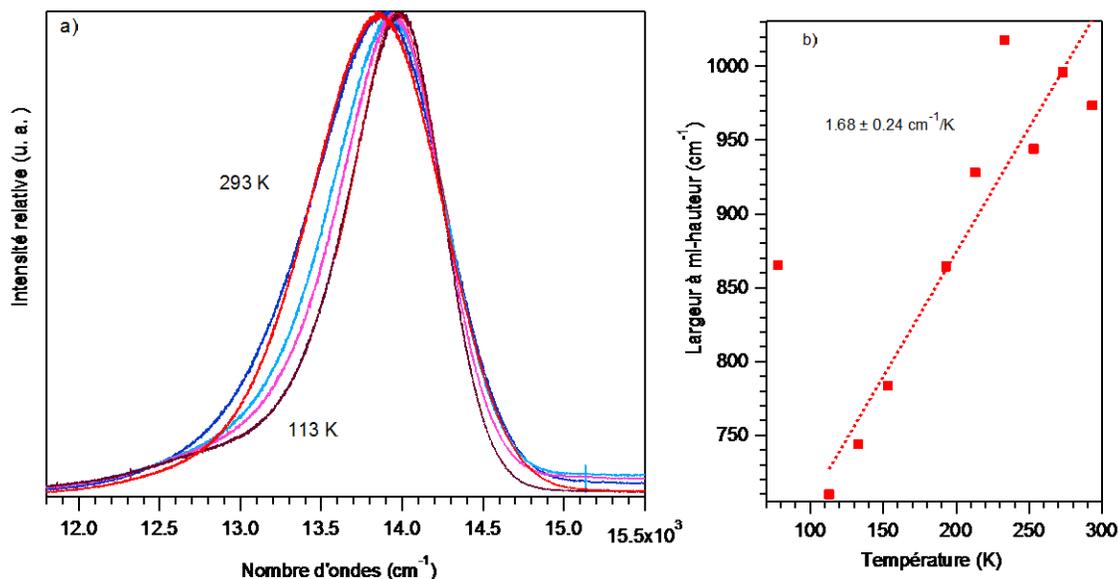


Figure IV.16: a) Spectres de luminescence et b) largeur à mi hauteur pour le complexe 4.3 en fonction de la température

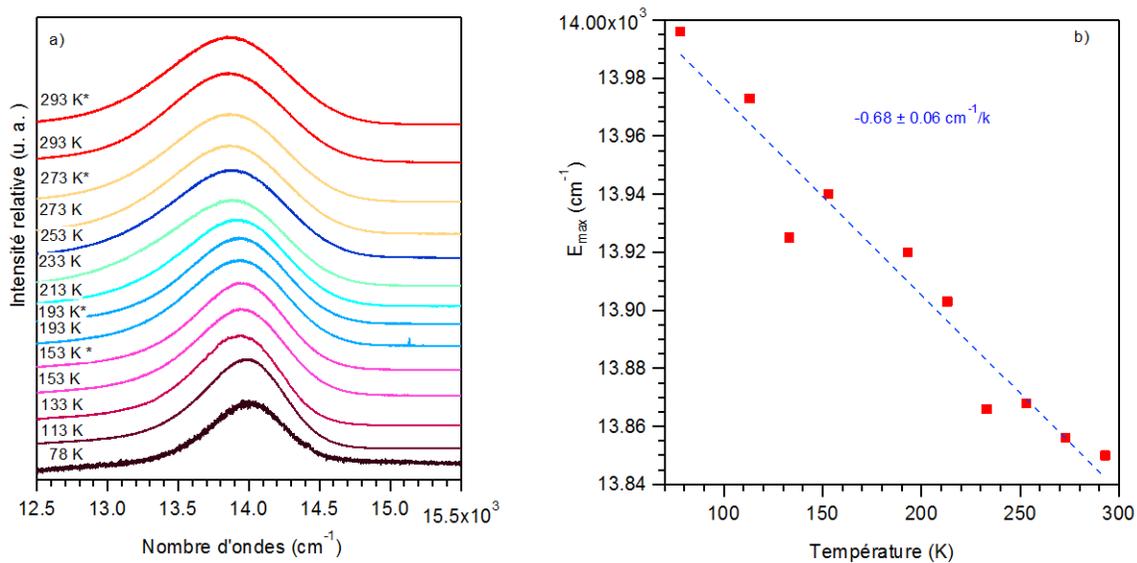


Figure IV.17: a) Spectres de luminescence et b) Variation de E_{max} pour le complexe 4.3 en fonction de la température (* valeurs de température prises en montée)

Avec la diminution de la température, le maximum de la bande de luminescence se décale vers les basses énergies. Cette variation linéaire est de l'ordre de $-0.68 \pm 0.1 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$. Ce

comportement est réversible ce qui montre que l'effet de la variation de la température n'est pas permanent.

Spectres Raman à température variable

Les bandes Raman enregistrées à température variable pour le complexe **4.3** sont présentées à la figure IV.18. Le spectre Raman ne présente pas de variation significative des positions des bandes, montrant ainsi que la structure ne subit pas de modification importante avec la température. La bande la plus intense du spectre est située à 890 cm^{-1} .

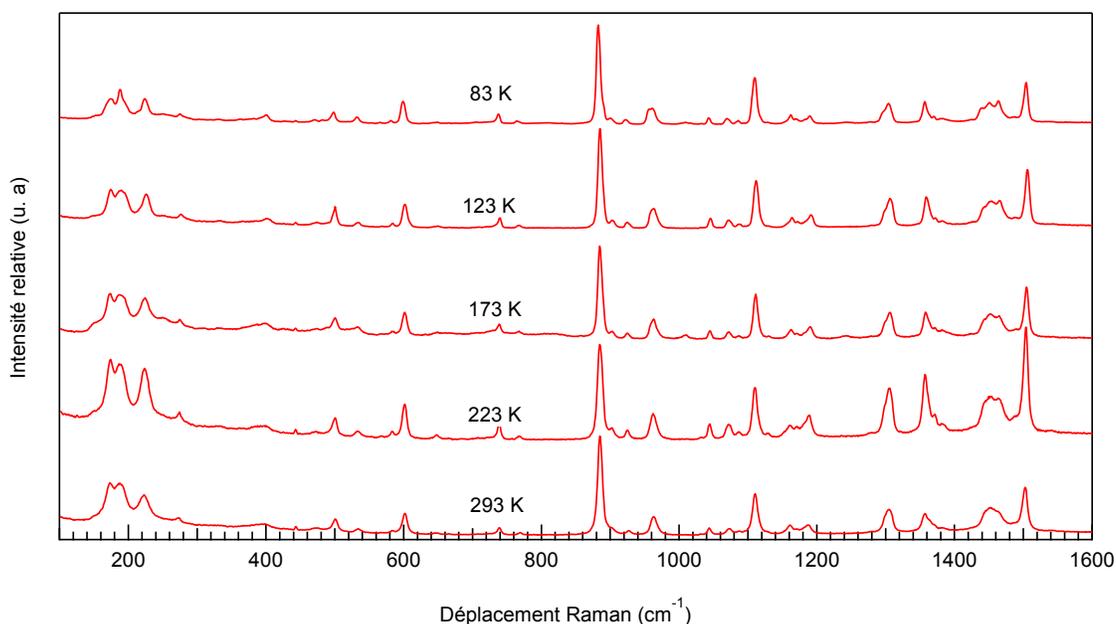


Figure IV.18: Spectre Raman pour le complexe **4.3** à température variable

IV.2.4 Complexe 4.4: tris (μ_2 -3-méthyl-5 phénylpyrazolato- N,N)-tri-or(I)

Luminescence à pression variable

A pression atmosphérique, le complexe **4.4** présente une très faible luminescence. En augmentant la pression, il est très difficile de déceler la luminescence en utilisant un cristal de rubis comme étalon, puisque les bandes de luminescence des deux composés se chevauchent et celles du rubis l'emportent en intensité. Nous avons calibré la pression par le

suivi du déplacement induit par la pression du mode phonon t_{2g} du diamant des fenêtres de la cellule à enclume utilisée. Cette bande dont la position à pression ambiante se situe à 1332.5 cm^{-1} se décale vers des fréquences plus élevées en fonction de la pression d'après la référence ⁶⁹. La figure IV.19a présente les spectres de luminescence obtenus à pression variable et l'évolution du maximum de la bande à la figure IV.19b.

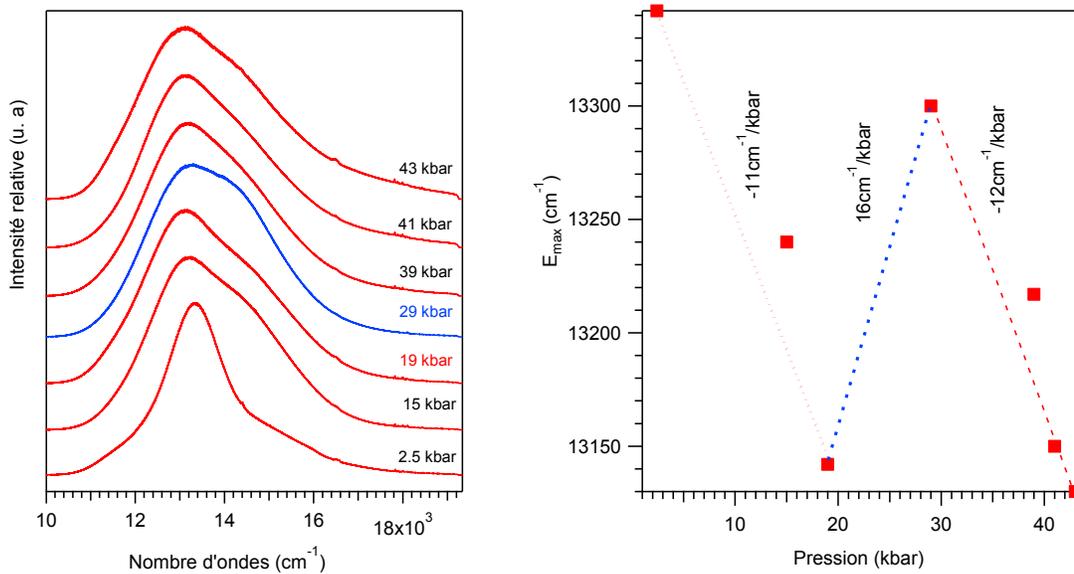


Figure IV.19 : a) Spectres de luminescence, et b) évolution de E_{max} dans le complexe **4.4** en fonction de la pression

Le complexe **4.4** ne présente pas de luminescence à pression ambiante. Dès l'application d'une faible pression (2.5 kbar), une bande de luminescence centrée à 13320 cm^{-1} apparaît. Son maximum se déplace d'environ $-11 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ vers les plus faibles énergies jusqu'à 20 kbar. Le maximum de la bande se déplace vers les hautes énergies jusqu'à 30 kbar à hauteur de $16 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$. Pour des pressions supérieures à 30 kbar, une nouvelle diminution du maximum de la bande de $-12 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ est observée. La figure IV.19b, résume l'évolution du maximum de la bande avec la pression. On note aussi l'élargissement de la bande avec l'augmentation de la pression. La bande est environ deux fois plus large à 43 kbar qu'à 2.5 kbar.

Spectres Raman à pression variable

Les bandes Raman enregistrées à différentes pressions pour le complexe **4.4** ne montrent aucun changement significatif comme présenté à la figure IV.20. La bande Raman la plus intense est située vers 1600 cm^{-1} (la raie Raman vers 1330 cm^{-1} est due au diamant de la cellule à enclume).

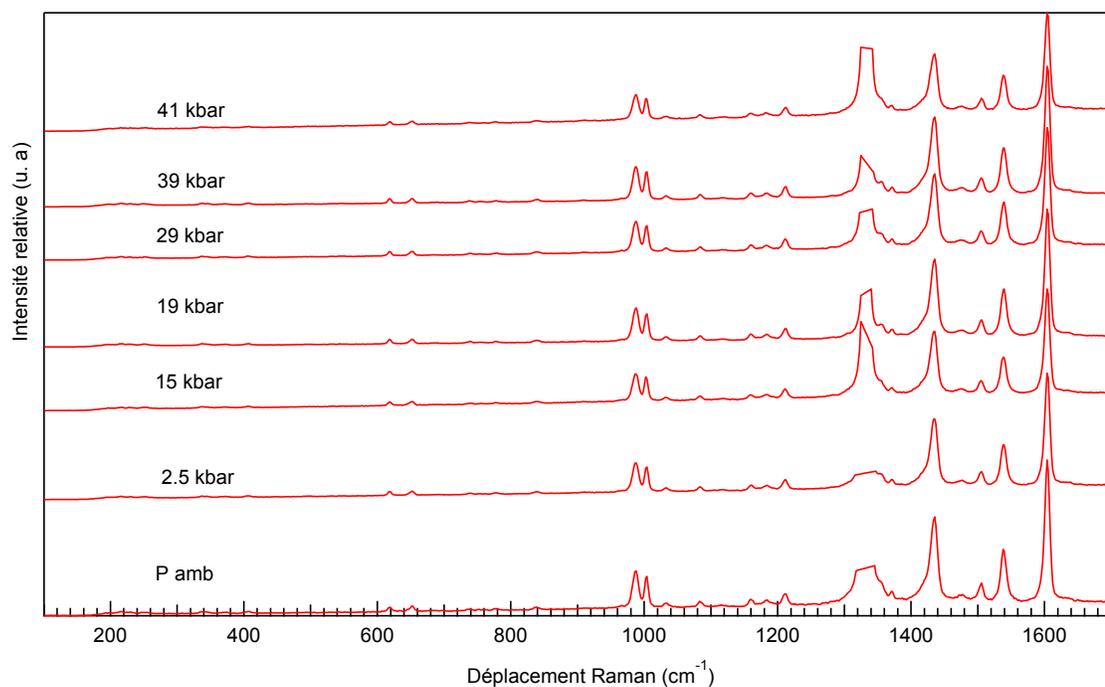


Figure IV.20: Spectre Raman pour le complexe **4.4** à pression variable

Luminescence à température variable

Les spectres de luminescence en fonction de la température pour le complexe **4.4** sont présentés à la figure IV.21a et l'évolution de E_{max} à la figure IV.21b.

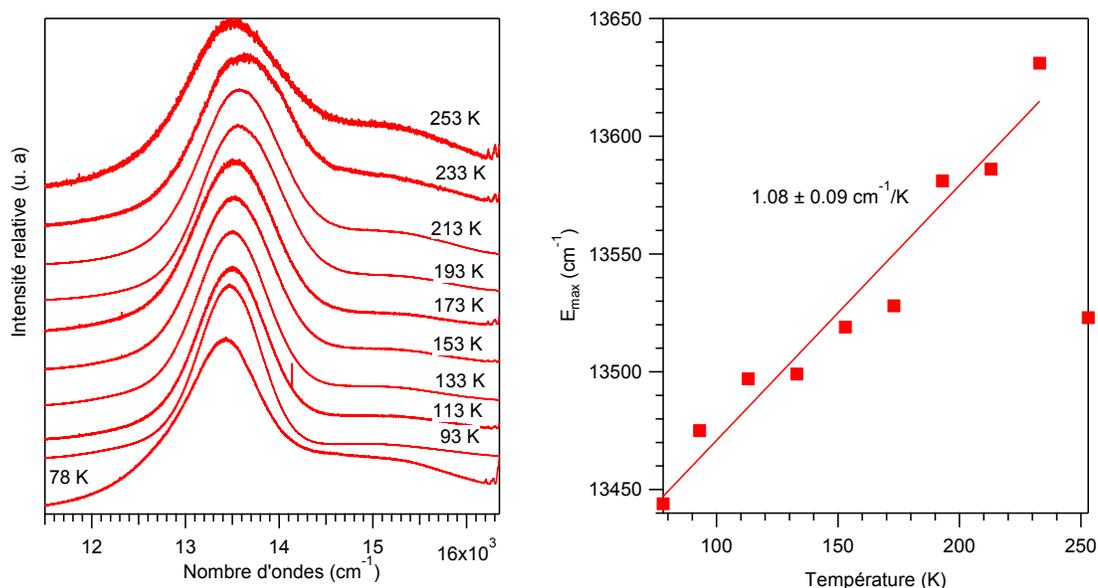


Figure IV.21: a) Spectres de luminescence, et b) évolution de E_{\max} à température variable pour le complexe **4.4**

Le complexe **4.4** ne présente pas de luminescence à température ambiante. Avec la diminution de la température, dès 253 K, une bande de luminescence centrée à 13480 cm^{-1} avec une largeur à mi-hauteur de 1100 cm^{-1} est observée. La largeur de la bande reste constante avec la température, contrairement à la forte variation observée sous pression. Le maximum de la bande évolue linéairement vers les basses énergies avec la diminution de la température. Cette variation est de l'ordre de $1.1 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$. On constate aussi la présence d'un épaulement vers 15200 cm^{-1} qui persiste avec la diminution de la température. Cet épaulement semble de même origine que celui responsable de l'élargissement de la bande de luminescence avec la pression.

Spectres Raman à température variable

Les bandes Raman à différentes températures présentées sur la figure IV.22 montrent une résolution avec l'abaissement de la température. La bande la plus intense du spectre est située à 1600 cm^{-1} , et une nouvelle bande Raman se manifeste vers 1418 cm^{-1} à partir de 213 K. Les autres bandes Raman ne présentent pas des changements notables avec la température.

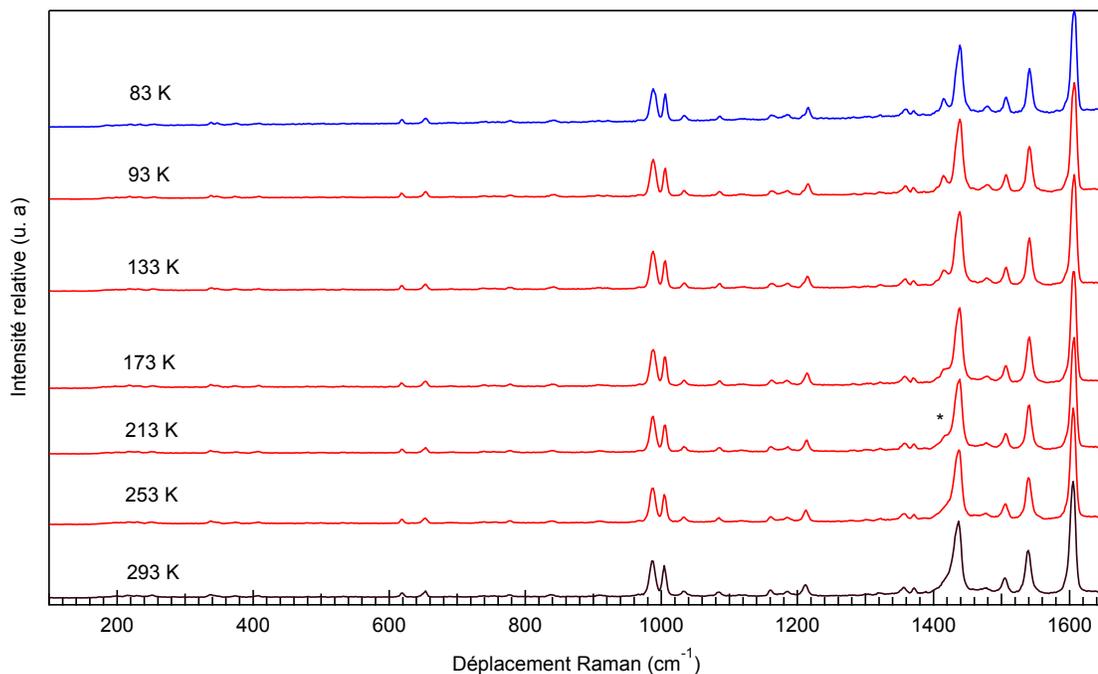


Figure IV.22: Spectre Raman du complexe **4.4** à température variable

IV.2.5 Complexe 4.5: tris(μ_2 -3,4,5-triméthylpyrazolato-N,N)-tri-or(I)

Luminescence à pression variable

Les spectres de luminescence à pression variable pour le complexe **4.5** sont présentés à la figure IV.23a. Une bande de luminescence large d'environ 3650 cm^{-1} et centrée vers 15000 cm^{-1} se manifeste à pression ambiante. En augmentant la pression, la bande se décale vers les faibles énergies. La variation du maximum de la bande présente un comportement bimodal. Une première diminution assez faible de $-15 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ jusqu'à 19 kbar, suivie d'une forte diminution de $-60 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$. La largeur à mi-hauteur présente aussi un comportement bimodal en fonction de la pression comme montré à l'encadré de la figure IV.23b.

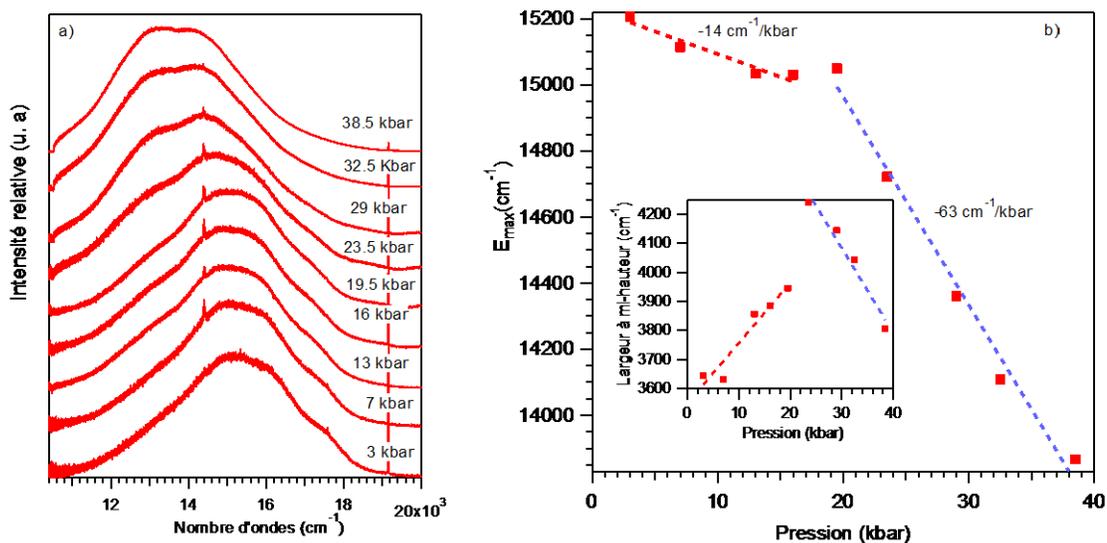


Figure IV.23: a) Luminescence, et b) variation de E_{\max} et de la largeur à mi-hauteur dans le complexe 4.5 avec la pression

Spectres Raman à pression variable

Les spectres Raman mesurés à différentes pressions pour le complexe 4.5 sont présentés à la figure IV.24. Ces bandes perdent rapidement leur résolution avec la pression, toutefois on observe que les bande Raman vers 1180 cm⁻¹ et 1240 cm⁻¹ subissent un léger déplacement d'environ 4 cm⁻¹ après l'augmentation de la pression de 19.5 kbar à 23.5 kbar. La qualité du spectre ne permet pas toutefois de quantifier le décalage de ces bandes.

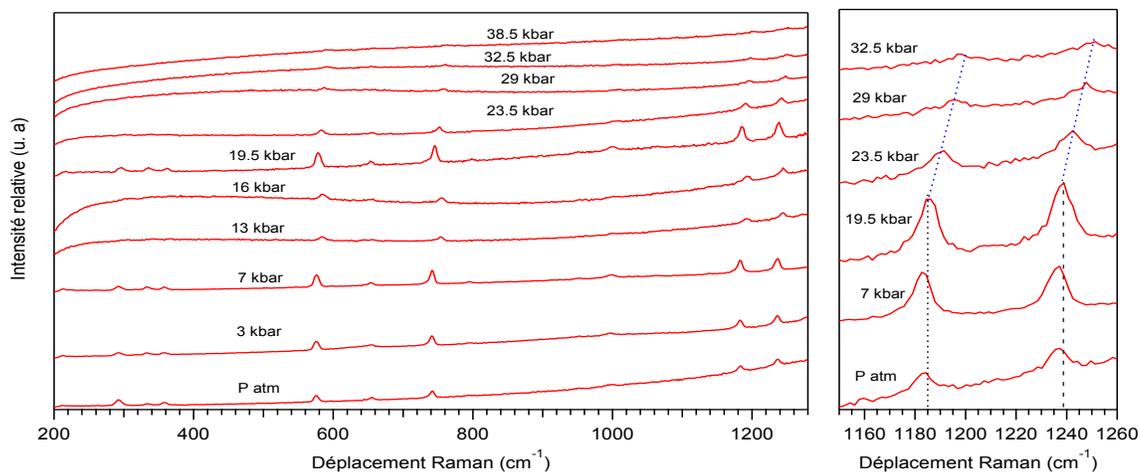


Figure IV.24: Spectre Raman du complexe 4.5 en fonction de la pression

Luminescence à température variable

Les spectres de luminescence en fonction de la température pour le complexe **4.5** sont présentés à la figure IV.25. Une bande de luminescence intense dont le maximum se situe à environ 15200 cm^{-1} domine le spectre à température ambiante. Une structure vibronique résolue apparaît à basse température. La différence d'énergie entre les maxima peut être mesurée directement sur le spectre, et elle est d'environ $1150 \pm 80 \text{ cm}^{-1}$ à 78 K, ce qui peut être attribué à des étirements azote-carbone dans le cycle. Les nouvelles bandes présentent des maxima qui se situent aux environs de 18410 cm^{-1} pour $E_{\text{max}1}$, 17160 cm^{-1} , 15960 cm^{-1} et 14840 cm^{-1} pour $E_{\text{max}2}$, $E_{\text{max}3}$ et $E_{\text{max}4}$. L'évolution moyenne du maximum de la bande est présentée à la figure IV.21b. Elle présente une augmentation avec la température de l'ordre de $0.86 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$. Le calcul fait par utilisation du modèle simple utilisé au chapitre précédent a été effectué pour reproduire le spectre expérimental. Ce calcul ne permet pas de faire un affinement 100% compatible avec l'expérience, ce qui indique possiblement que nous sommes en présence de plusieurs complexes inéquivalents.

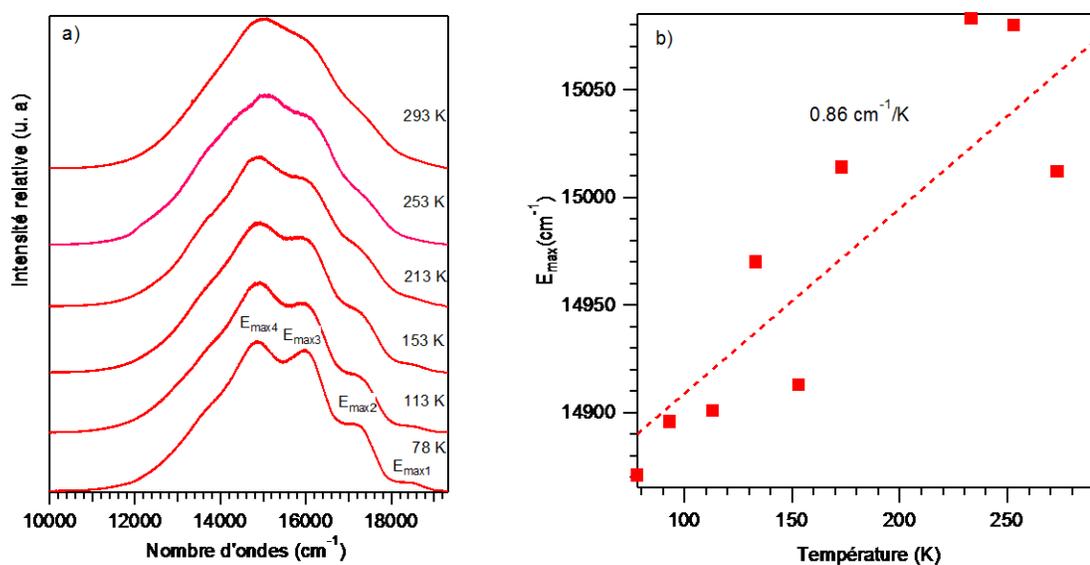


Figure IV.25: a) Luminescence du complexe **4.5**, et b) variation de E_{max} à température variable

Spectres Raman à température variable

Le spectre Raman à température variable pour le complexe **4.5** présenté à la figure IV.26 montre une résolution meilleure à basse température. On a un dédoublement du pic Raman vers 650 cm^{-1} et 1350 cm^{-1} aux températures inférieures à de 173 K. La fréquence

de la bande Raman se situant vers 1180 cm^{-1} est comparable à l'espacement entre les maxima des bandes de luminescence observées sur les spectres de luminescence qui est de $1150 \pm 80\text{ cm}^{-1}$. Avec la diminution de la température cette bande ne change de position que d'environ 2 cm^{-1} entre 78 K et 293 K .

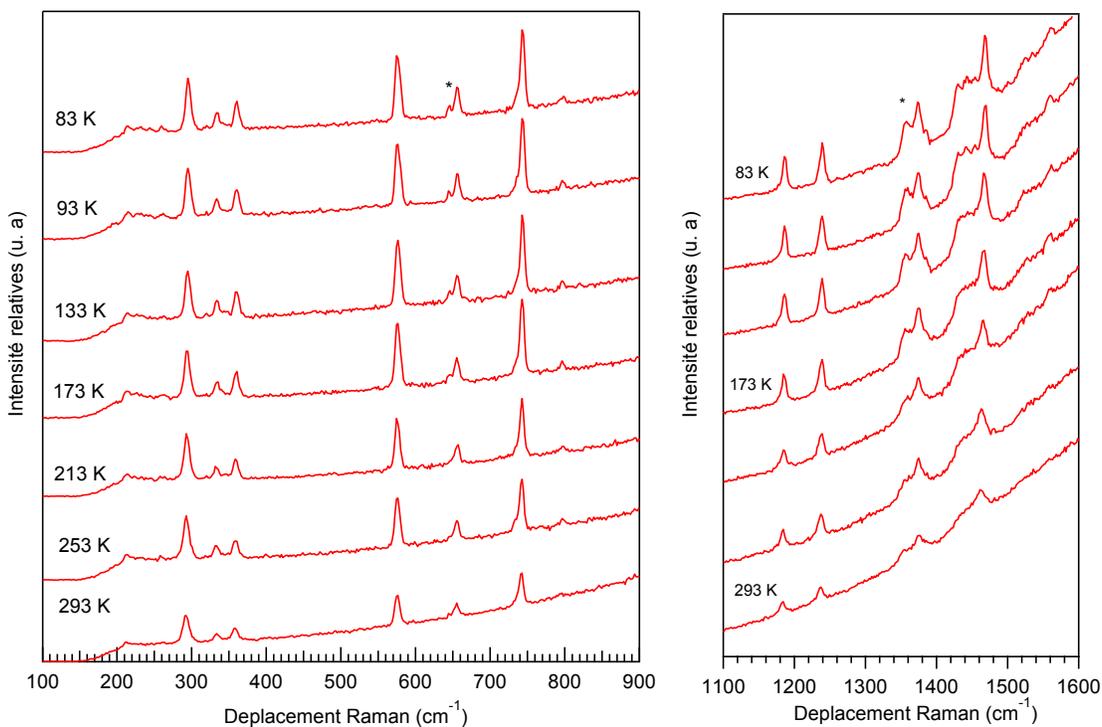


Figure IV.26: Spectres Raman à température variable pour le complexe **4.5**

Calcul de luminescence à température variable pour le complexe **4.5**

Les spectres de luminescence du complexe **4.5** pour différentes températures ont pu être reproduits par utilisation d'une seule fréquence de 1180 cm^{-1} . Les différents paramètres utilisés pour le calcul des spectres sont donnés au tableau IV.19. La figure IV.27 présente un exemple des spectres de luminescences calculés à 173 K et à 78 K .

Tableau IV.2: Paramètres utilisés pour le calcul des spectres de luminescence pour le complexe **4.5** à température variable

T(K)	$E_{00}(\text{cm}^{-1})$	$\Gamma(\text{cm}^{-1})$	$\nu(\text{cm}^{-1})$	Δ
293	18460	370	1183	2.85
173	18460	320	1186	2.90
133	18460	280	1186	2.82
78	18460	260	1186	2.80

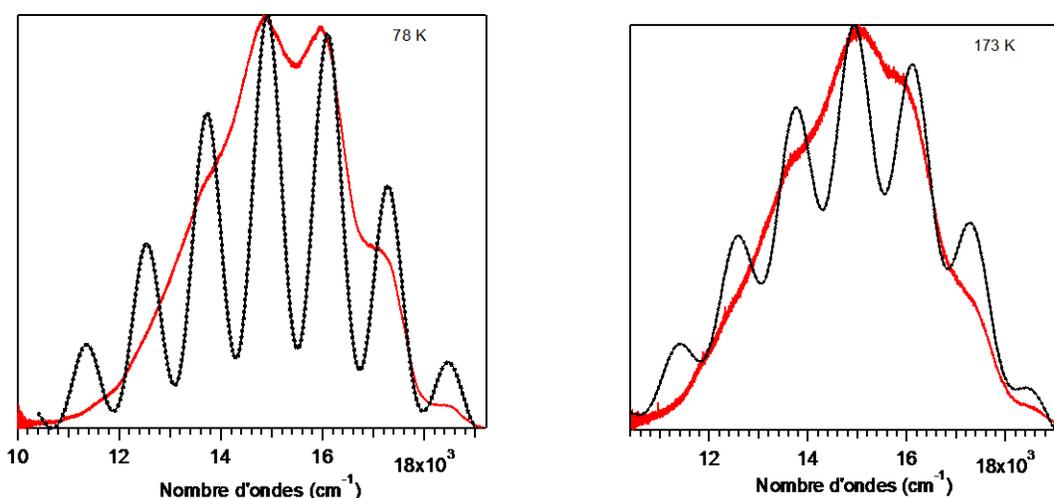


Figure IV.27: Spectre expérimental (ligne continue) et calculé (ligne pointillée) à température variable pour le complexe **4.5**.

IV.3 Discussion

Le déplacement des maxima des bandes de luminescence résultant des effets externes reflète l'effet de ces derniers sur les niveaux d'énergie et des liaisons chimiques. Les différents spectres de luminescence réalisés sur les cinq complexes à température et pression variables sont réversibles. Le complexe **4.2** se distingue de la série par l'absence de la luminescence sur la plage de température et de pression étudiée, et se distingue aussi par l'absence des interactions aurophiles car la plus courte distances entre deux cations d'or(I) de deux unités voisines est de plus de 7 Å. Même à haute pression, cette séparation reste très grande pour la création des interactions aurophiles.

Effets à température variable

En général, l'abaissement de la température et les faibles pressions ont des effets similaires sur le comportement de luminescence du complexe. Pour le complexe **4.1**, les bandes de luminescence subissent des changements importants et on constate une présence de deux bandes de luminescence sur une large gamme de température. Ces bandes présentent une largeur à mi-hauteur d'environ 4000 cm^{-1} couvrant même l'intervalle en énergie séparant les maxima des deux bandes qui'est d'environ 2000 cm^{-1} . Une inversion du rapport d'intensité des deux bandes se manifeste entre 143 K et 223 K. Ce comportement a été observé vers 200 K pour le complexe $\text{KAu}(\text{CN})_2$ ⁶³, mais il concernait la diminution de l'intensité de la bande de haute énergie par rapport à celle de faible énergie, ce qui est dû à un transfert de charge du métal au ligand MLCT. Le déplacement des maxima des deux bandes évolue vers les basses énergies avec la diminution de la température. Cette diminution de l'ordre de $-3\text{ cm}^{-1}/\text{K}$ et $-5\text{ cm}^{-1}/\text{K}$ pour $E_{\text{max}}(\text{I})$ et $E_{\text{max}}(\text{II})$ est en accord avec la réduction de 0.05 \AA que subissent les distances intermoléculaires les plus courtes entre cations or(I). Les différentes données sont résumées dans le tableau en comparaison avec celles données en littérature.

Tableau IV.3: Déplacement des maxima de luminescence et distances intermoléculaires les plus courtes Au(I)-Au(I) à température variable dans le complexe **4.1**

Complexe	Température (K)	$E_{\text{max}}(\text{cm}^{-1})$	$\Delta E_{\text{max}}/\Delta T$ (cm^{-1}/K)	Séparation entre cations Au(I) (\AA)
4.1	180 - 100	14746 - 14486	5.5	3.126 à 3.108*
	-	-	-	3.270 à 3.259
	298 - 103	13165 - 12667	2.8	3.158 à 3.108* 3.310 à 3.259
$\text{KAu}(\text{CN})_2$ ⁶³	300 - 78	15873-15473	5	3.64 à 3.58
		25641 -24541	1.8	

* distances hexamères

La variation avec la température observée pour les maxima des bandes de luminescence est comparable à celle du $\text{KAu}(\text{CN})_2$, ce qui laisse penser que l'origine du comportement est la même, menant à une réduction de 0.05 \AA de la séparation entre les

cations d'or(I) sur la même plage de température. Les données cristallographiques⁶² pour le complexe **4.1** montrent que les différents paramètres de maille présentent une discontinuité vers la température de 210 K, mais ce changement reste mineur car aucune transition de phase n'est décelée au niveau cristallographique.

La figure IV.28 montre la variation du volume de la maille et des distances intermoléculaires Au(I)-Au(I) avec la température pour le complexe **4.1**.

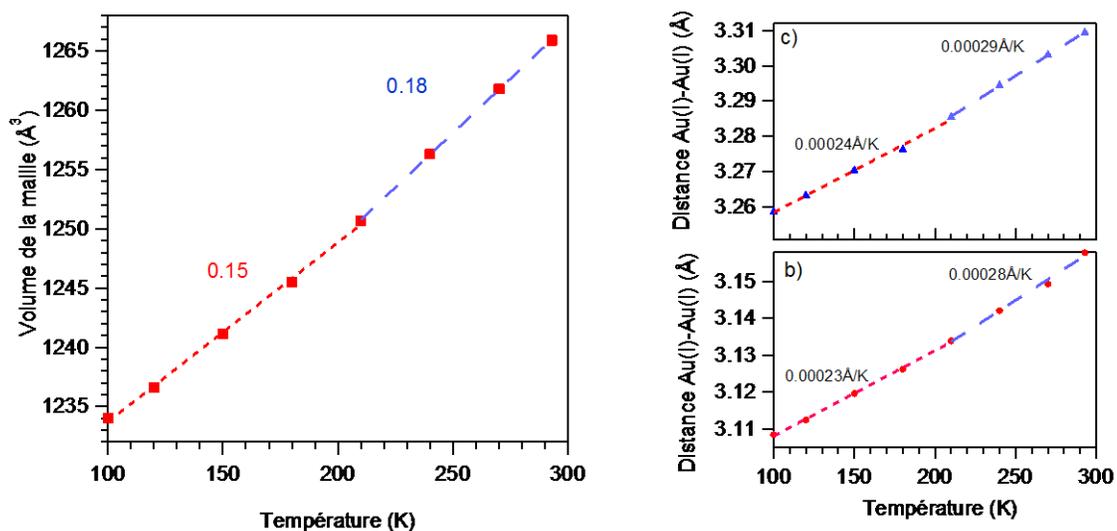


Figure IV.28: Volume de la maille et distances intermoléculaires Au(I)-Au(I) en fonction de la température pour le complexe **4.1**

Par contre, les spectres Raman entre 213 K et 223 K montrent l'apparition d'une bande Raman avec une intensité très faible vers 1290 cm⁻¹. Cette fréquence élevée démontre l'implication du ligand. Les spectres de luminescence correspondants sont présentés à la figure IV.29.

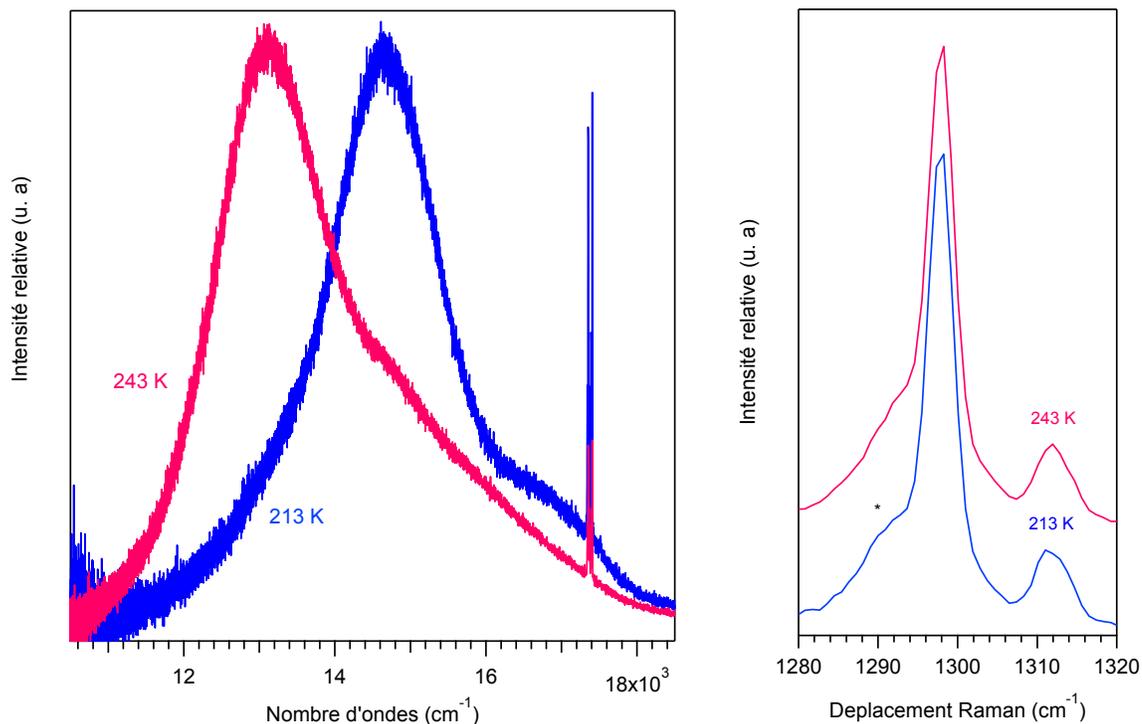


Figure IV.29: Spectres de luminescence à 213 K et 243 K et spectres Raman correspondants pour le complexe **4.1**

Le maximum de la bande de luminescence du complexe **4.3** présente un léger déplacement vers les hautes énergies, soit un décalage de l'ordre de $0.68 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$. Bien que la valeur du décalage est faible, elle reste non-négligeable car il se fait du côté de plus haute énergie. Ce décalage est causé par le changement de la symétrie de l'unité hexa-nucléaire de D_3 à C_2 provoqué par la diminution de la température et mesuré par cristallographie. Les distances Au-Au intermoléculaires, en particulier, les deux distances Au2-Au3' et Au3-Au2' subissent une élongation d'environ 0.13 \AA sur la plage de température examinée soit $0.00067 \text{ \AA}/\text{K}$, tandis qu'une forte réduction de la distance Au1-Au1' de l'ordre de 0.27 \AA ($0.001 \text{ \AA}/\text{K}$) est observée. Cette situation provoque une inclinaison des plans formés par les trois cations d'Au(I) d'environ 3.3° l'un par rapport à l'autre. La figure IV.30 illustre ce changement de conformation²⁰.

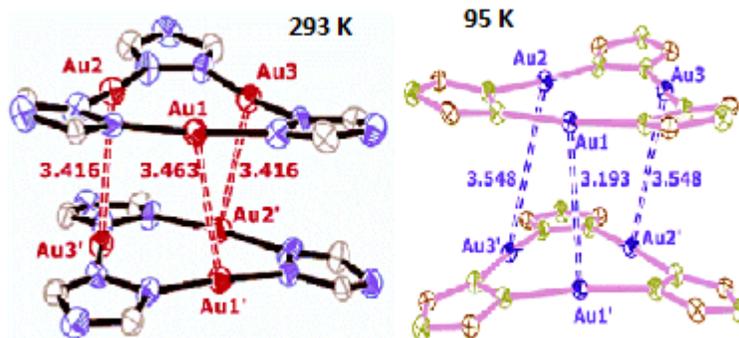


Figure IV.30: Changement de conformation avec la température pour le complexe **4.3**

La figure IV.31 présente la variation des distances intermoléculaires²⁰ avec la température dans le complexe **4.3**.

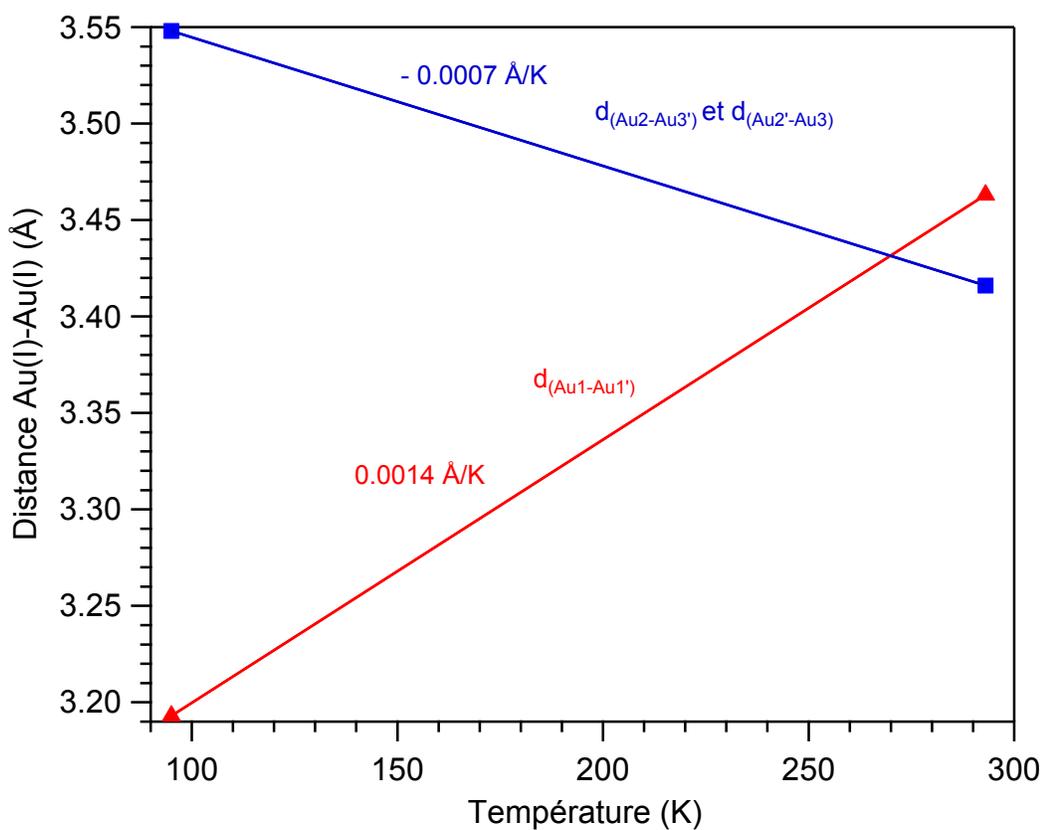


Figure IV.31: Distances intermoléculaires Au(I)-Au(I) en fonction de la température pour le complexe **4.3**

On note que $\text{TlAu}(\text{CN})_2$ présente aussi une augmentation du paramètre de maille b et une élongation de la distance intermoléculaire $\text{Au}(\text{I})\text{-Au}(\text{I})$ de 2.893 \AA à 3.068 \AA avec la diminution de la température de 300 K à 80 K . Le maximum de la bande de luminescence se déplace vers les basses énergies d'environ $7.5 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$ avec la diminution de la température^{36,70}, ce qui montre que les interactions entre cations d' $\text{Au}(\text{I})$ dans les trimères sont très différentes de celles dans le dimère du complexe linéaire.

Pour le complexe **4.4**, l'absence de luminescence à température ambiante est due à la plus courte distances $\text{Au}(\text{I})\text{-Au}(\text{I})$ qu'est de 3.678 \AA . Cette distance est à la limite supérieure pour les interactions aurophiles. La diminution de la température réduit les différentes distances intermoléculaires $\text{Au}(\text{I})\text{-Au}(\text{I})$, et la bande de luminescence apparaît à partir de 250 K . Le maximum de la bande de luminescence se déplace d'environ $1 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$ vers les faibles énergies. La variation subie par la plus courte distance $\text{Au}2\text{-Au}3'$ présentée à la figure IV.32 est de 0.04 \AA jusqu'à 100 K , elle diminue linéairement de $0.0002 \text{ \AA}/\text{K}$ avec la diminution de la température. Cette contraction se fait alors sans changement d'orientation entre les deux plans formant l'unité hexa-nucléaire.

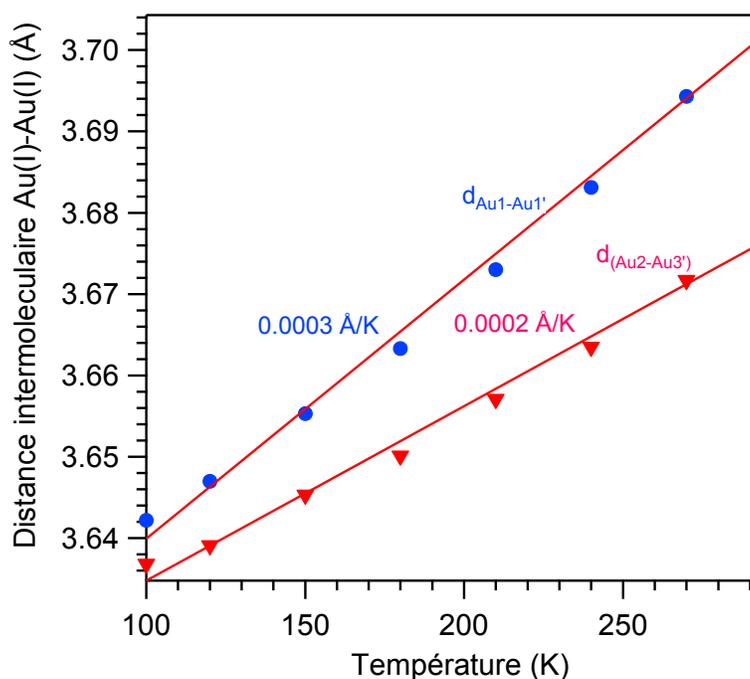


Figure IV.32: Distances intermoléculaires $\text{Au}(\text{I})\text{-Au}(\text{I})$ à température variable pour le complexe **4.4**

Le maximum de la bande de luminescence du complexe **4.5** évolue vers les faibles énergies avec la diminution de la température, il subit une diminution de $0.86 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$. On note qu'au niveau structural, la plus courte distance entre deux cations or(I) des deux trimères subit une diminution assez importante de 0.085 \AA . Elle diminue de 3.334 \AA à température ambiante à 3.249 \AA à 100 K représentant ainsi $0.0004 \text{ \AA}/\text{K}$. Les spectres de luminescence montrent une structure vibronique avec l'abaissement de la température, et les maxima des bandes sont séparés par environ 1180 cm^{-1} , le décalage vers les faibles énergies est dû à la diminution de la plus courte distance Au1-Au2' comme présentée à la figure IV.33.

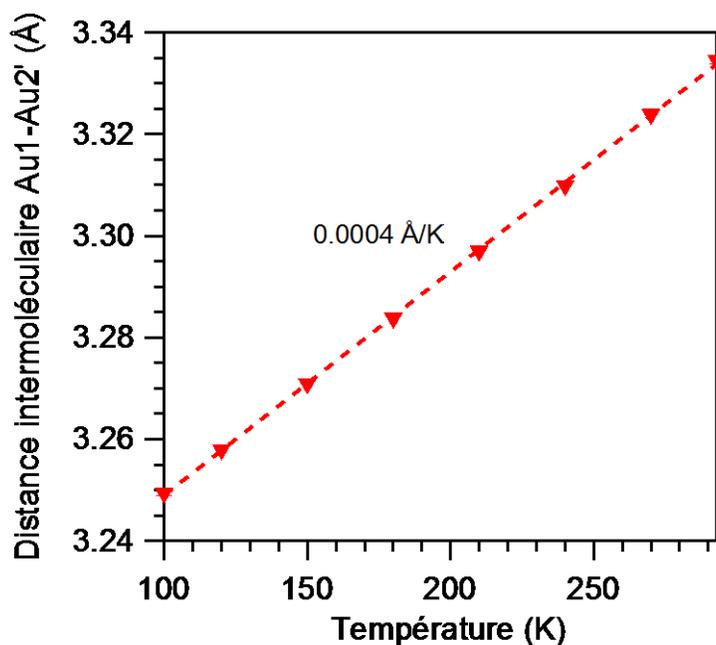


Figure IV.33: Variation de la distance intermoléculaire Au(I)-Au(I) avec la température pour le complexe **4.5**

Le tableau suivant résume les différentes données spectroscopiques des complexes d'or(I) étudiés avec la température

Tableau IV.4: Déplacement des maxima de luminescence et séparation Au(I)-Au(I) avec la température.

Complexe	E_{\max} (cm^{-1})	$\Delta E/\Delta T$ (cm^{-1}/K)	Température (K)	Distance Au(I) - Au(I) (\AA)	Réf
4.1	13165	2.8	300 - 100	3.158 - 3.108	cette étude
	-	-		3.309 - 3.259	
	14664	5.5/2.3	210 - 100	3.134 - 3.108	
	-			3.285 - 3.259	
[μ_3 - S(AuCNC7H13) ₃]	14706		298 - 77	3.542 - 3.321	21
	20408		77	3.321	
TIAu(CN) ₂	20850	7.5	300 - 60	3.04 - 3.09 3.07 - 2.98	36
4.2	-	-	300 - 100	7.559 - 7.479	cette étude
4.3	13850	-0.68	300 - 95	3.463 - 3.193 3.416 - 3.548	cette étude
4.4	13630	1.08	240 - 100	3.6635 - 3.6368 3.6831 - 3.6422	cette étude
4.5	15031	0.85	293 - 100	3.3345 - 3.2494	cette étude
KAu(CN) ₂	15873	5	295 - 78	3.64 - 3.58	63
	25640	1.8			

A partir du tableau IV.4, on remarque qu'en général les trimères présentent une bande de luminescence à faible énergie par rapport à celle du dicyanoaurate MAu(CN)₂, seul le complexe **4.3** se distingue par la variation de E_{\max} vers les hautes énergies avec la diminution de la température. Ceci est dû au changement de conformation de l'unité hexanucléaire de D₃ à C₂. Les autres complexes présentent le même ordre de grandeur quant à la variation de E_{\max} et la diminution de la distance intermoléculaire Au(I)-Au(I).

Effets à pression variable

Pour le complexe **4.1**, avec l'application des pressions jusqu'à 38 kbar, le décalage de la bande de luminescence est de l'ordre de $-46 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ et $-11 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$, pour E_{max} (I) et E_{max} (II) respectivement. Ceci est en accord avec la diminution de 0.27 \AA de la distance intermoléculaire Au1-Au3' de l'ordre de $0.007 \text{ \AA}/\text{kbar}$ qui passe de 3.309 \AA à pression ambiante à 3.034 \AA à 38 kbar. La distance inter-hexamère Au2-Au3' présente aussi une diminution de 0.23 \AA de 3.158 \AA à 2.925 \AA . La diminution des différents paramètres cristallographiques avec la pression montre une discontinuité aux alentours de 15 kbar comme présente à la figure IV.27 pour la distance intermoléculaire Au1-Au3' et hexamère Au2-Au3'

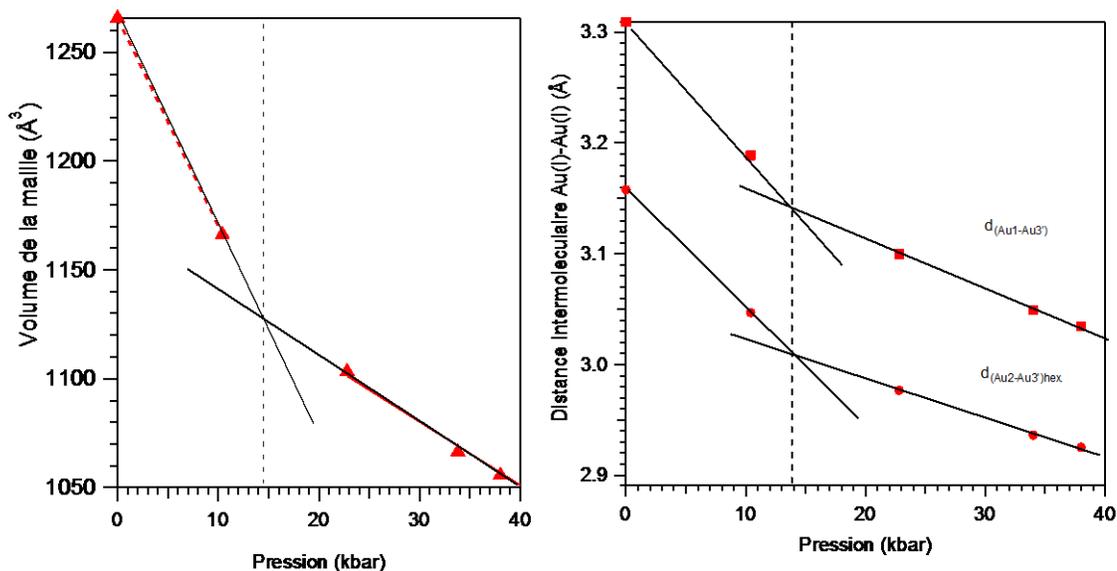


Figure IV.34: Volume de la maille et distances intermoléculaires Au(I)-Au(I) en fonction de la pression pour le complexe **4.1**

La discontinuité présente vers 15 kbar et le changement d'évolution de la bande Raman de 330 cm^{-1} qui se manifeste entre 15 kbar et 22 kbar peuvent être comparée avec l'augmentation de l'intensité de la bande(II) du spectre de luminescence. La variation de E_{max} reste toutefois très faible en comparaison avec les dicyanoaurates $\text{MAu}(\text{CN})_2$ présentés au tableau IV.5. Ceci est dû à la faible compressibilité que représente la structure du complexe **4.1** par rapport à celle du $\text{MAu}(\text{CN})_2$. Un faible déplacement du maximum de

la bande (II) pour des pressions supérieures à 23 kbar est dû à la faible compressibilité de la structure qui diminue de 7 Å³/kbar à 2 Å³/kbar.

Tableau IV.5: Déplacement des maxima de luminescence et séparation Au(I)-Au(I) avec la pression

Complexe	E _{max} (cm ⁻¹)	ΔE/ΔP (cm ⁻¹ /kbar)	Pression (kbar)	Distance Au(I)-Au(I) (Å)	Réf
4.1	13165	-64	0 - 23	3.159 - 2.977	cette étude
	-	-	-	3.309 - 3.01	
	14650	-11	23 - 39	2.977 - 2.925	
	-			3.01 - 3.034	
TlAu(CN)₂	20850	-160	0-20	3.04-	³⁶
			25-47	3.07-	
4.2	absent	-	0-36	7.559 - 7.270-	cette étude
4.3	13850	+0.6	0-10	3.407 - 3.209	cette étude
		+12	10 - 17	3.231 - 3.119	
		-5	17 - 23	3.119 - 3.063	
		-59	23 - 30	3.063 - 3.059	
		+22	30 - 40	3.059 - 3.027	
4.4	13630	-11	0 - 20	3.678 - 3.628	cette étude
		+16	20 - 30	-	
		-12	30 - 40	-	
4.5	15031	-14	0 - 16	3.334 - 3.168	cette étude
		-63	17 - 40	3.168-3.079	
KAu(CN)₂	25200	-200	278 - 78	3.65-	⁶³
CsAu(CN)₂	23000	-150		3.11-	

Sous pression, dans le complexe **4.3**, le maximum de la bande change d'évolution selon la phase présente, mais une évolution moyenne vers les faibles énergie est plus répandue. Le déplacement observé vers les hautes énergies pourrait être corrélé aux variations des deux distances intermoléculaires Au₃-Au_{3'} et Au₁-Au_{2'} qui subissent une

élongation entre 17 kbar et 22 kbar, et entre 27 kbar et 33 kbar, tandis que la distance intermoléculaire Au1'-Au2, ne fait que diminuer sur toute la gamme de pression tel que présenté à la figure IV.35.

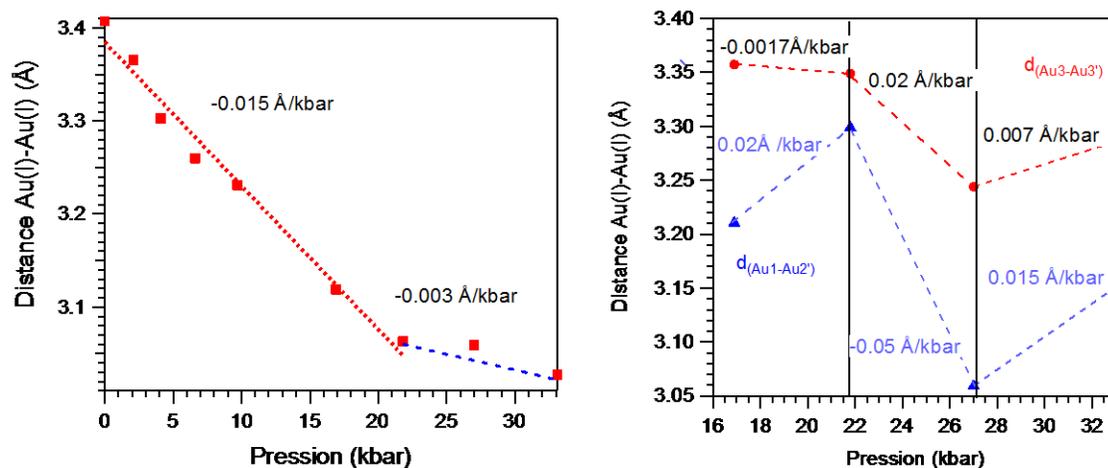


Figure IV.35: Variation des distances intermoléculaires Au(I)-Au(I) avec la pression pour le complexe **4.3**

Il paraît clair que l'évolution du maximum de la bande de luminescence du complexe **4.3** vers les hautes énergies est causée par l'élongation des deux distances intermoléculaires Au1-Au2' et Au3-Au3', et la diminution de la plus courte distance Au1-Au1' ce qui produit un changement de la conformation de l'unité hexa-nucléaire comme observé durant la diminution de la température. Pour les pressions inférieures à 9.7 kbar la compression permet le rapprochement des deux cycles de cations Au(I) sans modifier l'orientation des deux plans et par la suite induit une diminution vers les faibles énergies du maximum de la bande.

La bande de luminescence du complexe **4.4** présente un décalage vers les faibles énergies de l'ordre de $-12 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ pour des pressions inférieures à 17 kbar et supérieures à 30 kbar. Cependant, une évolution du maximum de la bande vers les hautes énergies pour des pressions intermédiaires entre 17 kbar et 30 kbar pourrait être due à un changement de conformation dans l'unité hexa-nucléaire, mais nous n'avons pas des données structurales à ces pressions nous permettant de vérifier cette hypothèse.

Le complexe **4.5** a un maximum de luminescence qui se déplace vers les faibles énergies jusqu'à 19 kbar. Ce déplacement est corrélé avec la grande diminution de -0.01

$\text{\AA}/\text{kbar}$ que subit la distance Au1-Au2' et de $16 \text{ \AA}^3/\text{kbar}$ pour le volume. Le déplacement devient très important de l'ordre de $-60 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ pour le maximum de la bande de luminescence, il est corrélé à la diminution de $0.02 \text{ \AA}/\text{kbar}$ de la distance Au1-Au2' et de $5.3 \text{ \AA}^3/\text{kbar}$ pour le volume. Ces variations sont présentées à la figure IV.36

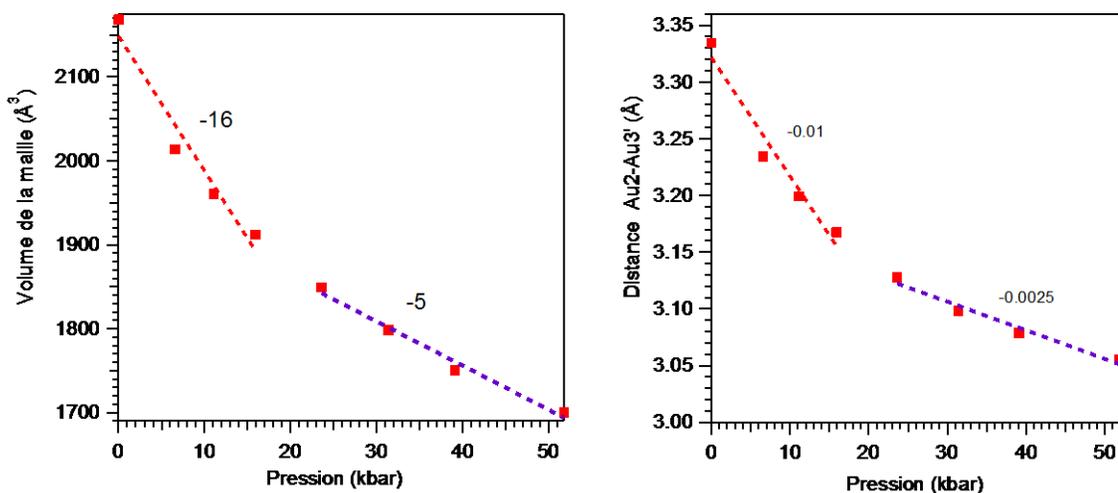


Figure IV.36: Variation du volume de la maille et de la plus courte distance intermoléculaire Au(I)-Au(I) avec la pression pour le complexe **4.5**

Le maximum de la bande de luminescence présente un décalage plus prononcé pour les pressions supérieures à 19 kbar. Nous observons une compression de l'unité hexanucléaire à haute pression, en particulier pour la distance Au2-Au3', qui se contracte plus fortement que les deux autres distances intermoléculaires. Sur la figure IV.37, nous avons comparé la variation des trois distances intermoléculaires Au(I)-Au(I) avec la pression. Il apparaît aussi que l'orientation perpendiculaire à l'ambiante de la plus courte distance Au-Au' par rapport à l'axe N-Au'-N se voit augmenter d'environ 10° avec la pression. Il apparaît que de faibles changements structuraux induits par le ligand sont responsables de ce comportement de luminescence.

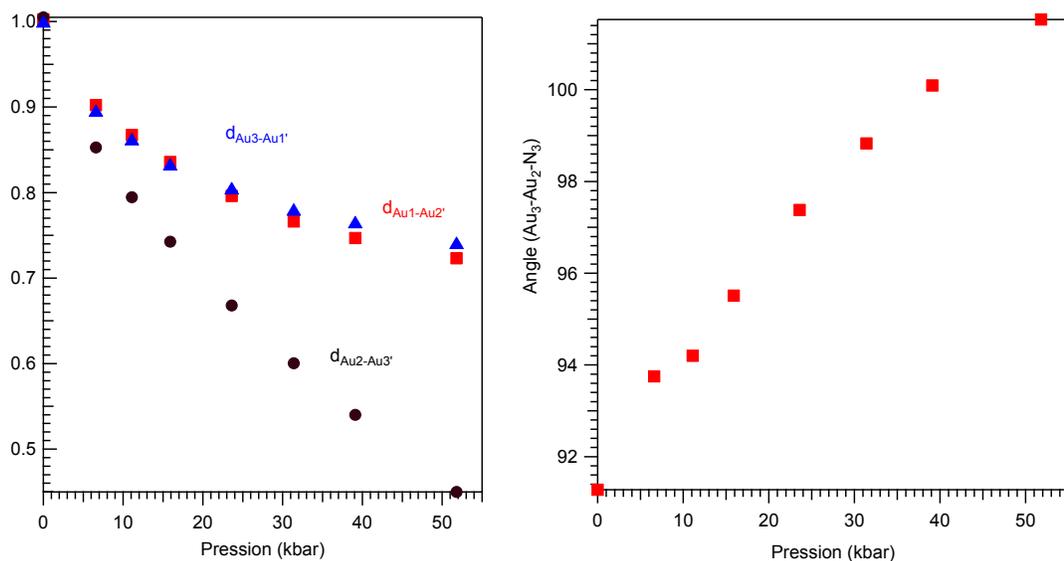


Figure IV.37: Variation relative des distances intermoléculaires Au(I)-Au(I), et de l'angle $\text{Au}_3\text{-Au}_2\text{-N}_3$ avec la pression pour le complexe **4.5**

Conclusion

A partir des données de luminescence pour les cinq complexes d'or(I) étudiés, il paraît que la présence d'une courte interaction intermoléculaire Au(I)-Au(I) inférieure à 3.7 Å est nécessaire pour observer la luminescence du complexe. La perturbation externe (pression ou température) n'agit pas de la même façon sur le comportement de luminescence. Par application d'une faible pression, la réduction des distances intermoléculaires se fait sans modifier l'orientation des deux plans des trimères au sein de l'unité hexa-nucléaire, ceci est constaté sur le comportement du complexe **4.3** dont la conformation a réagi différemment à la diminution de la température que sous faible pression. Le sens du déplacement du maximum de la bande de luminescence dans ces trimères est induit par la conformation au sein de l'unité hexa-nucléaire. Une contraction des deux unités qui se fait sans modification de l'orientation induit un déplacement du maximum de la bande vers les énergies plus faibles dont l'ordre du déplacement est fonction de la contraction. Ce comportement est plus favorisé par la variation de la pression. Une perturbation qui modifie l'orientation au sein de l'unité hexa-nucléaire par la présence simultanée d'une contraction et d'élongation des distances intermoléculaires induit

un déplacement vers les énergies plus élevées, ce comportement semble plus favorable sous variation de la température comme l'illustre le complexe **4.3**. Les faibles déplacements du maximum de la bande sont dus à la nature moins compressible de ces trimères. Le complexe **4.1** se distingue de la série par la présence de deux bandes de luminescence à pression et température intermédiaires montrant ainsi l'influence du ligand et de la distance Au(I)-Au(I) hexa-nucléaires.

Conclusion générale

Nous nous étions fixés plusieurs objectifs au cours de ce travail:

- La compréhension des variations spectroscopiques à température variable observées dans les complexes des radicaux inorganiques NIT2-Py, pour deux cations Tb(III) et Y(III), et en présence de deux types de ligand non radicalaires acac et hfac.
- L'étude spectroscopique d'une série de complexes trimétalliques d'or(I) dans différentes conditions de température et de pression

Ces deux axes à première vue différents se sont avérés complémentaires pour une compréhension des résultats spectroscopiques et de leurs variations en fonction de la température et de la pression.

Dans la première partie, nous avons pu comprendre l'origine des rapprochements de maxima de luminescence observés en augmentant la température à l'aide de la théorie dépendante du temps utilisée pour le calcul des spectres de luminescence. Le nombre de modes et valeurs des fréquences utilisés sont justifiés.

Dans la deuxième partie la nature des interactions Au-Au responsables des changements spectroscopiques a été mise à profit. Les corrélations entre bandes de luminescence, leurs maxima et la variation des distances Au-Au aurophiles ont été discutées. Chaque complexe réagit différemment à l'application d'une pression ou à la diminution de la température. En général, la luminescence varie surtout en fonction des interactions intermoléculaires Au(I)-Au(I), menant à une contraction au sein de l'unité hexa-nucléaire qui mène au rapprochement des six cations Au(I) et induit un décalage du maximum de la bande vers les faibles énergies. Si la perturbation induit une élongation entre une paire de cations d'Au(I) cela provoque un décalage du maximum de la bande vers les hautes énergies. Les faibles déplacements du maximum de la bande sous pression dans ces complexes sont dus à la nature moins compressible de leur structure

De plus, ce mémoire a permis de montrer l'utilité des techniques spectroscopiques pour la compréhension des phénomènes observés.

Ce travail a, de manière générale, montré que ces matériaux offrent de multiples propriétés, avec perspectives de développement qui demeurent vastes.

Remerciements

Je souhaite remercier le Pr Christian REBER de m'avoir accueilli au sein de son équipe et d'avoir dirigé ce travail ainsi que pour son aide précieuse tout au long de mes travaux.

Je remercie le Pr Dominique LUNEAU de l'université Claude Bernard de Lyon en France, grâce à qui la collaboration avec son laboratoire a été possible en ce qui concerne la synthèse des radicaux étudiés et de leurs complexes. Dans ce cadre je suis heureux d'avoir pu collaborer avec Anthony Lannes doctorant de son équipe.

Je remercie également le Pr Paul RAITHBY de l'université de Bath en Angleterre grâce à qui la collaboration avec son équipe a été possible en ce qui concerne la synthèse des complexes d'or et leur caractérisation structurale. Dans ce cadre, je suis heureux d'avoir pu collaborer avec Dr Christopher Woodall de l'équipe du professeur Raithby.

Je remercie également tous mes collègues du groupe de recherche: Alex, Fréd, Yan Nicolas, Stéphanie , Camille...

Je remercie ma famille pour leur encouragement, support moral tout au long de mes études Enfin, je voudrais remercier tous ceux qui de près ou de loin ont participé à ce travail.

Bibliographie

- (1) Kahn, O. *Accounts of Chemical Research* **2000**, *33*, 647-657.
- (2) Matsuda, K.; Irie, M. *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122*, 7195-7201.
- (3) Luneau, D. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **2001**, *5*, 123-129.
- (4) Osiecki, J. H.; Ullman, E. F. *Journal of the American Chemical Society* **1968**, *90*, 1078-1079.
- (5) Boocock, D. G. B.; Ullman, E. F. *Journal of the American Chemical Society* **1968**, *90*, 6873-6874.
- (6) Ullman, E. F.; Call, L.; Osiecki, J. H. *The Journal of Organic Chemistry* **1970**, *35*, 3623-3631.
- (7) Briere, R.; Dupeyre, R. M.; Lemaire, H.; Morat, C.; Rassat, A.; Rey, P. *Bulletin de la Societe Chimique* **1965**, 3290-3297.
- (8) Briere, R.; Lemaire, M. H.; Rassat, A. *Tetrahedron Letters* **1964**, 1775-1780.
- (9) Berthier, G.; Lemaire, H.; Rassat, A.; Veillard, A. *Theoretical Chemistry Accounts* **1965**, *3*, 213-230.
- (10) Swartz, H. M. *Pure and applied chemistry* **1990**, *62*, 235-239.
- (11) McConnell, H. M. *Journal of Chemical Physics* **1963**, *39*, 1910.
- (12) Griffith, O. H.; Waggoner, A. S. *Accounts of Chemical Research* **1969**, *2*, 17-24.
- (13) Lee, J.; Lee, E.; Kim, S.; Bang, G. S.; Shultz, D. A.; Schmidt, R. D.; Forbes, M. D. E.; Lee, H. *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, *50*, 4414-4418.
- (14) Beaulac, R.; Bussiere, G.; Reber, C.; Lescop, C.; Luneau, D. *New Journal of Chemistry* **2003**, *27*, 1200-1206.
- (15) Dahmen, C.; von Plessen, G. *Australian Journal of Chemistry* **2007**, *60*, 447-456.
- (16) Li, J.; Pyykkö, P. *Chemical Physics Letters* **1992**, *197*, 586-590.
- (17) Yam, V. W.-W.; Cheng, E. C.-C. *Chemical Society Reviews* **2008**, *37*, 1806-1813.
- (18) Yam, V. W.-W.; Cheng, E. C.-C. *Topics in Current Chemistry* **2007**, *281*, 269-309.
- (19) Schmidbaur, H. *Gold Bulletin* **2000**, *33*, 3-10.
- (20) Yang, C.; Messerschmidt, M.; Coppens, P.; Omary, M. A. *Inorganic Chemistry* **2006**, *45*, 6592-6594.
- (21) Gussenhoven, E. M.; Fettinger, J. C.; Pham, D. M.; Malwitz, M. M.; Balch, A. L. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 10838-10839.
- (22) Schmidbaur, H.; Schier, A. *Chemical Society Reviews* **2012**, *41*, 370-412.
- (23) Schmidbaur, H. *Chemical Society Reviews* **1995**, *24*, 391-400.
- (24) Schmidbaur, H. *Nature* **2001**, *413*, 31-33.
- (25) Schmidbaur, H.; Schier, A. *Chemical Society Reviews* **2008**, *37*, 1931-1951.
- (26) Mohr, F.; Jennings, M. C.; Puddephatt, R. J. *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, *43*, 969-971.
- (27) Smyth, D. R.; Hester, J.; Young, J. V. G.; Tiekink, E. R. T. *CrystEngComm* **2002**, *4*, 517-521.
- (28) Madalan, A. M.; Avarvari, N.; Andruh, M. *Crystal Growth & Design* **2006**, *6*, 1671-1675.
- (29) Omary, M. A.; Rawashdeh-Omary, M. A.; Gonser, M. W. A.; Elbjeirami, O.; Grimes, T.; Cundari, T. R.; Diyabalanage, H. V. K.; Gamage, C. S. P.; Dias, H. V. R. *Inorganic Chemistry* **2005**, *44*, 8200-8210.

- (30) Anderson, K. M.; Goeta, A. E.; Steed, J. W. *Inorganic Chemistry* **2007**, *46*, 6444-6451.
- (31) Burini, A.; Bravi, R.; Fackler, J. P.; Galassi, R.; Grant, T. A.; Omary, M. A.; Pietroni, B. R.; Staples, R. J. *Inorganic Chemistry* **2000**, *39*, 3158-3165.
- (32) Ovejero, P.; Cano, M.; Campo, J. A.; Heras, J. V.; Laguna, A.; Crespo, O.; Pinilla, E.; Torres, M. R. *Helvetica Chimica Acta* **2004**, *87*, 2057-2065.
- (33) Fernández, E.; Laguna, A.; López-de-Luzuriaga, J. *Gold Bulletin* **2001**, *34*, 14-19.
- (34) Assefa, Z.; McBurnett, B. G.; Staples, R. J.; Fackler, J. P.; Assmann, B.; Angermaier, K.; Schmidbaur, H. *Inorganic Chemistry* **1995**, *34*, 75-83.
- (35) Yersin, H.; Riedl, U. *Inorganic Chemistry* **1995**, *34*, 1642-1645.
- (36) Strasser, J.; Yersin, H.; Patterson, H. H. *Chemical Physics Letters* **1998**, *295*, 95-98.
- (37) Baril-Robert, F.; Radtke, M. A.; Reber, C. *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116*, 2192-2197.
- (38) Weir, C. E.; Lippincott, E. R.; Valkenburg, A. V.; Bunting, E. N. *Journal of Research of the National Bureau of Standards-A* **1959**, *55*.
- (39) Bray, K. L. *Topics in Current Chemistry* **2001**, *213*, 1-94.
- (40) Grey, J. K.; Butler, I. S. *Coordination Chemistry Reviews* **2001**, *219-221*, 713-759.
- (41) Tobias, R. S. *Journal of Chemical Education* **1967**, *44*, 2.
- (42) Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 6th Edition*. John Wiley & Sons **2009**.
- (43) Ferraro, J. R. *Vibrational spectroscopy at high external pressures - The diamond anvil cell*. **1984**, Academic Press, INC.
- (44) Schmitt, M.; Popp, J. *Journal of Raman Spectroscopy* **2006**, *37*, 20-28.
- (45) Zink, J. I. *Coordination Chemistry Reviews* **2001**, *211*, 69-96.
- (46) Heller, E. J. *Accounts of Chemical Research* **1981**, *14*, 368-375.
- (47) Heller, E. J. *The Journal of Chemical Physics* **1975**, *62*, 1544-1555.
- (48) Tutt, L.; Tannor, D.; Heller, E. J.; Zink, J. I. *Inorganic Chemistry* **1982**, *21*, 3858-3859.
- (49) Cui, Y.; Chen, B.; Qian, G. *Coordination Chemistry Reviews*. **2013** in press <http://dx.doi.org/10.1016/j.ccr.2013.10.023>
- (50) Ulrich, G.; Stroh, C.; Ziessel, R. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Série IIC* **2001**, *4*, 113-124.
- (51) Lescop, C.; Luneau, D.; Bussière, G.; Triest, M.; Reber, C. *Inorganic Chemistry* **2000**, *39*, 3740-3741.
- (52) Benelli, C.; Caneschi, A.; Gatteschi, D.; Pardi, L. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 741-746.
- (53) Bussière, G.; Beaulac, R.; Bélisle, H.; Lescop, C.; Luneau, D.; Rey, P.; Reber, C. *Topics in Current Chemistry* **2004**, *241*, 97-118.
- (54) Fang, C.; Wu, G. *Spectrochimica Acta Part A* **2010**, *77*, 948-953.
- (55) Xiao, C.; Feng, K.; Mo, Y.; Meng, Q.; Zhang, M.; Wan, M.; Zhao, J. *Chemical Physics*. **1998**, *237*, 73-79.
- (56) Mo, Y.-J.; Li, Y.-C.; Zhao, J.-G.; Fen, K.-A.; Xiao, C.-Y.; Wan, M.-X. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2000**, *213*, 278-280.
- (57) Tsukahara, Y.; Iino, A.; Yoshida, T.; Suzuki, T.; Kaizaki, S. *Inorganic Chemistry* **2002**, *41*, 4363-4370.
- (58) Guofa, L.; Tongshun, S.; Yongnian, Z. *Journal of Molecular Structure* **1997**, *412*, 75-81.

- (59) Yamashita, K.; Takeuchi, N.; Taniguchi, H.; Yuyama, S.; Oe, K.; Mibuka, N.; Suzuki, A.; Mataka, H. *Journal of Luminescence* **2009**, *129*, 526-530.
- (60) Tsuzuki, T.; Shirasawa, N.; Suzuki, T.; Tokito, S. *Advanced Materials* **2003**, *15*, 1455-1458.
- (61) Tutt, L. W.; Zink, J. I.; Heller, E. J. *Inorganic Chemistry* **1987**, *26*, 2158-2160.
- (62) Woodall, C. H. *Non-ambient Crystallographic Studies of Opto-electronic Materials. Thèse de Doctorat, Université de Bath, Angleterre.* **2012**.
- (63) Nagasundaram, N.; Roper, G.; Biscoe, J.; Chai, J. W.; Patterson, H. H.; Blom, N.; Ludi, A. *Inorganic Chemistry* **1986**, *25*, 2947-2951.
- (64) Fischer, P.; Mesot, J.; Lucas, B.; Ludi, A.; Patterson, H.; Hewat, A. *Inorganic Chemistry* **1997**, *36*, 2791-2794.
- (65) Yang, G.; Raptis, R. G. *Inorganic Chemistry* **2003**, *42*, 261-263.
- (66) Murray, H. H.; Raptis, R. G.; Fackler, J. P. *Inorganic Chemistry* **1988**, *27*, 26-33.
- (67) Kim, S. J.; Kang, S. H.; Park, K.-M.; Kim, H.; Zin, W.-C.; Choi, M.-G.; Kim, K. *Chemistry of Materials* **1998**, *10*, 1889-1893.
- (68) Cardini, G.; Muniz-Miranda, M. *The Journal of Physical Chemistry B* **2002**, *106*, 6875-6880.
- (69) Markwell, R. D.; Butler, I. S. *Canadian Journal of Chemistry* **1995**, *73*, 1019-1022.
- (70) Fischer, P.; Ludi, A.; Patterson, H. H.; Hewat, A. W. *Inorganic Chemistry* **1994**, *33*, 62-66.