

Université de Montréal

Analyse spectroscopique d'interactions métal-ligand sur la structure
électronique détaillée de complexes de métaux de transition

par
Rémi Beaulac

Département de chimie
Faculté des arts et des sciences

Thèse présentée à la Faculté des études supérieures
en vue de l'obtention du grade de Philosophiæ Doctor (Ph.D.)
en chimie

Juin, 2006

© Rémi Beaulac, 2006.



QD

3

U54

2006

V. 019



Direction des bibliothèques

AVIS

L'auteur a autorisé l'Université de Montréal à reproduire et diffuser, en totalité ou en partie, par quelque moyen que ce soit et sur quelque support que ce soit, et exclusivement à des fins non lucratives d'enseignement et de recherche, des copies de ce mémoire ou de cette thèse.

L'auteur et les coauteurs le cas échéant conservent la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protègent ce document. Ni la thèse ou le mémoire, ni des extraits substantiels de ce document, ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans l'autorisation de l'auteur.

Afin de se conformer à la Loi canadienne sur la protection des renseignements personnels, quelques formulaires secondaires, coordonnées ou signatures intégrées au texte ont pu être enlevés de ce document. Bien que cela ait pu affecter la pagination, il n'y a aucun contenu manquant.

NOTICE

The author of this thesis or dissertation has granted a nonexclusive license allowing Université de Montréal to reproduce and publish the document, in part or in whole, and in any format, solely for noncommercial educational and research purposes.

The author and co-authors if applicable retain copyright ownership and moral rights in this document. Neither the whole thesis or dissertation, nor substantial extracts from it, may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms, contact information or signatures may have been removed from the document. While this may affect the document page count, it does not represent any loss of content from the document.

Université de Montréal
Faculté des études supérieures

Cette thèse intitulée:

Analyse spectroscopique d'interactions métal-ligand sur la structure électronique détaillée de complexes de métaux de transition

présentée par:

Rémi Beaulac

a été évaluée par un jury composé des personnes suivantes:

Garry S. Hanan,	président-rapporteur
Christian Reber,	directeur de recherche
Tucker Carrington Jr.,	membre du jury
Thomas Brunold,	examineur externe
Garry S. Hanan,	représentant du doyen de la FES

Thèse acceptée le: 22 juin 2006



RÉSUMÉ

Les effets d'interactions métal-ligand non conventionnelles sur la structure électronique de complexes des métaux de transition ont été explorés. La théorie du champ des ligands, telle que formulée et développée au milieu des années 1950 permet très bien d'expliquer la structure électronique des états $d-d$ des complexes de métaux de transition avec des ligands simples. Notre démarche consiste à explorer des situations de coordination métal-ligand qui ne sont pas simplement décrites par la théorie conventionnelle, en raison de perturbations importantes à l'hamiltonien traditionnel du champ des ligands. À l'aide d'outils spectroscopiques de pointe et des méthodes modernes de calcul de structure électronique, nous avons pu détailler précisément ces perturbations et clarifier le rôle du ligand sur la structure électronique totale des complexes étudiés. Les situations que nous avons principalement étudiées sont 1) l'influence de ligands paramagnétiques, 2) les modifications moléculaires structurales suite à un transfert de charge métal-vers-ligand, 3) l'effet de l'anisotropie des liens π métal-ligands et 4) l'effet Jahn-Teller dans un état excité.

Mots clés: spectroscopie d'absorption, spectroscopie de luminescence, Raman de résonance, radicaux nitroxides, complexes du ruthénium(II), complexes du vanadium(III), complexes du chrome(III).

ABSTRACT

Unusual metal-ligand interactions and their effects on the electronic structure of transition-metal complexes were probed. Ligand-field theory, as formulated and developed in the mid-1950s gives a fairly good overall view of the $d-d$ electronic transitions of complexes with simple ligands. We explore situations which can not be analyzed in straightforward ligand-field terms, because of significant perturbations to the traditional ligand-field Hamiltonian. A variety of spectroscopic methods were applied and combined with modern electronic structure calculations in order to characterize these effects in detail and to clarify the interplay between the electronic structure of the ligands and that of the metal center. Cases that were studied are 1) the influence of paramagnetic ligands, 2) the consequences of charge-transfer transitions on the structure of both the metal-ligand bonds and the ligand, 3) π -anisotropy effects, and 4) excited-state Jahn-Teller effects.

Keywords : absorption spectroscopy, luminescence spectroscopy, resonance Raman, inorganic complexes, nitroxide radicals, ruthenium(II) complexes, vanadium(III) complexes, chromium(III) complexes

TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ	iii
ABSTRACT	iv
TABLE DES MATIÈRES	v
LISTE DES TABLEAUX	viii
LISTE DES FIGURES	x
LISTE DES ANNEXES	xiv
LISTE DES ABBRÉVIATIONS	xv
REMERCIEMENTS	xvi
CHAPITRE 1 :INTRODUCTION	1
1.1 Mise en contexte	1
1.2 Structure de la thèse	3
CHAPITRE 2 :PARTIE THÉORIQUE	6
2.1 Transitions électroniques	6
2.1.1 Approximation adiabatique et état électronique	6
2.1.2 Approche indépendante du temps et principe Franck-Condon	7
2.1.3 Approche dépendante du temps	11
2.2 Types de transitions, absorption et luminescence	13
2.2.1 Absorption	14
2.2.2 Luminescence	16
2.2.3 Raman de résonance	17
2.3 Caractérisation des états électroniques	21
2.3.1 Orbitales moléculaires	21

2.3.2	Champ des ligands	22
2.3.3	Modèle du recouvrement angulaire (AOM)	24
CHAPITRE 3 : PARTIE EXPÉRIMENTALE		27
3.1	Synthèse et provenance des produits	27
3.2	Mesures à basse température	28
3.3	Spectroscopie Raman	29
3.4	Spectroscopie de luminescence	29
3.5	Spectroscopie d'absorption	30
3.6	RPE-HC et magnétisme	31
3.7	Logiciels de calcul	31
CHAPITRE 4 : STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DES RADICAUX NITROXIDES ET DE LEURS COMPLEXES MÉ- TALLIQUES		33
4.1	Introduction	33
4.2	Structure électronique des radicaux nitronyles nitroxides (NIT)	34
4.2.1	Spectres de luminescence et d'absorption des radicaux NIT	34
4.2.2	Caractérisation des premiers états excités	41
4.2.3	Analyse de la structure vibronique des spectres d'absorption et de luminescence	48
4.3	Structure électronique des radicaux imino nitroxides (IM)	50
4.3.1	Différences spectroscopiques entre les radicaux IM et NIT	53
4.3.2	Structure vibronique des spectres de luminescence de NI- TImH et IMImH	55
4.3.3	Comparaison des premiers états électroniques des radicaux NIT et IM	60
4.4	Coordination radicaux-métal	63
4.5	Conclusion	67

CHAPITRE 5 : RAMAN DE RÉSONANCE DE COMPLEXES DU	
Ru(II)	68
5.1 Introduction	68
5.2 Absorption, émission et Raman de résonance	69
5.3 Analyse des déformations structurales de l'état excité - Calculs d'intensités Raman de résonance	77
5.4 Conclusion	83
CHAPITRE 6 : STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DE COMPLEXES	
OCTAÉDRIQUES DU V(III)	84
6.1 Généralités sur les systèmes d^2 - Étude de cas simples	84
6.2 Spectroscopie du complexe $[V(\text{urée})]^{3+}$	90
6.3 HF-EPR et magnétisme	95
6.4 Coordination et structure du ligand urée	104
6.5 Structure électronique du $[V(\text{urée})_6]^{3+}$	109
6.6 Conclusion	113
CHAPITRE 7 : STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DU COMPLEXE	
<i>trans</i>-$[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$	114
7.1 Introduction	114
7.2 Spectroscopie d'absorption polarisée	115
7.3 Structure électronique et calcul AOM	119
7.4 Spectroscopie de luminescence	121
7.5 Polarisation des transitions de l'état 4E_g	128
7.6 Effets de deutération	137
CHAPITRE 8 : CONCLUSION	142
8.1 Contributions à l'avancement des connaissances	142
8.2 Travaux futurs	144
BIBLIOGRAPHIE	146

LISTE DES TABLEAUX

1.1	Aperçu global de la thèse	5
2.1	Valeurs-types des coefficients d'absorptivité molaire (maximum de la bande d'absorption) et des forces d'oscillateurs pour différentes transitions électroniques de complexes octaédriques de métaux de transition	15
4.1	Positions des bandes de luminescence (en cm^{-1}) déterminées à partir des spectres de luminescence des Figures 4.2, 4.11 et 4.17.	40
4.2	Positions des bandes d'absorption (en cm^{-1}) déterminées à partir des spectres d'absorption des Figures 4.5, 4.12 et 4.17.	42
4.3	Fréquences vibrationnelles observées en Raman à 77 K sur des échantillons en poudre de NITBzImH et NITCN	42
4.4	Valeurs des paramètres employés pour la modélisation des spectres de luminescence et d'absorption de la Figure 4.9	51
4.5	Valeurs des paramètres employés pour la modélisation des spectres de luminescence et d'absorption des Figures 4.14 et 4.15	57
5.1	Fréquences vibrationnelles et décalages déterminées à partir des spectres Raman de résonance des complexes $[\text{Ru}(\text{BQDI})(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ et $[\text{Ru}(\text{BQDI})(\text{acac})_2]$	75
6.1	Fréquences vibrationnelles déterminées à partir des spectres Raman et attributions des modes pour l'urée- d_4 et pour $[\text{V}(\text{urée}-d_4)_6](\text{ClO}_4)_3$	94
6.2	Champs résonants en RPE-HC à 5 K pour le complexe $[\text{V}(\text{urée})_6](\text{ClO}_4)_3$ et paramètres de l'hamiltonien de spin	98
6.3	Paramètres AOM pour $[\text{V}(\text{urée})_6]^{3+}$	111
6.4	Énergies calculées et observées des états électroniques du complexe $[\text{V}(\text{urée})_6]^{3+}$	112

7.1	Polarisations permises pour les premières transitions quadruplet- quadruplet d'un système d^3 tétragonal	118
7.2	Paramètres AOM pour $\text{Cs}_2[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_3$	122
7.3	Énergies calculées et observées des premiers états électroniques du complexe $\text{Cs}_2[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_3$	122
7.4	Fréquences vibrationnelles du complexe $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$	127

LISTE DES FIGURES

2.1	Représentation d'une transition électronique dans l'approche indépendante du temps	8
2.2	Représentation d'une transition électronique dans l'approche dépendante du temps	12
2.3	Définition des angles d'Euler	25
2.4	Définitions des angles caractérisant la position d'un ligand planaire en coordination octaédrique	26
4.1	Structures moléculaires des radicaux NIT étudiés dans la Section 4.2	34
4.2	Comparaison de spectres de luminescence à 5 K pour NITPy et NITBzImH en phase solide	35
4.3	Spectres d'absorption de NITCN en phase solide à différentes températures	37
4.4	Spectres d'absorption de NITBzImH en phase solide et en solution à différentes températures	38
4.5	Comparaison des spectres d'absorption à 5 K pour NITPy, NITBzImH et NITCN, en phase solide	39
4.6	Comparaison des spectres d'absorption et de luminescence à 5 K pour NITPy et NITBzImH, en phase solide	43
4.7	Énergies calculées des orbitales moléculaires α de NITCN, NITBzImH et NITPy	45
4.8	Orbitales moléculaires de NITCN et NITBzImH	46
4.9	Comparaison des spectres expérimentaux et calculés de NITBzImH et NITCN	49
4.10	Structures moléculaires, avec formes de résonance, et orbitales SOMO pour IMImH et NITImH	51

4.11	Comparaison des spectres de luminescence à 5 K de NITImH et IMImH	52
4.12	Comparaison des spectres d'absorption à 298 K de NITImH et IMImH, en solution de CH ₂ Cl ₂	54
4.13	Comparaison des spectres d'absorption des radicaux IMBzImH et NITBzImH	56
4.14	Comparaison des spectres expérimentaux et calculés de IMImH	58
4.15	Comparaison des spectres expérimentaux et calculés de NITImH	59
4.16	Orbitales moléculaires π hors-plan des radicaux simplifiés IMH et NITH	62
4.17	Spectres de luminescence et d'absorption à 5 K de NITBzImH et [Gd(hfac) ₃ NITBzImH], en phase solide	65
4.18	Spectres d'absorption à 5 K et à 298 K de [Eu(hfac) ₃ IMPy], [Gd(hfac) ₃ IMPy] et [Gd(hfac) ₃ IMBzImH], en phase solide	66
5.1	Structures moléculaires de [Ru(BQDI)(NH ₃) ₂ Cl ₂], [Ru(BQDI)(acac) ₂] et [Ru(bpy) ₃] ²⁺	69
5.2	Spectres d'absorption des complexes [Ru(BQDI)(NH ₃) ₂ Cl ₂] et [Ru(BQDI)(acac) ₂], en solution d'acétonitrile à 298 K	70
5.3	Spectres d'absorption et de luminescence des complexes [Ru(BQDI)(NH ₃) ₂ Cl ₂] et [Ru(BQDI)(acac) ₂]	71
5.4	Spectres Raman de résonance des complexes [Ru(BQDI)(NH ₃) ₂ Cl ₂] et [Ru(BQDI)(acac) ₂]	73
5.5	Spectres Raman de résonance et hors résonance de [Ru(BQDI)(NH ₃) ₂ Cl ₂] et de [Ru(BQDI)(acac) ₂]	76
5.6	Comparaison des spectres Raman de résonance, d'absorption et de luminescence calculés et expérimentaux de [Ru(BQDI)(NH ₃) ₂ Cl ₂]	79
5.7	Comparaison des spectres Raman de résonance, d'absorption et de luminescence calculés et expérimentaux de [Ru(BQDI)(acac) ₂]	80

6.1	Schéma des premiers niveaux électroniques d'un système d^2 octaédrique	84
6.2	États électroniques de symétrie trigonale dérivés de l'état fondamental $^3T_{1g}$ de symétrie octaédrique	86
6.3	Spectre de luminescence de $Cs_3AlCl_6 : V^{3+}$ à différentes températures	87
6.4	Spectres d'absorption de $RbV(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ à différentes températures	88
6.5	Spectre de luminescence de différents complexes $[V(H_2O)_6]^{3+}$ à 6 K .	89
6.6	Spectre de luminescence de $[V(urée)_6]I_3$ à 200 K, 80 K et 25 K	91
6.7	Spectre de luminescence de $[V(urée-d_4)_6](ClO_4)_3$ à 25 K.	91
6.8	Spectres Raman de l'urée- d_4 , de $[V(urée-d_4)_6](ClO_4)_3$, de $[V(urée)_6](ClO_4)_3$ et de l'urée, mesurés à 77 K	93
6.9	Spectres Raman de $[V(urée)_6]I_3$ à différentes températures	96
6.10	Variation de l'aire sous les pics identifiés à la Figure 6.9 en fonction de la température	96
6.11	Spectres RPE-HC de poudre simulé et expérimental de $[V(urée)_6](ClO_4)_3$ à 5 K	99
6.12	Variation de $\chi_m T$ avec la température pour un échantillon en poudre de $[V(urée)_6](ClO_4)_3$	100
6.13	Comparaison avec la littérature des variations de $\chi_m T$ avec la tem- pérature pour $[V(urée)_6](ClO_4)_3$	101
6.14	Variation de la magnétisation à 2 K avec le champ magnétique ap- pliqué pour $[V(urée)_6](ClO_4)_3$	103
6.15	Structures de résonance de l'urée	105
6.16	Orbitales moléculaires de l'urée pour ses formes coordonnée et non- coordonnée	107
7.1	Diagramme Tanabe-Sugano pour un ion d^3	116
7.2	Diagramme de corrélation des premiers états électroniques d'un sys- tème d^3 suite à l'abaissement de symétrie de O_h à D_{4h}	117

7.3	Spectre d'absorption non-polarisé d'un monocristal de $\text{Cs}_2[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_3$, à 5 K	118
7.4	Spectre d'absorption polarisé d'un monocristal de $\text{Cs}_2[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_3$, à 5 K dans la région des transitions ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}, {}^2\text{E}_g$	120
7.5	Spectre de luminescence de $\text{Cs}_2[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_3$, à 5 K	125
7.6	Comparaison de la région des origines électroniques des spectres de luminescence et d'absorption de $\text{Cs}_2[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_3$, à 5 K.	126
7.7	Spectres d'absorption polarisés d'un monocristal de $\text{Cs}_2[\text{CrCl}_2(\text{D}_2\text{O})_4]\text{Cl}_3$, à 5 K	129
7.8	Représentation du système électronique pour un état excité doublement dégénéré sous l'influence d'un effet Jahn-Teller $\text{E}_g \otimes \text{b}_{1g}$	131
7.9	Représentation des vibrations b_{1g} et b_{2g} du complexe $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$	132
7.10	Représentation de l'intégrale du moment de transition de la transition ${}^4\Psi_+ \leftarrow {}^4\text{B}_{1g}$	135
7.11	Représentation de l'intégrale du moment de transition de la transition ${}^4\Psi_- \leftarrow {}^4\text{B}_{1g}$	136
7.12	Comparaison des origines électroniques des spectres d'absorption non-polarisés de $\text{Cs}_2[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_3$ et $\text{Cs}_2[\text{CrCl}_2(\text{D}_2\text{O})_4]\text{Cl}_3$, à 5 K	139

LISTE DES ANNEXES

- Annexe I : Code source (Fortran 77) pour le calcul des profils
d'intensité de Raman de résonance xviii
- Annexe II : Fichier *input* pour le programme donné à l'Annexe Ixxii
- Annexe III : Spectres RPE-HC de $[V(\text{urée})_6](\text{ClO}_4)_3$ xxiii
- Annexe IV : Équations pour le magnétisme d'un complexe trigo-
nal d^2 xxviii

LISTE DES ABBRÉVIATIONS

acac	acétylacétonato
AOM	<i>Angular Overlap Model</i> , Modèle du recouvrement angulaire
bpy	2,2'-bipyridine
DFT	<i>Density Functional Theory</i> , Théorie de la fonctionnelle de la densité
hfac	hexafluoroacétylacétonato
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> , Orbitale moléculaire remplie la plus haute en énergie
IM	Imino nitroxyde
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> , Orbitale moléculaire vide la plus basse en énergie
NIT	Nitronyle nitroxyde
PIR	Proche infrarouge
RPE-HC	Résonance paramagnétique électronique à haut champ
SOMO	<i>Singly Occupied Molecular Orbital</i> , Orbitale moléculaire remplie par un seul électron
UV	Ultraviolet
VIS	Visible
ZFS	<i>Zero-Field Splitting</i> , levée de dégénérescence en champ nul

REMERCIEMENTS

Je suis extrêmement redevable envers le Professeur Christian Reber de m'avoir permis d'accomplir le travail présenté dans cette thèse. Je le remercie vivement pour sa disponibilité, ses conseils et son enseignement.

Je tiens aussi à remercier le Professeur Dominique Luneau, pour son accueil extraordinaire lors de mon stage à Grenoble à l'été 2003. Une bonne partie des résultats exposés ici ont été obtenus lors de ce séjour qui fut particulièrement riche en expérience, scientifique et humaine.

Je remercie aussi Dr Philip Tregenna-Piggott, Dr Anne-Laure Barra, Prof. Høgni Weihe, et Prof. A. B. P. Lever avec lesquels j'ai collaboré de façon plus ou moins importante pour l'obtention et l'analyse de certains résultats expérimentaux.

Je remercie les professeurs Gilles Durocher, Matthias Ernzerhof et Tucker Carington qui m'ont appris les bases fondamentales de la spectroscopie et de la chimie théorique non seulement à travers leur cours, mais aussi en répondant à plusieurs reprises à mes questions tout au long de mes années de doctorat. Je remercie particulièrement le professeur Ernzerhof de m'avoir donné accès à ses ressources informatiques pour le calcul électronique.

J'ai aussi bénéficié énormément des connaissances de plusieurs de mes amis et collègues. En particulier, je ne saurais remercier suffisamment Dr Guillaume Bussièrre, qui m'a non seulement transmis une somme importante de connaissances instrumentales et théoriques, mais aussi sa passion pour la recherche scientifique. Je remercie aussi Dr John Grey pour l'aide apportée au début de ma thèse ainsi que pour les nombreuses discussions que nous avons eues. Je remercie aussi Étienne Lanthier qui m'a aidé à maintes reprises à régler des problèmes d'ordre informatique ; ses connaissances théoriques m'ont aussi énormément profité. Merci aussi à François Baril-Robert pour son aide au niveau cristallographique.

J'ai aussi eu l'occasion de travailler directement avec des étudiants en stage d'été. Avec eux, j'ai pu avancer beaucoup plus rapidement, et je leur en suis très reconnaissant. Merci donc à Jean Christophe Tremblay, Anne-Marie Boulanger et

Thierry Lecomte-Postras.

Je ne peux non plus passer sous silence l'excellence des gens avec lesquels j'ai eu la chance de travailler durant toutes ces années. Si je garde aujourd'hui un souvenir impérissable de mon passage à l'Université de Montréal, c'est surtout grâce au plaisir que j'ai eu quotidiennement à côtoyer ces collègues qui sont souvent devenus des amis. Merci à Christophe Aronica, Marjolaine Arseneault, François Baril-Robert, Guillaume Bussière, Roberto Antonio Chica, Iren Constantinescu, Benoit Crompt, Marc Gauthier, Emmanuel Gonzalez, John Grey, Matthieu Jalabert, Étienne Lanthier, Bruno Larue, Geneviève Levasseur-Thériault, Gwenaël Malbel, Lucie Marcotte, Steve Masson, Marie-Christine Nolet, Marc Palardy, Dominic Pilon, Jean Christophe Tremblay et Myriam Triest.

Finalement, je remercie tendrement Marie-Ève pour son amour, son soutien et sa joie de vivre qui m'ont accompagnés durant ces neuf dernières années.

CHAPITRE 1

INTRODUCTION

1.1 Mise en contexte

Cette thèse traite de l'application d'une diversité de techniques spectroscopiques pour explorer en détail la structure électronique de plusieurs complexes inorganiques. La spectroscopie des composés inorganiques remonte probablement aussi loin dans le temps qu'au milieu du XIX^e siècle avec les travaux de Edmond Becquerel sur la durée de vie de phosphorescence du rubis.[10] Évidemment, il fallut attendre les développements importants de la physique atomique de la fin des années 1920 avant que ne soit disponible la structure théorique adéquate pour rationaliser les spectres observés.

L'intérêt porté aux complexes inorganiques n'est pas sans raison. D'un point de vue chimique, la complexité du lien métal-ligand est loin d'être parfaitement comprise, complexité qui se manifeste dans une variété d'effets propres à la chimie de coordination inorganique et organométallique. On a qu'à penser par exemple à l'extrême variabilité de la nature de ces liens, allant du lien métal-carbone très covalent jusqu'au cas des liaisons ioniques de certains sels, ou à la très grande variabilité du nombre de coordination que les centres métalliques peuvent accepter. Physiquement, la structure électronique complexe des composés inorganiques donne aussi lieu à d'innombrables effets intéressants qui ont déjà menés à plusieurs applications fondamentales. C'est ainsi grâce à la connaissance détaillée de la nature des états excités de plusieurs composés inorganiques que furent créés les premiers lasers et que sont aujourd'hui développés les nouveaux dispositifs émetteurs de lumière. Le développement de nouveaux matériaux magnétiques inorganiques, qui sont présentement les plus prometteurs dans cette avenue, est aussi la conséquence directe de la riche structure électronique de ces complexes.

La spectroscopie est l'une des méthodes les plus directes pour sonder la structure

électronique d'un système. L'observation quantitative de l'interaction de la lumière (absorption, émission, diffusion, diffraction) avec la matière permet d'obtenir de précieux renseignements sur la disposition énergétique des niveaux rotationnels, vibrationnels et électroniques d'un solide, d'une molécule ou d'un ensemble d'atomes. C'est cette disposition énergétique qui, ultimement, détermine toutes les propriétés d'un système. Comme la plupart du temps les électrons sont principalement responsables des liaisons chimiques et du comportement photophysique d'un système, la détermination de la disposition énergétique ainsi que de la nature des niveaux électroniques joue un rôle primordial dans la compréhension des phénomènes observés. C'est sur cet aspect, que nous désignons globalement sous le terme « structure électronique », que portera la majeure partie de cette thèse.

La spectroscopie électronique a considérablement contribué à développer les connaissances fondamentales en chimie inorganique, d'une part en raison de la riche structure électronique que la plupart des complexes inorganiques possèdent et qui mène généralement à de nombreuses transitions électroniques dans les régions du proche-infrarouge, du visible et de l'ultraviolet du spectre, d'autre part à cause de l'existence d'un ensemble d'outils théoriques bien développés permettant l'analyse de ces spectres. Parmi les modèles les plus populaires, la théorie du champ des ligands est certainement celle qui a le plus influencé la conception moderne de la nature de la structure électronique des complexes des éléments de transition. [6, 41, 53] L'approche générale de la théorie du champ des ligands consiste à séparer de façon plus ou moins nette l'ion métallique des ligands qui l'entoure, pour ensuite considérer la perturbation de ces derniers sur la structure électronique de l'ion métallique. Dans le cadre de la théorie du champ des ligands, le rôle de ces derniers sur la structure électronique globale du complexe est donc plutôt secondaire puisqu'on néglige généralement l'apport direct des électrons situés sur les ligands à la structure électronique. Bien sûr, la répartition des charges sur le ligand, la polarisation de celles-ci au contact du centre métallique et la nature des orbitales des ligands localisées près du métal sont tous des facteurs qui peuvent influencer considérablement la structure électronique des complexes inorganiques ;

par contre, l'approche conventionnelle consiste à chaque fois à prendre le point de vue du métal et à considérer l'impact de ces facteurs sur celui-ci. Cette approche a eu énormément de succès au cours des cinquante dernières années dans l'analyse des propriétés physiques et spectroscopiques des complexes simples des éléments de transition. Christian Klixbüll Jørgensen fut l'un des pionniers dans ce domaine.[34] Par l'analyse de centaines de spectres d'absorption de différents complexes inorganiques, Jørgensen a pu montrer de façon convaincante la validité de la théorie du champ des ligands et a largement contribué à son acceptation unanime dans le milieu des chimistes inorganiciens.[70, 71]

1.2 Structure de la thèse

Un des sujets récurrents et centraux de cette thèse concerne l'exploration de situations qui dépassent la conception simplifiée de la structure électronique des complexes inorganiques qu'offre la théorie du champ des ligands, où la structure du ligand est souvent mise de côté. Les principes de base de la théorie du champ des ligands sont exposés à la Section 2.3.2. Notre approche consiste à sonder la structure électronique en appliquant diverses méthodes spectroscopiques afin d'élaborer des modèles simples mais réalistes pour représenter les changements de structures à l'état excité des systèmes étudiés. Nous nous intéresserons donc autant à la position des bandes spectrales qu'à la distribution de leur intensité, contrairement à l'approche classique du champ des ligands qui ne considère que la position des maxima des transitions $d-d$. Le Tableau 1.1 résume globalement la structure de la thèse ainsi que les liens qui relient chacun des chapitres.

Un cas représentatif de cette approche est celui des radicaux nitroxides étudiés au Chapitre 4. En effet, les radicaux nitroxides possèdent une variété d'états électroniques à basse énergie, une conséquence de l'électron non-pairé que ces molécules possèdent. Ces états électroniques jouent un rôle de premier plan dans la structure électronique des complexes métalliques liés à un ou plusieurs de ces radicaux, sans parler des interactions d'échange pouvant survenir entre l'électron non-pairé d'un

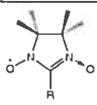
ligand radicalaire et d'un centre métallique paramagnétique. Il devient alors absolument nécessaire d'obtenir une description détaillée et précise de la structure du radical seul afin de pouvoir analyser les influences particulières et réciproques du ligand radicalaire et du centre métallique sur la structure électronique globale d'un complexe métal-nitroxyde. Aussi, une bonne partie du Chapitre 4 porte sur l'étude spectroscopique de plusieurs radicaux non-coordinés.

Le Chapitre 5 porte sur l'étude de transitions de transfert de charge pour un type particulier de complexes du ruthénium(II). Ces transitions, qui sortent évidemment du cadre de la théorie du champ des ligands, dépendent grandement des structures électroniques du groupement donneur de charge (dans le cas étudié ici, le métal) ainsi que du groupement accepteur de charge (ici, un ligand). La situation examinée en détail au Chapitre 5 montre un cas intéressant où de nombreuses informations sur la structure électronique d'un état électronique excité ont pu être obtenues par la combinaison de plusieurs techniques spectroscopiques, malgré l'absence de résolution dans les spectres d'absorption et de luminescence.

La structure électronique de l'état fondamental de complexes du vanadium(III) en coordination octaédrique fait l'objet d'une étude approfondie dans le Chapitre 6, particulièrement dans le cas du complexe hexauréevanadium(III). Cette situation est relativement complexe en raison de la dégénérescence élevée de l'état fondamental des complexes octaédriques du vanadium(III). Les relations entre la structure du ligand urée et la structure électronique du métal sont exposées.

Finalement, le Chapitre 7 traite du cas du complexe $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$, dont la spectroscopie est particulièrement riche en renseignements détaillés. Ici, contrairement au cas des composés du vanadium(III), c'est la structure électronique des premiers états excités qui est complexe et intéressante à caractériser.

Tableau 1.1 – Aperçu global de la thèse

Chapitre	Métal	Ligand	Spin ^a	Type de transition	Techniques expérimentales
4	—		1/2	intra-ligand	luminescence absorption
5	Ru(II)		0	Transfert de charge métal → ligand	luminescence absorption Raman de résonance
6	V(III)		1	<i>d-d</i> « spin-flip » $t_{2g} \rightarrow t_{2g}$	luminescence Raman électronique RPE-HC magnétisme
7	Cr(III)	H ₂ O, Cl ⁻	3/2	<i>d-d</i> $t_{2g} \rightarrow e_g$	luminescence absorption polarisée

^aSpin de l'état fondamental

CHAPITRE 2

PARTIE THÉORIQUE

2.1 Transitions électroniques

La mécanique quantique nous enseigne que l'énergie des molécules est généralement quantifiée, ce qui suppose l'existence de niveaux séparés en énergie les uns des autres. La caractérisation d'une transition entre deux niveaux est donc constituée de deux parties distinctes : (i) l'écart énergétique entre ces deux niveaux, donnée par la relation de Planck-Einstein $\Delta E = h\nu$; (ii) l'intensité de la transition, donnée par l'intégrale du moment de transition (*cf.* Éq.(2.3)), laquelle dépend des fonctions d'onde impliquées dans la transition. Ce dernier point est fondamental à la compréhension des systèmes à l'étude, et nous exposerons dans cette section les principes de base à l'analyse de spectres électroniques.

2.1.1 Approximation adiabatique et état électronique

L'idée d'une transition électronique fait appel à l'existence d'états électroniques entre lesquels un système donné peut passer. Or, le concept même d'état électronique n'est pas donné *a priori* par la théorie, mais repose sur l'approximation de Born-Oppenheimer (ou approximation adiabatique), [19] approximation qui tire sa validité de l'énorme différence de masse entre les électrons et les noyaux atomiques, ce qui permet, dans la pratique, de séparer les contributions nucléaires et électroniques pour l'énergie totale d'un système. Dans la forme la plus simple de l'approximation adiabatique, la fonction d'onde totale du système (constitué de i électrons et de N noyaux) est factorisée en contributions nucléaire et électronique :

$$\Psi(r_i, R_N) \approx \psi_{el}^{R_N}(r_i) \chi_{nucl}(R_N) \quad (2.1)$$

La fonction d'onde $\psi_{el}^{R_N}(r_i)$ est une solution de l'hamiltonien électronique du système, obtenu de l'hamiltonien total en négligeant l'énergie cinétique des noyaux :

$$\hat{H}_{el}\psi_{el}^{R_N}(r_i) = \left(-\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + V_{eN} + V_{NN} + V_{ee} \right) \psi_{el}^{R_N}(r_i) = E_{el}(R_N) \psi_{el}^{R_N}(r_i) \quad (2.2)$$

La valeur propre associée à la fonction d'onde $\psi_{el}^{R_N}(r_i)$ est l'énergie électronique E_{el} , une fonction des coordonnées nucléaires qui forme le potentiel effectif dans lequel évoluent les noyaux. Aussi, il est convenu de désigner sous le terme « surfaces de potentiel adiabatiques » les fonctions $E_{el}(R_N)$. Les fonctions d'onde $\psi_{el}^{R_N}(r_i)$ sont à la base du concept d'état électronique auquel nous ferons souvent référence dans les chapitres qui suivent.

2.1.2 Approche indépendante du temps et principe Franck-Condon

Il s'ensuit donc que l'on peut adéquatement décrire chaque état électronique par une courbe de potentiel, tel qu'illustré à la Figure 2.1. Le principe Franck-Condon,[31, 46] s'appuyant sur les mêmes prémisses que l'approximation de Born-Oppenheimer, décrit physiquement le processus d'une transition électronique. Une formulation semi-classique de ce principe dicte qu'une transition électronique se produisant beaucoup plus rapidement que le mouvement des noyaux, aucun changement de configuration nucléaire n'est entraîné immédiatement après la transition électronique. Aussi, une approche commode de considérer une transition entre deux états électroniques consiste à évaluer le recouvrement entre les fonctions initiale et finale de façon verticale, telle qu'illustré dans la Figure 2.1. Quantitativement, l'intensité de la transition entre deux états m et n par l'interaction avec un dipôle électromagnétique est proportionnelle au carré de l'intégrale du moment de transition dipolaire, donnée par l'équation suivante :

$$M_{m \rightarrow n} = \int \Psi^{n*} \hat{\mu} \Psi^m d\tau \equiv \langle \Psi^n | \hat{\mu} | \Psi^m \rangle \quad (2.3)$$

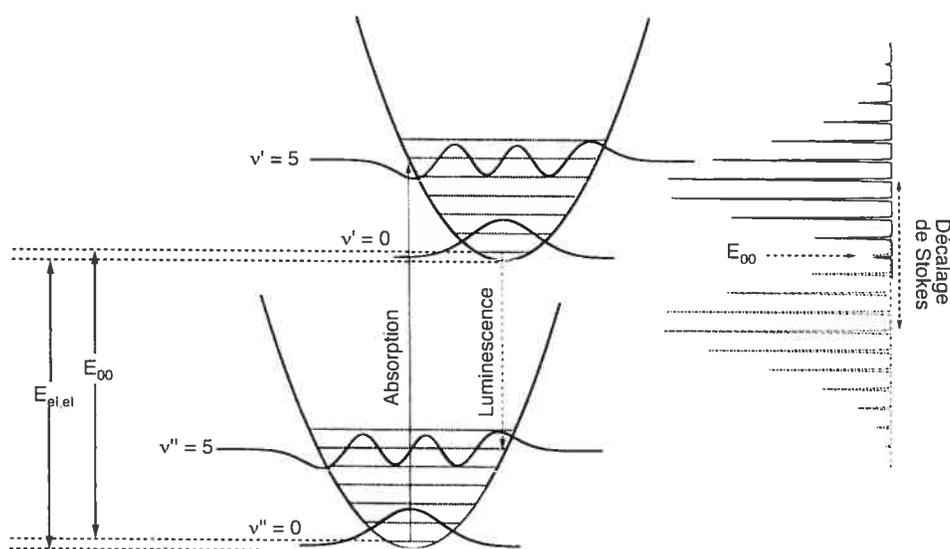


Figure 2.1 – Représentation d’une transition électronique dans l’approche indépendante du temps. Les facteurs Franck-Condon pour l’absorption (—) et pour la luminescence (- - -) sont illustrés à droite ; on peut noter que dans le cas d’une transition entre deux puits harmoniques, les facteurs Franck-Condon pour l’absorption et la luminescence sont exactement répliqués de part et d’autre de la transition 0–0. À gauche, les énergies E_{00} et $E_{el,el}$ sont représentées. Dans la situation simple où les puits initial et final possèdent les mêmes constantes de force (courbure au minimum du puits), ces deux énergies sont identiques.

où $\hat{\mu}$ représente l'opérateur du moment de transition :

$$\hat{\mu} = e\hat{r} \cdot \vec{E} + \beta(\hat{L} + 2\hat{S}) \cdot \vec{B} + \dots \quad (2.4)$$

Le premier terme de l'Équation (2.4) correspond à l'opérateur du dipôle électrique et le second à celui du dipôle magnétique ; les termes qui suivent incluent les multipôles d'ordres supérieurs et sont généralement beaucoup moins importants. Lorsque permise par la symétrie, l'interaction du dipôle électrique des systèmes moléculaires avec le champ électrique de la lumière domine généralement les processus de transition par quatre ordres de grandeur sur le mécanisme d'interaction du dipôle magnétique avec le champ magnétique. Dans la limite où la longueur d'onde de la lumière incidente est beaucoup plus grande que le système moléculaire qui subit la transition (ce qui est pratiquement toujours le cas même pour la lumière très énergétique de l'UV lointain, 200 nm), on considère le champ électromagnétique comme une constante par rapport aux coordonnées électroniques dans l'intégrale (2.3). Aussi, rôle primordial des vecteurs \vec{E} et \vec{B} consiste projeter certaines composantes spécifiques des opérateurs des dipôles électrique et magnétique dans l'intégrale (2.4), ce qui donne lieu aux phénomènes de polarisation pour lesquels certaines transitions ne sont permises que pour une orientation précise du champ électromagnétique.

En s'appuyant toujours sur l'approximation adiabatique et sur la possibilité de factoriser les contributions du spin, on peut décrire l'intégrale du moment de transition $M_{m \rightarrow n}$ de la façon suivante :

$$\begin{aligned} M_{m \rightarrow n} &= \langle \chi_n \psi_n \sigma_n | (\hat{\mu}_{nucl} + \hat{\mu}_{el}) | \chi_m \psi_m \sigma_m \rangle \\ &= \langle \chi_n \psi_n \sigma_n | \hat{\mu}_{nucl} | \chi_m \psi_m \sigma_m \rangle + \langle \chi_n \psi_n \sigma_n | \hat{\mu}_{el} | \chi_m \psi_m \sigma_m \rangle \\ &= \langle \chi_n | \hat{\mu}_{nucl} | \chi_m \rangle \langle \psi_n | \psi_m \rangle \langle \sigma_n | \sigma_m \rangle + \langle \chi_n | \langle \psi_n | \hat{\mu}_{el} | \psi_m \rangle | \chi_m \rangle \langle \sigma_n | \sigma_m \rangle \\ &\approx \underbrace{\langle \chi_n | \chi_m \rangle}_{\text{vibrationnel}} \underbrace{\langle \psi_n | \hat{\mu}_{el} | \psi_m \rangle}_{\text{électronique}} \underbrace{\langle \sigma_n | \sigma_m \rangle}_{\text{spin}} \end{aligned} \quad (2.5)$$

où $|\chi_m\rangle$, $|\psi_m\rangle$ et $|\sigma_m\rangle$ sont respectivement les fonctions d'onde sur les coordonnées vibrationnelles, électroniques et de spin. L'orthogonalité des fonctions électroniques permet d'éliminer le premier terme de la troisième ligne. De plus, si on suppose que l'intégrale sur les coordonnées électronique $\langle\psi_n|\hat{\mu}_{el}|\psi_m\rangle$ ne dépend que faiblement des coordonnées nucléaires (approximation Franck-Condon), on peut sortir ce terme de l'intégrale sur les coordonnées nucléaires afin d'obtenir la formulation de la quatrième ligne pour l'intégrale du moment de transition. On voit donc que l'intensité d'une transition électronique peut être scindée en trois contributions. Ces trois contributions, dans l'ordre où elles apparaissent dans l'équation (2.5), sont d'origine vibrationnelle, électronique et de spin. L'intégrale sur les coordonnées de spin est à la base de la règle de sélection du spin qui dicte que les transitions entre deux états de spin différent sont interdites, *i.e.* $\langle\sigma_n|\sigma_m\rangle = \delta_{S_n,S_m}$. L'intégrale sur les coordonnées électroniques joue aussi un rôle important pour la prédiction de l'intensité totale de la transition électronique et pour l'analyse des effets de polarisation. Finalement, l'intégrale sur les coordonnées vibrationnelles montre que les transitions électroniques ne sont pas généralement pures, mais accompagnées de transitions entre niveaux vibrationnels. Cette intégrale résume en fait le principe Franck-Condon en ce qu'elle permet d'évaluer le niveau de recouvrement des fonctions vibrationnelles de l'état initial et final pour une transition verticale. Aussi, cette intégrale est généralement désignée sous le nom de facteur Franck-Condon. En principe, le facteur Franck-Condon prend une valeur maximale pour la transition vers l'état vibrationnel dont le point de virage est situé sur la position nucléaire d'équilibre de l'état initial; ce point est illustré dans la Figure 2.1 par la position des flèches verticales. Cette approche pour considérer les transitions électroniques, qui ne s'appuie que sur les fonctions propres obtenues à la sous-section (2.1.1) et ne prend pas en compte l'aspect dynamique des transitions, est qualifiée d'approche indépendante du temps.[63, 66, 148]

2.1.3 Approche dépendante du temps

Une autre approche pour modéliser les transitions électroniques consiste à considérer explicitement l'évolution dynamique du système suite à la transition de l'état électronique initial vers l'état final.[59, 60] La Figure 2.2 illustre schématiquement le point de vue dépendant du temps pour un système constitué de deux puits adiabatiques, décalé l'un par rapport à l'autre le long d'une seule coordonnée normale Q_Γ (Les coordonnées normales sont des fonctions orthogonales des coordonnées nucléaires R_N)[145]. Soit $|\chi\rangle$ la fonction d'onde vibrationnelle de l'état initial. Cette fonction d'onde est ensuite multipliée par le moment de transition électronique (généralement, une fonction de Q_Γ), puis est projetée verticalement sur l'état final.

$$|\phi(Q_\Gamma, t = 0)\rangle = \langle \psi_n | \hat{\mu}_{el} | \psi_m \rangle(Q_\Gamma) \cdot |\chi(Q_\Gamma)\rangle \quad (2.6)$$

Comme la surface de potentiel finale est décalée le long de Q_Γ , la fonction d'onde initiale n'est pas une fonction stationnaire de la surface finale et évoluera donc en fonction du temps. L'évolution du paquet d'ondes $|\phi(t)\rangle$ est régie par l'équation de Schrödinger dépendante du temps :

$$\hat{H}|\phi(t)\rangle = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial |\phi(t)\rangle}{\partial t} \quad (2.7)$$

où \hat{H} est l'hamiltonien vibrationnel de la surface finale :

$$\hat{H} = -\sum_{\Gamma} \frac{\hbar^2}{2M_{\Gamma}} \frac{\partial^2}{\partial Q_{\Gamma}^2} + E_{el}(Q_{\Gamma}) \quad (2.8)$$

On définit ensuite la fonction d'autocorrélation, $\langle \phi | \phi(t) \rangle$ qui donne le recouvrement entre la fonction d'onde initiale, $|\phi(t = 0)\rangle$, et la fonction d'onde au temps t , $|\phi(t)\rangle$. Le spectre optique (domaine des fréquences) correspond à la transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation dans le domaine temporel :

$$I(\nu) = C\nu^x \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\nu t} \langle \phi | \phi(t) \rangle dt \quad (2.9)$$

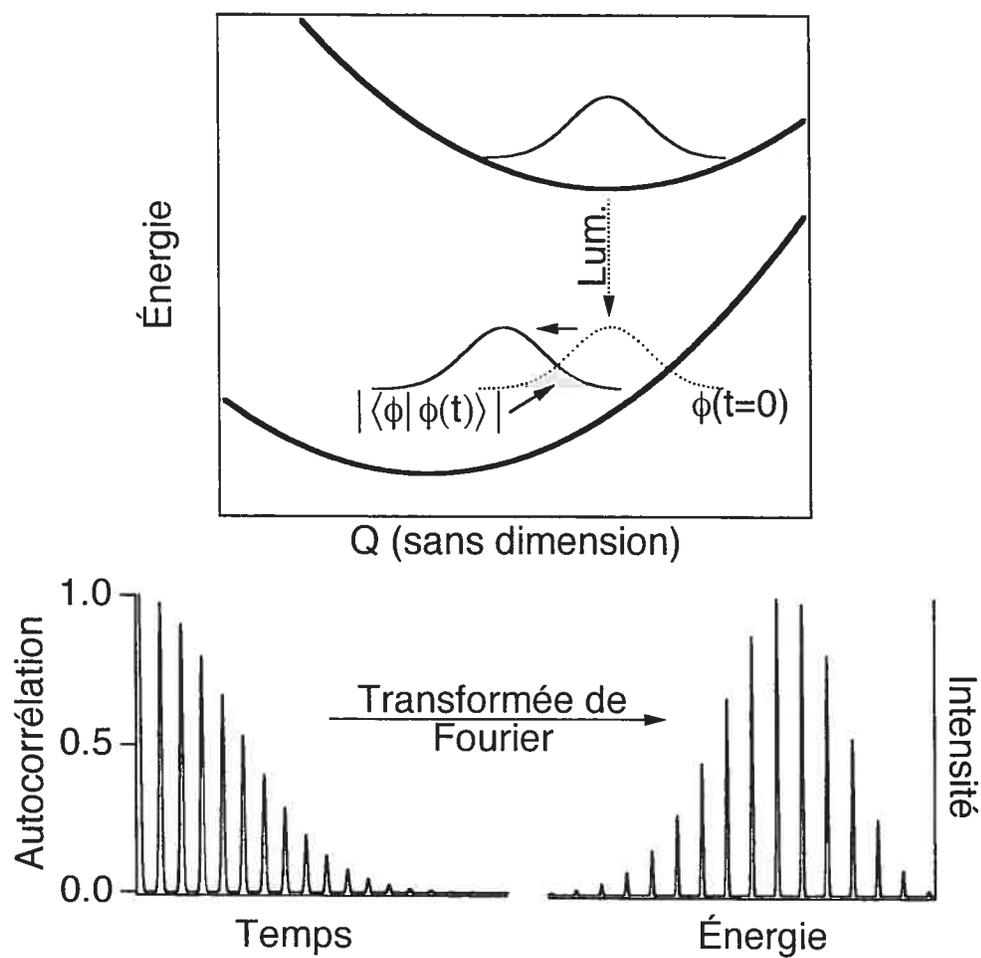


Figure 2.2 – Représentation d’une transition électronique dans l’approche dépendante du temps.

Le paramètre x dans l'Équation (2.9) diffère selon que l'on considère une transition d'absorption ($x = 1$) ou de luminescence ($x = 3$), en accord avec les équations d'Einstein. L'élément-clé de l'approche dépendante du temps est la fonction d'autocorrélation; son évaluation est relativement simple si l'on suppose (i) que les surfaces de potentiel sont harmoniques, avec des constantes de forces identiques; (ii) que le moment de transition dipolaire M_{el} est constant et que (iii) les coordonnées normales de l'état final sont les mêmes que celles de l'état initial (couplage nul entre coordonnées). Dans ce cadre, la fonction d'autocorrélation prend la forme analytique suivante :[155]

$$\langle \phi | \phi(t) \rangle = \exp \left\{ \sum_{\Gamma} \left[-\frac{\Delta_{\Gamma}^2}{2} (1 - e^{-i\nu_{\Gamma}t}) - \frac{i\nu_{\Gamma}t}{2} \right] - iE_{00}t - \Lambda^2 t^2 \right\} \quad (2.10)$$

où ν_{Γ} et Δ_{Γ} correspondent à la fréquence vibrationnelle et au décalage (sans dimension) le long de la coordonnée Q_{Γ} de la surface de potentiel finale, E_0 est l'énergie de l'origine électronique et Λ est un paramètre lié à la largeur homogène des transitions vibroniques. Dans la pratique, ce paramètre est traité comme un facteur phénoménologique ajusté pour décrire la largeur observée de chacune des transitions vibroniques.

L'approche dépendante du temps est formellement équivalente à l'approche indépendante du temps,[62, 126] mais offre une structure qui permet de traiter relativement facilement les situations complexes où plusieurs surfaces de potentiel sont couplées entre elles. De plus, elle permet de traiter plusieurs situations quantiques avec une approche semi-classique beaucoup plus intuitive que celle offerte par le traitement indépendant du temps.[59, 60]

2.2 Types de transitions, absorption et luminescence

Jusqu'à présent, nous avons considéré les transitions électroniques de façon purement abstraite. Nous explorons ici les différents processus physiques qui donnent lieu à des transitions électroniques. Si l'on ne considère que les transitions radia-

tives, c'est-à-dire celles qui impliquent la lumière, on distingue deux types de transitions : celles par lesquelles un système passe d'un niveau d'énergie inférieur à un niveau supérieur (absorption) et celles par lesquelles un système libère de l'énergie sous forme radiative pour passer d'un niveau excité à un autre plus bas en énergie (luminescence). Ces deux types de transition sont schématisées dans la Figure 2.1.

2.2.1 Absorption

Une expérience d'absorption consiste à faire passer un faisceau de lumière à travers un échantillon et à mesurer la quantité de lumière transmise. La transmittance T caractérise le ratio de l'intensité de la lumière transmise I sur l'intensité de la lumière incidente I_0 :

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (2.11)$$

Pour des intensités incidentes I_0 faibles telles que celles qui sont employées dans la pratique, il est généralement admis que la transmittance est indépendante de I_0 , ce qui revient à dire que l'intensité de la lumière transmise est directement proportionnelle à celle de la lumière incidente. Une mesure plus pratique pour quantifier l'absorption de la lumière est l'absorbance A , reliée à la transmittance par la relation suivante :

$$A = -\log_{10} T \quad (2.12)$$

La loi de Beer-Lambert dicte que l'absorbance est proportionnelle à la concentration $[C]$ de l'échantillon absorbant ainsi qu'à la longueur l du parcours optique :

$$A = \epsilon[C]l \quad (2.13)$$

La constante de proportionnalité ϵ constitue le meilleur paramètre pour caractériser sans ambiguïté l'intensité d'une transition d'absorption. On lui donne indifféremment le nom de coefficient d'extinction molaire ou d'absorptivité molaire, et ses unités sont le plus couramment $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. À titre indicatif, des valeurs-types de l'absorptivité molaire pour différentes sortes de transitions électroniques de com-

Tableau 2.1 – Valeurs-types des coefficients d'absorptivité molaire (maximum de la bande d'absorption) et des forces d'oscillateurs pour différentes transitions électroniques de complexes octaédriques de métaux de transition

Type de transition	ϵ ($M^{-1}cm^{-1}$)	f
$d-d$, interdite par le spin	0 – 1	$0 - 10^{-8}$
$d-d$, permise par le spin	1 – 1000	$10^{-6} - 10^{-3}$
transfert de charge, intra-ligand	1000 – 100 000	$10^{-3} - 1$

plexes octaédriques des métaux de transition sont données dans le tableau (2.1). Comme mentionné à la Section (2.1.2), les transitions électroniques donnent généralement lieu à des bandes larges, dues aux transitions vers les différents niveaux vibrationnels de l'état final. Aussi, l'absorptivité molaire dépend de l'énergie et on réfère souvent à l'absorptivité intégrée, $\bar{\epsilon}$, qui s'obtient en intégrant la bande d'absorption :

$$\bar{\epsilon} = \int \epsilon(\bar{\nu}) d\bar{\nu} \quad (2.14)$$

Une version modifiée et souvent rapportée de l'absorptivité intégrée est la force d'oscillateur, f :

$$f = 4,33 \times 10^{-9} \int \epsilon(\bar{\nu}) d\bar{\nu} \quad (2.15)$$

Le lien théorique entre l'intensité d'une transition d'absorption et les fonctions d'onde des états n et m impliqués est donné par le coefficient d'Einstein $B_{m \rightarrow n}$ pour l'absorption :

$$B_{m \rightarrow n} = \frac{1}{6\epsilon_0 \hbar^2} \frac{g_n}{g_m} |M_{m \rightarrow n}|^2 \quad (2.16)$$

$$f = \frac{8\pi\epsilon_0 c \hbar m_e \bar{\nu}_{mn}}{e^2} \frac{g_m}{g_n} B_{m \rightarrow n} \quad (2.17)$$

où $\bar{\nu}_{mn}$ est l'énergie séparant les états n et m (en nombres d'onde), c , la vitesse de la lumière, m_e et e la masse au repos et la charge de l'électron, et $|M_{m \rightarrow n}|^2$ le carré de l'intégrale du moment de transition dipolaire, donné par l'expression (2.5).

2.2.2 Luminescence

En spectroscopie de luminescence, on amène un échantillon vers un état électronique excité, le plus souvent par irradiation dans une bande d'absorption (photoluminescence).[22] Suite à l'absorption du photon, le système entre rapidement dans une dynamique de désactivation et, en raison de la densité élevée d'états, se retrouve rapidement dans l'état électronique excité le plus bas en énergie. Forcément, la conservation d'énergie implique que le système se retrouve alors dans un état vibrationnel hautement excité. Pour les systèmes en phase condensées (solide ou liquide), l'échange d'énergie entre la molécule excitée et son environnement est efficace, de sorte que ce dernier agit généralement en tant que bain thermodynamique et permet à la molécule de se débarrasser de son excédent d'énergie vibrationnelle. Autour de 10^{-10} seconde après l'excitation, le système est donc en équilibre thermique dans l'état électronique excité le plus bas en énergie. Cette tendance très répandue qu'ont les systèmes de se retrouver rapidement dans l'état électronique excité le plus bas en énergie suite à leur excitation, peu importe généralement la multiplicité de celui-ci, fût rationalisée par Michael Kasha vers 1950 et est souvent désignée sous le terme règle de Kasha.[79] Afin de retourner vers l'état fondamental, le système excité peut procéder soit par voie radiative (luminescence) ou non-radiative (par des processus similaires à ceux qui ont rapidement lieu suite à l'excitation). Ces deux processus sont généralement en compétition l'un avec l'autre et leur rapidité respective détermine l'intensité de l'émission de lumière. La constante de vitesse globale du processus de désactivation est donc la somme des contributions radiatives et non-radiatives :

$$k_{\text{tot}} = k_{\text{rad}} + k_{\text{non-rad}} \quad (2.18)$$

Ces processus étant du premier ordre, on définit les durées de vie radiative et globale (observée) du système par les équations suivantes :

$$\tau_{\text{tot}} = \frac{1}{k_{\text{tot}}} \quad ; \quad \tau_{\text{rad}} = \frac{1}{k_{\text{rad}}} \quad (2.19)$$

De façon similaire au traitement présenté pour l'absorption, le lien entre l'intensité d'une transition de luminescence et les fonctions d'onde des états impliqués est fait par le coefficient d'Einstein pour l'émission spontanée :

$$\begin{aligned} A_{n \rightarrow m} &= k_{\text{rad}} \\ &= 8\pi h \bar{\nu}^3 \frac{g_m}{g_n} B_{m \rightarrow n} \end{aligned} \quad (2.20)$$

On constate donc que, en l'absence de contribution non-radiative, les transitions de luminescence très rapides (grande constante k_{rad}) sont liées à une très grande probabilité de transition (coefficient d'Einstein $B_{m \rightarrow n}$ élevé), donc à un grand moment de transition dipolaire. Traditionnellement, les transitions de luminescence permises par le spin sont classées sous le terme «fluorescence», alors que celles interdites par le spin le sont sous le terme «phosphorescence». Ces distinctions, fort pertinentes en spectroscopie de molécules organiques, perdent de leur sens en présence de couplage spin-orbite ; aussi, le terme plus récent de «luminescence» est souvent préféré en spectroscopie inorganique.

2.2.3 Raman de résonance

La spectroscopie Raman de résonance ne cause pas la transition entre deux états électroniques, comme c'est le cas pour les techniques d'absorption et de luminescence présentées plus haut, en raison de la vitesse quasi instantanée avec laquelle le photon est diffusé lors du processus d'interaction. Par contre, le phénomène implique directement les états électroniques excités et permet de caractériser les surfaces de potentiels de ces états de façon remarquablement détaillée. Une revue des applications de la spectroscopie Raman dans différents domaines scientifiques a récemment été publiée. [118]

En spectroscopie Raman traditionnelle, la lumière avec laquelle on irradie l'échantillon est d'énergie insuffisante pour promouvoir le système d'un état électronique vers un autre. La lumière diffusée contient alors, dans une très faible proportion, l'information sur la plupart des niveaux vibrationnels de l'état fon-

damental (en autant que la symétrie le permette). En Raman de résonance par contre, l'irradiation se fait directement dans un des états électroniques excités du système à l'étude. Dans ce cas, on constate que le spectre Raman de résonance n'est pas identique au spectre mesuré hors-résonance : certaines bandes prennent énormément d'intensité par rapport à d'autres. Ces bandes appartiennent aux modes vibrationnels le long desquels l'état électronique résonant est décalé par rapport à l'état fondamental. L'intensité des bandes en résonance dépend du mode considéré ainsi que de l'énergie d'irradiation.

Le phénomène de diffusion de la lumière, en toute généralité, tire principalement son origine de l'induction d'un moment dipolaire électrique d'une molécule suite à l'interaction avec un champ électrique \vec{E} . Classiquement, le moment dipolaire induit $\vec{\mu}_{ind}$ dépend directement de la polarisabilité α de la molécule :

$$\vec{\mu}_{ind} = \alpha \cdot \vec{E} \quad (2.21)$$

La polarisabilité est un tenseur symétrique (*ie.* $\alpha_{xy} = \alpha_{yx}$, etc...), ce qui signifie donc que le moment dipolaire induit dépend généralement de l'orientation de la molécule par rapport au champ électrique. Nous ne tiendrons pas compte pour la suite de l'exposé des effets de polarisation. D'un point de vue quantique, le moment dipolaire induit suite à la transition entre les niveaux i et f est :

$$\vec{\mu}_{ind, i \rightarrow f} = \langle \psi_f | \hat{\alpha} | \psi_i \rangle \cdot \vec{E} = [\alpha_{fi}] \cdot \vec{E} \quad (2.22)$$

L'intensité de la transition $i \rightarrow f$ est proportionnelle à la norme de $\vec{\mu}_{ind, i \rightarrow f}$. L'ingrédient fondamental pour calculer l'intensité d'une transition Raman est donc l'intégrale de la polarisabilité (cf. Équation(2.22)). Un traitement complet[103] montre que l'intensité totale d'une bande Raman causée par la transition entre les états i et f dépend de la fréquence de la lumière incidente, ν_I , de la fréquence de la lumière dispersée, ν_S (*ie.* $\nu_S = \nu_I - \nu_{i \rightarrow f}$, où $h\nu_{i \rightarrow f}$ décrit la différence d'énergie entre les

niveaux i et f) ainsi que de l'intégrale de la polarisabilité :

$$I_{i \rightarrow f} \sim \nu_I \nu_S^3 [\alpha_{fi}]^* [\alpha_{fi}] \quad (2.23)$$

La façon traditionnelle de considérer l'intégrale de la polarisabilité provient d'un traitement perturbatif du second ordre effectué par Kramers, Heisenberg et Dirac dans les années 30.[37, 79] Dans l'approximation adiabatique, l'équation Kramers-Heisenberg-Dirac du tenseur de polarisabilité d'une transition vibrationnelle $i \rightarrow f$ dans l'état fondamental g prend la forme suivante :[3]

$$\alpha_{gi \rightarrow gf} = \sum_e \sum_v \left[\frac{\langle \chi_f^g | \langle \psi_g | \mu_{el} | \psi_e \rangle | \chi_v^e \rangle \cdot \langle \chi_v^e | \langle \psi_e | \mu_{el} | \psi_g \rangle | \chi_i^g \rangle}{\Delta \nu_{ev,gi} - \nu_I - i\Gamma_k} + \frac{\langle \chi_v^e | \langle \psi_e | \mu_{el} | \psi_g \rangle | \chi_i^g \rangle \cdot \langle \chi_f^g | \langle \psi_g | \mu_{el} | \psi_e \rangle | \chi_v^e \rangle}{\Delta \nu_{ev,gi} + \nu_I - i\Gamma_k} \right] \quad (2.24)$$

Sous cette forme, le tenseur de polarisabilité dépend de tous les états vibrationnels χ_v^e de tous les états électroniques ψ_e . On voit que si l'énergie d'excitation ν_I se rapproche près de la différence d'énergie $\Delta \nu_{ev,gf}$ entre deux niveaux vibroniques, le second terme de l'Équation (2.24) devient négligeable par rapport au premier terme. Ce cas représente la condition de l'effet Raman de résonance, et si un seul état excité se trouve dans les environs énergétiques de l'excitation, l'expression du tenseur de la polarisabilité ne dépend plus que des seules composantes vibroniques de cet état, ce qui permet alors en principe de caractériser la forme du puits de potentiel associé à cet état relativement facilement en étudiant le comportement des intensités Raman pour une situation en résonance.

En utilisant l'approche dépendante du temps, on obtient la formule suivante pour la section efficace de diffusion d'un mode vibrationnel particulier en fonction de l'énergie d'irradiation du système :[61, 87, 125]

$$[\alpha_{fi}] = \frac{i}{\hbar} \int_0^\infty \left(\sum_{r=1}^n \mu_r^2 \langle \phi_f | \phi(t) \rangle_r e^{-iE_{00,r}t - \Gamma_r t} e^{i(\nu_i + \nu_I)t} dt \right) \quad (2.25)$$

la somme se faisant sur les n modes le long desquels l'état résonant est décalé, $h\nu_i$ et $h\nu_I$ étant l'énergie du point zéro de l'état fondamental ainsi que l'énergie de la radiation incidente, respectivement. Le traitement est semblable à celui pour l'absorption ou la luminescence (transformée de Fourier dans le domaine temporel d'une fonction d'autocorrélation), la principale différence étant la nature de la fonction d'autocorrélation. En effet, la fonction d'autocorrélation en Raman de résonance est définie par le recouvrement entre la fonction d'onde au temps t , $|\phi(t)\rangle = e^{-\frac{i\hat{H}_{\text{ex}}t}{\hbar}}|\phi(t=0)\rangle$ ($|\phi(t=0)\rangle = \langle\psi_n|\hat{\mu}_{el}|\psi_m\rangle(Q_{\Gamma}) \cdot |\chi_i\rangle$ est la fonction d'onde vibrationnelle *initiale* de l'état fondamental multipliée par le moment dipolaire), et la fonction vibrationnelle *finale* de l'état fondamental multipliée par le moment dipolaire, $|\phi_f\rangle = \langle\psi_n|\hat{\mu}_{el}|\psi_m\rangle(Q_{\Gamma}) \cdot |\chi_f\rangle$.

L'Équation (2.23) indique qu'un profil d'excitation, $I_{i \rightarrow f} = f(\bar{\nu}_I)$, peut être obtenu pour chacune des transitions $i \rightarrow f$. Comme le montre l'Équation (2.25), chaque profil contient l'information sur le décalage de tous les n autres modes; toutefois, chaque mode possédant son propre profil d'excitation, l'information sur le décalage de chaque mode individuel peut être obtenu en comparant les intensités relatives des profils d'excitation.[30, 140, 141] L'extraction de ce genre d'information est beaucoup plus hardue à réaliser à partir des seuls spectres d'absorption et de luminescence.

La technique du Raman de résonance possède toutefois ses propres limites et inconvénients. Cette technique vise particulièrement les transitions dont le moment de transition est relativement élevé; souvent donc, les transitions $d-d$ des complexes inorganiques n'ont pas d'effet de résonance suffisamment important pour permettre une caractérisation adéquate par Raman de résonance. Par ailleurs, dans les situations où l'on sonde des transitions très permises, l'absorption de l'irradiation excitatrice par l'échantillon compétitionne fortement avec la diffusion et mène souvent très rapidement à la dégradation de l'échantillon, ce qui force à employer des méthodes pour éviter cet effet indésirable (travail à basse température, réduction de l'intensité d'excitation, rotation rapide de l'échantillon, dilution, etc...). Finalement, il arrive aussi lorsque l'on sonde le premier état excité que l'énergie absorbée

par l'échantillon soit réémise par luminescence, ce qui rend la ligne de base du spectre Raman très difficile à identifier.

2.3 Caractérisation des états électroniques

Nous avons montré dans la dernière section l'existence d'états électronique ainsi que de transitions entre ces états. Nous exposerons dans cette section les modèles qui permettent d'interpréter les spectres expérimentaux afin d'obtenir des informations sur la nature fondamentale des systèmes moléculaires étudiés.

2.3.1 Orbitales moléculaires

L'un des modèles les plus importants pour la chimie contemporaine est celui des orbitales moléculaires. Le succès de ce modèle est largement dû au fait qu'il s'appuie solidement sur les propriétés de symétrie des systèmes modélisés. De nombreuses conclusions peuvent donc être obtenues sans calculs approfondis ; de plus, un grand nombre de ces conclusions demeurent valides peu importe le niveau d'approximation.

Le concept d'orbitale moléculaire fait référence à la séparation d'une fonction multi-électronique en produit de fonctions mono-électroniques, généralement sous la forme d'un déterminant de Slater :

$$\Psi_{\text{élec}} \approx \frac{1}{\sqrt{n}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \dots & \phi_1(i) & \dots & \phi_1(n) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_i(1) & \dots & \phi_i(i) & \dots & \phi_i(n) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_n(1) & \dots & \phi_n(i) & \dots & \phi_n(n) \end{vmatrix} \quad (2.26)$$

L'approche classique pour obtenir ces fonctions est la méthode variationnelle Hartree-Fock.[124] Cette méthode considère le mouvement de chaque électron comme s'il se déplaçait dans un potentiel effectif moyen créé par l'ensemble des autres électrons. Comme ce potentiel effectif nécessite au départ la connaissance

des fonctions mono-électroniques des autres électrons, on utilise une approche auto-cohérente qui consiste à exécuter le calcul en boucle jusqu'à ce que les orbitales obtenues par le calcul Hartree-Fock produisent un potentiel effectif "cohérent" avec ces mêmes orbitales. Même en employant une base infiniment grande pour la représentation des orbitales, les calculs Hartree-Fock atteignent rapidement une limite (limite Hartree-Fock) au-delà de laquelle il est impossible de se rapprocher davantage de la fonction d'onde réelle. La négligence des effets de corrélation entre les électrons est principalement à l'origine de l'impossibilité de faire converger une fonction d'onde telle que l'Équation (2.26) vers la fonction d'onde réelle. Des méthodes telles que le traitement de l'interaction de configurations permettent malgré tout d'améliorer la description de la fonction d'onde réelle, au prix d'un grand coût computationnel toutefois.

2.3.2 Champ des ligands

La théorie du champ des ligands est l'une des approches ayant connues le plus de succès en chimie inorganique, à un point tel que la plupart des conceptions modernes des complexes inorganiques sont largement fondées sur celle-ci.[6, 40] Le succès de la théorie du champ des ligands repose sur la très faible participation des orbitales d dans les liaisons des complexes des métaux de transition : les liaisons des complexes métalliques sont principalement formées à partir du recouvrement des orbitales s et p du métal avec des fonctions appropriées des ligands.[21, 48] Cet effet est attribuable à la grande différence d'énergie des orbitales d par rapport aux orbitales des ligands, mais surtout à leur distribution radiale très contractée, effet qui augmente d'autant plus que la charge effective du métal augmente. La théorie du champ des ligands considère donc les électrons d séparément des autres électrons du complexe métallique et rend compte de la perturbation que les ligands imposent aux orbitales des électrons d .

Historiquement, Hans Bethe fut le premier à proposer une approche semblable.[18] La théorie du champ cristallin, qui lui est principalement due, suppose que l'effet de l'arrangement des ligands autour du métal est de créer un champ

électrostatique dont la symétrie dépend de cet arrangement . De cette façon, Bethe put rendre compte de la scission des niveaux électroniques de l'ion métallique de façon extrêmement convaincante. Pour l'essentiel, l'approche du champ cristallin peut donc être décrite comme une version « sophistiquée » de la théorie atomique,[32] puisque seul l'ion métallique y est considéré. Cette approche n'est strictement valide que pour les cristaux ioniques et ne permet pas de rendre compte de la présence de liaisons covalentes entre le métal et les ligands. Les succès quantitatifs de l'approche du champ cristallin demeurèrent donc assez limités. Van Vleck s'aperçut rapidement que la force de la théorie de Bethe reposait essentiellement sur la considération de la symétrie autour de l'ion métallique, et il ne fallut que très peu de temps avant que les bases fondamentales de la théorie du champ des ligands ne furent posées, en conjuguant l'approche des orbitales moléculaires avec celle du champ cristallin.[138] Malheureusement, les idées de Pauling sur la liaison chimique étant extrêmement répandues dans les années 1940, il fallut attendre le milieu des années 1950 avant que ne s'établissent pour de bon les concepts du champ des ligands avec les travaux extrêmement convaincants de Orgel et Griffith.[52, 53]

Généralement, la théorie du champ des ligands est employée en tant qu'outil d'analyse sous une forme semi-empirique dans laquelle la covalence des complexes des métaux de transition est traitée en fonction des différents paramètres du modèle. Ces paramètres sont définis par la symétrie du problème ainsi que par les répulsions électroniques entre les électrons d . Ces paramètres sont donc ajustés pour reproduire l'expérience, et peuvent ensuite permettre d'interpréter les différentes interactions entre les ligands et le métal. Ainsi, dans un champ octaédrique, les seuls paramètres généralement requis sont Δ_o , la différence d'énergie entre les deux ensembles d'orbitales d (t_{2g} et e_g), les paramètres de répulsions électroniques (typiquement, on utilise les paramètres B et C provenant de la théorie atomique de Racah,[32] avec une valeur moindre que pour l'ion libre pour tenir compte de la covalence du complexe[117]) ainsi qu'un paramètre pour décrire les interactions dues au couplage spin-orbite (ici encore, on utilise le paramètre ζ tiré de la théorie atomique, en diminuant aussi sa valeur[32]).

2.3.3 Modèle du recouvrement angulaire (AOM)

Le modèle du recouvrement angulaire (AOM) est une version alternative de l'approche du champ des ligands qui est particulièrement efficace pour traiter les basses symétries. Le modèle a été développé par Schäffer dans les années 1960 pour tenter de rendre le modèle du champ des ligands plus significatif pour les chimistes.[113, 114, 115, 116] En effet, le principal défaut de l'approche du champ des ligands est la difficulté d'attribuer un sens physique aux différents paramètres, surtout pour les symétries plus basses que O_h , où le nombre de paramètres nécessaires augmente très rapidement. L'approche AOM considère séparément l'effet de chaque ligand sur le métal. Les interactions radiales sont séparées en contributions σ , π , δ selon la symétrie de celles-ci avec les orbitales du métal. Ensuite, les interactions angulaires sont traitées explicitement en assignant à chaque ligand un ensemble de trois angles d'Euler, Θ , Φ et Ψ , tels que montrés aux Figures 2.3 et 2.4.

Les différents paramètres (e_σ , e_π , etc...) donnent en quelque sorte l'ordre de grandeur de la déstabilisation énergétique des orbitales d avec le ligand correspondant. AOM est donc un modèle *additif*, c'est-à-dire que les contributions de chaque ligand sont séparées puis additionnées pour donner l'énergie totale du système. Cet aspect du modèle constitue l'aspect limitant du modèle, et peut conduire à une fausse représentation de la nature exacte des liaisons métal-ligands.[99] Il demeure toutefois que le modèle AOM permet relativement aisément d'obtenir les énergies des états électroniques, tout en produisant un ensemble de paramètres qui peuvent être comparés d'un complexe à l'autre et fournir de précieux renseignements sur la structure électronique des complexes des métaux de transition.[11, 40, 65, 119, 120]

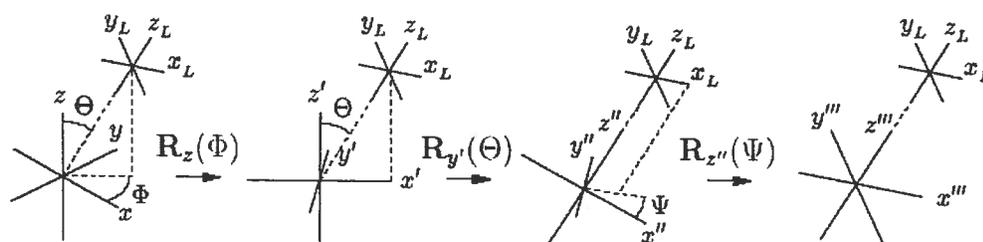


Figure 2.3 – Définition des angles d'Euler. a) Φ : rotation du système de coordonnées du métal autour de l'axe z du métal ; b) Θ : rotation du système transformé autour du nouvel axe y du métal ; Ψ : rotation du système transformé autour du nouvel axe z du métal. (Figure tirée du manuel du logiciel AOMX, © 1996 Heribert Adamsky.)

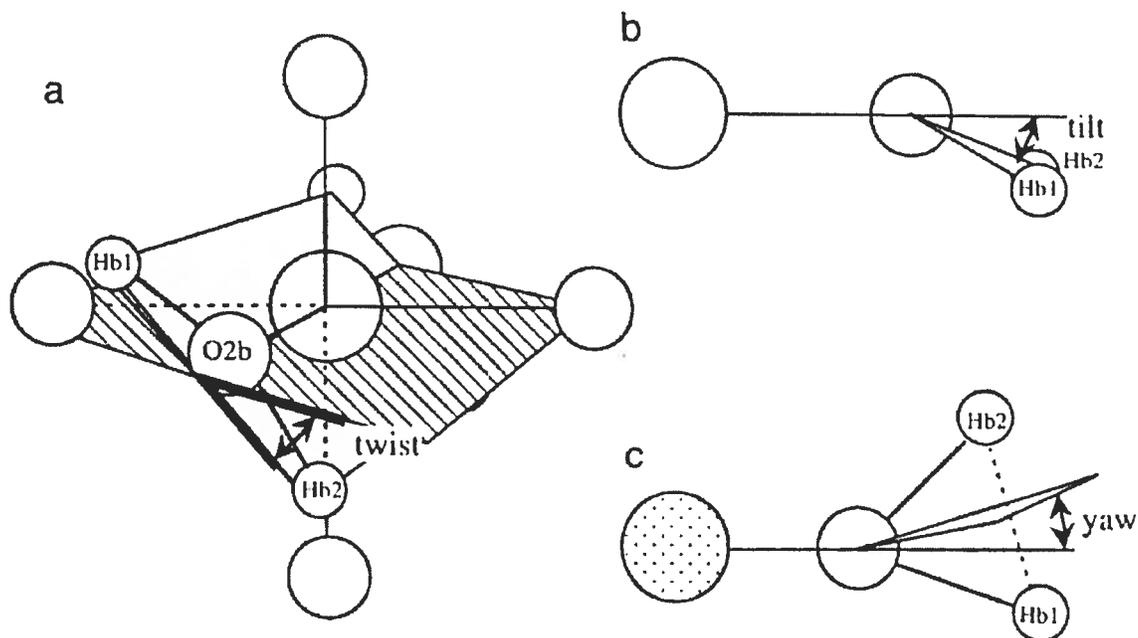


Figure 2.4 – Définitions des angles caractérisant la position d'un ligand planaire en coordination octaédrique. a) angle de torsion ; b) angle d'inclinaison hors-plan ; c) angle d'inclinaison dans le plan. Dans le cas où les angles d'inclinaison sont négligeables, l'angle d'Euler Ψ est équivalent à l'angle de torsion. L'angle de torsion est défini formellement comme l'angle entre le plan horizontal (défini comme étant le plan perpendiculaire à l'axe de rotation d'ordre maximal) et le plan qui contient le lien M–O et qui est parallèle au plan du ligand. (Figure reproduite du *Journal of Solid State Chemistry*, 145, P. L. W. Tregenna-Piggott *et al.*, Influence of water coordination on the electronic structure of $[\text{V}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$, pp. 460-470, © 1999, avec la permission d'Elsevier.)

CHAPITRE 3

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Ce chapitre décrit en détail les montages expérimentaux utilisés pour l'acquisition des données spectroscopiques décrites dans cette thèse. Les divers outils de modélisation employés tout au long de l'ouvrage sont aussi brièvement présentés.

3.1 Synthèse et provenance des produits

Tous les radicaux nitroxydes ainsi que les complexes métalliques de ces ligands ont été obtenus en collaboration avec le groupe du Prof. D. Luneau, de l'Université Claude-Bernard – Lyon 1. Les synthèses de ces composés ont été publiées dans la littérature.[23, 64, 90, 92] Les complexes du ruthénium(II) ont été obtenus en collaboration avec le groupe du Prof. B. Lever, de l'Université York.

Les complexes du vanadium(III)[9, 24, 56, 57] et du chrome(III)[95] ont été obtenus tel que décrit dans la littérature.

En bref, le complexe $[V(\text{urée})_6]I_3$ est obtenu en dissolvant de l'oxyde de vanadium, V_2O_3 , dans un minimum d'acide sulfurique (2 M), chauffé légèrement pour activer la dissolution. Une quantité stœchiométrique d'urée est ensuite ajoutée à la solution, suivi d'un léger excès d'iodure de potassium. La solution est laissée à l'évaporation lente dans un dessiccateur sous atmosphère inerte. $[V(\text{urée})_6](ClO_4)_3$ est obtenu de la même façon, en substituant l'iodure de potassium par du perchlorate de sodium. Ces deux complexes cristallisent sous la forme de cristaux verts (groupe spatial $R\bar{3}c$).[42]

$Cs_3AlCl_6 : V^{3+}$ est obtenu en combinant du chlorure d'aluminium hydraté, $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, avec du chlorure de vanadium(III) hydraté, $VCl_3 \cdot 6H_2O$, dans un ratio 5 : 1, dans un minimum d'eau chaude. La solution est ensuite laissée à l'évaporation lente dans un dessiccateur. Le solide obtenu est ensuite dissous dans de l'acide chlorhydrique (9 M) et placée dans un dessiccateur sous atmosphère de HCl. Un

produit cristallin mauve, couleur typique du complexe $[\text{VCl}_6]^{3-}$, [104] est obtenu après quelques semaines.

Les aluns du V(III) sont préparés en combinant du chlorure de vanadium(III), VCl_3 , dissous dans une solution d'acide sulfurique (3M) avec une solution aqueuse du sulfate correspondant à l'alun désiré (Rb, Cs, . . .). La solution résultante est alors placée au réfrigérateur pendant quelques jours, le temps que petits cristaux mauves sortent de la solution.

$\text{Cs}_2\text{CrCl}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en combinant des quantités stœchiométriques de chlorure de césium et de chlorure de chrome(III), $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans un minimum d'acide chlorhydrique (2 M). La solution est laissée à l'évaporation lente. Les cristaux obtenus sont de couleur verte (groupe spatial $C2/m$). [95]

3.2 Mesures à basse température

La plupart des mesures d'absorption et de luminescence à basse température ont été effectuées à l'aide d'un cryostat à flot continu d'hélium (Oxford CF 1204) muni de fenêtres de quartz. La température à l'intérieur du cryostat est contrôlée à plus ou moins 1 K à l'aide d'un thermocouple de Rh-Fe relié à un contrôleur de température externe (Oxford ITC4). Le flot d'hélium gazeux entre le cryostat et le réservoir d'hélium liquide est réglé à l'aide de valves sur la ligne de transfert.

Les mesures à basse température effectuées sous le microscope du spectromètre Raman ont été effectuées à l'aide de deux systèmes de cryostats différents. Les mesures entre 77 K et 298 K sont aisément conduites à l'aide d'un cryostat à flot continu d'azote (Linkam THMS600). Les mesures à plus basse température (jusqu'à 5 K) ont été effectuées à l'aide d'un cryostat à flot continu spécialement conçu pour le travail de microscopie (Janis ST-500). Ce cryostat nécessite toutefois l'évacuation à très basse pression (environ 10^{-5} mbar) du compartiment de l'échantillon pour éviter un trop grand choc thermique avec l'extérieur du cryostat, ce qui empêcherait tout contrôle de température, en plus d'obstruer de condensation la fenêtre de quartz.

Notons finalement que le spectre de luminescence du composé $\text{Cs}_2\text{CrCl}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Chapitre 7), mesuré sur le spectromètre Raman, n'a pas été obtenu à l'aide du cryostat Janis ST-500 en raison de l'instabilité de ce composé aux très faibles pressions requises pour atteindre le vide nécessaire au bon fonctionnement du cryostat ST-500 (déshydratation du composé). Un agencement d'optique coudé (spécialement conçu pour le microscope de l'appareil) a plutôt été employé pour dévier le faisceau laser à 90° à la sortie du microscope vers une des fenêtres du cryostat CF 1204 de Oxford. Le signal de luminescence a ensuite été collecté à l'aide du même ensemble d'optique coudé.

3.3 Spectroscopie Raman

Les spectres Raman ont été mesurés à l'aide de deux systèmes de microscopie Raman (Renishaw 3000 et InVia) très semblables. Les deux systèmes sont équipés d'un microscope (Leica) qui permet de collecter de façon extrêmement efficace la lumière diffusée (ou émise) par l'échantillon. Plusieurs longueurs d'onde sont disponibles pour l'excitation des échantillons : 488 nm et 514,5 nm (laser Ar^+), 633 nm (laser He-Ne), 782 nm (diode laser). Un réseau diffracte la lumière collectée vers un capteur CCD (*Charge Coupled Device*) qui peut détecter simultanément toute la lumière diffractée sur une plage de plusieurs centaines de centimètres réciproques.

3.4 Spectroscopie de luminescence

La mesure des spectres de luminescence dans le visible a été faite à l'aide du spectromètre Raman décrit précédemment. Les spectres de luminescence dans le proche-infrarouge ($7500\text{--}10000\text{ cm}^{-1}$) ont été obtenus grâce au montage décrit ci-après. La source d'excitation est un laser Ar^+ (Spectra-Physics Stabilite 2017) émettant plusieurs raies entre 514,5 nm et 350 nm et dont la puissance varie entre 1 W (488 et 514,5 nm) et quelques dizaines de mW (raies UV). Le faisceau est d'abord filtré par un prisme pour sélectionner la longueur d'onde d'excitation requise, puis est dirigé par un ensemble de miroirs plats vers l'échantillon. La lumière

émise est focalisée vers la fente d'entrée d'un monochromateur simple d'un demi-mètre (Spex 500M) grâce à un miroir concave. Un filtre passe-bas (Schott) placé à l'entrée du monochromateur permet d'éliminer autant que possible la lumière d'excitation tout en laissant passer la lumière émise. Le monochromateur employé est muni d'un réseau de 600 lignes par millimètre. Deux détecteurs ont été employés, un photomultiplicateur Hamamatsu R5509 ainsi qu'une photodiode de germanium (Applied Detector Corporation 403L). Ces deux détecteurs doivent être refroidis à la température de l'azote liquide. Le détecteur photomultiplicateur est relié à un amplificateur ultra-rapide puis à un compteur de photons. La photodiode de Ge est plutôt reliée à un amplificateur *lock-in* (Stanford Research SR510), lui-même relié à un modulateur de fréquence (Stanford Research SR540) qui module du même coup la lumière excitatrice à l'aide d'un convertisseur continu-continu (*chopper*). La totalité du système de détection et de contrôle du spectromètre est effectuée à l'aide de logiciels compilés sur Fortran77 (Spectrum, Measure) ou sur Labview. Les spectres ont été corrigés pour éliminer la variation de sensibilité des détecteurs en utilisant une courbe de sensibilité mesurée à partir du spectre d'un pseudo corps noir, soit une ampoule de tungstène ; les spectres mesurés avec la photodiode de germanium ont de plus été corrigés pour éliminer les pics fréquents dus à l'interférence de la radiation cosmique. [100]

3.5 Spectroscopie d'absorption

Les spectres d'absorption électronique ont été mesurés sur un spectrophotomètre Cary 5E de Varian à double faisceaux. Cet instrument couvre une fenêtre spectrale de 190 nm à 3500 nm et est muni de deux lampes (deutérium : UV ; tungstène : PIR-VIS) ainsi que de deux détecteurs (photomultiplicateur Hamamatsu R928 pour l'UV-VIS ; détecteur photoconducteur de PbS pour le PIR). La résolution spectrale est ajustée en variant la largeur des fentes ; en principe, l'instrument peut atteindre une résolution limite de 0,04 nm. Les échantillons cristallins ont été fixés à l'aide d'une fine couche de graisse sur une plaque d'aluminium perfo-

rée, qui est ensuite introduite dans le cryostat Oxford décrit précédemment, lequel est placé dans la chambre de mesure du spectromètre. Les spectres polarisés ont été mesurés à l'aide d'un ensemble de deux polariseurs Glan-Taylor (cristaux biréfringents de calcite) fixés aux fentes d'entrée dans la chambre de mesure de l'appareil. Les directions d'extinction des cristaux ont été déterminées à l'aide d'un microscope polarisant afin d'aligner préalablement les cristaux sur la plaque d'aluminium. Finalement, un système d'atténuation du faisceau de référence permet la mesure des signaux extrêmement faibles.

3.6 RPE-HC et magnétisme

Les spectres RPE-HC ont été mesurés au Laboratoire des Champs Magnétiques Intenses de Grenoble. Les fréquences d'excitation de 190, 230, 285, 345 et 380 GHz ont été générées à partir des harmoniques de sources opérant à 95 et 115 GHz. Les champs magnétiques statiques employés varient entre 0 et 12 T, et les spectres ont été mesurés à 5 K et 30 K sur des échantillons en poudre.

Les mesures de magnétisme ont été réalisées au Commissariat à l'Énergie Atomique de Grenoble à l'aide d'un magnétomètre SQUID (Quantum Design MPMS). Les mesures de susceptibilité magnétiques en fonction de la température ont été menées avec un champ statique de 0,5 T entre 2 K et 300 K. Les mesures de magnétisation des échantillons ont été effectuées à 2 K, avec un champ statique variant entre 0 T et 5,5 T. Tous les résultats bruts ont été corrigés pour éliminer la contribution diamagnétique de l'échantillon en utilisant les constantes de Pascal des atomes constituants du composé à l'étude.[73]

3.7 Logiciels de calcul

Les calculs *ab initio* et semi-empiriques ont été effectués à l'aide de deux logiciels commerciaux, MacSpartan Pro (Version 1.0.4, Wavefunction, Inc.) et Gaussian'98 (Gaussian, Inc.).[47]

Les calculs du champ des ligands par recouvrement angulaire (AOM) ont été

effectués à l'aide de deux logiciels distribués librement, AOMX (Heribert Adamsky, Heinrich-Heine Universität, Duesseldorf)[1] et Ligfield (Jesper Bendix, Université de Copenhague).[12]

L'analyse des spectres RPE-HC a été faite selon un ajustement aux moindres carrés sur les données expérimentales à l'aide du logiciel SIM (Høgni Weihe, Université de Copenhague).[49, 68]

Les calculs des spectres d'absorption et de luminescence ont été effectués à l'aide d'un ensemble de logiciels employant l'approche dépendante du temps de la spectroscopie.[60] Deux logiciels permettant respectivement de calculer les spectres d'absorption et d'émission et employant une formule analytique simple pour effectuer le calcul des spectres ont été utilisés.[155] Le calcul des spectres Raman de résonance est effectué à l'aide d'une formule analytique semblable à celle employée dans les logiciel Abs et Emiss;[155] le programme en question est donné à l'Annexe I.

CHAPITRE 4

STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DES RADICAUX NITROXIDES ET DE LEURS COMPLEXES MÉTALLIQUES

4.1 Introduction

Les nitronyles et imino nitroxydes (NIT et IM) forment une classe de radicaux moléculaires très stables qui ont été intensément employés dans l'objectif de préparer des composés moléculaires possédant des propriétés magnétiques intéressantes[13, 88] ou comme marqueurs de spin (*spin labels*)[15, 137]. Les nitroxides possèdent tous un groupement N–O sur lequel un électron non-pairé est principalement situé, occupant une orbitale de caractère π^* . Les radicaux NIT et IM peuvent se coordonner à de nombreux centres métalliques, quoique faiblement (les radicaux NIT et IM ne sont pas des ligands très forts), tout en conservant l'électron non-pairé sur le radical organique. Cette situation a motivé de nombreux travaux dans le but d'obtenir des aimants moléculaires à partir d'une construction métal-radical.[25] Malgré l'immense intérêt suscité par ces molécules et l'énorme quantité de radicaux dérivés et de complexes de ces radicaux synthétisés au cours des dernières décennies, très peu de travaux ont portés fondamentalement sur la structure électronique des radicaux NIT et IM. Pourtant, ces radicaux possèdent une structure électronique très riche composée d'états excités situés relativement bas en énergie, comme en atteste leur couleur intense et typique (les radicaux NIT sont typiquement bleus alors que les IM sont rouges). La plupart des travaux spectroscopiques antérieurs se limitent à décrire la position des bandes d'absorption et à décrire qualitativement les déplacements de celles-ci d'un composé à l'autre.[67, 74, 75, 78, 101, 133, 134, 135, 136, 149, 150] Les spectres de luminescence sur ces radicaux sont très peu nombreux, et souvent de qualité douteuse étant donné que ces composés émettent souvent dans le proche-infrarouge, une situation expérimentalement difficile à explorer en raison de la faible sensibilité des

détecteurs dans cette région du spectre.

Ce chapitre se divise en trois parties. Dans la première partie, la structure électronique de trois radicaux NIT portant chacun un substituant différent est étudiée en profondeur afin d'établir les caractéristiques communes de ces radicaux. Dans la seconde partie, les différences entre les radicaux NIT et IM sont exposées. Enfin, dans la dernière partie, nous explorons brièvement quelques situations de complexes de lanthanides avec des ligands nitroxides.

4.2 Structure électronique des radicaux nitronyles nitroxides (NIT)

Les structures des trois radicaux NIT étudiés dans cette section sont illustrées à la Figure 4.1.

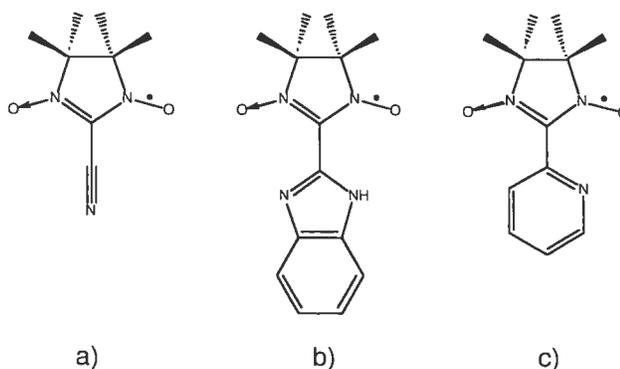


Figure 4.1 – Structures moléculaires des radicaux NIT étudiés dans la Section 4.2 : a) NITCN, b) NITBzImH et c) NITPy.

4.2.1 Spectres de luminescence et d'absorption des radicaux NIT

La Figure 4.2 compare les spectres d'absorption et de luminescence pour deux radicaux nitronyles nitroxides, NITPy et NITBzImH. Apparemment très différents au premier coup d'oeil, ces deux spectres de luminescence partagent néanmoins plusieurs caractéristiques. Les origines des spectres de luminescence de ces deux radicaux sont situées environ à la même énergie, soit 14820 cm^{-1} et 15290 cm^{-1} . Les

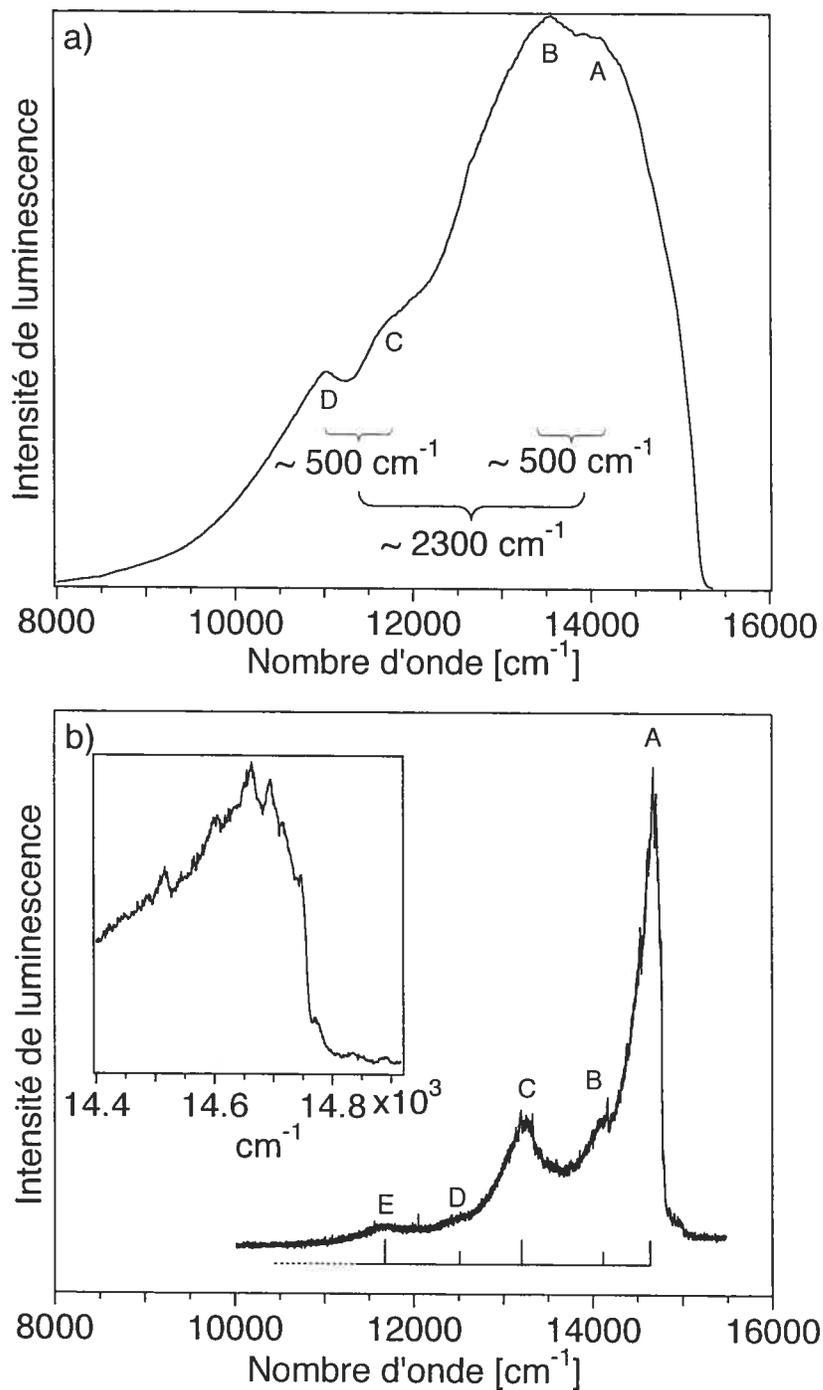


Figure 4.2 – Comparaison de spectres de luminescence à 5 K pour a) NITPy et b) NITBzImH en phase solide. L'encadré de b) montre un agrandissement de la première bande du spectre de luminescence du radical NITBzImH. Les étiquettes alphabétiques se rapportent aux maxima listés dans le Tableau 4.1.

largeurs à mi-hauteur de ces spectres sont 1100 cm^{-1} pour NITBzImH et 2100 cm^{-1} pour NITPy. Les intensités de luminescence sont faibles et les durées de vie plus courtes que la limite de $500\ \mu\text{s}$ imposée par le détecteur employé, ce qui suggère un faible rendement quantique de luminescence. Aucune luminescence n'a pu être observée pour le radical NITCN, possiblement en raison de la haute efficacité des processus de relaxation non-radiatifs impliquant le mode vibrationnel $\text{C}\equiv\text{N}$. Le spectre de luminescence de NITBzImH montre suffisamment de résolution pour permettre de distinguer une courte progression de trois membres, espacés chacun de $1400 \pm 30\text{ cm}^{-1}$. Chacun des membres de cette progression possède de plus un épaulement à $650 \pm 50\text{ cm}^{-1}$ à plus basse énergie. Plusieurs petits pics espacés d'une trentaine de cm^{-1} les uns des autres apparaissent dans la première bande du spectre de luminescence du radical NITBzImH, tel que montré à l'encadré de la Figure 4.2b). Ces petites différences d'énergie peuvent être dues à des modes de vibrations délocalisés à très basses fréquences du cristal. Le spectre de NITPy montre aussi des maxima locaux, mais la résolution globale ne permet pas de distinguer clairement les progressions vibroniques constituant la bande totale. Néanmoins, deux ensembles distincts de maxima scindés en deux par environ 500 cm^{-1} sont observés, un intervalle d'énergie similaire à celui observé dans le spectre de NITBzImH. Ces deux ensembles sont séparés l'un de l'autre par environ 2300 cm^{-1} .

Les Figures 4.3 et 4.4 illustrent les spectres d'absorption à différentes températures des radicaux NITCN et NITBzImH. Une comparaison des spectres d'absorption des trois radicaux étudiés est présentée à la Figure 4.5. Les spectres d'absorption de ces radicaux NIT ont tous une largeur à mi-hauteur d'environ 4000 cm^{-1} , une valeur significativement plus élevée que celle des spectres de luminescence de la Figure 4.2. Plusieurs radicaux NIT et complexes de ces radicaux présentent des spectres d'absorption modérément résolus tels que ceux illustrés à la Figure 4.5, avec une série de quatre à six pics.[8, 23, 89, 91] La différence d'énergie entre ces maxima paraît constante, à l'exception de l'intervalle entre la première bande (dénotée par le chiffre romain I dans la Figure 4.5) et la bande qui suit. Cette situation est bien illustrée par le spectre d'absorption de NITBzImH (Figure 4.4),

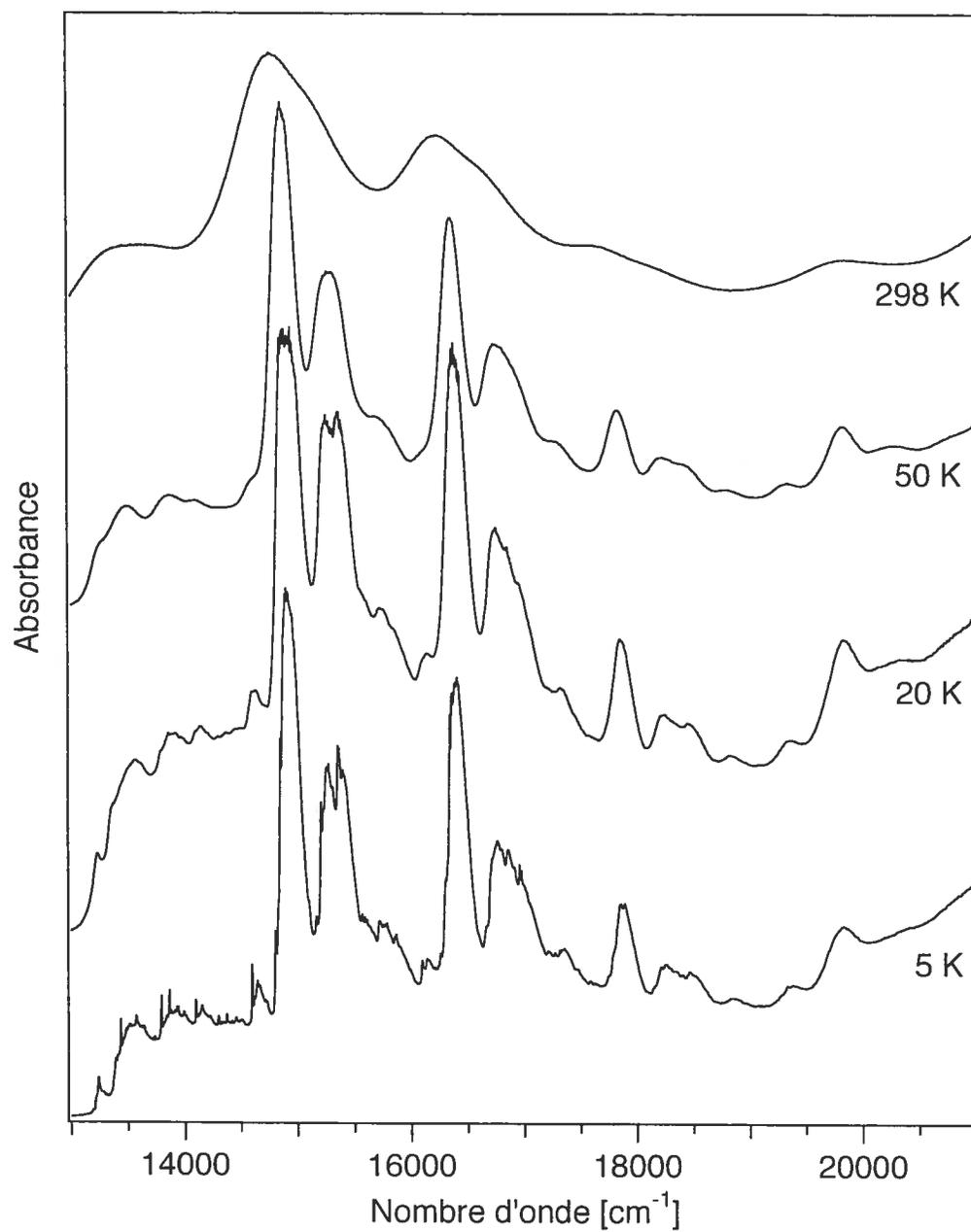


Figure 4.3 – Spectres d'absorption de NITCN en phase solide à différentes températures.

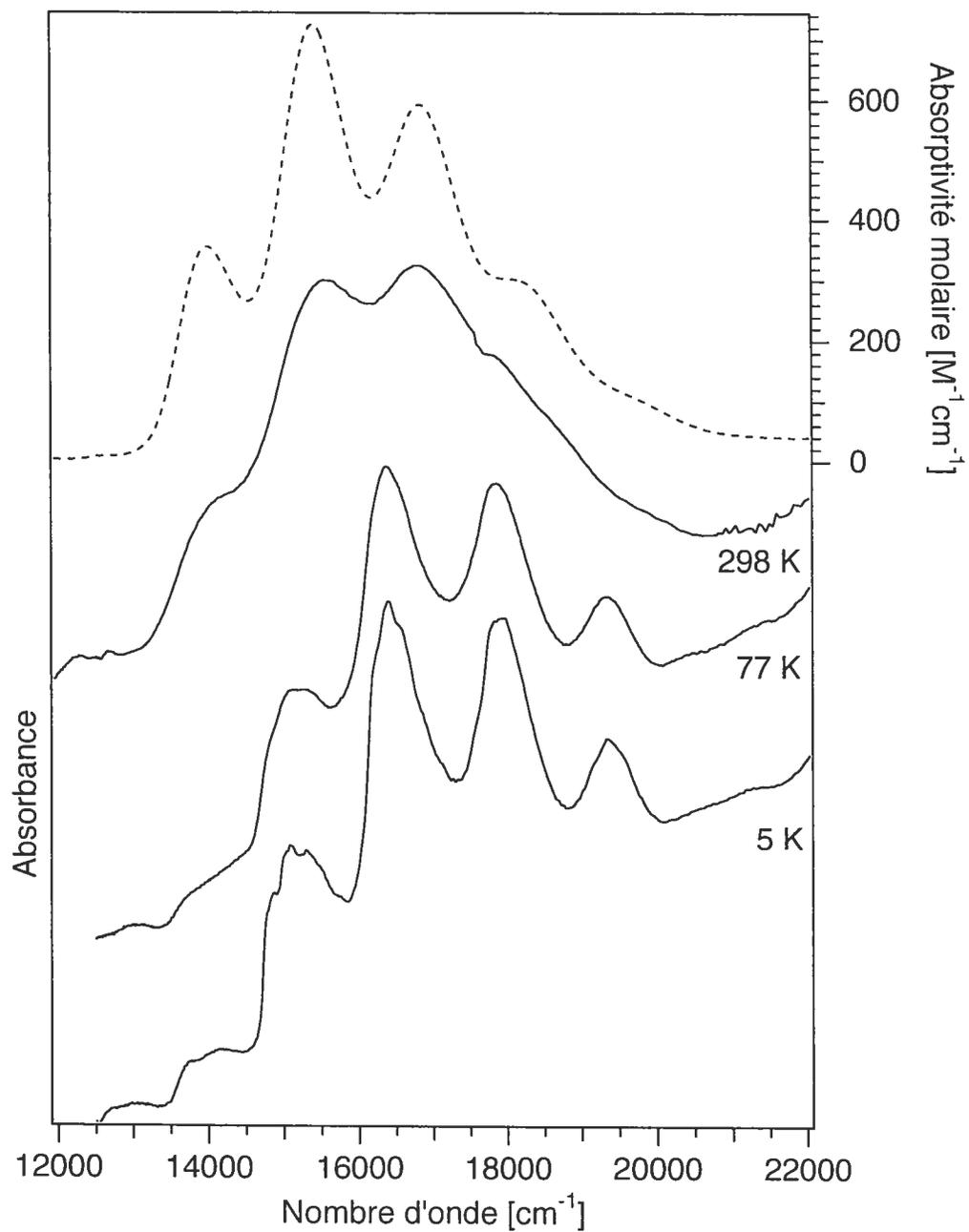


Figure 4.4 – Ligne continue et axe de gauche : spectres d'absorption de NITBzImH en phase solide à différentes températures. Ligne discontinue et axe de droite : spectre d'absorption de NITBzImH en solution dans CH₂Cl₂ à 298 K.

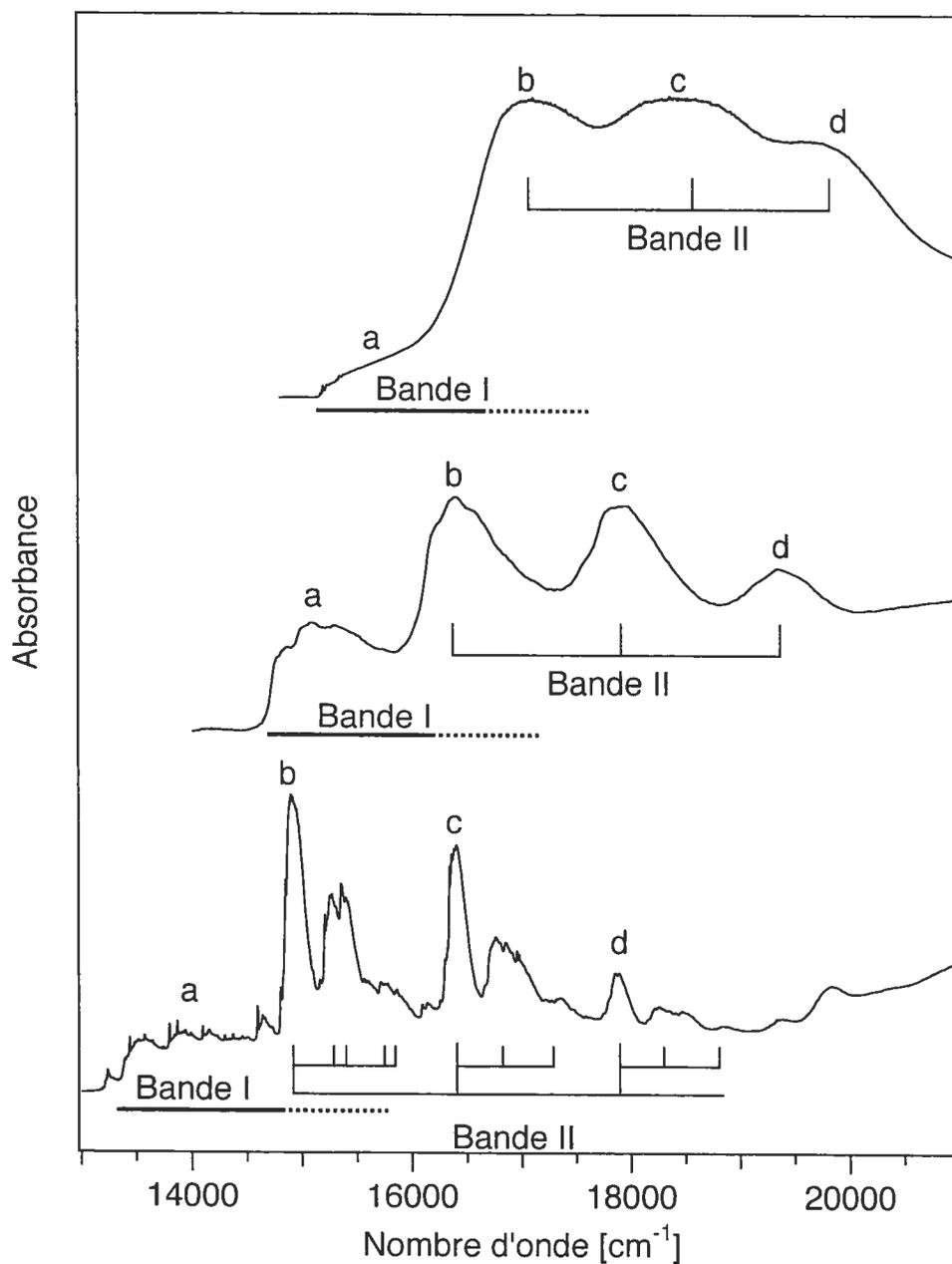


Figure 4.5 – Comparaison des spectres d'absorption à 5 K pour a) NITPy, b) NITBzImH et c) NITCN, en phase solide. Les étiquettes alphabétiques désignent les maxima listés dans le Tableau 4.2

dont la Bande I est plus basse en énergie par approximativement 1200 cm^{-1} que la bande qui suit, alors qu'une différence de 1500 cm^{-1} sépare chacun des autres pics. Cette seconde progression est dénotée par Bande II dans la Figure 4.5. La première bande du spectre d'absorption de NITBzImH est constituée de pics séparés par 210 cm^{-1} , un intervalle beaucoup plus élevé que ceux observés dans le spectre d'émission (30 cm^{-1}). La Figure 4.4 montre le changement du spectre d'absorption de NITBzImH avec la température. La progression à basse fréquence de 210 cm^{-1} n'est plus visible à 77 K , et chacun des pics principaux se déplace par moins de 15 cm^{-1} sur cette gamme de température. Par contre, le spectre d'absorption de NITBzImH à 298 K est beaucoup moins résolu et est déplacé de 380 cm^{-1} plus bas en énergie par rapport au spectre à 77 K . Ce décalage peut être causé par la présence de « bandes chaudes » ou par un changement structural qui influencerait l'énergie des états électroniques. Les intensités intégrées des deux bandes I et II considérées conjointement ne dépendent pas de la température, ce qui indique l'absence de mécanismes vibroniques efficaces.

La Figure 4.6 permet de comparer les spectres de luminescence de NITPy et de NITBzImH avec leur spectre d'absorption respectif. Les spectres d'absorption et de luminescence ne sont pas des images-miroir l'un de l'autre, une observation surprenante. Le premier membre de la progression du spectre de luminescence est le plus intense, alors que les spectres d'absorption pour chacun des radicaux étudiés ici montrent clairement que le premier pic est généralement moins intense que le second. Si un seul état excité était impliqué (*cf.* Figure 2.1), les spectres d'absorption

Tableau 4.1 – Positions des bandes de luminescence (en cm^{-1}) déterminées à partir des spectres de luminescence des Figures 4.2, 4.11 et 4.17.

	NITPy	NITBzImH	[Gd(hfac) ₃ NITBzImH]	NITImH	IMImH
a	14090	14630	14320	14640	17450
b	13570	14040	13750	13905	16300
c	11750	13230	12770	13500	15150
d	11010	11740	11180	–	–

devraient essentiellement montrer la même distribution d'intensité que les spectres de luminescence. Le fait que les intervalles d'énergie ne soient pas constants entre tous les pics du spectre d'absorption et que les spectres d'absorption et de luminescence ne soient pas des images-miroir l'un de l'autre permet donc de conclure que les spectres d'absorption des radicaux NIT sont en fait constitués de deux transitions électroniques relativement rapprochées en énergie. L'ensemble des spectres d'absorption de la Figure 4.5 montre clairement que la première bande, de faible intensité, ne constitue jamais le premier membre de la progression intense qui suit. C'est cette première bande qui doit en fait être l'image-miroir du spectre de luminescence correspondant. Les composantes suivantes de la progression vibronique construite sur cette bande doivent être situées dans le domaine illustré par la ligne en pointillé dans la Figure 4.5 et sont en fait masquées par celles plus intenses de la transition suivante. La seconde transition électronique, désignée par le terme Bande II à la Figure 4.5, est constituée d'au moins trois membres vibroniques, le premier étant le plus intense. Les progressions visibles de la Bande II sont illustrées schématiquement sous chaque spectre correspondant, et les intervalles énergétiques déterminés à partir des spectres sont donnés dans le Tableau 4.2. La meilleure résolution est observée dans le spectre d'absorption de NITCN (Figure 4.3). Deux caractéristiques spectroscopiques semblent être propre au radical NITCN. Premièrement, une série de pics très étroits situés sur la Bande I est observée à 5 K. Ces pics très peu intenses et très étroits ne sont plus observés à 20 K, et ont été reliés à un effet d'excitations magnétiques coopératives entre les unités magnétiques.[64] Deuxièmement, la Bande II du radical NITCN possède une structure vibronique plus riche qui implique visiblement au moins quatre modes vibrationnels. Le Tableau 4.3 contient une liste des pics observés dans les spectres Raman de NITCN et NITBzImH ; aucun signal Raman n'a pu être observé pour NITPy.

4.2.2 Caractérisation des premiers états excités

La comparaison des spectres de luminescence et d'absorption (Figure 4.6) montre que le système de bandes observées en absorption est dû à des transi-

Tableau 4.2 – Positions des bandes d'absorption (en cm^{-1}) déterminées à partir des spectres d'absorption des Figures 4.5, 4.12 et 4.17.

Radicaux non-coordinés						
	NITPy	NITCN	NITBzImH	IMBzImH	NITImH	IMImH
A	15550	13500	15180	19120	14535	18800
B	17190	14900	16390	20580	15975	20400
C	18450	16410	17920	22030	17390	–
D	19570	17890	19340	23470	18790	–

Complexes métalliques				
	$[\text{Gd}(\text{hfac})_3$ NITBzImH]	$[\text{Gd}(\text{hfac})_3$ IMBzImH]	$[\text{Gd}(\text{hfac})_3\text{IMPY}]$	$[\text{PtCl}_2(\text{NITPy})_2]$
A	14770	18110	19680	14470
B	16240	19580	21050	15870
C	17700	20880	22430	17250
D	19120	22270	23710	–

Tableau 4.3 – Fréquences vibrationnelles observées en Raman à 77 K sur des échantillons en poudre de NITBzImH et NITCN

NITBzImH	NITCN
620	372
778	523
955	695
1005	1263
1135	1394
1271	1444
1365	1536
1422	1604

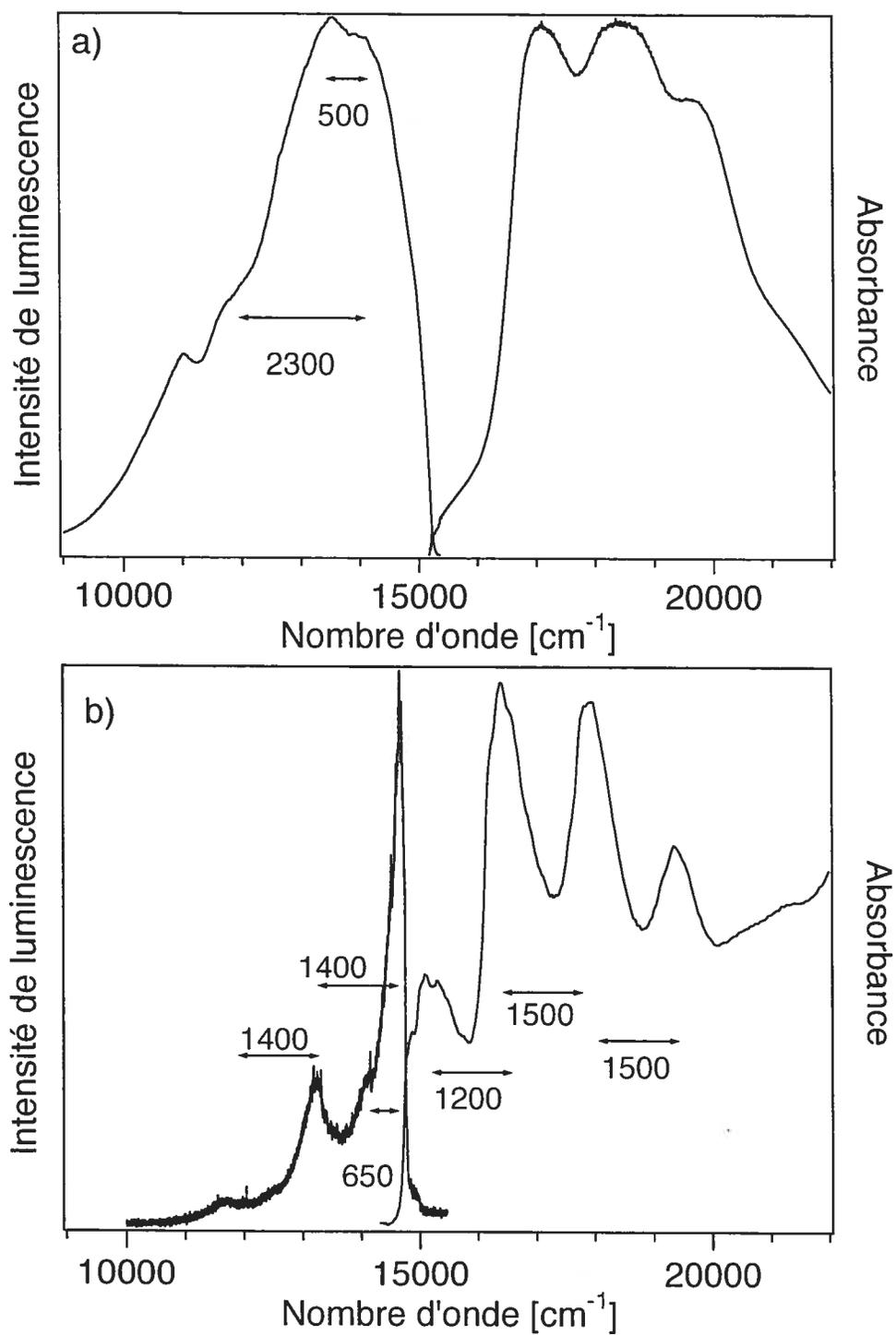


Figure 4.6 – Comparaison des spectres d'absorption et de luminescence à 5 K pour a) NITPy et b) NITBzImH, en phase solide.

tions vers au moins deux états électroniques excités. Cette conclusion est fondée expérimentalement sur les différences observées entre la forme des Bande I et II en absorption ainsi que sur le fait que les spectres de luminescence et d'absorption des radicaux ne sont pas des images-miroir l'un de l'autre. Des calculs de structures électroniques confirment l'existence de deux états électroniques près en énergie. La Figure 4.7 illustre les énergies des orbitales moléculaires α calculées par l'approche de la fonctionnelle de la densité (SWVN/DN*) sans restriction du spin (*spin-unrestricted*) en utilisant les structures cristallographiques[7, 64, 151] pour les trois radicaux montrés schématiquement à la Figure 4.1. L'électron non-pairé occupe l'orbitale SOMO, située sur le groupement nitroxyde, en conformité avec les expériences sur la densité de spin des radicaux NIT ainsi qu'avec des études théoriques précédentes.[13, 105, 153, 154] Pour chacun des trois radicaux étudiés ici, des structures électroniques qualitativement similaires sont obtenus : les énergies ΔE_1 et ΔE_2 séparant respectivement la SOMO de la SOMO-1 ainsi que de la SOMO+1 sont comparables. On peut donc s'attendre à ce que les états électroniques excités dérivant des configurations $(\text{SOMO}-1)^1(\text{SOMO})^2(\text{SOMO}+1)^0$ et $(\text{SOMO}-1)^2(\text{SOMO})^0(\text{SOMO}+1)^1$ possèdent une énergie similaire, menant à des transitions près en énergie et donc se recouvrant dans le spectre d'absorption. Le changement principal dans la densité électronique pour ces deux configurations excitées se situe au niveau du groupement nitroxyde, tel qu'illustré par les orbitales de NITCN et de NITBzImH à la Figure 4.8. Conséquemment, le segment O-N-C-N-O devrait avoir la plus grande modification structurale entre l'état fondamental et les états électroniques dérivés des configurations excitées discutées ici. Les orbitales de NITCN sont localisées sur très peu d'atomes, ce qui mène à la signature spectrale plus résolue observée dans les spectres de la Figure 4.3, parce que très peu de modes normaux sont impliqués. Cette situation contraste avec le cas des deux autres radicaux, pour lesquels les orbitales SOMO-1 et SOMO+1 sont délocalisées sur le substituant aromatique, causant une certaine congestion spectrale par le recouvrement de plusieurs modes normaux, menant à des spectres d'absorption moins résolus. Les orbitales moléculaires de NITCN montrent aussi que la densité

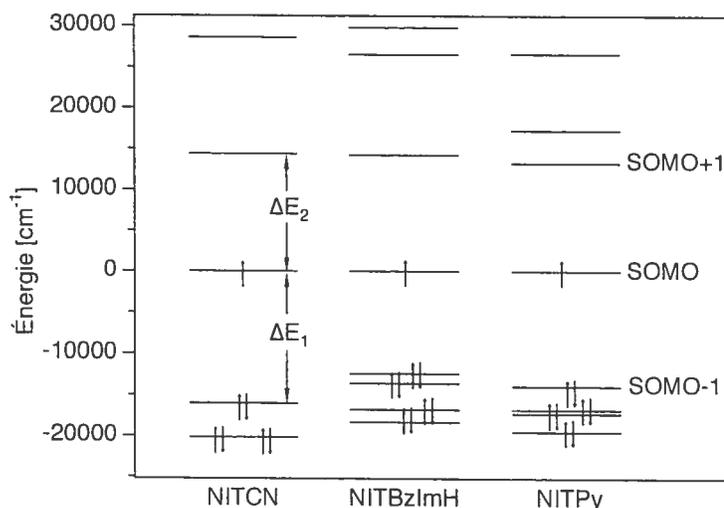


Figure 4.7 – Énergies calculées des orbitales moléculaires de NITCN, NITBzImH et NITPy. Les énergies des orbitales α -SOMO ont été fixées à 0 cm⁻¹ sur cette figure.

électronique des états excités doit impliquer le substituant cyano, permettant ainsi une désactivation efficace de la luminescence par le biais du mode d'élongation à haute-fréquence C≡N, ce qui explique sans doute l'absence d'émission de la part de ce composé par rapport aux deux autres radicaux.

Les orbitales moléculaires illustrées à la Figure 4.8 peuvent permettre d'interpréter les différences significatives d'intensité entre la Bande I et la Bande II des spectres d'absorption en comparant les excitations SOMO \rightarrow SOMO+1 et SOMO-1 \rightarrow SOMO. La quantité d'intérêt à considérer ici est la densité de transition heuristique, telle que définie par Heilbronner[58], et qui correspond au produit des deux orbitales impliquées principalement dans la transition. Si le recouvrement entre les deux orbitales est faible, la densité de transition heuristique est également faible, ce qui résulte normalement en une transition de faible intensité. De plus, des configurations avec un recouvrement important peuvent également mener à une densité de transition faible si il n'y a aucune modification du moment dipolaire total. Cette dernière condition est en fait une généralisation de la règle de la parité (règle de Laporte).[58] Pour NITCN, le produit des orbitales SOMO-1 et SOMO

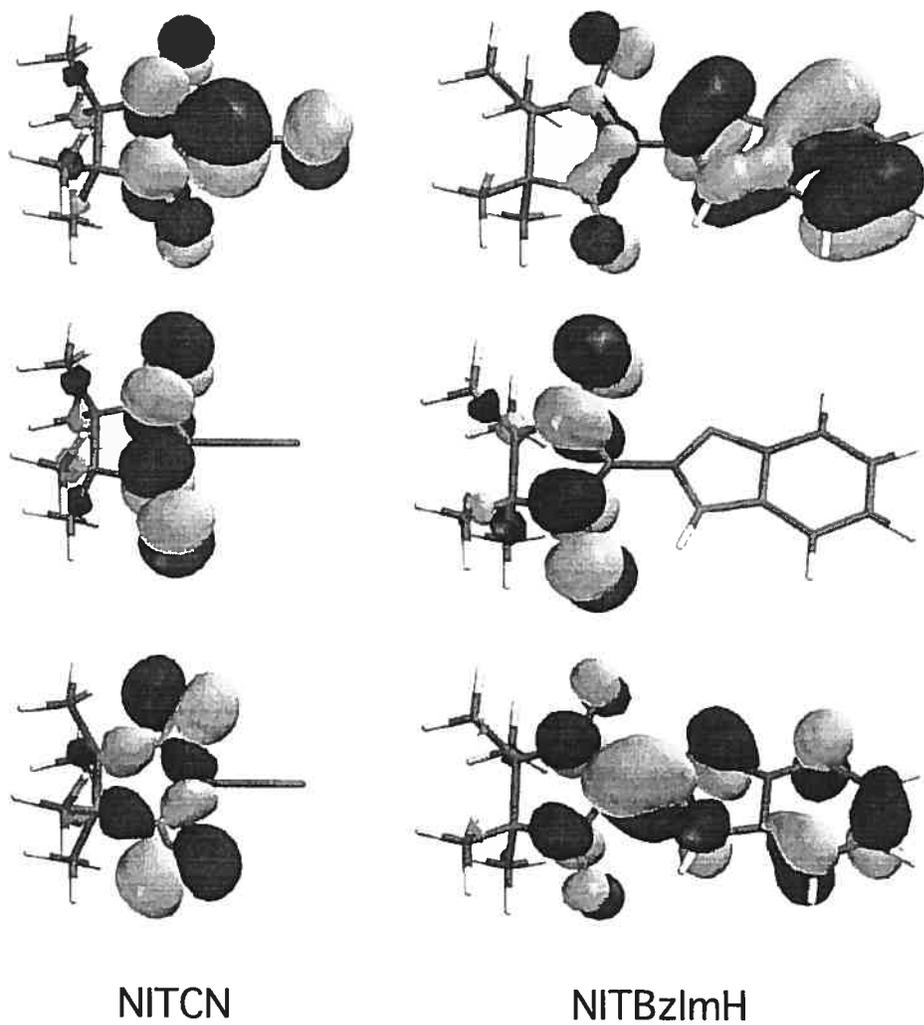


Figure 4.8 - Orbitales moléculaires de NITCN et NITBzImH. De haut en bas : SOMO+1, SOMO, SOMO-1

est très petit, puisque la première orbitale est située principalement dans le plan de la molécule alors que la seconde est plutôt située hors du plan. En outre, les phases de ces deux orbitales sont identiques. L'excitation SOMO-1 \rightarrow SOMO pour NITCN devrait mener à une transition de faible intensité. Par contre, les orbitales SOMO et SOMO+1 sont toutes deux perpendiculaires au plan de la molécule et leurs phases opposées conduit à une grande densité de transition heuristique et donc à une intensité élevée pour la transition SOMO \rightarrow SOMO+1. Cette comparaison montre que les calculs d'orbitales moléculaires indiquent correctement l'observation de l'existence de deux états électroniques excités près en énergie et dont les intensités de transition avec l'état fondamental diffèrent. L'analyse des phases des orbitales de NITBzImH montre que les deux transitions en question ici mènent à une densité de transition non-nulle. Les différences d'intensités doivent donc provenir de l'étendue de la densité électronique délocalisée sur le groupe benzimidazole. Notons qu'expérimentalement la différence d'intensité entre la Bande I et la Bande II est beaucoup plus marquée pour NITCN que NITBzImH. Ces comparaisons montrent qu'une analyse générale et globalement valide pour tous les radicaux NIT ne peut être faite quantitativement en raison des différences de structures électroniques de chacun des radicaux individuels. Expérimentalement d'ailleurs, on remarque que chacun des radicaux possède une signature spectrale qui lui est propre, malgré les similitudes que nous avons relevées, ce qui constitue un rappel de la spécificité de leur structure électronique. Des calculs TD-DFT sur la molécule NITBzImH, avec une géométrie optimisée (PBE1PBE/6-31+G(3df,2p)) et sans restriction de spin, donnent les deux premières transitions électroniques à 11500 cm^{-1} et 12700 cm^{-1} , avec des forces d'oscillateur de 5×10^{-4} et de 1×10^{-2} , respectivement. L'énergie des deux états calculés est trop basse d'environ 4000 cm^{-1} , mais l'écart de 1200 cm^{-1} entre les deux états calculés est conforme avec la valeur expérimentale de 1210 cm^{-1} (Figure 4.5 et Tableau 4.2). La force d'oscillateur expérimentale tirée du spectre en solution de la Figure 4.4 pour les Bandes I et II combinées est $1,2 \times 10^2$, en excellent accord avec les valeurs du calcul électronique TD-DFT ainsi qu'avec les valeurs de la littérature, estimées à

partir des spectres d'autres radicaux NIT.[101]

4.2.3 Analyse de la structure vibronique des spectres d'absorption et de luminescence

Les structures vibroniques des spectres de luminescence et d'absorption peuvent permettre d'analyser les différences structurales entre les états fondamental et excités. Un spectre intéressant à analyser par exemple est le spectre de luminescence de NITBzImH (Figure 4.2); les intervalles formant sa structure vibronique sont donnés dans le Tableau 4.1. Le spectre est modélisé par l'approche dépendante du temps présentée à la Section 2.1.3 en décrivant chacune des surfaces de potentiel associées aux états électroniques par des puits harmoniques.

L'énergie de l'origine électronique, E_{00} , correspond toujours à la transition la plus haute en énergie du spectre de luminescence et, en l'absence d'origines vibroniques, au premier membre de la progression vibronique. À partir du spectre expérimental, E_{00} peut être estimé à plus ou moins 100 cm^{-1} . Le facteur d'amortissement Λ est ajusté pour reproduire correctement la largeur de chacun des membres de la progression vibronique principale. La Figure 4.9a) compare le spectre modélisé avec le spectre de luminescence expérimental de NITBzImH. Un modèle simple incluant des décalages le long de seulement deux coordonnées normales suffit à bien reproduire l'expérience; les paramètres du calculs sont donnés dans le Tableau 4.4. Les fréquences expérimentales de 1422 cm^{-1} et de 620 cm^{-1} employées pour le calcul du spectre de la Figure 4.9a) sont près des fréquences de 1432 cm^{-1} et de 665 cm^{-1} obtenues par un calcul semi-empirique (PM3). Ce calcul montre que les coordonnées normales des modes décalés impliquent le segment O-N-C-N-O.

La même approche peut être appliqué aux spectre d'absorption. Nous analysons la Bande II du spectre d'absorption de NITCN puisque celui-ci montre la meilleure résolution spectrale. Les fréquences vibrationnelles de l'état excité doivent différer de celles de l'état fondamental obtenues par Raman (Tableau 4.3) en raison de la configuration électronique différente; leurs valeurs ont donc été tirées du spectre d'absorption à 5 K illustré à la Figure 4.3. Les paramètres du calcul produisant le

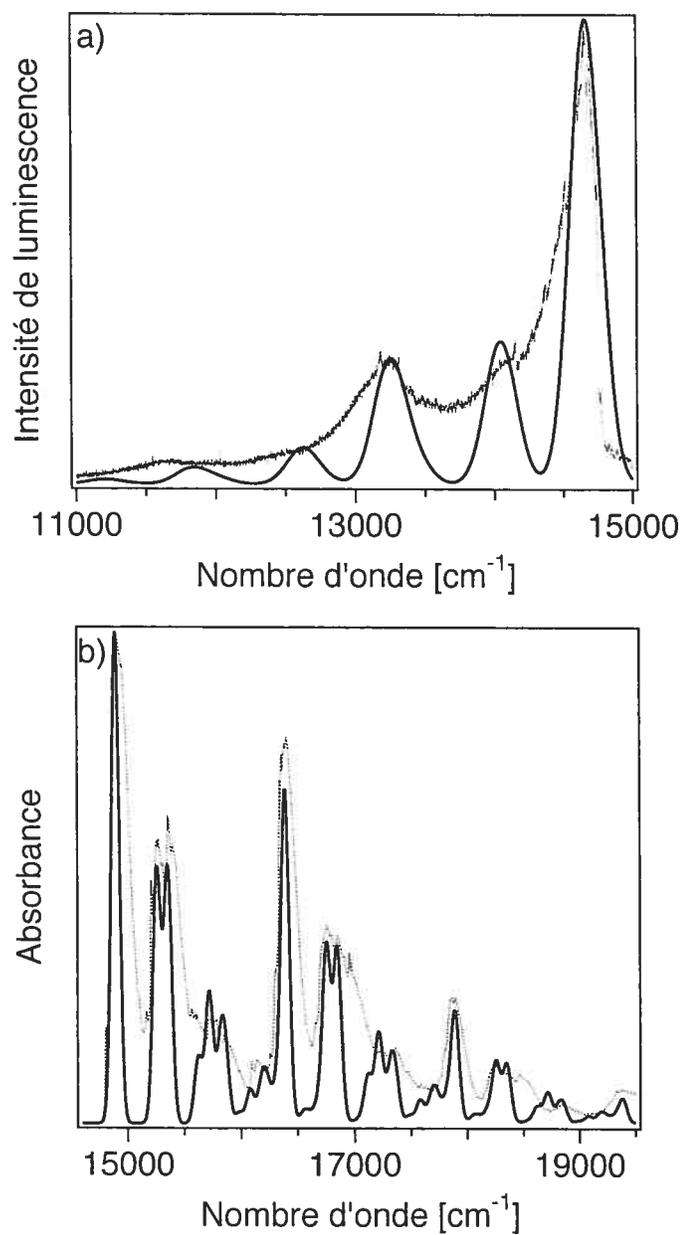


Figure 4.9 – a) Comparaison du spectre de luminescence à 5 K de NITBzImH (courbe pâle) avec le spectre calculé (courbe en gras). b) Comparaison du spectre d'absorption à 5 K de NITCN (courbe pâle) avec le spectre calculé (courbe en gras). Les spectres modélisés ont été calculés avec les paramètres donnés dans le Tableau 4.4.

meilleur accord avec l'expérience (Figure 4.9) sont donnés dans le Tableau 4.4. Les fréquences vibrationnelles retenues pour le calcul sont encore ici en bon accord avec les valeurs du calcul semi-empirique (PM3, valeurs du calcul : 361 cm^{-1} , 523 cm^{-1} , 611 cm^{-1} , 1197 cm^{-1} et 1454 cm^{-1}). Tous ces modes impliquent les atomes du segment O–N–C–N–O. Il faut noter ici que le calcul s'applique aux fréquences de l'état fondamental, alors que ce sont plutôt celles de l'état excité qui définissent le patron vibronique du spectre d'absorption. Les fréquences calculées donnent ici une approximation raisonnable aux fréquences de l'état excité.

La comparaison des paramètres entre les deux radicaux NITBzImH et NITCN (cf. Tableau 4.4) montre que de plus grands décalages sont obtenus pour la modélisation des surfaces de potentiel de NITCN que pour NITBzImH. Cette observation est directement expliquée à partir des représentations des orbitales moléculaires illustrées à la Figure 4.8; le changement de caractère des liaisons entre les orbitales SOMO et SOMO+1 est plus prononcé pour NITCN que pour NITBzImH, parce que la délocalisation de la densité électronique sur le substituant aromatique « dilue » en quelque sorte les changements de densité électronique sur le segment O–N–C–N–O. Ceci résulte donc en un changement de caractère de liaison moins marqué et donc à des valeurs de décalage Δ_k moins importantes. Néanmoins, les caractéristiques générales de ces états électroniques à basse énergie sont similaires; la principale différence structurale entre l'état fondamental et les premiers états excités implique les liaisons dans la région de haute densité de spin non-pairé (segment O–N–C–N–O).

4.3 Structure électronique des radicaux imino nitroxides (IM)

Dans cette section, nous présentons une comparaison détaillée des propriétés spectroscopiques de radicaux NIT et IM. Pour ce faire, nous concentrons notre étude au cas particulier de deux radicaux IM et NIT portant chacun le même groupement substituant imidazole. Les structures des deux radicaux étudiés sont présentées à la Figure 4.10.

Tableau 4.4 – Valeurs des paramètres employés pour la modélisation des spectres de luminescence et d'absorption de la Figure 4.9

Paramètres	NITBzImH	NITCN
	Luminescence	Absorption
E_{00} [cm^{-1}]	14663	14892
$\bar{\nu}_k$ [cm^{-1}]; Δ_k	1422; 0,84	1498; 1,52
	620; 0,84	982; 1,00
		470; 1,41
		360; 1,41
Λ [cm^{-1}]	80	25

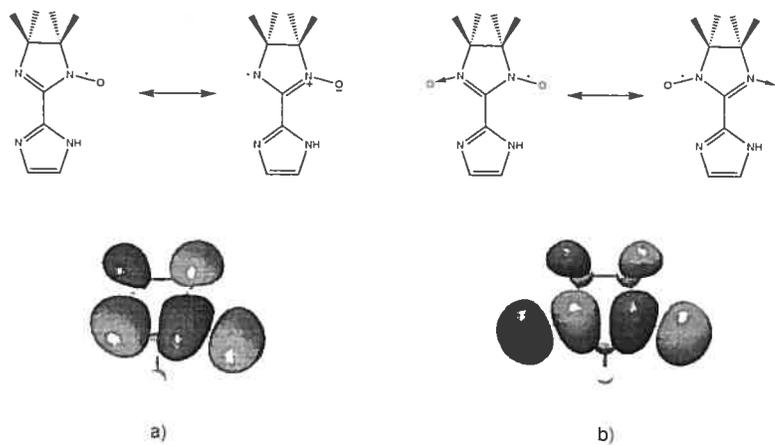


Figure 4.10 – Structures moléculaires, avec formes de résonance, et orbitales SOMO pour a) IMImH et b) NITImH.

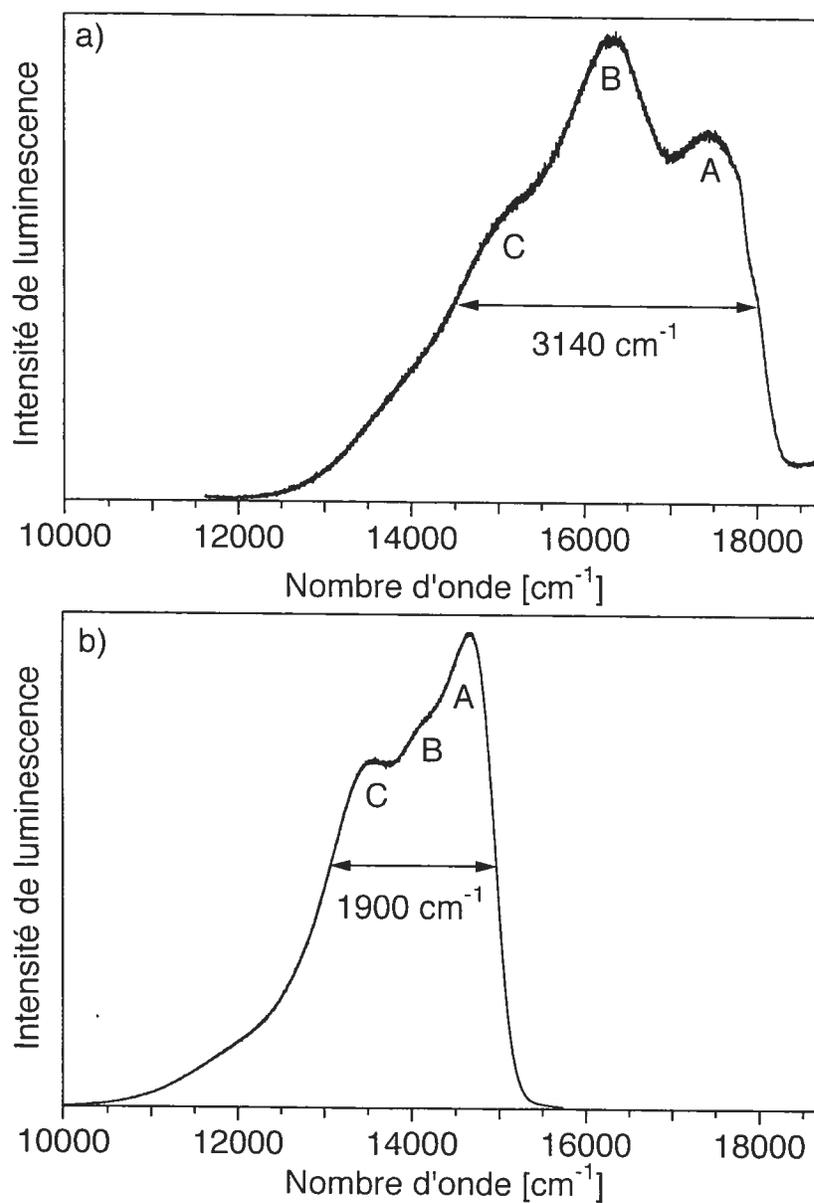


Figure 4.11 – Comparaison des spectres de luminescence à 5 K de deux radicaux nitroxides analogues, a) NITImH et b) IMImH.

4.3.1 Différences spectroscopiques entre les radicaux IM et NIT

Les spectres de luminescence des radicaux IMImH et NITImH ont été mesurés à 5 K et sont montrés conjointement à la Figure 4.11. Le spectre de luminescence de NITImH, Figure 4.11a), possède toutes les caractéristiques déjà observées pour les autres radicaux NIT étudiés à la section précédente. Le spectre est constitué d'une courte progression d'à peu près trois membres vibroniques, centrée dans le proche-infrarouge; le spectre est d'ailleurs très semblable à celui du radical NITBzImH illustré à la Figure 4.2, quoique légèrement moins bien résolu. Par contraste, le spectre de luminescence du radical IMImH, Figure 4.11b), est très différent : le spectre est plutôt large et est centré dans le visible. Le spectre de luminescence de IMImH débute aux alentours de 18400 cm^{-1} et le pic le plus intense de celui-ci est situé à 17450 cm^{-1} ; l'écart de chacun des pics dans le spectre est d'environ 1150 cm^{-1} , menant à une largeur à mi-hauteur de plus de 3000 cm^{-1} pour l'ensemble du spectre. En comparaison, le spectre de luminescence de NITImH débute autour de 15400 cm^{-1} , plus bas en énergie que le spectre de IMImH par un peu plus de 3000 cm^{-1} , et son maximum est situé à 14665 cm^{-1} . Un second maximum résolu apparaît à 13525 cm^{-1} , 1140 cm^{-1} plus bas en énergie que le premier maximum. Les écarts entre les pics résolus à l'intérieur des spectres de luminescence sont donc très semblable pour les deux radicaux. La largeur à mi-hauteur du spectre de NITImH est 1900 cm^{-1} , une valeur 40% plus petite que celle observée dans le spectre de luminescence de IMImH. Le Tableau 4.1 résume les propriétés des spectres de luminescence de la Figure 4.11.

La Figure 4.12 compare les spectres d'absorption des deux radicaux NITImH et IMImH. Les spectres ont leur origine approximativement autour de 13000 cm^{-1} et 16000 cm^{-1} pour NITImH et IMImH, respectivement, appuyant l'ordre énergétique observé en luminescence. La forme des bandes est toutefois similaire, le premier pic étant dans chaque cas moins intense que le second, qui est le plus intense de toute la progression. Par contre, les largeurs des bandes sont différentes (3600 cm^{-1} et 5300 cm^{-1} pour NITImH et IMImH, respectivement), et le spectre du radical

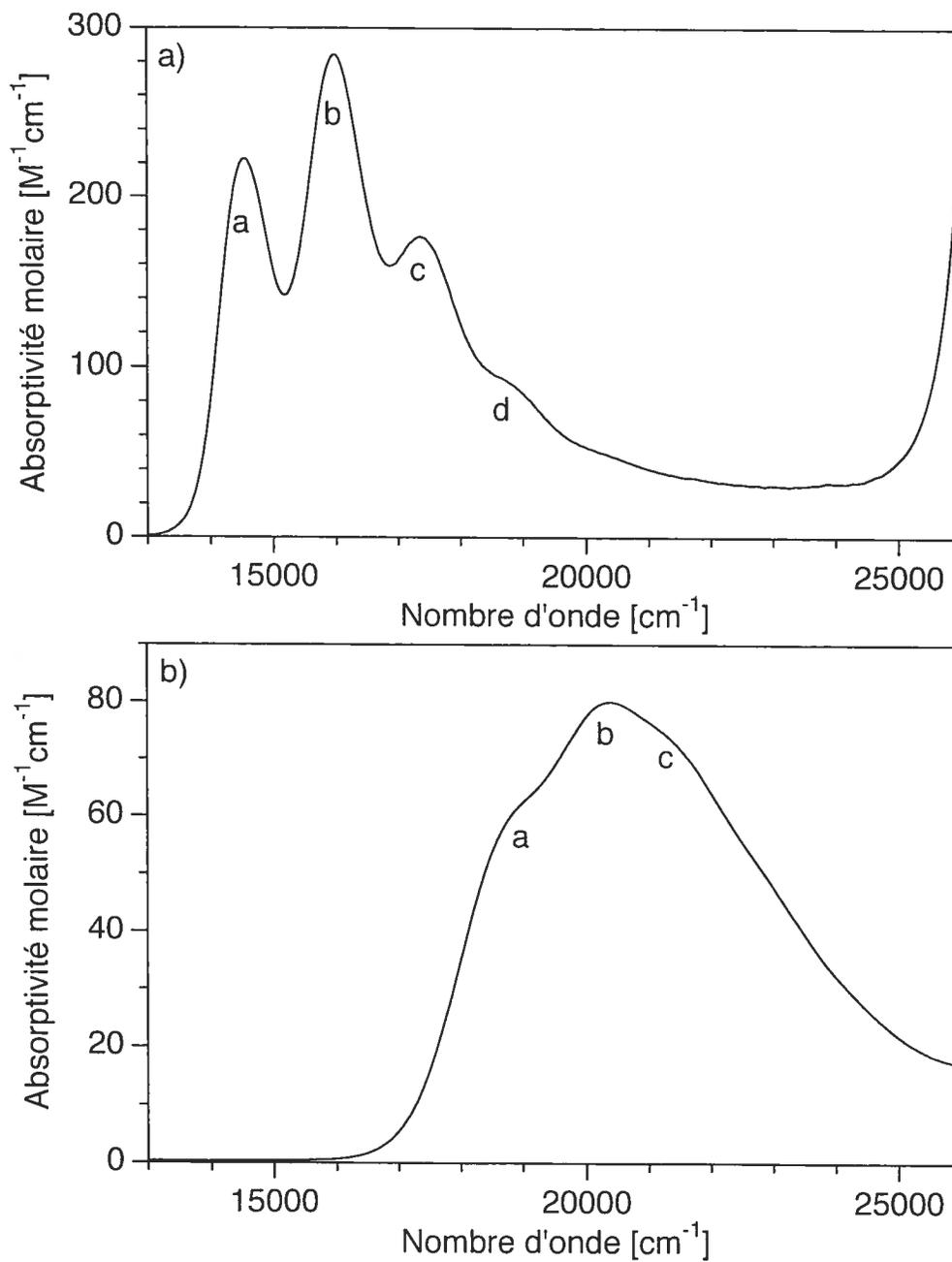


Figure 4.12 – Comparaison des spectres d'absorption à 298 K de deux radicaux nitroxides analogues, a) NITImH et b) IMImH, en solution de CH_2Cl_2

IMImH est moins bien résolu que celui de NITImH. L'espacement moyen entre les maxima résolus du spectre d'absorption de NITImH est de 1420 cm^{-1} , une valeur significativement plus élevée que l'intervalle séparant les pics du spectre de luminescence correspondant. Des espacements d'environ 1600 cm^{-1} sont déduits de la bande d'absorption. La Figure 4.13 compare les spectres d'absorption d'une autre paire de radicaux NIT-IM, NITBzImH et IMBzImH. La situation est parfaitement semblable au cas NITImH-IMImH : la transition électronique du radical IMBzImH survient presque 4000 cm^{-1} plus haut en énergie que celle du radical NITBzImH ; de plus, chacun des pics du spectre d'absorption du radical IMImH est séparé également des autres (1460 cm^{-1}). Ces résultats spectroscopiques suggèrent que la structure électronique de l'état émissif des radicaux IM et NIT diffère distinctivement, en dépit de spectres d'absorption similaires. Dans les sections qui suivent, nous nous intéresserons particulièrement au cas représentatif des radicaux IMImH et NITImH pour lesquels la spectroscopie est la plus complète.

4.3.2 Structure vibronique des spectres de luminescence de NITImH et IMImH

Les deux spectres de luminescence de la Figure 4.11 ne montrent chacun qu'une seule progression vibronique dominante. L'écart moyen entre les membres de cette progression est 1140 cm^{-1} pour NITImH et 1150 cm^{-1} pour IMImH. Cette progression est typique chez les radicaux nitroxydes, et la comparaison avec les spectres Raman de plusieurs radicaux nitroxydes permet d'attribuer celle-ci à un mode d'élongation impliquant les atomes du segment O-N-C-N-O pour les radicaux NIT ainsi que le segment N-C-N-O pour les radicaux IM.[28, 133, 134, 156] La fréquence du mode N-C-N-O des radicaux IM est typiquement toujours plus élevée par environ 50 cm^{-1} que le mode O-N-C-N-O des radicaux NIT.[28, 133, 134, 156]

Une détermination quantitative des changements de la structure moléculaire le long de cette coordonnée normale peut être obtenue par une analyse similaire à celle faite sur les spectres des radicaux NIT à la Section 4.2.3. Les spectres de luminescence calculés et expérimentaux de IMImh sont comparés à la Figure 4.14a).

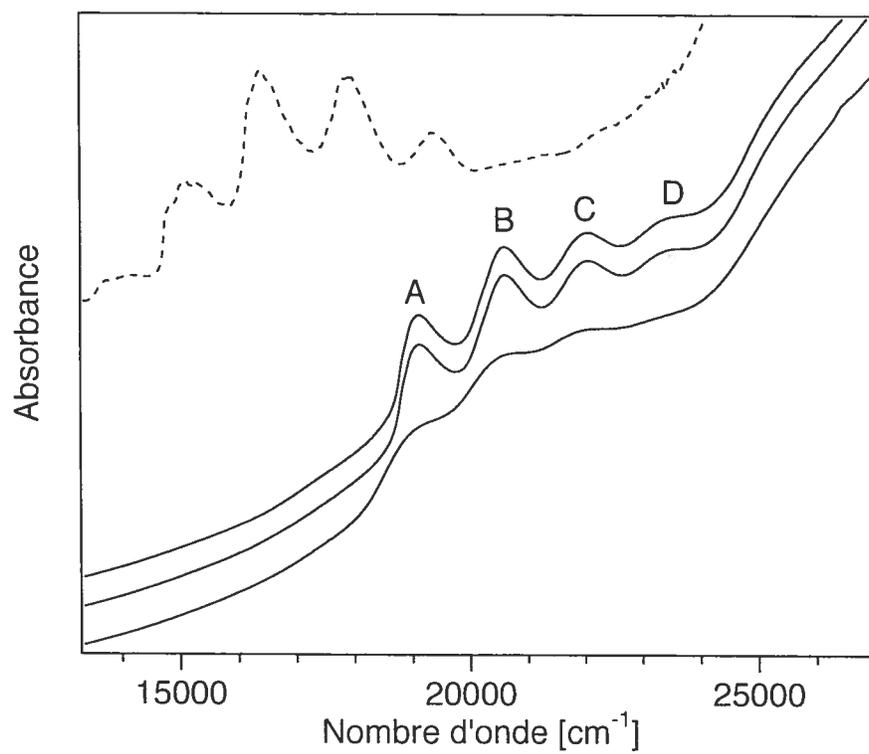


Figure 4.13 – Comparaison des spectres d'absorption du radical IMBzImH mesurés à 5 K, 20 K et 298 K (ligne continue, de haut en bas) ainsi que du spectre de NITBzImH à 5 K tiré de la Figure 4.4.

Le décalage Δ est 1,55 et le spectre calculé est en bon accord avec l'expérience. En employant le même ensemble de paramètres que ceux utilisés pour le calcul du spectre de luminescence (Tableau 4.5), le spectre d'absorption a ensuite été calculé. Le spectre obtenu, montré à la Figure 4.14b), est en très bon accord avec l'expérience, tel qu'attendu pour un état émissif suffisamment isolé des autres états électroniques excités. La situation est différente pour NITImH. Le spectre de luminescence calculé est montré à la Figure 4.15a) ; les paramètres employés sont donnés dans le Tableau 4.5. Le décalage Δ est 1,34 pour NITImH, une valeur 15% plus petite que celle pour IMImH. Tout de même, ce décalage est relativement élevé en comparaison avec la valeur de 0,84 obtenue pour NITBzImH à Section 4.2.3. Il faut toutefois noter les différences entre les fréquences des modes normaux de NITImH et de NITBzImH (1140 cm^{-1} contre 1422 cm^{-1}), un effet certainement dû au plus petit groupement aromatique de NITImH qui laisse plus de densité électronique anti-liante sur le segment nitroxyde que pour NITBzImH. La comparaison des spectres d'absorption calculé et expérimental de NITImH faite à la Figure 4.15b) permet de constater que, contrairement au cas du radical IM, l'accord n'est pas très bon si on utilise les mêmes paramètres que pour le calcul du spectre de luminescence. En effet, la bande calculée est trop étroite. Cette observation est donc en accord avec les observations faites précédemment concernant les spectres électronique des radicaux NIT, à savoir que les spectres de luminescence et d'absorption

Tableau 4.5 – Valeurs des paramètres employés pour la modélisation des spectres de luminescence et d'absorption des Figures 4.14 et 4.15

Paramètres	NITImH	IMImH
	Luminescence	Absorption
$E_{00} [\text{cm}^{-1}]$	14660	18000
$\bar{\nu}_{fond.} [\text{cm}^{-1}]$	1200	1125
$\bar{\nu}_{exc.} [\text{cm}^{-1}]$	1366	1550
$ \Delta $	1,34	1,55
Λ (abs) $[\text{cm}^{-1}]$	190	575
Λ (lum) $[\text{cm}^{-1}]$	190	325

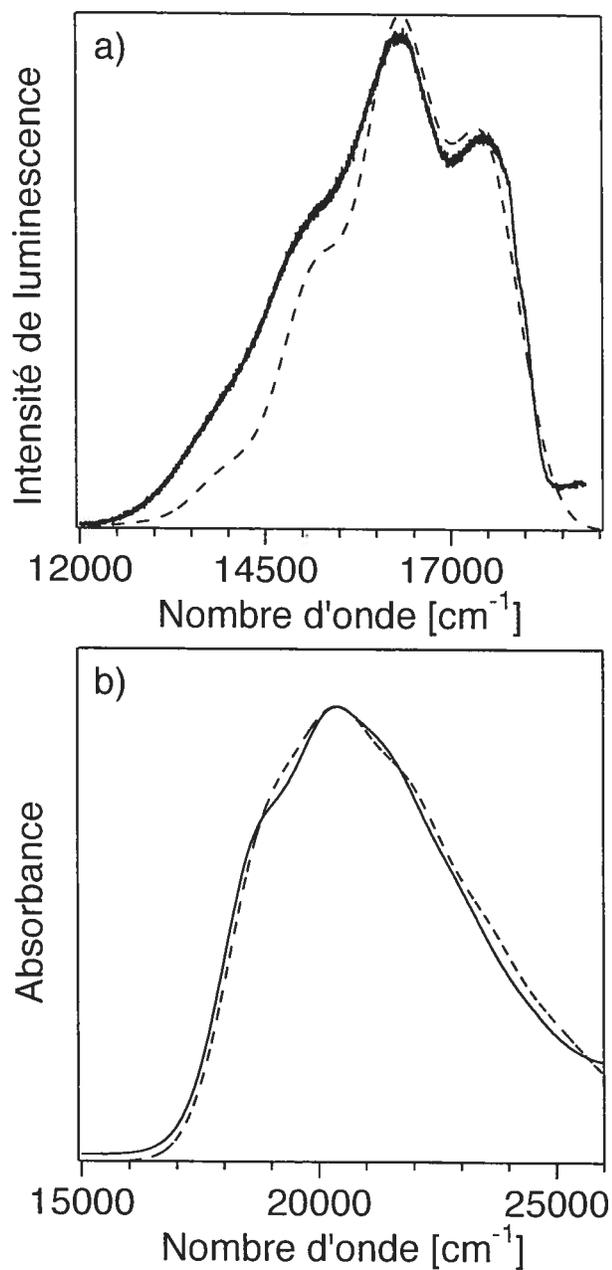


Figure 4.14 – a) Comparaison du spectre de luminescence de IMImH (ligne continue) avec le spectre calculé (ligne discontinue). b) Comparaison du spectre d'absorption de IMImH (ligne continue) avec le spectre calculé (ligne discontinue). Les spectres modélisés ont été calculés avec les paramètres donnés dans le Tableau 4.5.

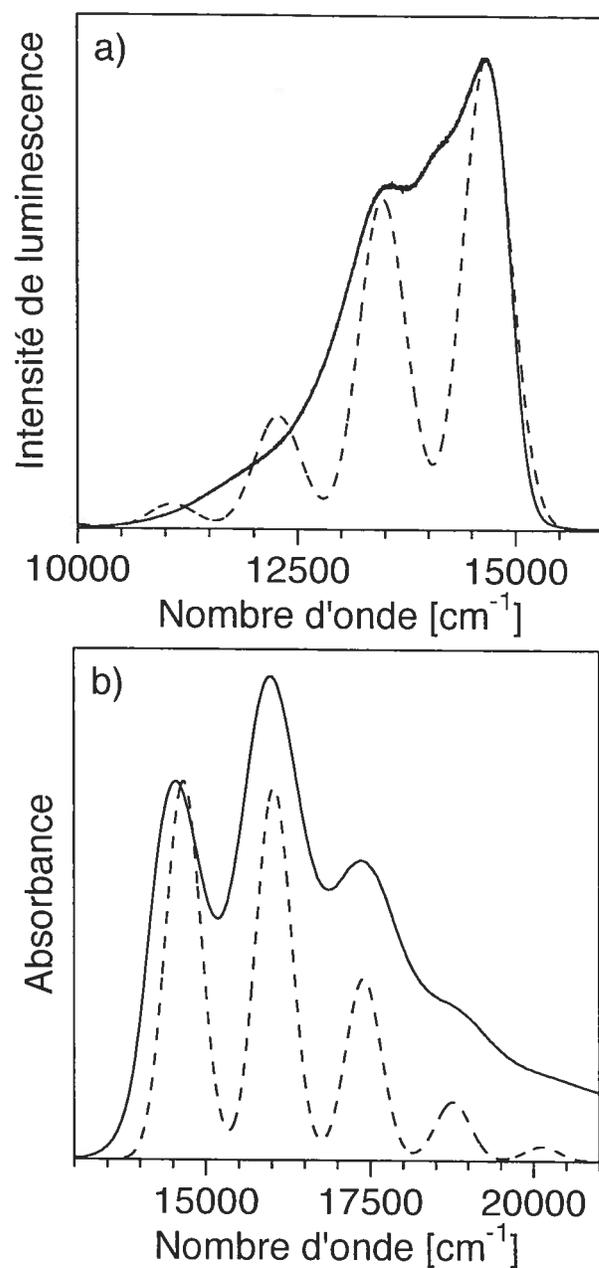


Figure 4.15 – a) Comparaison du spectre de luminescence de NITImH (ligne continue) avec le spectre modélisé (ligne discontinue). b) Comparaison du spectre d'absorption de NITImH (ligne continue) avec le spectre modélisé (ligne discontinue). Les spectres modélisés ont été calculés avec les paramètres donnés dans le Tableau 4.5.

des radicaux NIT ne sont pas des images-miroir l'un de l'autre. La plus grande fréquence vibronique observée dans les spectres d'absorption par rapport aux spectres de luminescence suggère que les valeurs de Δ doivent être négative pour NITImH et IMImH. Ceci est une conséquence du renforcement des liaisons entre les atomes du segment nitroxyde suite à la transition vers des orbitales ayant un caractère π^* moins important.

4.3.3 Comparaison des premiers états électroniques des radicaux NIT et IM

Les observations spectroscopiques ainsi que l'analyse de la section précédente montre que les radicaux NIT ont une énergie de luminescence moins élevée ainsi que des changements structuraux (Δ) moins importants le long de la coordonnée normale O–N–C–N–C dans l'état émissif que leurs analogues IM. De plus, les radicaux NIT ont deux états excités près en énergie qui forment le système de bandes à plus d'énergie dans le spectre d'absorption, alors qu'un seul état électronique engendre le système de bandes dans le spectre visible. Des calculs de structures électroniques permettent d'analyser qualitativement ces observations.

Les orbitales SOMO montrées à la Figure 4.10 sont similaires : la densité de l'électron non-pairé est distribuée de façon π^* le long des atomes impliqués dans la coordonnée normale pour laquelle le décalage $|\Delta|$ a été évalué à la Section 4.3.2. Pour NITImH, cette coordonnée normale implique surtout l'élongation symétrique des liens N–O, avec un peu de contribution du fragment N–C–N. Similairement, l'unique lien N–O du radical IMImH contribue principalement à la coordonnée normale décalée. Les déplacements atomiques calculés pour ce mode sont indiqués par des flèches pointillées à la Figure 4.16. Une compréhension qualitative de la différence entre les radicaux IMImH et NITImH peut être tirée de l'analyse du système des électrons- π perpendiculaire au plan moléculaire et situé sur le segment O–N–C–N–O et N–C–N–O pour les radicaux NITImH et IMImH, respectivement. Pour un segment de cinq atomes possédant chacun une orbitale π hors du plan, comme pour le cas du radical NITImH illustré à la Figure 4.10, cinq orbitales molé-

culaires peuvent être créées et l'électron non-pairé occupera la quatrième orbitale. Par contre, le cas d'un segment à quatre atomes mène à seulement quatre orbitales moléculaires, l'électron non-pairé occupant ici aussi la troisième orbitale la plus basse en énergie.

La Figure 4.16 résume schématiquement les calculs DFT (PBE1PBE/6-31+G(3d)) effectués sur des radicaux NIT et IM simplifiés (le substituant du radical ainsi que les quatre groupes méthyle en position 4 et 5 sur le cycle ont été substitués par des atomes d'hydrogène). L'aspect-clé de ce modèle sont les niveaux énergétiques π hors-plan situés sur les segments N-C-N-O et O-N-C-N-O, montrés à la Figure 4.16 pour IMH et NITH, respectivement. Les niveaux pour les systèmes de spin α et β sont montrés ; seulement les orbitales du système α sont illustrées. Le système π du radical IMH est plus court que pour le radical NITH, et une différence d'énergie plus grande est donc observée entre les énergies des orbitales moléculaires de la colonne de gauche de la Figure 4.16 représentant le radical IMH. La différence d'énergie la plus importante à considérer, dénotée par ΔE dans la Figure 4.16 pour le système de spin α , est celle entre les orbitales occupées les plus hautes en énergie et les orbitales inoccupées les plus basse en énergie. Les différences sont significativement plus grandes pour le système IMH, d'où l'énergie de luminescence plus élevée observée pour le radical IMImH en comparaison avec celle du radical NITImH. La plus grande valeur du décalage $|\Delta|$ pour l'état excité de IMImH par rapport à celle de NITImH est aussi une conséquence du système π plus court puisque le changement caractère du segment N-O (participant principalement à la coordonnée normale) est plus important dans la situation du radical IMH que NITH, où les deux fragments N-O se partagent la densité. Les calculs de la Figure 4.16 expliquent aussi qualitativement l'écart vibronique plus grand observé dans les spectres d'absorption par rapport aux spectres de luminescence. En effet, la SOMO possède un grand caractère anti-liant N-O, caractère qui s'affaiblit lors de l'excitation vers l'état excité, d'où le renforcement des liens et l'énergie vibrationnelle plus grande mesurée dans les spectre d'absorption.

Les calculs ainsi que les expériences présentés ici donnent une images plus claire

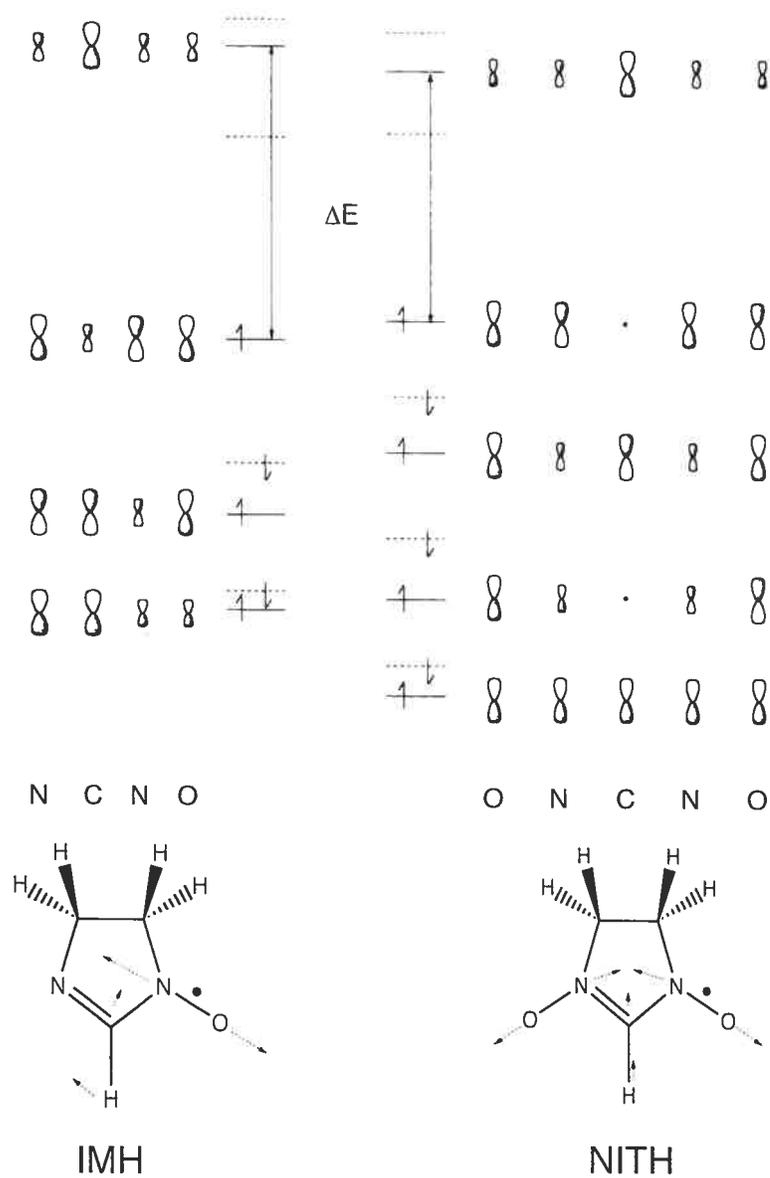


Figure 4.16 – Orbitales moléculaires π hors-plan des radicaux simplifiés IMH et NITH. Les niveaux d'énergie sont représentés pour les systèmes de spin α (—) et β (---). Les déplacements atomiques définissant la coordonnée normale qui domine la structure vibronique des spectres expérimentaux sont illustrés par les flèches en pointillés sur les structures moléculaires de chacun des radicaux.

de la structure électronique des radicaux nitroxydes. Entre autre, on peut constater que l'image traditionnelle de la structure des radicaux NIT illustrée à la Figure 4.10 (deux structures de résonance parfaitement équivalente) est plutôt réaliste et permet bien de comprendre le comportement de ces radicaux. Par contre, l'image traditionnelle des radicaux IM, représentée par la structure où l'électron non-pairé est situé sur le groupement N–O à la Figure 4.10, est problématique. En effet, les calculs effectués ici montrent que la structure moins conventionnelle où l'électron non-pairé est plutôt situé sur l'atome d'azote divalent est beaucoup plus représentative de la réalité et doit donc contribuer majoritairement à la structure électronique globale du radical. Cette différence de la distribution de la densité électronique de l'électron non-pairé constitue donc une différence fondamentale entre les radicaux NIT et IM. Une analyse plus approfondie des propriétés spectroscopiques des radicaux nitroxydes devrait inclure le système électronique dans le plan de la molécule, ainsi que l'influence du groupe substituant simplifié ici par un atome d'hydrogène.

4.4 Coordination radicaux-métal

La Figure 4.17 compare les spectres de luminescence et d'absorption du complexe $[\text{Gd}(\text{hfac})_3\text{NITBzImH}]$ avec ceux du radical NITBzImH seul (hfac = hexafluoroacétylacétonato). La structure de ce complexe a déjà été déterminée précédemment ;[92] les spectres du radical NITBzImH ont déjà été analysés en détail à la Section 4.2.1. À 5 K, les spectres d'absorption et de luminescence du complexe $[\text{Gd}(\text{hfac})_3\text{NITBzImH}]$ sont assez résolus pour pouvoir distinguer clairement une structure vibronique comparable à celle observée pour le radical NITBzImH. Néanmoins, une analyse détaillée permet de relever plusieurs différences. Tous les maxima des spectres du complexe $[\text{Gd}(\text{hfac})_3\text{NITBzImH}]$ (Tableaux 4.1 et 4.2) sont plus bas en énergie de 200 cm^{-1} à 500 cm^{-1} par rapport aux maxima correspondants des spectres du radical NITBzImH non-coordonnés. Tel que suggéré par Kaizaki,[74] un caractère « transfert de charge métal vers ligand » pourrait expliquer le décalage observé ; par contre, la grande similitude des spectres du complexe

et du ligand radicalaire suggère plutôt d'attribuer les bandes observées dans les spectres du complexe $[\text{Gd}(\text{hfac})_3\text{NITBzImH}]$ à des transitions centrées sur le ligand. Les états électroniques du ligand ne sont que faiblement perturbés par le gadolinium(III). La progression principale du spectre de luminescence du complexe $[\text{Gd}(\text{hfac})_3\text{NITBzImH}]$ a une énergie de 1570 cm^{-1} , significativement plus élevée que la valeur de 1450 cm^{-1} pour le radical NITBzImH.

Des spectres semblables sont observés pour beaucoup de complexes de lanthanides trivalents, tel que montré à la Figure 4.18. Les structures de tous ces complexes sont publiées ;[92] ; dans tous ces cas, les ligands IM se coordonnent préférentiellement à la fois par l'azote du nitroxyde et celui du groupement substituant. L'énergie du système de bandes dans la région du visible varie significativement en fonction du radical coordonné, soulignant ici encore la nature de ces transitions centrées sur le ligand. Comme attendu, la transition la plus basse en énergie est observée pour le complexe du radical NITBzImH. Les complexes des radicaux IMBzImH et IMPy ont des transitions situées à 3000 cm^{-1} et 5000 cm^{-1} plus haut en énergie. Les spectres sont moins résolus à température pièce qu'à basse température. mais la forme générale des transitions observées ne change pas radicalement. Les transitions dénotées de *a* à *d* pour le complexe $[\text{Gd}(\text{hfac})_3\text{IMBzImH}]$ dans la Figure 4.18 et dans le Tableau 4.2 surviennent 1000 cm^{-1} plus bas en énergie que les transitions correspondantes du ligand IMBzImH illustrée à la Figure 4.13. Ce décalage vers le rouge est presque deux fois plus important que celui observé entre le radical NITBzImH et le complexe $[\text{Gd}(\text{hfac})_3\text{NITBzImH}]$, une différence qui est peut-être due aux atomes ligateurs différents entre les ligands NITBzImH et IMBzImH. Les complexes de l'euporium(III) ont des spectres très semblables à ceux du gadolinium(III), tel qu'illustré à la Figure 4.18, et les maxima du complexe d'euporium(III) diffèrent par moins de 50 cm^{-1} de ceux du complexe du Gd(III), pour la même sphère de ligands.

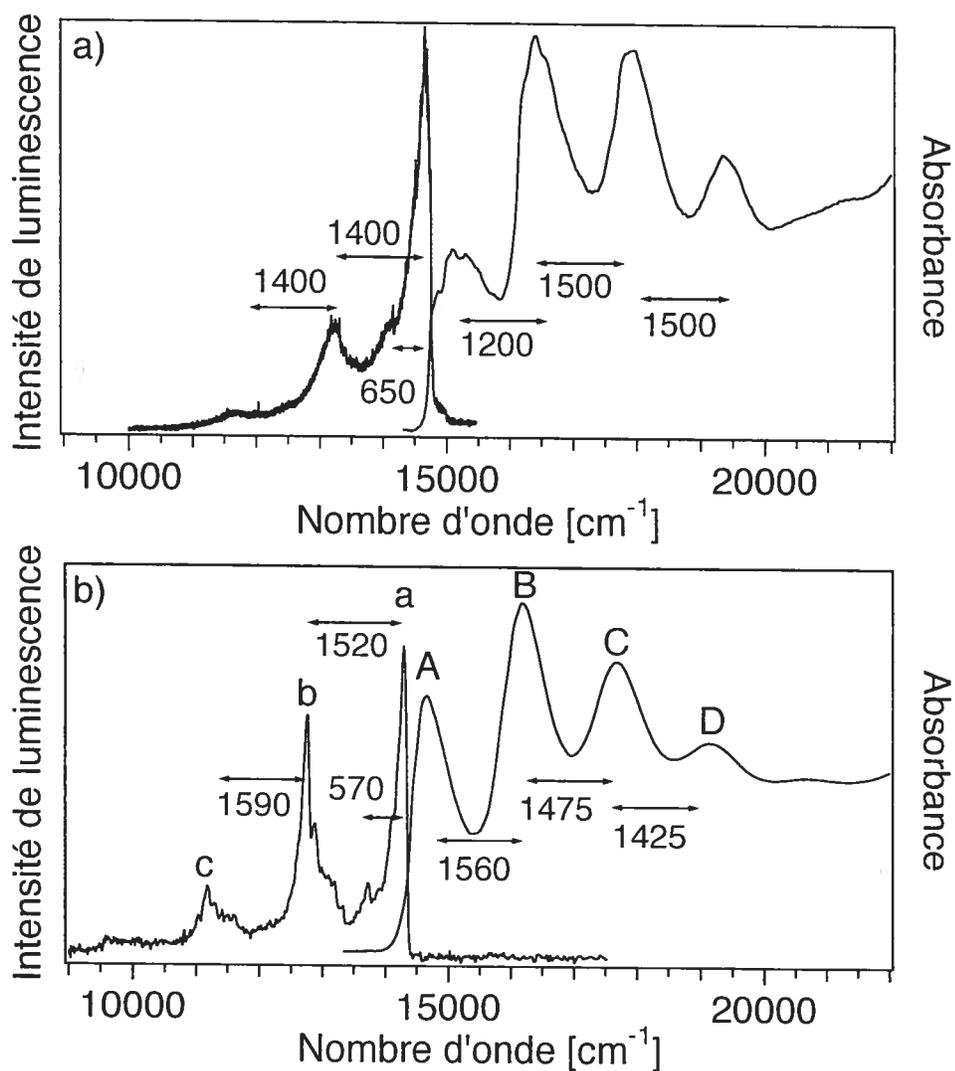


Figure 4.17 – Spectres de luminescence et d'absorption à 5 K de : a) NITBzImH et b) [Gd(hfac)₃NITBzImH], en phase solide. Les écarts énergétiques illustrés par les double-flèches sont en cm⁻¹. Les étiquettes alphabétiques renvoient aux Tableaux 4.1 et 4.2.

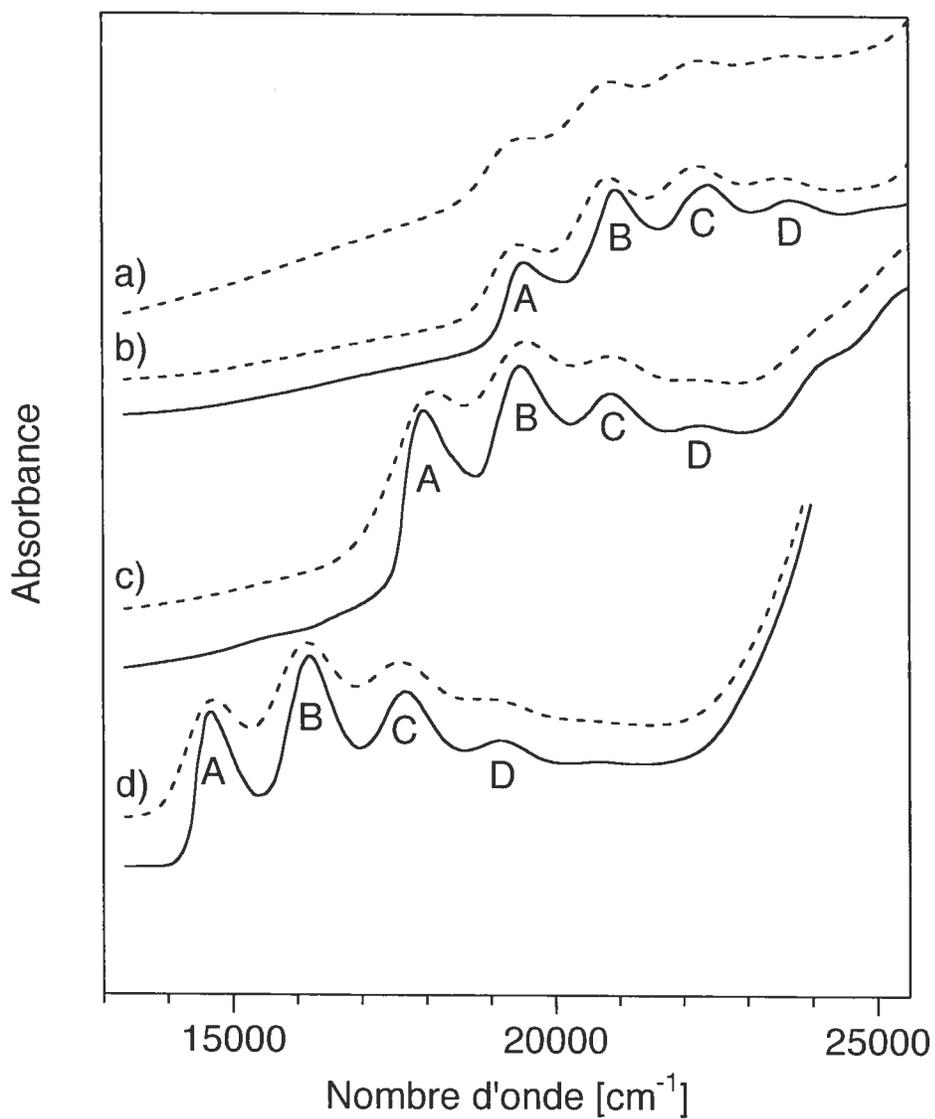


Figure 4.18 – Spectres d'absorption à 5 K (—) et à 298 K (---) de : a) $[\text{Eu}(\text{hfac})_3\text{IMPy}]$; b) $[\text{Gd}(\text{hfac})_3\text{IMPy}]$; c) $[\text{Gd}(\text{hfac})_3\text{IMBzImH}]$ et d) $[\text{Gd}(\text{hfac})_3\text{NITBzImH}]$ en phase solide. Les étiquettes alphabétiques renvoient aux Tableau 4.2.

4.5 Conclusion

De nombreuses observations nouvelles ont été obtenues concernant la nature des premiers états excités des radicaux NIT et IM. La comparaison détaillée des spectres de luminescence et d'absorption de ces radicaux a permis de constater des différences importantes entre ces deux catégories de radicaux nitroxides. La comparaison des radicaux NITCN, NITBzImH et NITPy a permis de constater que ces trois radicaux nitroxides possèdent deux états excités très près en énergie. De ces deux états excités, un seul état émet à basse température, et la structure de celui-ci est relativement peu décalée par rapport à l'état fondamental, contrairement au second état excité. Le radical IMImH ne possède quant à lui qu'un seul état excité bien isolé et suffisamment décalé par rapport à l'état fondamental pour donner lieu à une bande large dans les spectres d'émission et d'absorption. Ces caractéristiques fondamentales des radicaux NIT et IM ont été reliées aux structures moléculaires distinctes de ces deux groupes de radicaux. Les effets fins de la coordination des ligands radicalaires sur des métaux du groupe des lanthanides ont pu être évalués. Il s'avère que la structure électronique de ces ligands est peu affectée par ce type de coordination et que la spectroscopie des complexes étudiées s'apparente énormément à celle des ligands non-coordinés.

CHAPITRE 5

RAMAN DE RÉSONANCE DE COMPLEXES DU Ru(II)

5.1 Introduction

Deux classes de complexes du ruthénium(II) ont provoqué énormément d'intérêt spectroscopique, les dérivés du complexe de Creutz-Taube[33, 83] ainsi que ceux du complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (bpy = 2,2'-bipyridine).[82] Ce dernier a été considérablement employé en tant que sensibilisateur dans des processus photophysiques de transfert de charge[72] ou photochimique telle que la photolyse de l'eau.[77] La presque totalité du potentiel photophysique et photochimique de ce complexe provient de la nature des premiers états excités. La structure électronique de ces états dérive du transfert d'un électron d'une orbitale t_{2g} du ruthénium(II) vers une orbitale π^* des ligands bpy.[82] L'efficacité de ce transfert ainsi que la durée de vie de l'état excité peuvent être considérablement modulés par la modification chimique des ligands, et de nombreuses études ont tenté de rationaliser ces effets,[76] de sorte qu'aujourd'hui la structure électronique de cette classe de composé est parmi l'une des mieux comprises.

Les complexes du ruthénium(II) examinés dans ce chapitre impliquent le ligand *o*-benzoquinonediimine (BQDI). Ce ligand a été considérablement étudié théoriquement par Lever *et al.* et semble mener à des situations de rétrodonation importante lorsque coordonné au ruthénium(II).[93] Le ligand BQDI possède certaines similitudes avec le ligand bpy puisqu'il s'agit d'un ligand bidentate qui possède des orbitales π^* vides relativement basses en énergie. Un des aspects importants de l'étude abordée dans ce chapitre consistera à examiner plus en détail les similitudes spectroscopiques entre ces deux groupes de complexes, illustrés à la Figure 5.1. Comme on le verra, les spectres d'absorption et de luminescence des complexes étudiés dans ce chapitre n'ont aucune résolution, ce qui empêche une caractérisation semblable à celle menée sur les radicaux nitroxides au Chapitre 4. La spectroscopie Raman

de résonance permet de contourner ce problème, et de nombreuses informations structurales sur les complexes à l'étude ont ainsi pu être obtenues.

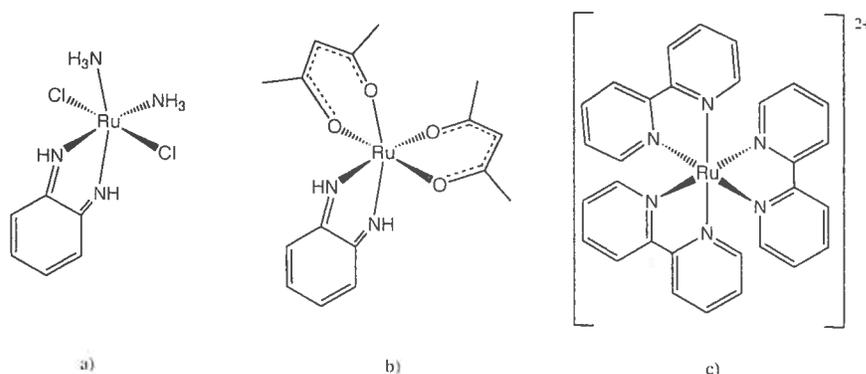


Figure 5.1 = Structures moléculaires de a) $[\text{Ru}(\text{BQDI})(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$; b) $[\text{Ru}(\text{BQDI})(\text{acac})_2]$; c) $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$.

5.2 Absorption, émission et Raman de résonance

La Figure 5.2 compare les spectres d'absorption des complexes $[\text{Ru}(\text{BQDI})(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ et $[\text{Ru}(\text{BQDI})(\text{acac})_2]$ dont les structures sont schématisées à la Figure 5.1 (acac = acétylacétonato). Chacun des spectres possède une bande large d'environ 3000 cm^{-1} , sans résolution et avec un maximum autour de 20000 cm^{-1} . La grande absorptivité molaire de ces bandes ($4000\text{--}10000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) indique que celles-ci ne peuvent pas être attribuées à des transitions $d-d$ centrées sur le ruthénium(II). Les transitions observées sont en fait des transferts de charge du métal vers le ligand BQDI, une situation semblable à celle observée pour le complexe prototype $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$; les calculs de structures électroniques de la littérature sont d'ailleurs en conformité avec cette attribution.[93] La présence des ligands acac dans le complexe $[\text{Ru}(\text{BQDI})(\text{acac})_2]$ se manifeste par l'apparition d'une bande d'absorption autour de 29000 cm^{-1} . En réalité, les deux premières transitions d'absorption du complexe $[\text{Ru}(\text{BQDI})(\text{acac})_2]$ sont certainement mieux décrites par un mélange de caractère ruthénium(II) \rightarrow acac et

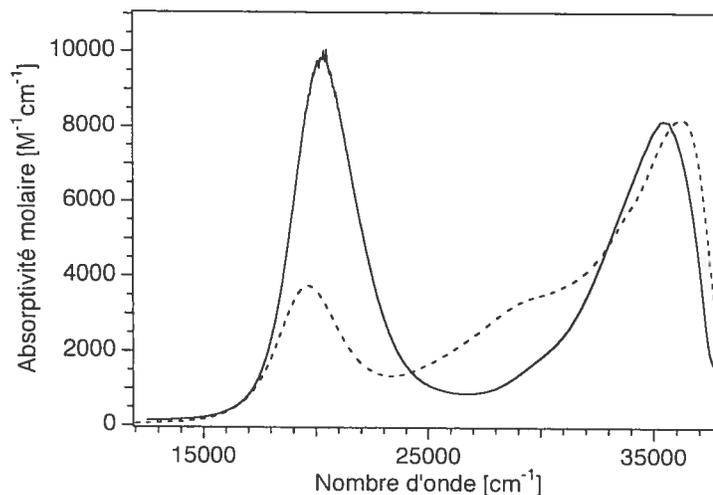


Figure 5.2 – Spectres d’absorption des complexes $[\text{Ru}(\text{BQDI})(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ (—) et $[\text{Ru}(\text{BQDI})(\text{acac})_2]$ (- - -), en solution d’acétonitrile à 298 K.

ruthénium(II)→BQDI. Ce mélange se traduit expérimentalement par l’abaissement énergétique d’environ 750 cm^{-1} ainsi que par la réduction marquée de la force d’oscillateur de la première transition électronique par rapport à la même transition pour le complexe $[\text{Ru}(\text{BQDI})(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$. La réduction de la force d’oscillateur pour la première transition électronique du complexe $[\text{Ru}(\text{BQDI})(\text{acac})_2]$ s’explique par la répartition beaucoup plus symétrique des charges due au mélange des transferts de charge vers les ligands acac et BQDI, ce qui réduit l’intensité du changement du moment dipolaire par rapport à la situation où le transfert de charge se fait pratiquement exclusivement vers le ligand BQDI. Malgré tout, en négligeant le grand changement des forces d’oscillateur, on peut considérer que ces deux transitions centrées à 20000 cm^{-1} dans les deux spectres d’absorption sont de nature semblable, étant données leur largeurs et énergies similaires.

Les spectres de luminescence mesurés à 77 K pour chacun des deux complexes sont montrés à la Figure 5.3. Les spectres de luminescence sont également semblables, c’est-à-dire sans résolution, de largeur comparable et images-miroir de la bande d’absorption correspondante. Les décalages de Stokes sont approximativement 2000 cm^{-1} pour chaque complexe. L’intensité globale du spectre de lumines-

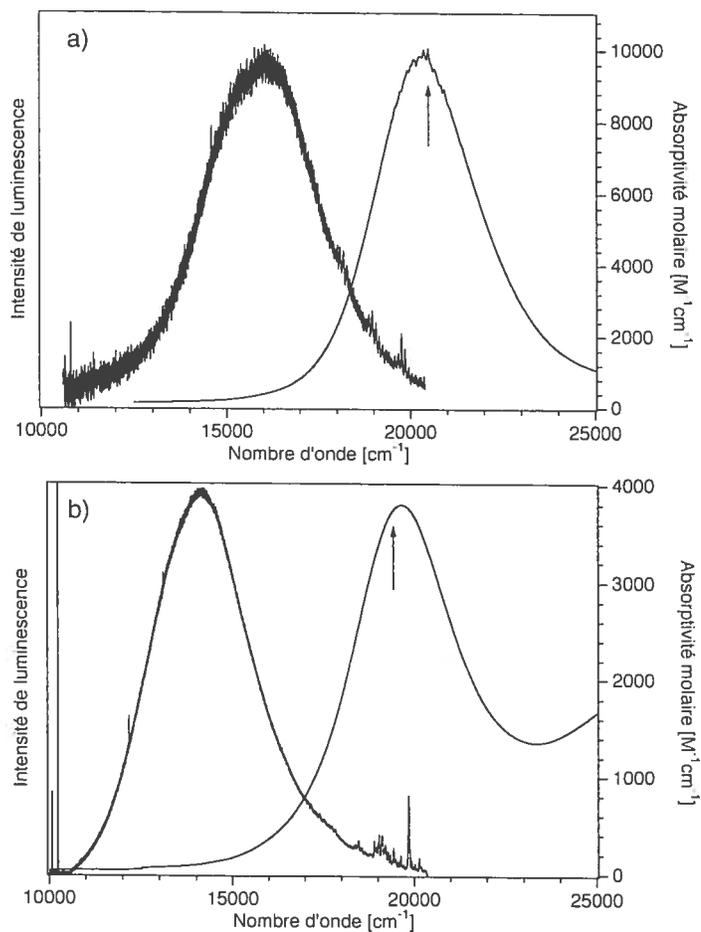


Figure 5.3 – Comparaison des spectres d'absorption (solution d'acétonitrile à 298 K) et de luminescence (phase solide à 77 K, $\lambda_{\text{exc}} = 488$ nm) des complexes a) [Ru(BQDI)(NH₃)₂Cl₂] et b) [Ru(BQDI)(acac)₂]. Les flèches indiquent les longueurs d'onde d'excitation pour les spectres Raman de résonance, $\lambda_{\text{exc}} = 488$ et 514 nm.

cence du complexe $[\text{Ru}(\text{BQDI})(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ est nettement plus faible que celle pour le spectre de luminescence du complexe $[\text{Ru}(\text{BQDI})(\text{acac})_2]$, un effet qui est peut-être causé par une désactivation non-radiative efficace engendrée par les groupements ammines.

Il semble donc que les bandes sondées dans chacun des spectres proviennent de transitions entre les deux mêmes états et que les distorsions des états excités soient relativement importantes en regard des importants décalages de Stokes observés. L'absence totale de résolution spectrale ne permet toutefois pas d'analyser en détail la structure électronique des états impliqués. Cette situation est extrêmement courante en spectroscopie moléculaire et constitue une sérieuse limitation. La seule façon d'obtenir expérimentalement de l'information sur les distorsions des états excités consiste alors à employer des techniques qui permettent de contourner le problème de l'élargissement inhomogène des bandes. Dans les cas où l'élargissement est causé par l'existence d'un nombre fini de différents environnements dans le cristal, on peut faire appel à toute une variété de techniques spectroscopiques dites sélectives, dont la plus populaire est la spectroscopie de *hole-burning*. [84] Ces techniques permettent d'exciter sélectivement un ensemble donné de molécules ayant le même environnement chimique dans le cristal, ce qui augmente considérablement la résolution spectrale. Dans le cas qui nous intéresse ici, l'élargissement des bandes est certainement dû en partie à la présence de nombreux environnements différents dans le cristal, mais aussi au très grand nombre de coordonnées normales impliquées dans la transition. Comme il serait donc pratiquement impossible d'exciter sélectivement un type particulier de molécule, les spectroscopies sélectives ne pourraient donc pas être d'un grand recours ici. Dans l'état actuel des choses, en raison des grandes difficultés techniques inhérentes à ces méthodes, un nombre relativement restreint de complexes ont pu être étudiés à l'aide des spectroscopies sélectives.

La spectroscopie Raman de résonance, présentée à la Section 2.2.3 est une technique beaucoup plus accessible pour sonder les distorsions structurales des états excités. La structure électronique sondée par absorption montre la présence d'un seul état électronique bien isolé autour de 20000 cm^{-1} . Nous avons sondé les modi-

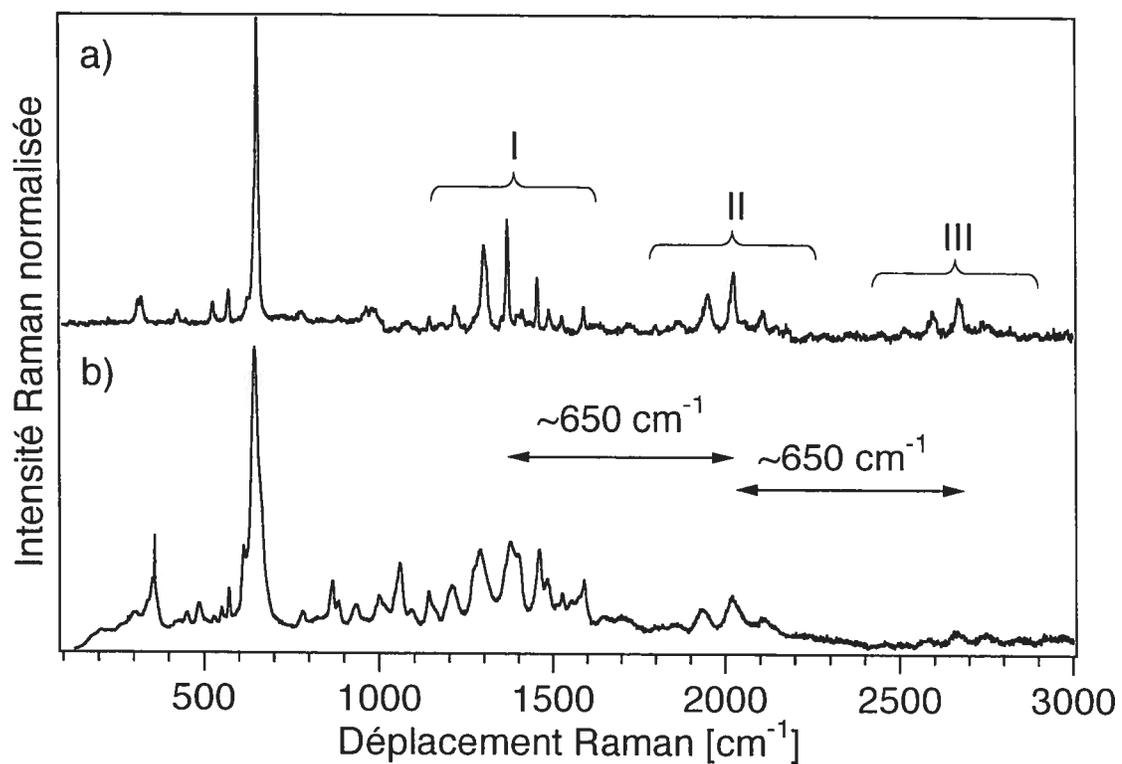


Figure 5.4 – Comparaison des spectres Raman de résonance (phase solide à 77 K) des complexes a) $[\text{Ru}(\text{BQDI})(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ ($\lambda_{\text{exc}} = 488 \text{ nm}$) et b) $[\text{Ru}(\text{BQDI})(\text{acac})_2]$ ($\lambda_{\text{exc}} = 514 \text{ nm}$). Les intensités des spectres ont été normalisées de façon à ce que l'intensité du plus intense des pics de chaque spectre soit la même.

fications des spectres Raman des complexes mis en résonance autour du maximum de la bande d'absorption ; dans cette situation, les intensités Raman subissent l'influence dominante de la structure de l'état électronique en résonance, et le rôle de tous les autres états électroniques devient alors négligeable (cf. Section 2.2.3). La Figure 5.3 démontre qu'en excitant le complexe RuBQDI autour de 488 nm, on stimule à la fois la luminescence et le Raman de résonance. Ce dernier phénomène se traduit par la présence des bandes étroites au début du spectre de luminescence. Tel que montré à la Figure 5.4, on peut soustraire le signal de luminescence afin d'obtenir un spectre Raman de résonance corrigé, dont la ligne de base est constante. La théorie du Raman de résonance nous montre que seuls les modes vibrationnels le long desquels l'état résonant est décalé mènent à des bandes qui ont une intensité significative dans le spectre de résonance. À première vue, les spectres de résonance montrés à la Figure 5.4 contiennent énormément de pics, ce qui semble suggérer que l'état excité sondé est déformé le long de beaucoup de coordonnées normales, ce qui n'est toutefois pas nécessairement le cas. En effet, bon nombre des pics apparaissant dans les spectres Raman de résonance de la Figure 5.4 sont en fait des harmoniques ou des bandes de combinaison formées à partir d'un nombre relativement restreint de bandes fondamentales. La Figure 5.5 permet de comparer les spectres Raman des deux complexes mesurés à l'aide de deux longueurs d'onde d'excitation différentes, en résonance ou hors résonance. Les vibrations fondamentales apparaissant dans les spectres de résonance sont identifiées par des numéros dans la Figure 5.5, et les nombres d'onde correspondants sont listés dans le Tableau 5.1. Les bandes du spectre Raman hors résonance du complexe $[\text{Ru}(\text{BQDI})(\text{acac})_2]$ sont peu intenses et plutôt larges, ce qui complique l'identification des bandes fondamentales apparaissant dans le spectre de résonance. Aussi, seules les bandes pouvant être attribuées clairement et sans ambiguïté à une fondamentale ont été retenues comme telles ; les autres pics apparaissant dans le spectre de résonance sont ainsi imputables à une harmonique ou à une bande de combinaison de l'une ou l'autre des seize fondamentales identifiées. L'analyse des spectres Raman du complexe $[\text{Ru}(\text{BQDI})(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ est beaucoup plus directe

Tableau 5.1 – Fréquences vibrationnelles [cm^{-1}] et décalages [sans dimension] déterminées à partir des spectres Raman de résonance des complexes $[\text{Ru}(\text{BQDI})(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ et $[\text{Ru}(\text{BQDI})(\text{acac})_2]$. Les indices i réfèrent à la Figure 5.5 ; les paramètres E_{00} et Λ réfèrent à l'Équation (2.10).

$[\text{Ru}(\text{BQDI})(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$		$[\text{Ru}(\text{BQDI})(\text{acac})_2]$		
i	$\bar{\nu}_i$	Δ_i	$\bar{\nu}_i$	Δ_i
1	314	1,0	306	1,0
2	324	1,0	355	1,2
3	427	0,5	454	0,5
4	527	0,6	550	0,7
5	572	0,9	613	1,0
6	624	0,6	646	2,0
7	645	1,3	886	0,5
8	655	2,0	934	0,4
9	782	0,3	1058	0,6
10	992	0,3	1142	0,4
11	1145	0,2	1208	0,4
12	1218	0,3	1270	0,5
13	1370	0,8	1378	0,6
14	1398	0,2	1400	0,5
15	1413	0,2	1460	0,5
16	1456	0,5	1484	0,4
17	1491	0,2		
18	1528	0,2		
$\sum_i \Delta_i =$		11,1		11,2
$E_{00} [\text{cm}^{-1}]$		17250		16830
$\Lambda [\text{cm}^{-1}]$		150		400

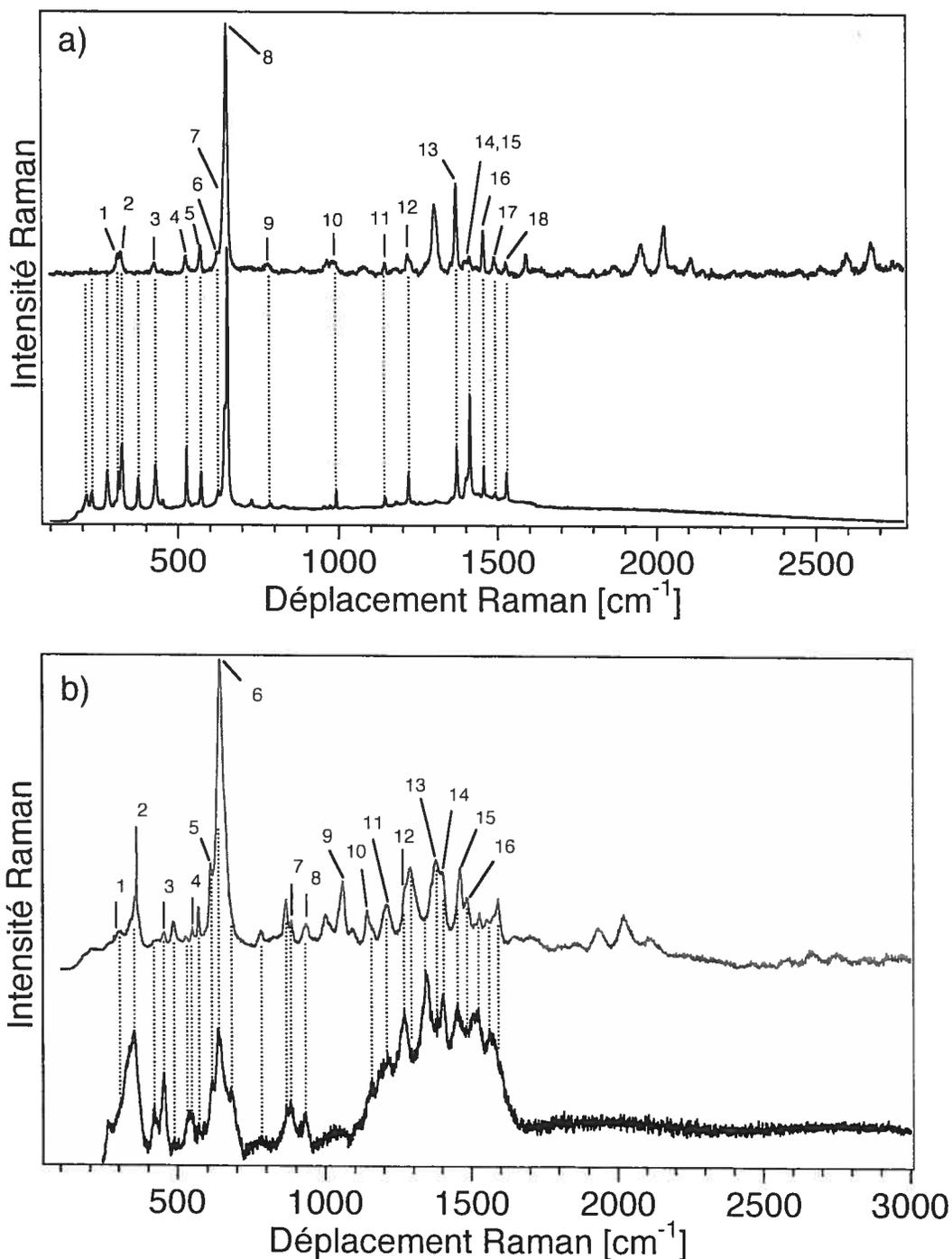


Figure 5.5 – Comparaison des spectres Raman de résonance et hors résonance en phase solide, à 77 K. a) [Ru(BQDI)(NH₃)₂Cl₂], haut : λ_{exc} = 488 nm, bas : λ_{exc} = 788 nm. b) [Ru(BQDI)(acac)₂], haut : λ_{exc} = 514 nm, bas : λ_{exc} = 788 nm. Les numéros réfèrent aux bandes fondamentales observées dans les spectres de résonance ; les nombres d'onde correspondants sont listés dans le Tableau 5.1.

puisque le spectre hors résonance permet clairement d'identifier chacune des dix-huit fondamentales apparaissant dans le spectre de résonance. Dans un cas comme dans l'autre, il est évident et indéniable que les bandes apparaissant autour de 2000 cm^{-1} ne sont pas des fondamentales, mais un groupe d'harmoniques ou de bandes de combinaison ; un tel groupe de bandes apparaît d'ailleurs clairement environ 650 cm^{-1} plus loin dans chacun des spectres, tel que montré à la Figure 5.4. Cet espacement de 650 cm^{-1} correspond au nombre d'onde du pic le plus intense observé dans chaque spectre Raman de résonance. La présence de ce pic dominant nettement tous les autres dans les spectres de résonance permet déjà de conclure que les différences structurales entre l'état fondamental et l'état électronique excité ne sont pas réparties de façon égale entre tous les modes normaux. Clairement, les déformations structurales sont beaucoup plus importantes le long de certaines coordonnées parmi lesquelles le mode à 650 cm^{-1} joue un rôle prédominant. Afin d'obtenir des renseignements plus détaillés sur les différentes distorsions de l'état excité et de leur importance relative, on doit procéder à l'analyse quantitative des intensités des bandes formant les spectres Raman de résonance.

5.3 Analyse des déformations structurales de l'état excité - Calculs d'intensités Raman de résonance

En 1964, Savin[111, 112] a montré que l'intensité d'une bande fondamentale en Raman de résonance dépend de façon quadratique de la fréquence du mode vibrationnel ainsi que du décalage Δ de ce mode dans l'état électronique en résonance :

$$I \propto \bar{\nu}^2 \Delta^2. \quad (5.1)$$

En fait, le traitement de Savin repose sur plusieurs approximations : les états fondamental et excité sont décrits par des puits harmoniques ayant la même fréquence vibrationnelle et le modèle n'admet aucun mélange des coordonnées normales dans l'état excité (effet Duschinsky).[39] Ainsi, Albrecht [3] a pu démontrer que l'Équation (5.1) n'est valide strictement que pour des décalages très petits. Néanmoins,

l'approximation de Savin constitue souvent un bon point de départ pour estimer les décalages des modes observés en Raman de résonance[155]. Afin de modéliser les intensités Raman de résonance, nous avons programmé l'Équation 2.25 (cf. Annexe I) permettant d'obtenir le profil d'excitation ($I = f(\bar{\nu}_I)$) pour chacune des bandes fondamentales, harmoniques, ou de combinaison. Comme les profils d'excitation n'ont pas été mesurés expérimentalement, nous avons comparé les rapports d'intensité entre chacun des profils à la longueur d'onde d'excitation de l'expérience (514,5 nm pour $[\text{Ru}(\text{BQDI})(\text{acac})_2]$; 488 nm pour $[\text{Ru}(\text{BQDI})(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$); des valeurs initiales pour les décalages le long de chaque coordonnée normale ont été obtenues en employant l'approximation de Savin. Les décalages ont ensuite été ajustés jusqu'à ce que les intensités relatives calculées soient conformes avec l'expérience, en s'assurant que les spectres d'absorption et de luminescence calculés avec les mêmes paramètres reproduisent bien ceux obtenus expérimentalement. De cette façon, un ensemble de paramètres permettant de reproduire toutes les observations spectroscopiques a pu être obtenu pour chaque complexe étudié; les meilleurs paramètres obtenus sont donnés au Tableau 5.1; les intensités calculées sont comparées aux intensités mesurées expérimentalement à la Figure 5.6 pour le complexe $[\text{Ru}(\text{BQDI})(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ et à la Figure 5.7 pour le complexe $[\text{Ru}(\text{BQDI})(\text{acac})_2]$.

Tel que le montrent ces deux figures, l'ensemble des paramètres listés au Tableau 5.1 permet de bien reproduire simultanément les intensités des fondamentales des spectres Raman de résonance, de luminescence et d'absorption pour les deux complexes étudiés.

Conformément à l'observation qualitative émise plus haut, les calculs montrent que la plus grande portion de la distorsion de l'état excité se produit le long des modes centrés autour de 650 cm^{-1} pour chacun des complexes. Par contre, l'analyse quantitative permet de faire ressortir une observation plus générale sur la nature des distorsions de l'état excité. En effet, on peut distinguer deux groupes parmi les modes impliqués dans les spectres Raman de résonance : un groupe de modes dont les fréquences se situent entre 300 cm^{-1} et 650 cm^{-1} et dont les décalages associés sont relativement élevés, et un autre groupe de modes dont les fréquences sont plus

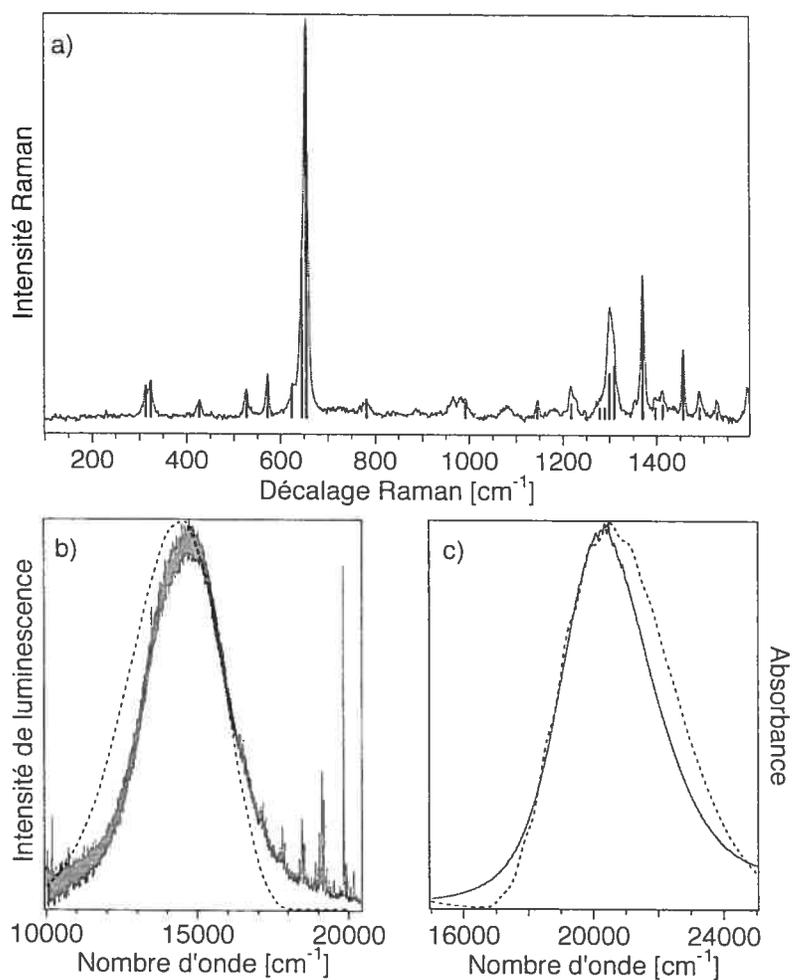


Figure 5.6 – Comparaison des spectres calculés et expérimentaux pour le complexe $[\text{Ru}(\text{BQDI})(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$. a) Raman de résonance, b) de luminescence et c) d'absorption. Les spectres calculés en b) et en c) sont représentés par les lignes discontinues.

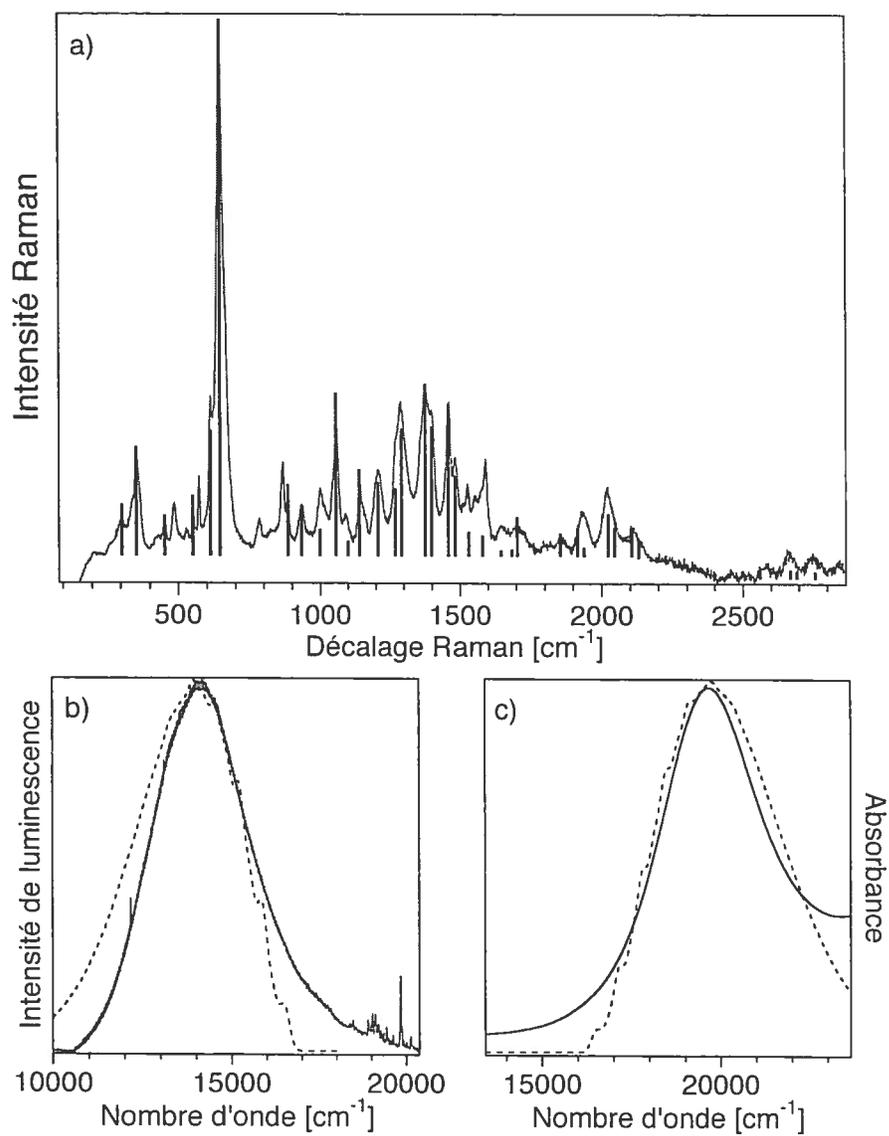


Figure 5.7 – Comparaison des spectres calculés et expérimentaux pour le complexe $[\text{Ru}(\text{BQDI})(\text{acac})_2]$. a) Raman de résonance, b) de luminescence et c) d'absorption. Les spectres calculés en b) et en c) sont représentés par les lignes discontinues.

hautes (1000–1500 cm^{-1}) et dont les décalages sont plus faibles. Le premier groupe de fréquences peut être directement attribué à des modes impliquant principalement les liaisons métal-ligand, alors que le second groupe est lié à des modes centrés sur les ligands. Ces observations sont en accord avec la nature de type transfert de charge métal-vers-ligand postulée en début de chapitre et commune à de nombreux autres complexes du ruthénium(II). Malgré l'apparente différence entre les spectres de résonance des deux complexes étudiés ici, l'analyse plus approfondie des intensités des bandes Raman exposée dans le Tableau 5.1 fait clairement ressortir les similitudes entre ces deux complexes, ce qui prouve le rôle important que joue le ligand BQDI dans la transition électronique sondée. Ce ligand possède plusieurs orbitales vides de caractère π -antiliant situées à relativement basse énergie ; ces orbitales doivent donc constituer une part importante de l'état électronique excité. Un autre aspect des calculs qui confirme la similitude des structures électroniques des deux complexes est la grandeur du total des distorsions. La somme des décalages pour tous les modes de chaque complexe est donnée dans le Tableau 5.1. L'égalité entre les deux totaux montre que le changement des ligands auxiliaires n'affecte que légèrement la structure électronique au niveau du premier état excité et de l'état fondamental, puisque l'ensemble des distorsions se distribue relativement identiquement dans les deux complexes. Ceci est évidemment en accord avec les observations obtenues précédemment lors de la comparaison des spectres d'absorption et de luminescence des deux complexes, mais constitue en soit une confirmation plus solide de cet aspect du caractère électronique de l'état excité en raison de l'absence de résolution des spectres électroniques.

On peut comparer ces résultats avec la situation du complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, dont les transitions de transfert de charge métal-vers-ligand ont été intensément étudiées.[76, 82] Le complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, à l'instar des deux complexes étudiés ici, possède une structure électronique telle que les premiers états excités sont essentiellement centrés sur les ligands polypyridines. Les analyses des spectres de luminescence et Raman de résonance du complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ont permis de conclure que les distorsions du premier état excité étaient principalement produites

le long de deux modes, un premier à basse fréquence, 400 cm^{-1} , $\Delta = 1.4$, et un second situé à 1380 cm^{-1} , $\Delta = 1.5$. [82] On constate donc, dans un premier temps, que les décalages importants pour le complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ sont aussi divisés entre un mode centré sur les liaisons métal-ligand et un mode centré sur les ligands. Par contre, il apparaît clairement que le cas des complexes contenant le ligand BQDI diffère nettement de celui du complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ par l'importance des distorsion centrées sur les liaisons métal-ligand. En effet, aucun des modes centrés sur le ligand BQDI ne possède une distorsion comparable à celles calculées pour les modes à basse fréquence, alors que la distorsion du mode centré sur le ligand bipyridyle est aussi, sinon plus, importante que celle du mode métal-ligand à basse fréquence. On peut donc penser que, pour les complexes BQDI étudiés ici, le changement de la densité électronique suite à la transition électronique affecte beaucoup plus les liaisons métal-ligand que celles du ligand BQDI. Le modèle que nous avons employé plus haut (puits harmoniques) ne permettant pas de déterminer le signe des décalages Δ_i , mais seulement leur valeur absolue, il n'est pas possible d'évaluer la direction du changement des liaisons (*ie.* affaiblissement ou renforcement des liaisons). Par contre, si l'on suppose que le ligand BQDI est un très bon accepteur- π , on peut considérer que la transition électronique observée implique le transfert d'électrons à caractère π (métal-ligand) vers des orbitales à caractère π^* (métal-ligand), engendrant donc un affaiblissement important des liaisons métal-ligand. Par contraste, les liaisons métal-ligands du complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ doivent jouer un rôle beaucoup moins important dans la première transition électronique. À ce titre, on peut donc considérer le ligand BQDI comme un meilleur accepteur- π que le ligand bpy ; par contre, le modèle que nous avons présenté ici laisse penser que la séparation de charge du complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ doit être supérieure à celle des deux ligands BQDI que nous avons analysés, puisque le transfert de charge dans ces derniers est beaucoup moins important et implique de façon significative les orbitales du métal.

5.4 Conclusion

Le Raman de résonance est une technique qui permet d'obtenir énormément d'informations sur la structure de l'état en résonance, et est particulièrement utile dans les cas où les spectres d'absorption et/ou de luminescence de l'état correspondant n'ont pas de résolution apparente. Dans les cas où les profils d'intensité ne peuvent être mesurés, l'étude des distorsions peut être faite en combinant l'analyse du spectre Raman de résonance à celle des spectres d'absorption et de luminescence, tel qu'exposé dans ce chapitre. Notre étude s'est limitée à l'analyse des bandes fondamentales et à un modèle purement harmonique pour représenter les puits de potentiel pour décrire les états électroniques des complexes $[\text{Ru}(\text{BQDI})(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ et $[\text{Ru}(\text{BQDI})(\text{acac})_2]$. À la lumière des résultats obtenus, on peut considérer que ce niveau d'approximation convient très bien à ces systèmes, une indication qui montre la relative simplicité de leur structure électronique.

CHAPITRE 6

STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DE COMPLEXES OCTAÉDRIQUES DU V(III)

6.1 Généralités sur les systèmes d^2 – Étude de cas simples

La structure électronique des complexes hexa-coordinés du vanadium(III) dépend de la nature ainsi que de l'arrangement spatial des ligands. La situation la plus simple est celle où six ligands mono-atomiques se lient au métal en adoptant une géométrie octaédrique parfaite. Dans ce cas, l'état fondamental est $^3T_{1g}$, tel que montré à la Figure 6.1. Le premier état excité est souvent le $^1T_{2g}$; dans ce cas, discuté en détail dans ce chapitre, la luminescence de ces complexes est typiquement constituée de transitions étroites situées dans le proche-infrarouge. Les tran-

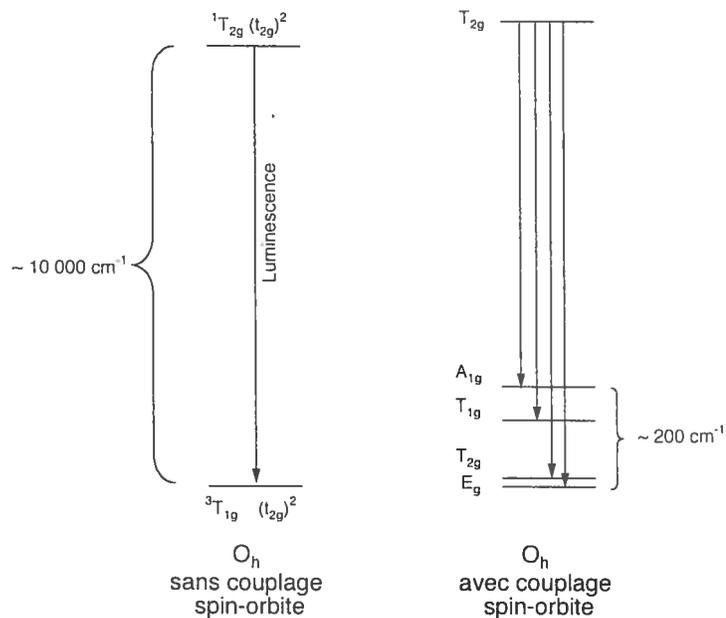


Figure 6.1 – Schéma des premiers niveaux électroniques d'un système d^2 octaédrique

sitions sont étroites parce que les états initial et final impliqués dans la transition ${}^1T_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$ possèdent la même configuration électronique $(t_{2g})^2$ (seul l'alignement des spins des deux électrons diffère), ce qui place le minimum des puits de potentiel de ces deux états à la même position dans l'espace des coordonnées normales. En l'absence de perturbation du champ des ligands qui abaisserait la symétrie octaédrique, le couplage spin-orbite scinde le niveau ${}^3T_{1g}$ en plusieurs composantes. L'ordre de grandeur des différences d'énergie entre chacune des composantes du ${}^3T_{1g}$ est celle de la constante de couplage spin-orbite (environ 200 cm^{-1} pour le vanadium(III)). Cette situation survient pour les complexes du vanadium(III) dopés dans des cristaux d'elpasolite, $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$, [104] illustrant que la spectroscopie de luminescence permet de caractériser en détail la structure électronique de l'état fondamental. Les complexes du V(III) avec des ligands moléculaires possèdent généralement une symétrie plus basse que O_h . Les niveaux d'énergie de ces systèmes sont donc aussi plus compliqués à analyser. Dans le cas d'un arrangement trigonal des ligands (une situation fréquemment rencontrée), l'état fondamental ${}^3T_{1g}$ se scinde en deux composantes, 3A_2 et 3E (symétrie D_3), chacun de ces deux états se scindant davantage avec le couplage spin-orbite. Cette situation est décrite schématiquement à la Figure 6.2.

Le cas du système $\text{Cs}_3\text{AlCl}_6 : \text{V}^{3+}$, illustré à la Figure 6.3, est représentatif d'un système à ligands mono-atomiques. Ce solide dopé possède probablement de nombreux sites différents, mais donne lieu tout de même à un spectre relativement simple qui correspond au complexe $[\text{VCl}_6]^{3-}$. Le spectre consiste principalement en une bande très étroite, située à 9497 cm^{-1} , ainsi que d'une bande plus large, centrée autour de 8600 cm^{-1} . La bande étroite est immédiatement attribuée à la transition ${}^1T_{1g} \rightarrow {}^3T_{1g}$ illustrée à la Figure 6.1. La présence de la bande large ainsi que l'absence du patron de Landé typique des ions de symétrie octaédrique montre que la symétrie de ce système est en fait plus basse que O_h . La scission de l'état ${}^3T_{1g}$ est évaluée à environ 1000 cm^{-1} à partir de la Figure 6.1, une séparation énergétique beaucoup trop grande pour provenir d'un effet du couplage spin-orbite. La bande large centrée autour de 8600 cm^{-1} montre une progression vibronique

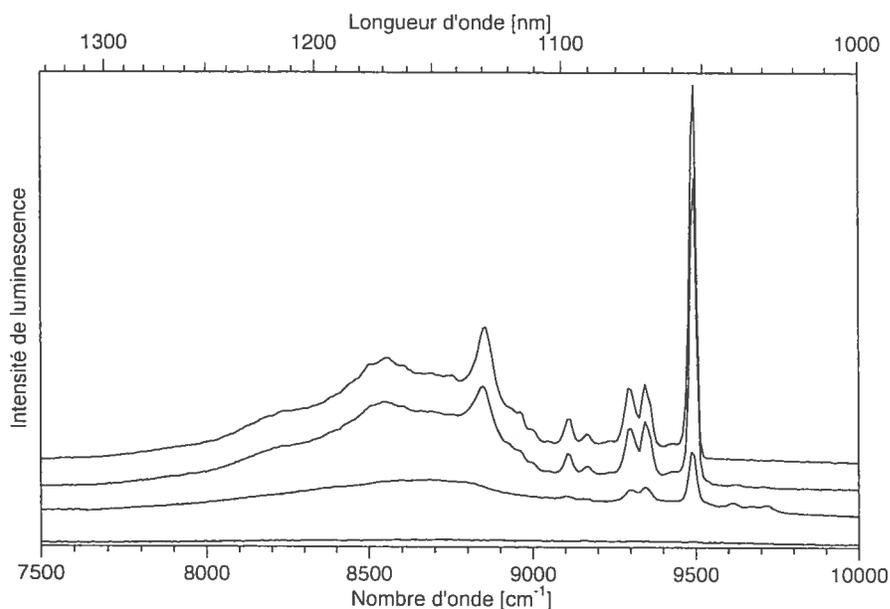


Figure 6.3 – Spectre de luminescence de $\text{Cs}_3\text{AlCl}_6 : \text{V}^{3+}$ à différentes températures ; de bas en haut : 225 K, 150 K, 50 K et 5 K.

en analysant particulièrement les spectres Raman électronique et RPE de plusieurs composés contenant ce complexe.[27, 38, 122, 127, 128, 129, 130, 131, 132] Le spectre d'absorption pour la transition électronique $^1\text{T}_{2g} \rightarrow ^3\text{T}_{1g}$ (symétrie O_h) du composé $\text{RbV}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ est montré à la Figure 6.4. L'origine électronique est observée à 10212 cm^{-1} . La Figure 6.5 présente les premiers spectres de luminescence ayant jamais été mesurés pour les complexes $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ et $[\text{V}(\text{D}_2\text{O})_6]^{3+}$ dans plusieurs composés différents. La transition de luminescence pour tous les complexes $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ est observée à $10199 \pm 15 \text{ cm}^{-1}$, en bon accord avec la transition observée en absorption. La très faible intensité de luminescence est due à la haute fréquence vibrationnelle des modes O–H qui agissent comme désactivateurs de l'émission. Ces transitions sont toutefois observables, ce qui permet d'identifier précisément l'énergie de l'état émissif ainsi que les effets de deutération, tel que le déplacement à plus haute énergie de 34 cm^{-1} de la bande de luminescence, montré à la Figure 6.5. Une discussion plus approfondie de cet effet de deutération est donnée en détail à la Section 7.6. Les spectres de luminescence des complexes aqua du va-

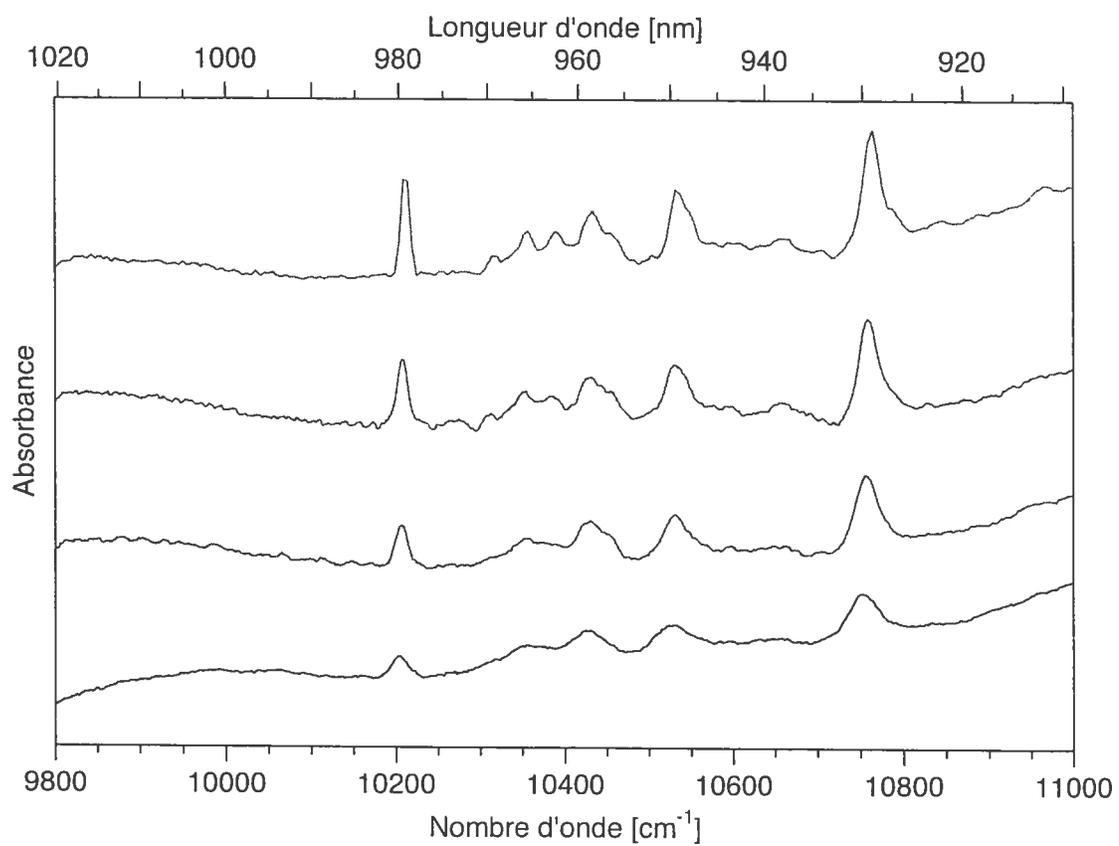


Figure 6.4 – Spectres d'absorption de $\text{RbV}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ à différentes températures ; de bas en haut : 180 K, 120 K, 77 K et 5 K.

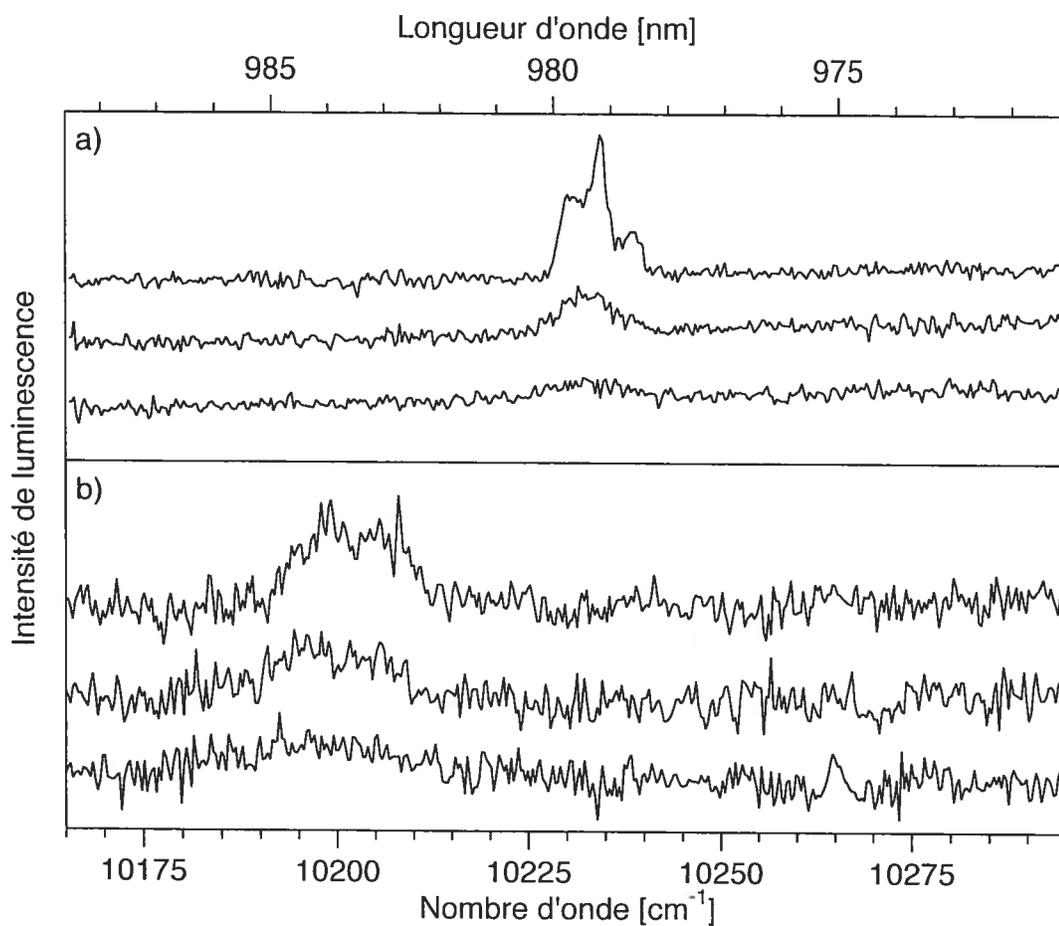


Figure 6.5 – a) Spectre de luminescence d'un alun deutéré du vanadium(III), $\text{CsAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{D}_2\text{O} : \text{V}^{3+}$, à différentes températures; de bas en haut : 40 K, 20 K et 6 K. b) Spectre de luminescence de différents complexes $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ à 6 K; de bas en haut : $\text{NH}_4\text{V}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{RbV}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ et $\text{GuV}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

vanadium(III) illustrent les difficultés expérimentales liées à la mesure des signaux de faibles intensité de ces transitions à basse énergie. Ces spectres ne permettent de distinguer que la bande principale de la transition ${}^1T_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$ (symétrie O_h); les transitions vers d'autres composantes du ${}^3T_{1g}$ sont trop faibles pour être observées, ce qui ne permet pas de discuter des conséquences des déviations par rapport à la symétrie idéale O_h du complexe ou de l'impact de l'orientation des ligands autour du métal. La situation du complexe $[V(\text{urée})_6]^{3+}$, discutée en détail dans la partie suivante du chapitre, constitue un cas où énormément d'information structurale sur les liaisons métal-ligand a pu être tirée des données spectroscopiques, particulièrement du spectre de luminescence extrêmement riche.

6.2 Spectroscopie du complexe $[V(\text{urée})]^{3+}$

Les spectres de luminescence dans le proche-infrarouge pour les complexes $[V(\text{urée})_6]I_3$ et $[V(\text{urée-}d_4)_6](\text{ClO}_4)_3$ sont présentés aux Figures 6.6 et 6.7, respectivement. Une très grande partie de l'intensité totale observée est comprise dans un seul pic étroit, situé à 9907 cm^{-1} , et attribué à la transition ${}^1E (O_h : {}^1T_{2g}) \rightarrow {}^3A_2 (O_h : {}^3T_{1g})$ (*cf.* Figure 6.2), tel que rapporté précédemment par Flint et Greenough[44]. Ce type de transition «spin-flip» est observé pour plusieurs complexes du vanadium(III) dans le domaine $9500\text{--}10500\text{ cm}^{-1}$. [9, 24, 29, 44, 51, 104, 110] L'épaule à 9932 cm^{-1} est une bande chaude et est donc attribué à une transition à partir d'un état thermiquement peuplé situé à environ 25 cm^{-1} du plus bas niveau émissif du 1E . Cette observation est appuyée par l'observation par Dingle *et al.* d'une transition à 9933 cm^{-1} en absorption à basse température.[36] Ces mêmes auteurs ont pu aussi mesurer une scission de 5 cm^{-1} des deux composantes du singulet situées à 9907 cm^{-1} et 9933 cm^{-1} . Cette très petite séparation énergétique est due à la levée de dégénérescence en champ nul («*zero-field splitting*») de l'état fondamental 3A_2 , en accord avec les estimations par calorimétrie par Carlin[26] et les études magnétiques et de résonance paramagnétique électronique présentées à la Section 6.3.

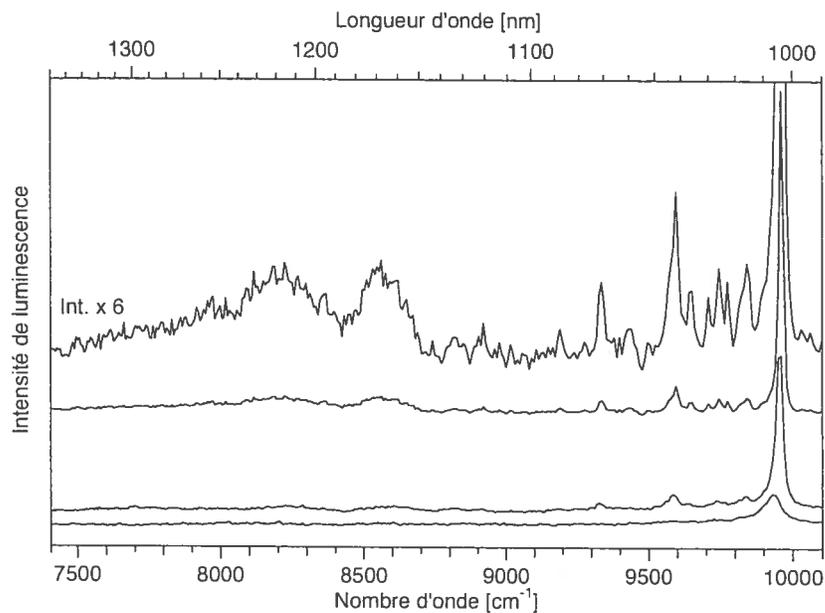


Figure 6.6 – Spectre de luminescence de $[V(\text{urée})_6]I_3$ à 200 K, 80 K et 25 K, de bas en haut.

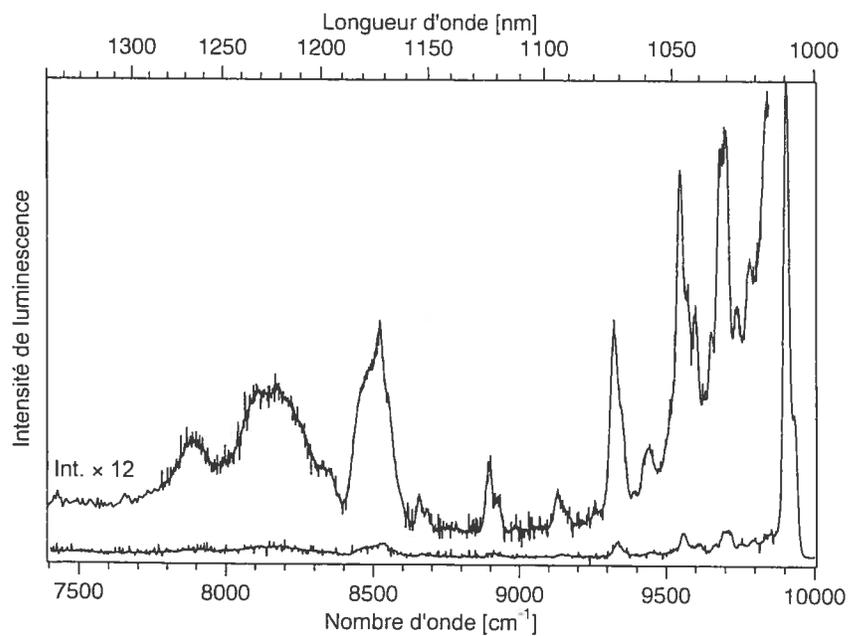


Figure 6.7 – Spectre de luminescence de $[V(\text{urée-}d_4)_6](\text{ClO}_4)_3$ à 25 K.

La comparaison des Figures 6.6 et 6.7 fait ressortir clairement la grande similitude des transitions observées dans les spectres de $[V(\text{urée})_6]I_3$ et de $[V(\text{urée-}d_4)_6](\text{ClO}_4)_3$ au niveau de leurs énergies respectives ; aucun déplacement de bandes n'est observé. La qualité du spectre de luminescence (niveau du rapport signal sur bruit) pour le complexe non-deutééré est toutefois nettement plus faible que celle du spectre du complexe deutéré. Cet effet est fort probablement dû à la réduction de l'efficacité des processus de désactivation non-radiatifs avec la deutération des ligands, ce qui suggère que les modes vibrationnels impliquant les liaisons N-H agissent très efficacement pour désactiver la luminescence du complexe, même à basse température. Une série de pics situés à plus basse énergie que l'origine électronique apparaissent clairement dans le spectre du complexe deutéré et sont discernables dans le spectre du complexe non-deutééré. Nous pouvons séparer ces pics en deux catégories selon leur origine vibronique ou électronique. L'ensemble des bandes étroites situées entre 8800 et 9900 cm^{-1} , c'est-à-dire plus basses en énergie de 100 à 1100 cm^{-1} que l'origine électronique située à 9907 cm^{-1} , sont des origines vibroniques construites sur l'origine électronique. Le complexe $[V(\text{urée})_6]^{3+}$, de symétrie D_3 , ne possède pas de centre d'inversion ; aussi, la majeure partie de l'intensité de la transition n'est pas située dans les origines vibroniques mais dans l'origine électronique. Cette situation diffère du cas des complexes possédant un centre d'inversion pour lesquels la transition $d-d$ électronique pure n'est pas permise par la règle de Laporte. Un autre ensemble de bandes apparaît à plus basse énergie. Ces bandes larges situées entre 7800 et 8600 cm^{-1} sont trop éloignées en énergie du singulet pour être considérées comme des origines vibroniques. La comparaison avec les spectres Raman discutés ci-après permet plutôt d'attribuer ces bandes à la transition entre le singulet 1E ($O_h : ^1T_{2g}$) et la composante 3E de l'état fondamental, située approximativement 1400 cm^{-1} au dessus de la composante 3A_2 , tel qu'illustré à la Figure 6.2.

La Figure 6.8 présente le spectre Raman à 77 K pour l'urée, $[V(\text{urée})_6](\text{ClO}_4)_3$, l'urée- d_4 et $[V(\text{urée-}d_4)_6](\text{ClO}_4)_3$. Les spectres pour l'urée et l'urée deutéré ont été publiés et analysés en détail ; [123, 147] le Tableau 6.1 contient la liste exhaustive

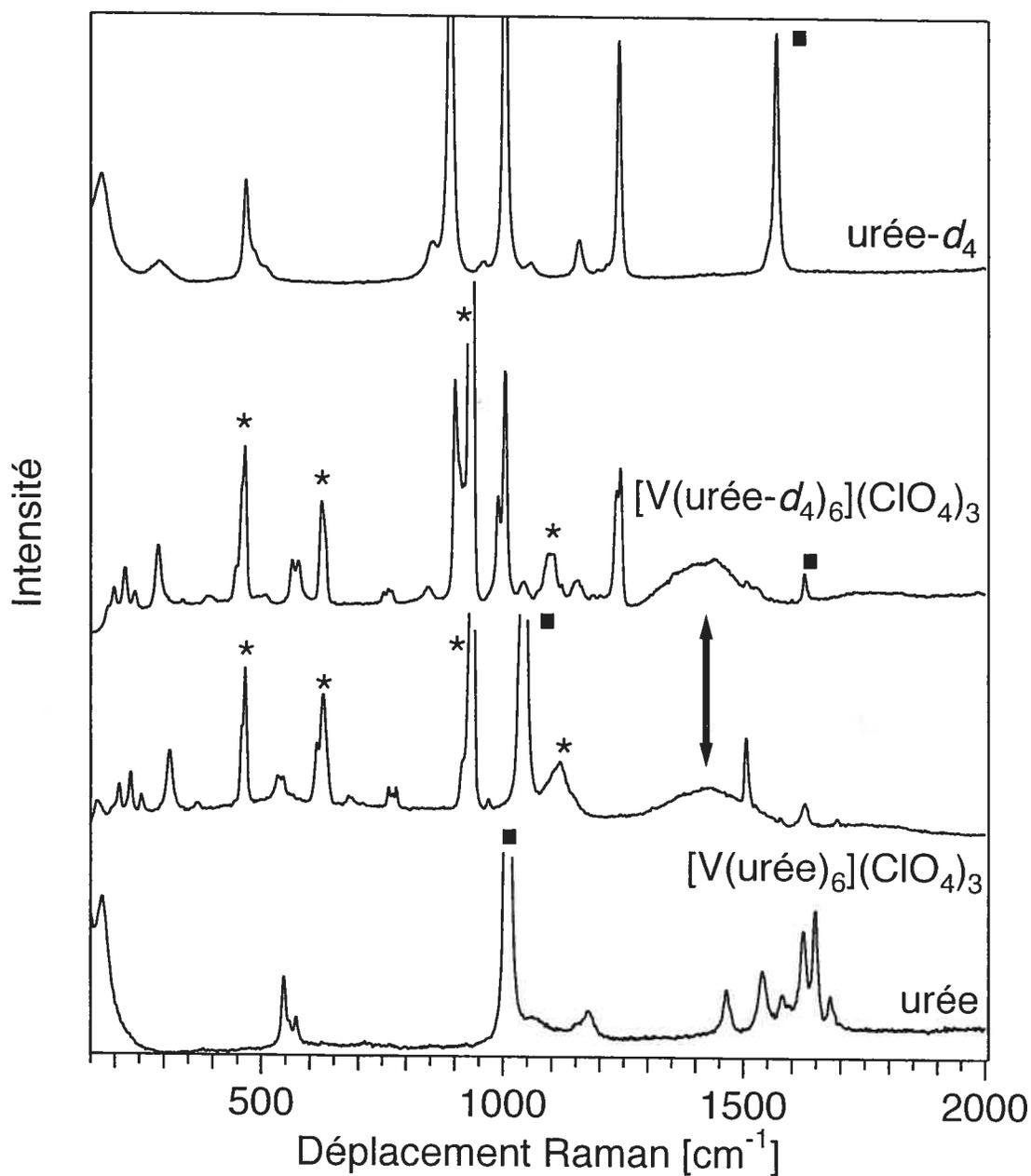


Figure 6.8 – Spectres Raman de l'urée- d_4 , de $[V(\text{urée-}d_4)_6](\text{ClO}_4)_3$, de $[V(\text{urée})_6](\text{ClO}_4)_3$ et de l'urée, mesurés à 77 K. Les astérisques indiquent les vibrations de l'anion perchlorate. La double flèche verticale montre la transition Raman électronique. Les carrés pleins situés approximativement à 1000 cm^{-1} et à 1600 cm^{-1} indiquent les pics qui se déplacent significativement (par environ 50 cm^{-1}) après deutération.

Tableau 6.1 – Fréquences vibrationnelles [cm^{-1}] déterminées à partir des spectres Raman et attributions des modes pour l'urée- d_4 et pour $[\text{V}(\text{urée-}d_4)_6](\text{ClO}_4)_3$

Attribution ^a	urée- d_4	$[\text{V}(\text{urée-}d_4)_6](\text{ClO}_4)_3$
	-	198
	-	220
	-	240
	-	290
	-	340
	-	390
$\nu_2 [\text{ClO}_4]^-$	459	448
$\delta (\text{NCN})$	470	466
$\delta (\text{NCO})$	512	510
	-	563, 576
$\nu_4 [\text{ClO}_4]^-$	625	624
	-	761
	854	846
balancement ND_2	892	901
$\nu_1 [\text{ClO}_4]^-$	928	937
$\nu (\text{CN})_{\text{sym}}$	1004	990
	-	1004
	-	1043
$\nu_3 [\text{ClO}_4]^-$	1119	1098
balancement NH_2 (traces)	1157	1154
déformation ND_2	1241	1235, 1244
$\nu (\text{CO})$	1569	1626
$\nu (\text{ND})$	2425, 2506, 2589	2457, 2501, 2629
$\nu (\text{NH})$ (traces)	3392	3388, 3433, 3466

^aLes attributions pour l'urée- d_4 sont basées sur l'analyse des modes normaux donnée dans la référence [147]; les fréquences expérimentales pour le contre-ion $[\text{ClO}_4]^-$ sont tirées de la référence [98], partie B, p. 199, Tableau II-6e

des pics observés pour l'urée- d_4 et pour $[V(\text{urée-}d_4)_6](\text{ClO}_4)_3$ ainsi que l'attribution de certains de ces pics. La région comprise entre $100\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ dans les spectres de $[V(\text{urée})_6](\text{ClO}_4)_3$ et de $[V(\text{urée-}d_4)_6](\text{ClO}_4)_3$ est essentiellement identique, ce qui indique une grande similarité des liaisons métal-ligand entre ces deux complexes. De plus, la plupart des modes centrés sur les ligands urée et urée- d_4 se retrouvent environ à la même fréquence peu importe que le ligand soit coordonné ou non. Par contre, quelques modes augmentent sensiblement en énergie lorsque le ligand est coordonné au vanadium(III). L'élément le plus important des spectres Raman des complexes du vanadium(III) présentés aux Figure 6.8 est la bande large située autour de 1430 cm^{-1} dans chaque spectre et identifiée par la double flèche verticale. Cette bande, absente des spectres des ligands seuls, est nettement trop élevée en énergie pour être attribuée à un mode vibrationnel métal-ligand. De plus, cette bande montre une diminution significative de l'intensité avec la diminution de la température tel que montré aux Figures 6.9 et 6.10, effet qui n'est pas observé pour les autres pics (*cf.* Figure 6.10). Cette bande large est attribuée à une transition Raman électronique entre deux états électroniques séparés par environ 1500 cm^{-1} . Ce type de transition a déjà été observé plusieurs fois pour divers composés contenant le complexe $[V(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ [14, 27, 122, 128] ainsi que pour un sulfate de vanadium(III). [17]

6.3 HF-EPR et magnétisme

Les complexes du vanadium(III), tout comme les autres complexes possédant un terme fondamental de spin entier ($S = 1, 2, \dots$), sont typiquement «silencieux» en RPE. Ceci est principalement une conséquence de l'absence de la dégénérescence de Kramers typique des systèmes de spin demi-entier. L'absence de signal RPE est d'autant plus importante pour les systèmes de vanadium(III) en raison de la grande levée de dégénérescence en champ nul (*zero-field splitting*) à laquelle ceux-ci sont généralement soumis. Les techniques multi-fréquentielles de RPE à haut champ (RPE-HC) [106, 121] ont dernièrement rendu possible l'étude des états

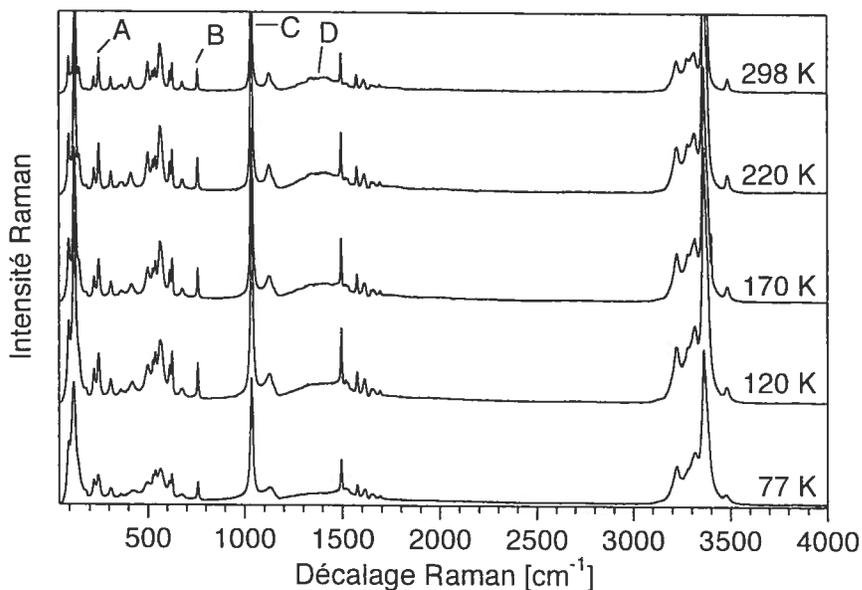


Figure 6.9 – Spectres Raman de $[V(\text{urée})_6]I_3$ à différentes températures. La variation de l'aire sous les pics identifiés par des lettres en fonction de la température est donnée dans la Figure 6.10.

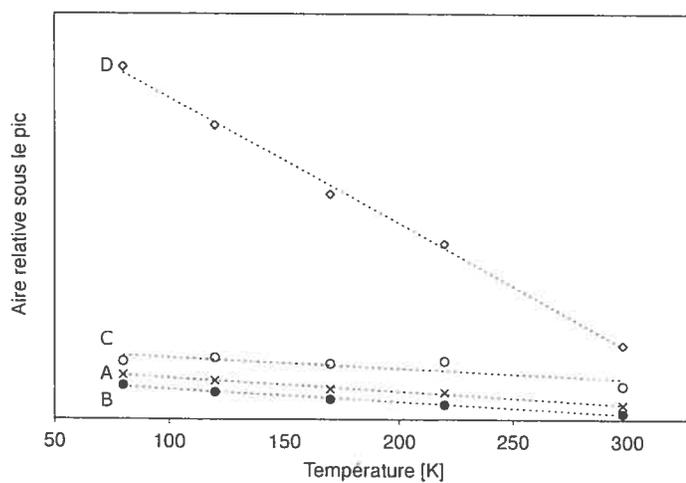


Figure 6.10 – Variation de l'aire sous les pics identifiés à la Figure 6.9 en fonction de la température. × : A, pic centré à 250 cm^{-1} ; ● : B, pic centré à 750 cm^{-1} ; ○ : C, pic centré à 1050 cm^{-1} ; ◇ : D, pic large centré à 1400 cm^{-1} . On peut noter la diminution rapide de l'intensité de la transition électronique avec la température par rapport à la variation minimale d'intensité des bandes vibrationnelles.

fondamentaux des complexes du vanadium(III).[85, 129, 131, 132] Des mesures de RPE-HC ont été menées sur $[V(\text{urée})_6](\text{ClO}_4)_3$, et un total de dix-sept résonances ont été observées. Les spectres RPE-HC sont montrés à l'Annexe III; un exemple typique est illustré à la Figure 6.11. Aucune résolution hyperfine n'a pu être observée pour aucune des résonances mesurées; aussi, le couplage hyperfin entre le spin électronique et nucléaire a été négligé dans l'analyse des spectres RPE-HC. Un hamiltonien effectif de spin,

$$\hat{H} = g_z \mu_B B_z \hat{S}_z + g_y \mu_B B_y \hat{S}_y + g_x \mu_B B_x \hat{S}_x + D \left[\hat{S}_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + E \left[\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2 \right], \quad (6.1)$$

avec $S = 1$, a été utilisé pour interpréter tous les spectres RPE-HC. Les positions des résonances calculées ont été obtenues à l'aide d'un ajustement aux moindres carrés des paramètres de l'Équation (6.1) (*cf.* Section 3.6). Les valeurs des paramètres obtenus sont données dans le Tableau 6.2. La Figure 6.11 compare un spectre RPE-HC expérimental typique avec le spectre calculé correspondant. Une légère déviation de la symétrie axiale D_3 (distorsion rhombique) du complexe a pu être mesurée à 5 K, observation traduite par la légère différence entre les paramètres g_x et g_y , ainsi que par la valeur non-nulle du paramètre E . Toutefois, s'il est vrai que le ratio E/D n'est pas négligeable, la déviation de la symétrie D_3 parfaite doit être très petite (non observée cristallographiquement [42]) et est donc négligeable pour l'analyse des autres aspects de la structure électronique telle que la scission trigonale de l'état fondamental. La valeur de la levée de dégénérescence en champ nul déterminée par l'analyse des spectres RPE-HC ($D = 6,00 \text{ cm}^{-1}$) est en parfait accord avec la littérature[26, 36].

La variation de χT en fonction de la température pour le complexe $[V(\text{urée})_6](\text{ClO}_4)_3$ est montrée à la Figure 6.12. Cette mesure est en très bon accord avec les expériences précédemment rapportées dans la littérature,[5, 94] tel que montré à la Figure 6.13. La valeur de χT à 298 K est légèrement en dessous de $0,99 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, et diminue lentement en abaissant la température jusqu'à en-

Tableau 6.2 – Champs résonants en RPE-HC à 5 K pour le complexe $[V(\text{urée})_6](\text{ClO}_4)_3$, et paramètres de l'hamiltonien de spin donné par l'Équation (6.1)

Fréquence [GHz]	Champ résonant observé [G]	Champ résonant calculé [G]	Différence Obs-Calc
189.9982	90 221	90 596	-375
189.9982	114 970	114 946	23
229.9988	32 074	31 706	367
229.9988	51 543	51 585	-42
229.9988	107 320	107 179	141
344.9982	51 085	51 688	-603
344.9982	83 698	83 611	87
344.9982	101 450	101 699	-249
379.9964	73 272	73 217	55
379.9964	98 063	98 076	-13
379.9964	116 142	116 041	101
Paramètre	Valeur		
g_x	1.848(2)		
g_y	1.832(4)		
g_z	1.946(7)		
D	6.00(2) cm^{-1}		
E	0.573(6) cm^{-1}		

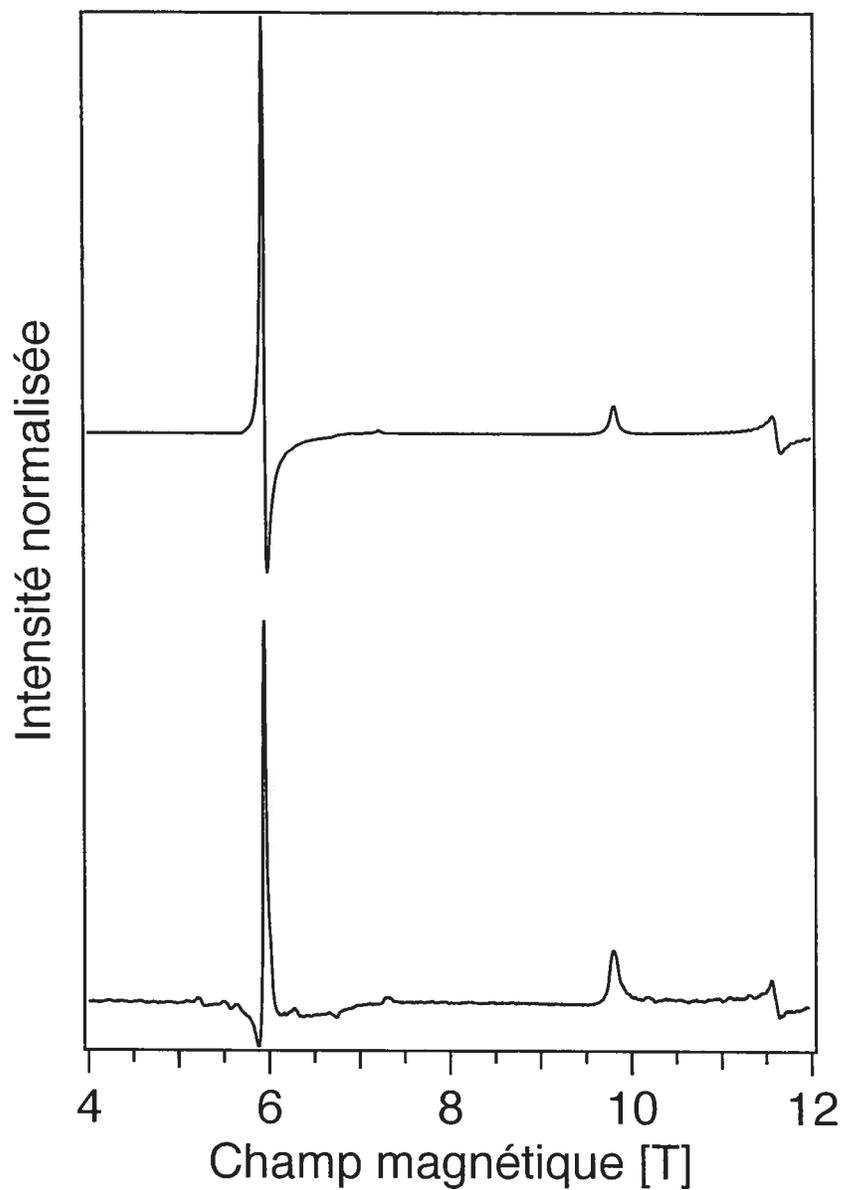


Figure 6.11 – Bas : Spectre RPE-HC de poudre de $[V(\text{urée})_6](\text{ClO}_4)_3$ à 5 K, avec une fréquence-sonde de 380 GHz. Haut : Spectre simulé en utilisant l'hamiltonien décrit dans le texte, Équation 6.1, ainsi que les paramètres donnés dans le Tableau 6.2.

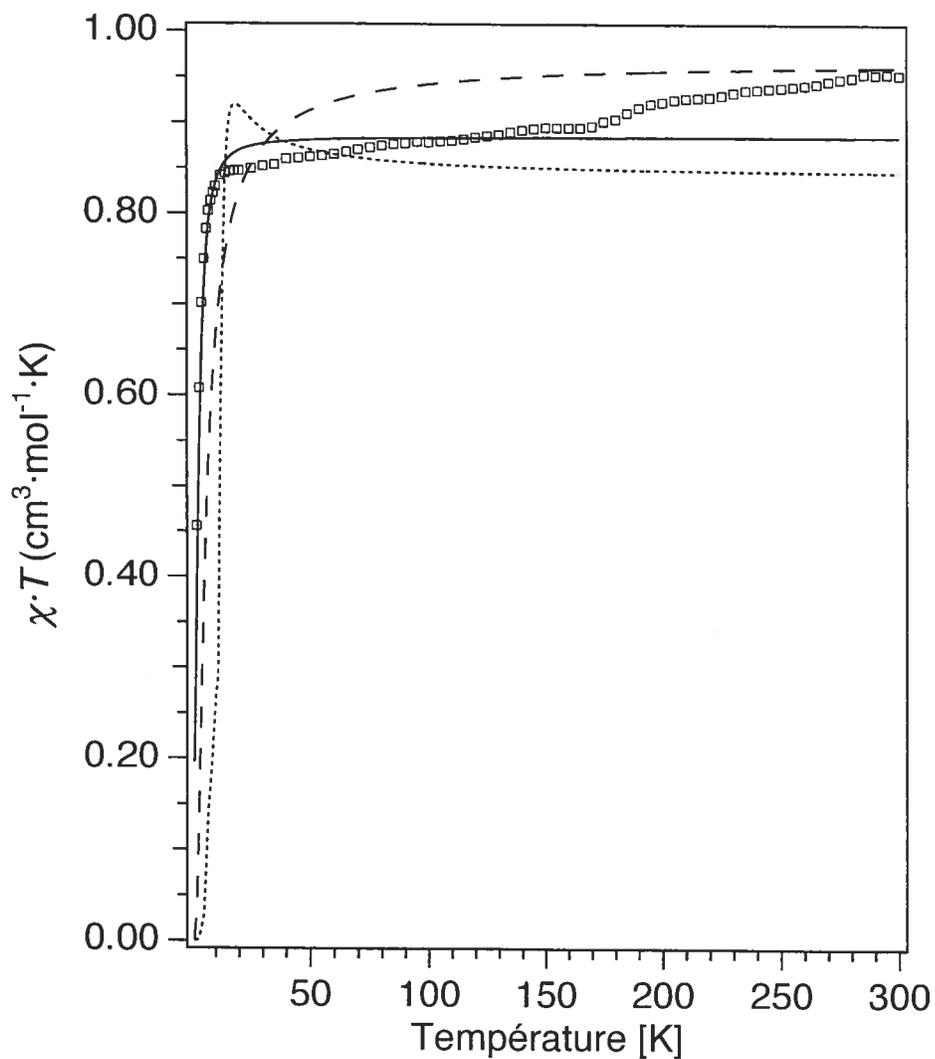


Figure 6.12 – Variation de $\chi_m T$ avec la température pour un échantillon en poudre de $[\text{V}(\text{urée})_6](\text{ClO}_4)_3$. Carrés : expérience; ligne pleine : courbe théorique pour $\chi_m T_{(\text{moy})}$; lignes en pointillés et en traits pleins : courbes théoriques pour $\chi_m T_{(x)}$ et $\chi_m T_{(z)}$, respectivement. Sous-figure : Variation de la magnétisation à 2 K avec le champ magnétique appliqué pour $[\text{V}(\text{urée})_6](\text{ClO}_4)_3$, en utilisant les mêmes symboles que pour la figure principale.

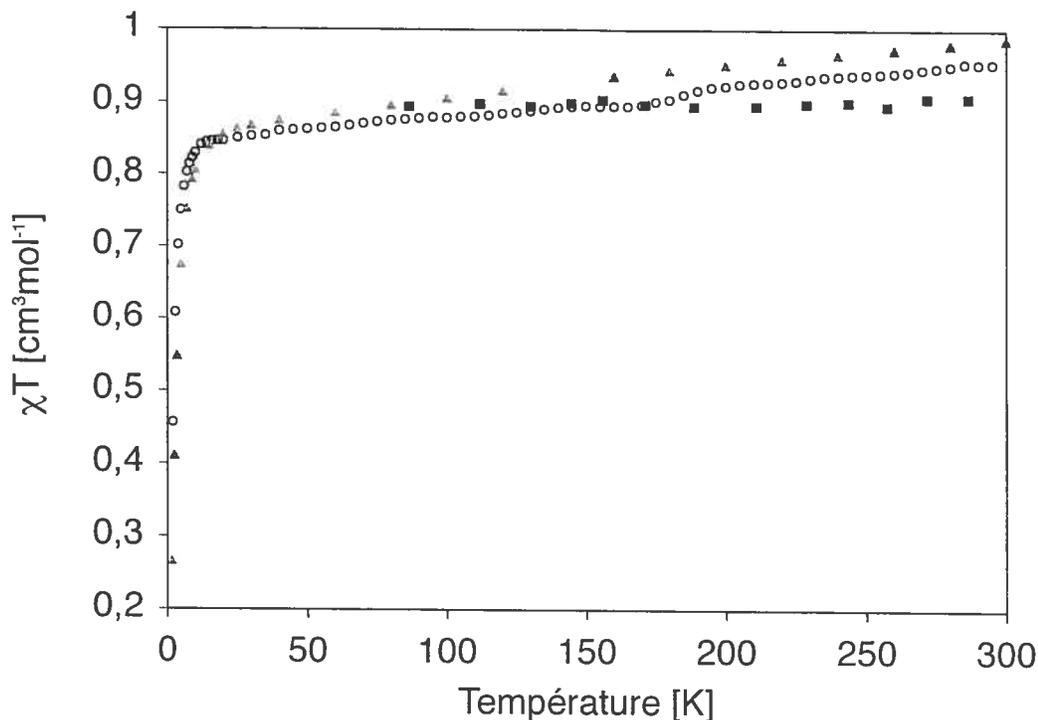


Figure 6.13 – Comparaison de la variation de $\chi_m T$ avec la température pour $[\text{V}(\text{urée})_6](\text{ClO}_4)_3$. \circ : ce travail ; \blacksquare : Réf. [94] ; \blacktriangle : Réf. [5].

viron 50 K. En deçà de 50 K, la valeur de χT chute rapidement pour atteindre $0,46 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$ à 2 K. Ces observations peuvent être qualitativement expliquées en considérant l'effet combiné de la symétrie trigonale du complexe ainsi que du couplage spin-orbite. Le premier effet a comme conséquence de scinder l'état ${}^3\text{T}_{1g}$ de la symétrie octaédrique parfaite en deux états, dont la composante la plus basse en énergie est de symétrie ${}^3\text{A}_2$. Cet état ne possède pas de moment angulaire orbital et ne contribue donc pas au moment magnétique mesuré. Le second effet (couplage spin-orbite) engendre la levée de dégénérescence des trois composantes de spin de l'état ${}^3\text{A}_2$, tel qu'illustré schématiquement à la Figure 6.2. C'est cet effet qui cause la chute rapide de χT à très basse température, puisque seule la composante non-dégénérée de l'état fondamental (ne contribuant donc pas au moment magnétique) demeure peuplée. À haute température, les trois composantes du ${}^3\text{A}_2$ sont peuplées, et on s'attend effectivement à ce que la valeur mesurée de χT s'approche de

la valeur attendue pour un triplet parfaitement dégénéré sans moment angulaire orbital ($\chi T = 1,00 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$).

La magnétisation du complexe $[\text{V}(\text{urée})_6](\text{ClO}_4)_3$ en fonction du champ magnétique appliqué est montrée à la Figure 6.14. La magnétisation semble augmenter à peu près linéairement avec le champ magnétique appliqué jusqu'à 2 tesla. Pour des valeurs de champ plus élevée, la magnétisation augmente moins rapidement, mais n'atteint pas un plateau de saturation même à 5,5 tesla. Le même hamiltonien effectif décrit précédemment (Équation (6.1)) a été utilisé pour calculer le comportement magnétique mesuré. Les valeurs déterminées par RPE-HC donnée dans le Tableau 6.2 (en négligeant toutefois la faible distorsion rhombique E) ont été employées pour obtenir les valeurs des énergies de chacun des trois niveaux du ${}^3\text{A}_2$ en fonction du fonction du champ magnétique. Les variations de χT avec la température et de la magnétisation avec le champ appliqué ont ensuite été calculées à l'aide des équations suivantes :

$$M = \frac{N \sum_n \left(-\frac{\partial E_n}{\partial B} \right) \exp \left(-\frac{E_n}{kT} \right)}{\sum_n \exp \left(-\frac{E_n}{kT} \right)}; \quad (6.2)$$

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial B}, \quad (6.3)$$

où M est la magnétisation molaire, χ la susceptibilité magnétique molaire, B le champ magnétique appliqué, T la température et les E_n sont les valeurs propres de l'Équation (6.1). Le résultat de ces calculs est illustré dans les Figures 6.12 et 6.14, respectivement, pour un champ magnétique appliqué dans la direction X, Y, le long de l'axe Z, ainsi que pour une orientation moyenne, approximée par

$$\chi_{(\text{moy})} = \frac{2\chi_{(x)} + \chi_{(z)}}{3}. \quad (6.4)$$

Le développement analytique des Équations (6.2) et (6.3) est donné à l'Annexe IV. La montée rapide de χT ainsi que le plateau qui suit sont bien reproduits par la

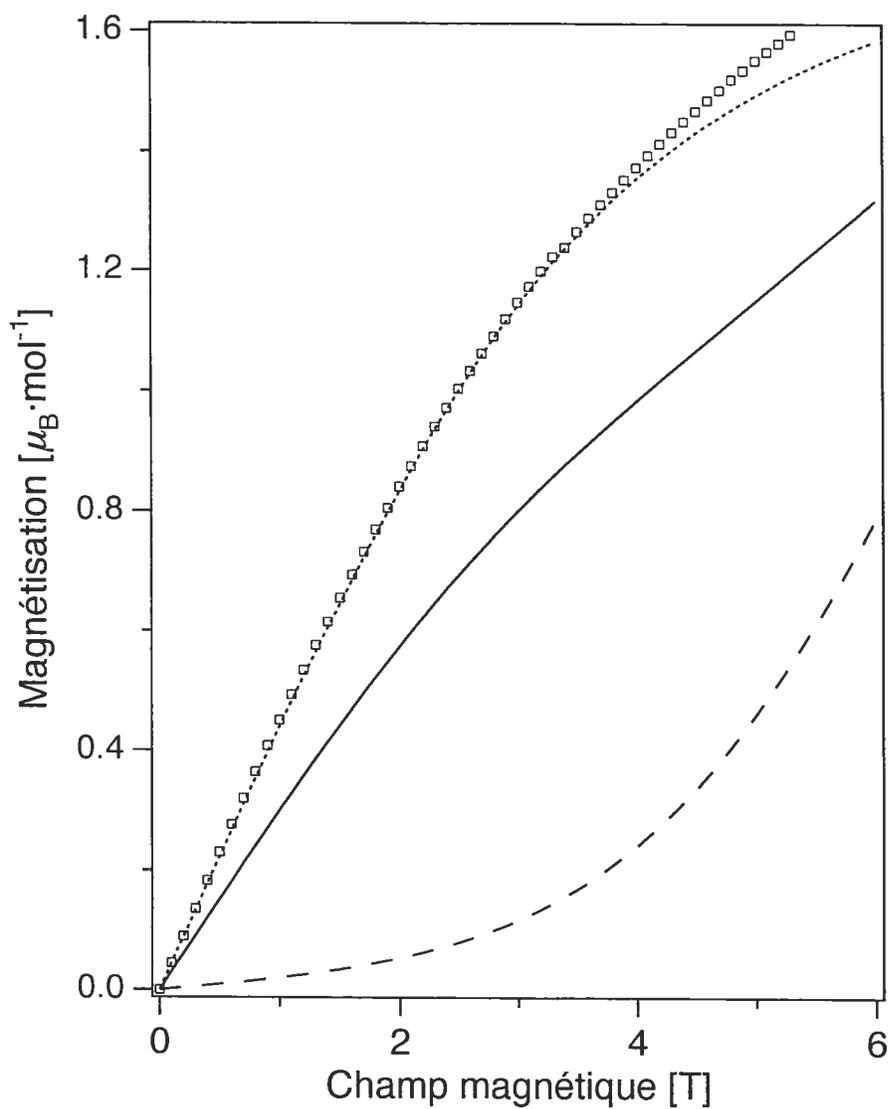


Figure 6.14 – Variation de la magnétisation à 2 K avec le champ magnétique appliqué pour $[\text{V}(\text{urée})_6](\text{ClO}_4)_3$. Carrés : expérience ; ligne pleine : courbe théorique pour $M_{(y)}$; lignes en pointillés et en traits pleins : courbes théoriques pour $M_{(x)}$ et $M_{(z)}$, respectivement.

courbe d'orientation moyenne $\chi_{(av)}T$. d'autant plus si l'on considère l'absence de paramètres ajustables. Aux températures plus élevées que 50 K, la valeur expérimentale de χT augmente graduellement, alors que la courbe théorique pour l'orientation moyenne demeure constante à environ $0,90 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$. La magnétisation de l'échantillon suit très bien la courbe simulée pour une orientation perpendiculaire du champ, suggérant que les axes C_3 moléculaires sont alignés perpendiculairement au champ très fort appliqué sur l'échantillon. En raison du faible champ appliqué pour les mesures de χT (0,5 tesla), les effets d'alignement de l'échantillon doivent être très faibles, donc inobservables. Il est plutôt probable que de petits changements structuraux apparaissant à haute température soient responsable de l'augmentation de χT avec la température jusqu'à une valeur de $0,954 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ à 298 K. De tels changements structuraux affecteraient nécessairement les paramètres utilisés dans le calculs des courbes théoriques, et ne sont pas inclus dans notre modèle. Il demeure quand même que les mesures magnétiques peuvent être relativement bien caractérisées à l'aide d'un modèle incluant les niveaux du 3A_2 et des paramètres tirés des études spectroscopiques à basse température présentées plus haut.

6.4 Coordination et structure du ligand urée

Le ligand urée peut se coordiner à un centre métallique soit par l'oxygène, soit par un des deux atomes d'azote.[102] Dans le cas du complexe $[V(\text{urée})_6]^{3+}$, les études par diffraction de rayons-X ont montré que la coordination au métal se fait par l'atome d'oxygène.[42] Des études sur la molécule d'urée ont suggéré que la structure électronique de celle-ci était mieux décrite par un hybride de résonance combinant les trois structures illustrées à la Figure 6.15, avec des contributions respectives de 40%, 30%, et 30%.[139] Ceci a mené Nakamoto[98] ainsi que d'autres auteurs[43, 102] à postuler que les structures II et III devraient dominer la structure électronique du ligand coordonné par l'oxygène, prédisant ainsi une diminution de l'énergie vibrationnelle de l'élongation C=O suite à la coordination du ligand. Des

études ont d'ailleurs rapportées de telles diminutions dans les spectres infrarouge pour des complexes du chrome(III)[102] et du scandium(III).[43, 102] Un des problèmes de cette approche est la difficulté d'attribuer sans ambiguïté la fréquence du mode d'élongation C=O dans le spectre de la molécule d'urée non-coordinée, étant donnée le grand mélange de cette coordonnée interne avec celle impliquant les élongations C-N, mélange causé par la similarité des masses de l'atome d'oxygène et du groupement NH₂. [147] La région de l'élongation C=O (1450–1750 cm⁻¹) dans le spectre Raman de l'urée non coordinée (Figure 6.8) montre au moins six pics tous situés dans un domaine de 250 cm⁻¹; toute attribution ne considérant qu'une seule fréquence «principale» devient donc suspecte. Une autre façon de sonder le changement de la structure électronique du ligand suite à la coordination avec le métal consiste à comparer les changements des longueurs de liaison du ligand urée libre et coordiné. Dans le cas du complexe [V(urée)₆]₃, une réduction de la longueur du lien C=O de l'urée est clairement observée. La longueur du lien C=O de l'urée libre est 1,258 Å; [152] il est réduit à 1,17(1) Å dans le complexe [V(urée)₆]₃, [42] ce qui montre clairement que le ligand coordiné ne possède pas la même structure que sa forme libre. Ce changement modifie grandement la structure électronique du ligand. Les spectres vibrationnels de l'urée libre ainsi que du ligand urée coordiné au vanadium(III), montrés à la Figure 6.8, supportent l'idée que le lien C=O devient plus fort avec la coordination. La deutération du ligand urée réduit le mélange des coordonnées internes d'élongation C-N et C=O, [147] résultant en un spectre Raman plus simple dans la région entre 1250 et 1750 cm⁻¹. Dans ce cas, on constate claire-

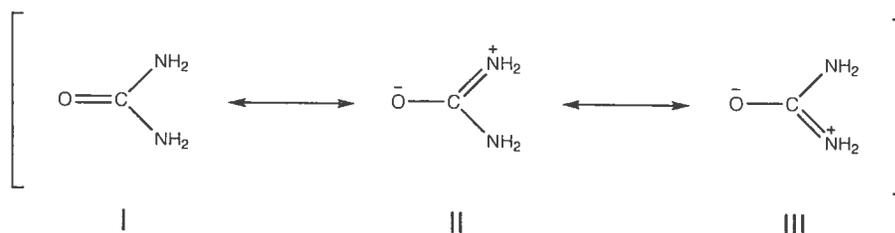


Figure 6.15 – Structures de résonance de l'urée

ment une augmentation de 57 cm^{-1} de la fréquence vibrationnelle entre la molécule urée- d_4 et le complexe $[\text{V}(\text{urée-}d_4)_6](\text{ClO}_4)_3$. Le cas du ligand non-deutééré et du complexe de vanadium(III) correspondant est moins évident. On constate toutefois le déplacement du pic intense situé à 1010 cm^{-1} dans le spectre Raman de l'urée vers 1046 cm^{-1} dans le spectre Raman du complexe $[\text{V}(\text{urée})_6](\text{ClO}_4)_3$. Une analyse des coordonnées normales de l'urée a attribué ce mode à une élongation C–N, avec substantiellement de contribution de l'élongation C=O ;[147] il est probable que c'est cette dernière contribution qui est responsable de l'augmentation observée de la fréquence vibrationnelle dans le spectre Raman du complexe $[\text{V}(\text{urée})_6](\text{ClO}_4)_3$.

Une description adéquate de la liaison entre le ligand urée et le vanadium(III) doit tenir compte de la structure du ligand, de ses orbitales moléculaires ainsi que de l'interaction de ces dernières avec les orbitales du centre métallique. Une représentation qualitative des orbitales moléculaires d'intérêt de l'urée non-coordinée est donné à la Figure 6.16. La géométrie la plus stable calculée au niveau AM1 possède une symétrie ponctuelle C_2 , les liens N–H étant presque dans le plan moléculaire. La même géométrie a récemment été obtenue à partir de calculs électroniques différents.[50] Les études de diffraction des rayons-X sur l'urée ont montré que les liens C–N étaient équivalents.[152] La coordination au vanadium(III) élimine cette équivalence, comme le montre la différence nette mesurée cristallographiquement (les longueurs des liaisons C–N du complexe $[\text{V}(\text{urée})_6]\text{I}_3$, à 90 K, sont $1,39\text{ \AA}$ et $1,23\text{ \AA}$).[42] De plus, tel que discuté plus haut, la liaison C=O est plus courte pour la forme coordinée de l'urée. La cause de ces changements significatifs de la structure de l'urée peut être séparée en deux contributions différentes : 1) l'interaction avec les molécules avoisinantes et 2) la liaison avec le centre métallique. Les ponts-hydrogène sont vraisemblablement les principales interactions intermoléculaires qui agissent sur le ligand urée. Puisque l'empilement des molécules dans le cristal est très différent dans le cas de l'urée pure et de celui du complexe $[\text{V}(\text{urée})_6]^{3+}$, les ponts-hydrogène pourraient être la cause du changement observé de structure. De telles interactions jouent très certainement un rôle dans la stabilisation du complexe ainsi que dans l'orientation du ligand autour du complexe. Par contre, nous notons que,

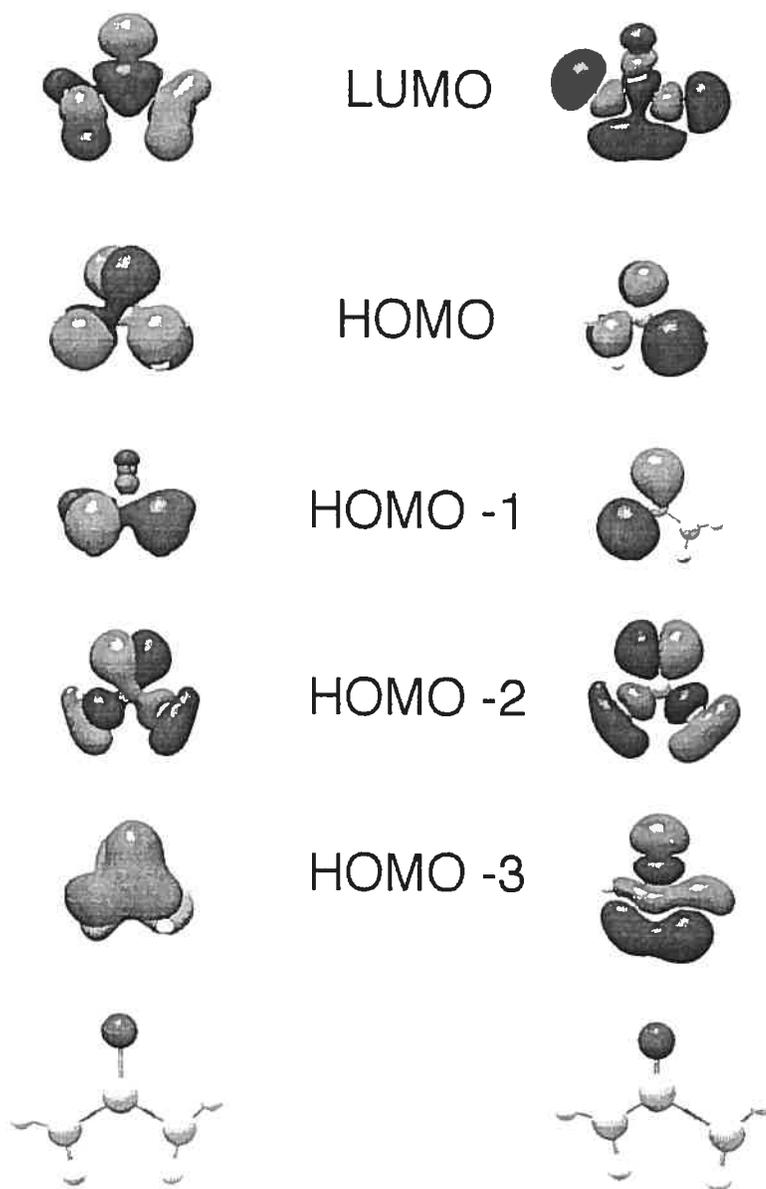


Figure 6.16 – Orbitales moléculaires de l'urée pour sa forme non-coordinée (colonne de gauche) et pour la forme coordonnée dans le complexe $[V(\text{urée})_6]^{3+}$ (colonne de droite). Les structures schématisques pour chacune des formes sont montrées au bas de chaque colonne; les distorsions pour la structure coordonnée ont été exagérées sur la figure pour illustrer clairement les différences structurales avec la structure non-coordinée.

à l'intérieur de la précision expérimentale, la même fréquence d'élongation C=O est observée entre les complexes avec les ligands urées deutérés et non-deutérés, ce qui suggère que la deutération du ligand n'affecte pas la liaison C=O. De plus, la structure électronique de l'état fondamental des complexes $[V(\text{urée})_6](\text{ClO}_4)_3$, $[V(\text{urée-}d_4)_6](\text{ClO}_4)_3$ et $[V(\text{urée})_6]\text{I}_3$, telle que sondée par spectroscopie de luminescence à la Section 6.2, ne change pas en fonction de la deutération du ligand ou de la substitution du contre-ion. Cette observation suggère donc que l'interaction métal-ligand est la principale cause de la réduction de la longueur de la liaison C=O, avant les interactions intermoléculaires. Une partie de la déformation du ligand, en particulier la réduction du lien C=O, doit provenir de l'interaction avec le métal. Une description adéquate de la structure du ligand coordiné devrait donc inclure une contribution accrue des structures de résonance I, pour expliquer la réduction du lien C=O, ainsi que de la structure de résonance II, pour expliquer la différence entre les longueurs des deux liens C–N. Les éléments-clés à comprendre sont la raison pour laquelle ces changements structuraux se produisent et la façon dont ils contribuent à la levée de dégénérescence trigonale de l'état fondamental du complexe $[V(\text{urée})_6]^{3+}$. La Figure 6.16 compare les orbitales moléculaires de l'urée non-coordinée avec celles d'une molécule d'urée ayant la géométrie du ligand urée coordonnée. La forme des orbitales ainsi que leur énergie changent toutes deux avec le changement de géométrie. La différence la plus significative apparaissant dans la Figure 6.16 est le fait que le ligand déformé possède un ensemble d'orbitales beaucoup mieux adapté pour optimiser les interactions π avec le métal. En effet, les orbitales du ligand déformé sont soit parfaitement perpendiculaires au plan moléculaire, soit exactement dans le plan. Le cas de la molécule d'urée non-coordinée ne possède pas cet alignement simple. Ainsi, les orbitales HOMO et HOMO–2 sont principalement centrées sur l'oxygène, mais ne sont pas perpendiculaire au plan moléculaire; de plus, il n'y a aucune orbitale π -donneuse dans le plan de la molécule. On conclut donc que le changement de structure de l'urée permet une coordination au métal plus efficace et que cette stabilisation énergétique compense largement la déstabilisation de la structure d'équilibre de l'urée libre.

L'urée se lie au métal avec un angle $\angle \text{VOC}$ de 137° à 298 K (133° à 90 K).[42] Le pliement du fragment V–O–C est probablement la conséquence des ponts-hydrogène entre les ligands ainsi que de la différence entre les interactions π hors du plan et à l'intérieur du plan moléculaire. Cette déviation de la pseudo-symétrie orthoaxiale (*ie.* l'urée ne possède plus la pseudo-symétrie C_{2v} par rapport à l'axe métal ligand) contribue dans une large part à la grande distorsion trigonale observée spectroscopiquement. Le squelette VO_6 n'est que très peu déformé par rapport à la situation d'un octaèdre idéal : moins d'un degré pour la compression de l'octaèdre le long de l'axe C_3 , tel que donné dans le Tableau 6.3, et environ 7° au niveau de la torsion des deux groupes de trois atomes d'oxygène reliés entre eux par l'axe trigonal. Tel qu'exposé en détail dans la prochaine section, l'anisotropie des liaisons π métal-ligand est la contribution dominante à la levée de dégénérescence trigonale des complexes vanadium(III)-urée. Cette situation est aussi rencontrée pour d'autres complexes de métaux de transition d^2 . [9, 17, 85, 129, 131]

6.5 Structure électronique du $[\text{V}(\text{urée})_6]^{3+}$

Une des caractéristiques les plus importantes des spectres Raman et de luminescence présentés aux Figures 6.8 et 6.7 est la bande large correspondant à la transition vers la composante excitée ${}^3\text{E}$ du terme fondamental octaédrique. La levée de dégénérescence de l'état ${}^3\text{T}_{1g}$ permet une évaluation directe des conséquences énergétiques des déformations structurales du complexes et est aussi une sonde très sensible de la nature des liaisons métal-ligands. Pour le complexe $[\text{V}(\text{urée})_6]^{3+}$, cette levée de dégénérescence est de l'ordre de 1400 cm^{-1} , et l'étalement total des quatre composantes du ${}^3\text{E}$ est approximativement de 130 cm^{-1} . La résolution nécessaire pour séparer chacune de ces composantes n'a pas été obtenue ni en Raman ni en luminescence. Une meilleure résolution de la transition Raman électronique ${}^3\text{A}_g \rightarrow {}^3\text{E}_g$ (symétrie S_6) pour le complexe $\text{Rb}[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a récemment pu être obtenue.[128] Dans ce cas particulier, une réduction prononcée de la largeur de la bande a aussi été observée suite à la deutération des ligands aqua. Les auteurs

de cette études ont proposé que le profil de la bande Raman était probablement dominé par des harmoniques de modes Jahn-Teller actifs. La bande Raman électronique du complexe $[V(\text{urée})_6]^{3+}$, quant à elle, ne montre aucun changement suite à la deutération du ligand, ce qui laisse supposer que les modes vibrationnels qui pourraient agir comme origines vibroniques sont dépourvus de caractère N-H (ou N-D).

La structure électronique du complexe $[V(\text{urée})_6]^{3+}$ a été modélisée à l'aide du modèle de recouvrement angulaire (AOM) présenté à la Section 2.3.3. Un ensemble de trois angles d'Euler pour chacun des six ligands a été déterminé, tel que détaillé dans le Tableau 6.3. Les angles Θ et Φ sont directement tirés de l'étude cristallographique. L'angle Ψ , qui définit l'orientation du système π des ligands en relation avec celui du métal, a été obtenu tel que décrit à la Figure 2.4. En raison de l'arrangement «coudé» du ligand urée (l'angle $\angle\text{VOC}$ est de 137°), il n'est strictement pas possible de séparer complètement les contributions σ des contributions π . Cette situation est à la base de l'effet de «valence désalignée» (*misdirected valency*), exploré en détail par Gerloch *et al.*[21, 120]. L'effet est habituellement pris en compte par l'ajout d'un paramètre AOM, $e_{\sigma\pi}$. Nous n'avons pas inclus cet effet dans notre analyse pour deux raisons. Premièrement, le modèle traditionnel du recouvrement angulaire reproduit bien toutes les données expérimentales, et un ajout de paramètre additionnel pourrait ne mener qu'à la surparamétrisation du système. Deuxièmement, des calculs DFT menés sur le complexe analogue $[\text{Cr}(\text{urée})_6]^{3+}$ montre que la distribution électronique autour des liens métal-ligand est très près de la pseudo-symétrie cylindrique, ce qui suggère que l'effet de valence désalignée peut n'être pas aussi important qu'il y paraît en regard de la géométrie non-linéaire du groupement V-O-C. Puisque seule la différence entre $e_{\pi\perp}$ et $e_{\pi\parallel}$ définit les effets de l'anisotropie des liaisons π , la valeur du plus petit de ces deux paramètres, $e_{\pi\perp}$, a été fixé à zéro.[131]

Le Tableau 6.4 compare les énergies calculées avec les paramètres AOM figurant au Tableau 6.3 avec les énergies expérimentales des transitions observées. Les énergies des triplets excités, rapportés par Dingle *et al.*, [36] sont bien reproduites.

Tableau 6.3 – Paramètres AOM pour $[V(\text{urée})_6]^{3+}$

Paramètres	Valeurs [cm^{-1}]	Angles d'Euler ^a	Valeurs [$^\circ$] ^b
e_σ	6101	Θ_1, Φ_1, Ψ_1	54.38, 0.0, 25.0
$e_{\pi\parallel}$	875	Θ_2, Φ_2, Ψ_2	54.38, 120.0, 25.0
$e_{\pi\perp}$	0	Θ_3, Φ_3, Ψ_3	54.38, 240.0, 25.0
B	632	Θ_4, Φ_4, Ψ_4	125.62, 187.0, -25.0
C	2877	Θ_5, Φ_5, Ψ_5	125.62, 307.0, -25.0
ζ	166	Θ_6, Φ_6, Ψ_6	125.62, 67.0, -25.0

^aoctaèdre idéal : $\Theta = 54.7^\circ, \Phi = 125.3^\circ$

^bLes angles Θ et Φ sont tirés de la Référence [42]; Les angles Ψ sont calculées tel que décrit à la Section 6.5.

L'étendue de la levée de dégénérescence en champ nul. D , est également bien reproduite par le modèle. L'écart entre les quatre composantes spin-orbite de l'état 3E est, selon le calcul, d'environ 200 cm^{-1} , en bon accord avec la largeur observée de la bande Raman électronique située à approximativement 1400 cm^{-1} dans la Figure 6.8 ainsi qu'avec la bande de luminescence centrée autour de 8500 cm^{-1} dans la Figure 6.7. La levée de dégénérescence trigonale de l'état fondamental est d'environ 1500 cm^{-1} , en accord avec les spectres Raman et de luminescence. Ce grand écart énergétique ne peut pas être reproduit par le modèle sans inclure l'anisotropie π (*i.e.* $e_{\pi\perp} \neq e_{\pi\parallel}$), ce qui indique que cet effet domine la structure électronique observée. La nature des autres bandes observées entre 7800 et 8400 cm^{-1} dans le spectre de luminescence de la Figure 6.7 est incertaine. Ces bandes sont trop basses en énergie pour provenir de transitions vers des composantes du 3E . Par contre, leur intensité est plutôt élevée pour considérer ces bandes comme des origines vibroniques, surtout en comparaison avec la faible intensité des origines vibronique construites sur la transition $^1E \rightarrow ^3A_2$. L'énergie calculée du singulet émissif est bien reproduite.

Les paramètres employés dans notre modèle pour $[V(\text{urée})_6]^{3+}$ se comparent bien avec ceux précédemment rapportés pour $[V(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. [129, 131] Le ratio C/B et le paramètre ζ pour les deux complexes sont identiques ($C/B = 4,6$,

Tableau 6.4 – Énergies calculées et observées des états électroniques du complexe $[V(\text{urée})_6]^{3+}$, en utilisant les paramètres donnés dans le Tableau 6.3.

État			Énergie calculée [cm ⁻¹]	Énergie observée [cm ⁻¹]
O _h	D ₃	D' ₃		
³ T _{1g} (³ F)	³ A ₂	A	0	0
		E	6	6 ^a
	³ E	E	1384	1400 ^b
		E	1500	
		A	1601	
	A	1615		
¹ T _{2g}	¹ E	E	9907	9907 ^c
	¹ A	A	11500	
¹ E	¹ E	E	11675	
³ T _{2g}	³ A ₁		15534 ^d	15532 ^e
	³ E		16256 ^d	16518 ^e
³ T _{1g} (³ P)	³ A ₂		23668 ^d	24740 ^e
	³ E		24673 ^d	

^aRPE-HC, Figure 6.11

^bLuminescence et Raman électronique, Figure 6.7 and 6.8

^cLuminescence, Figure 6.7

^dCalculé avec les paramètres donnés dans le Tableau 6.3, $\zeta = 0$

^eAbsorption polarisée, Référence [36]

$\zeta = 166 \text{ cm}^{-1}$). Le paramètre e_σ pour $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ($e_\sigma = 6950 \text{ cm}^{-1}$) est 14% plus grand que celui pour $[\text{V}(\text{urée})_6]^{3+}$. La levée de dégénérescence trigonale pour $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (expérimentalement, environ 2000 cm^{-1}) [129] est plus grande que celle observée pour le complexe $[\text{V}(\text{urée})_6]^{3+}$. Cette différence provient de la grande anisotropie π du complexe $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, pour lequel la différence $e_{\pi\parallel} - e_{\pi\perp} = 930 \text{ cm}^{-1}$ est 6% plus grande que pour $[\text{V}(\text{urée})_6]^{3+}$. Contrairement au ligand aquo, le ligand urée crée des liens π significatif autant hors du plan moléculaire que dans le plan, tel qu'illustré par les schémas des orbitales moléculaires de l'urée de la Figure 6.16. Les différents angles Ψ des deux complexes contribuent aussi aux scissions trigonales de l'état fondamental.

6.6 Conclusion

Les résultats présentés dans ce chapitre constituent une des caractérisation les plus complètes de l'état fondamental d'un complexe du V(III) ayant été accomplies. La détermination des effets direct de la géométrie de la liaison de l'urée sur les états électroniques du V(III) a été obtenue de façon détaillée. L'analyse détaillée des spectres Raman et de luminescence du complexe $[\text{V}(\text{urée})_6]^{3+}$ a permis d'obtenir des informations directes sur le changement de structure du ligand causé par sa coordination sur le métal. Un aspect intéressant ressortant de cette étude est l'effet qu'engendre la modification structurale du ligand sur les transitions $d-d$ formellement centrées sur le métal, un point relativement peu exploré jusqu'à présent.

CHAPITRE 7

STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DU COMPLEXE



7.1 Introduction

Les complexes octaédriques ou pseudo-octaédriques du chrome(III) ont toujours suscité énormément d'intérêt en vue de leur comportement photophysique intéressant[45] et pour des applications photochimiques.[81] Le tout premier laser créé, le laser à rubis, constitue probablement la preuve la plus célèbre de l'intérêt accordé au système électronique du chrome(III) en coordination octaédrique, et les réactions de substitution photochimiques des composés aminés du chrome(III) constituent aujourd'hui l'un des sujets classiques du curriculum de chimie inorganique. Récemment, la conversion photoinduite du ligand nitrito (ONO) en acide nitrique (NO) à partir d'un complexe de chrome(III) avec des ligands macrocycliques a été démontrée.[35]

L'état fondamental des complexes octaédriques du chrome(III) (ou de tout autre complexe de configuration d^3) est toujours un état quadruplet ($S = 3/2$) dont le moment angulaire orbital est nul. Les spectres de luminescence de la très vaste majorité des complexes du chrome(III) proviennent d'une transition de type « spin-flip », semblable au cas des complexes du V(III) étudiés au Chapitre 6. Dans ce cas, les états initial et final de la transition ont la même configuration électronique, $(t_{2g})^3$, mais différent par la valeur du spin total ($S = 1/2$ dans l'état émissif). Par contre, comme l'état fondamental de ces complexes est non-dégénéré, les spectres de luminescence contiennent beaucoup moins d'information sur la structure des états électroniques et ne contiennent souvent qu'un seul pic étroit, typique des transitions intraconfigurationnelles. La présence de ces transitions étroites dans le visible est toutefois un avantage pour l'application de techniques spectroscopiques sélectives (eg. « hole-burning » [84, 107, 108]) qui permettent même de déterminer l'impor-

tance des influences intermoléculaires sur la structure électronique des complexes de chrome(III).[97, 109] Lorsque le champ des ligands entourant le chrome(III) est très faible, la luminescence peut aussi provenir d'une transition électronique interconfigurationnelle impliquant un changement des population des orbitales e_g et t_{2g} , donnant ainsi lieu à une bande large dans le proche-infrarouge. Contrairement à la situation des transitions intraconfigurationnelles mentionnées plus haut, l'état excité peut dans ce cas avoir la même valeur de spin que l'état fondamental ($S = 3/2$), donnant lieu à des transitions permises par le spin. Le cas du complexe $[\text{CrCl}_6]^{3-}$ est un exemple bien étudié de cette situation.[54, 142, 143] L'application de pression externe afin de passer d'un type de luminescence à l'autre est aussi un cas représentatif de la structure électronique intéressante de certains complexes du chrome(III).[20, 80] Le complexe examiné en détail dans ce chapitre, $\text{Cs}_2\text{CrCl}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, représente une situation médiane entre ces deux extrêmes, un cas où les énergies du premier doublet et du premier quadruplet excité sont près l'une de l'autre. Les caractéristiques principales de la structure électronique des complexes d^3 sont résumées dans le diagramme Tanabe-Sugano présenté à la Figure 7.1.

Le composé $\text{Cs}_2\text{CrCl}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a été étudié par McCarthy *et al.* par cristallographie et spectroscopie d'absorption polarisée.[95] Ces auteurs ont montré que ce composé contient l'ion complexe *trans*-dichlorotétraaquachrome(III), $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$. En ignorant les atomes d'hydrogène, la symétrie ponctuelle du complexe est D_{4h} . L'effet de l'abaissement de la symétrie de O_h à D_{4h} sur les premiers états électroniques est décrit de façon schématique à la Figure 7.2.

7.2 Spectroscopie d'absorption polarisée

Le spectre d'absorption à 5 K d'un monocristal de $\text{Cs}_2[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_3$ est présenté à la Figure 7.3. Malgré une légère asymétrie de la bande large centrée autour de 22000 cm^{-1} , le système de bandes observé peut être bien analysé dans le cadre d'un champ de ligands octaédrique, les deux bandes larges correspondants aux deux premières transitions $d-d$ permises, soit vers les états excités ${}^4T_{2g}$ et

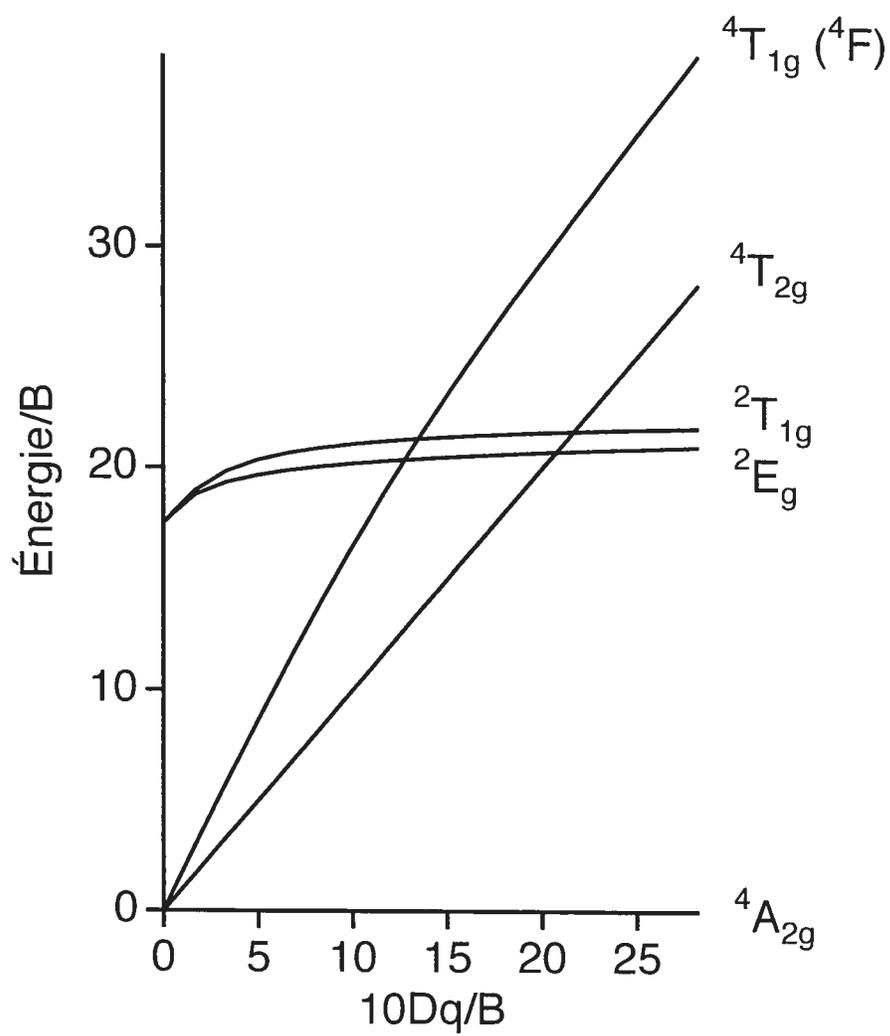


Figure 7.1 - Diagramme Tanabe-Sugano pour un ion d^3 . Les étiquettes données réfèrent au groupe O_h .

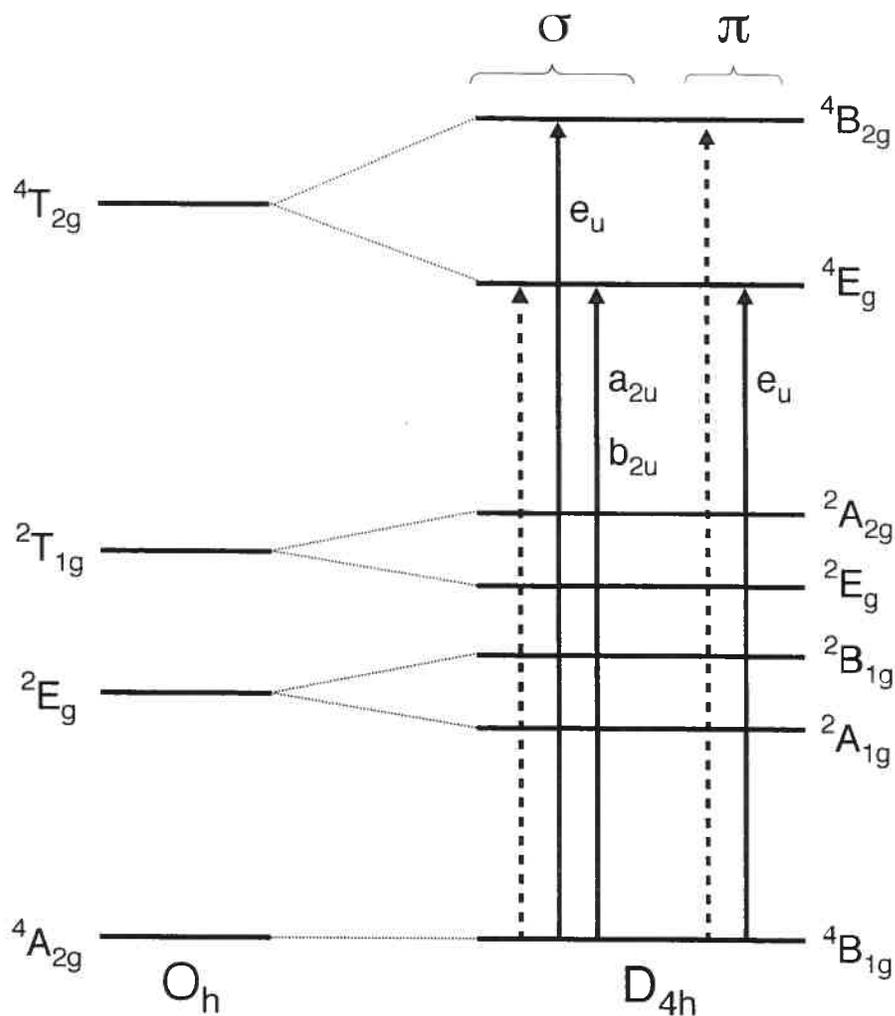


Figure 7.2 – Diagramme de corrélation des premiers états électroniques d'un système d^3 suite à l'abaissement de symétrie de O_h à D_{4h} . Les flèches verticales en traits discontinus indiquent les transitions permises par le dipôle magnétique pour chacune des polarisations; les flèches verticales en traits continus indiquent les transitions permises par le dipôle électrique pour chacune des polarisations suite au couplage avec les vibrations de parité u dont les symétries sont indiquées à côté des flèches. Notons que l'ordre énergétique n'est pas représentatif d'un cas réel; les états excités peuvent s'inverser et se croiser. σ : polarisation perpendiculaire à l'axe C_4 du chromophore; π : polarisation parallèle à l'axe C_4 du chromophore.

Tableau 7.1 – Polarisation permises pour les premières transitions quadruplet-quadruplet d'un système d^3 tétragonal (groupe de symétrie D_{4h}). Dans le cas des transitions stimulées par le dipôle électrique de la lumière, les symétries des vibrations u du chromophore $[\text{CrCl}_2\text{O}_4]$ nécessaires pour rendre la transition permise sont données.

	Dipôle magnétique	Dipôle électrique
${}^4B_{1g} \rightarrow {}^4E_g$	σ	$\sigma : a_{2u}, b_{2u}$ $\pi : e_u$
${}^4B_{1g} \rightarrow {}^4B_{2g}$	π	$\sigma : e_u$

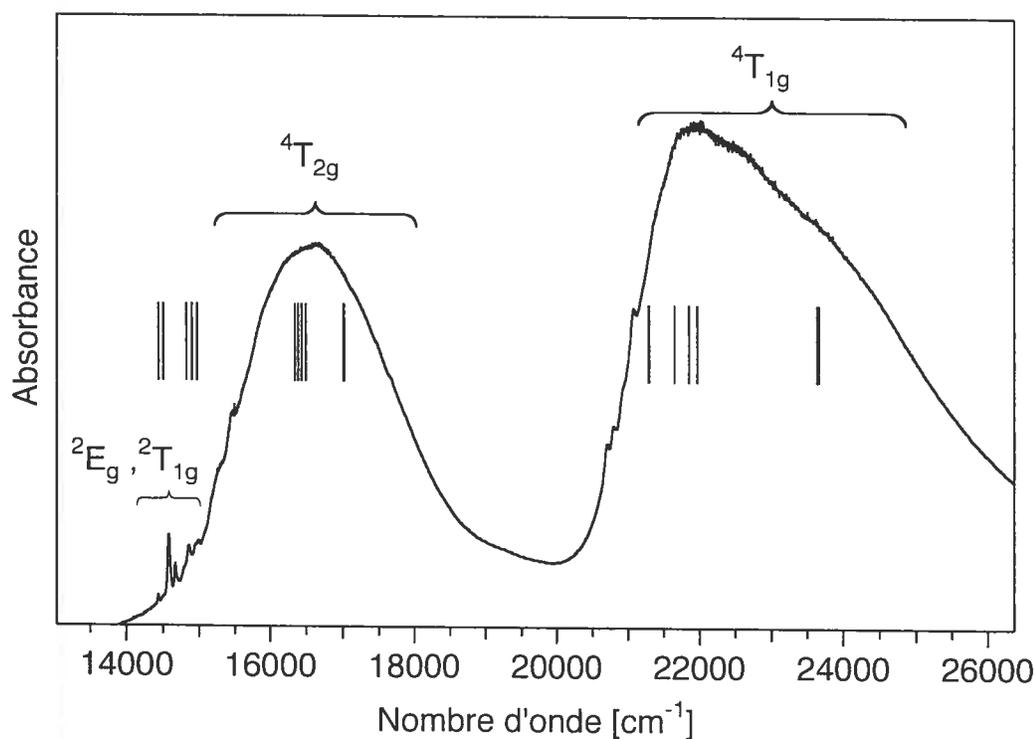


Figure 7.3 – Spectre d'absorption non-polarisé d'un monocristal de $\text{Cs}_2[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_3$, à 5 K. Les lignes verticales représentent les énergies des états électroniques calculées à l'aide du modèle du recouvrement angulaire (AOM) et des paramètres donnés dans le Tableau 7.2.

${}^4T_{1g}$ (4F). Les pics étroits bordant le début de la bande ${}^4T_{2g}$ correspondent aux transitions interdites par le spin vers les états 2E_g , ${}^2T_{1g}$. L'effet du champ tétragonal n'est donc pas suffisamment important pour perturber de façon fondamentale la structure électronique du complexe, ce qui est attendu pour une différence de champ axiale/équatoriale aussi faible que celle existant dans le complexe *trans*- $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$. La zone des doublets et du début du premier quadruplet constitue la région la plus résolue du spectre. La Figure 7.4 montre l'effet de la polarisation du faisceau incident sur cette région précise du spectre. On constate la complexité de la région des doublets comprise approximativement entre 14400 cm^{-1} et 15000 cm^{-1} . La Figure 7.4 permet de constater que l'origine de la bande large permise se situe à 13630 cm^{-1} , au moins 800 cm^{-1} plus bas en énergie que les transitions vers les doublets. De plus, le début de la bande permise est pratiquement totalement polarisé σ . Ces dernières observations permettent de décrire l'ordre énergétique des premiers états excités : ${}^4E_g < ({}^2A_{1g}, {}^2B_{1g}, {}^2B_{2g}, {}^2E_g) \approx {}^4B_{2g}$. La composante 4E_g est nécessairement la plus basse en énergie puisque que la transition dipôle magnétique ${}^4B_{1g} \rightarrow {}^4E_g$ est polarisée σ et interdite en polarisation π (cf. Tableau 7.1), exactement tel qu'observé à la Figure 7.4. La transition ${}^4B_{1g} \rightarrow {}^4B_{2g}$ qui est permise par le dipôle magnétique dans la polarisation π ne semble pas apparaître avant le premier état doublet situé à 14439 cm^{-1} , ce qui suppose une scission tétragonale de l'état ${}^4T_{2g}$ (O_h) d'au moins 809 cm^{-1} . La très haute résolution des origines électroniques montre la grande homogénéité des différents complexes à travers le réseau cristallin, ce qui laisse présumer l'existence d'un faible niveau d'imperfection dans le cristal. Une discussion plus détaillée du lien entre le dichroïsme du complexe étudié et sa structure électronique sera présentée à la Section 7.5.

7.3 Structure électronique et calcul AOM

L'ensemble des observations expérimentales nous permet de construire un modèle pour décrire la structure électronique du complexe. Le modèle employé est basé sur l'approche du recouvrement angulaire (AOM) décrite à la Section 2.3.3 ; le

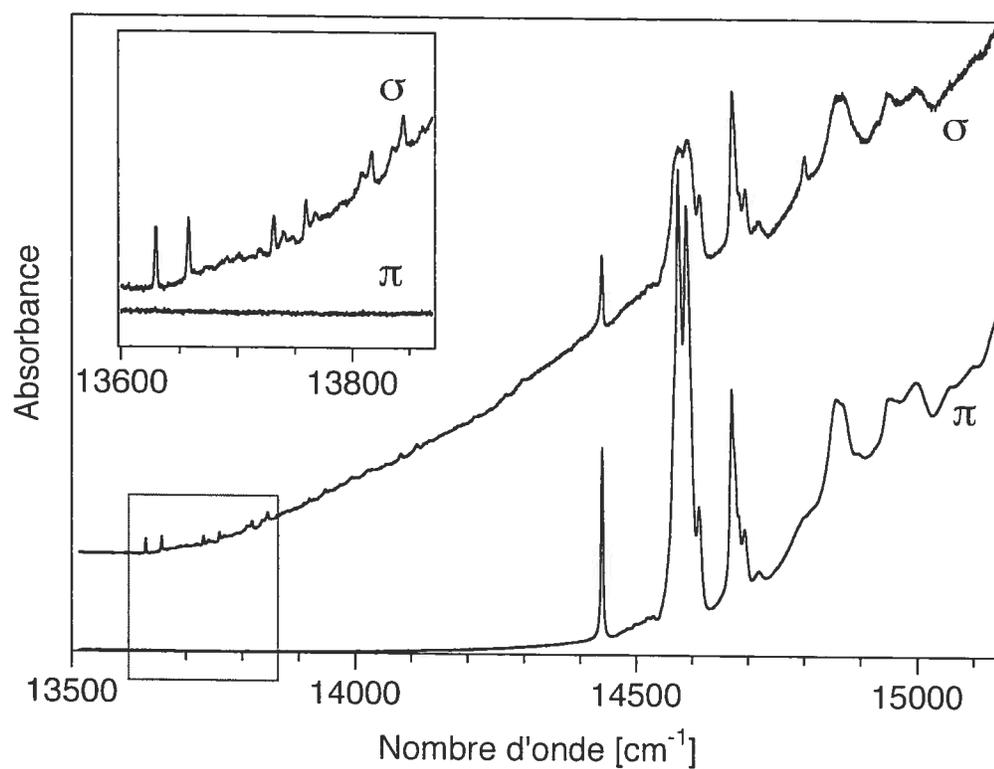


Figure 7.4 – Spectre d'absorption polarisé d'un monocrystal de $\text{Cs}_2[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_3$, à 5 K dans la région des transitions ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}, {}^2E_g$.

Tableau 7.2 donne la liste complète des paramètres menant au meilleur accord avec l'expérience. Afin de limiter au maximum le nombre de paramètres du modèle, nous avons placé les ligands selon une disposition octaédrique parfaite et l'angle Ψ de chaque oxygène a été fixé à 0° , ce qui correspond à un alignement du plan du ligand H_2O parallèlement avec l'axe tétragonal Cl-Cr-Cl . Cet alignement des ligands est en principe le plus stable puisque les ligands aqua sont ainsi coordonnés par liaison hydrogène à huit ions chlorure dans la maille cristalline.[95] Le Tableau 7.3 donne la liste des énergies calculées pour chaque état électronique excité; ces énergies sont comparées avec l'expérience aux Figures 7.3 et 7.4; l'accord avec l'expérience est excellent compte tenu des contraintes imposées. Les énergies des états proposées ici sont en accord avec les niveaux d'énergies calculés pour des complexes de chrome(III) tétraonaux en solution.[86] Les paramètres AOM déterminés ici sont similaires à ceux obtenus précédemment pour décrire la structure des complexes hexaaquachrome(III) (e_σ : 7550 cm^{-1} , e_π : 1850 cm^{-1}) et hexachlorochromate(III) (e_σ : 5700 cm^{-1} , e_π : 980 cm^{-1}).[40] Les valeurs de B et C données dans le Tableau 7.2 sont en très bon accord avec celles proposées par McCarthy *et al.*[95] Ces paramètres ne prennent en compte que l'aspect électronique des transitions, les effets vibroniques n'étant pas inclus. Les paramètres AOM permettent d'évaluer approximativement l'ordre énergétique des transitions ainsi que l'importance des scissions tétraonales.

7.4 Spectroscopie de luminescence

Le spectre de luminescence du complexe $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ est illustré à la Figure 7.5. Le spectre consiste en une bande large d'environ 1700 cm^{-1} , sans résolution. L'émission provient visiblement d'un état quadruplet, en accord avec les observations tirées des spectres d'absorption polarisés qui ont permis de désigner l'état ${}^4\text{E}_g$ comme étant l'état excité le plus bas en énergie. La Figure 7.6 permet de démontrer hors de tout doute que l'émission observée provient bien du complexe $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$, puisque les origines électroniques de la transition vers cet état ${}^4\text{E}_g$

Tableau 7.2 – Paramètres AOM pour $\text{Cs}_2[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_3$, les paramètres pour l'ion libre sont données entre parenthèses.[52]

Paramètres	Valeurs [cm^{-1}]	Angles d'Euler	Valeurs [$^\circ$]		
$e_\sigma(\text{O})$	7000	$\Theta_{\text{Cl}_1}, \Phi_{\text{Cl}_1}, \Psi_{\text{Cl}_1}$	0.0	0.0	0.0
$e_{\pi\parallel}(\text{O})$	500	$\Theta_{\text{Cl}_2}, \Phi_{\text{Cl}_2}, \Psi_{\text{Cl}_2}$	180.0	0.0	0.0
$e_{\pi\perp}(\text{O})$	1000	$\Theta_{\text{O}_1}, \Phi_{\text{O}_1}, \Psi_{\text{O}_1}$	90.0	0.0	0.0
$e_\sigma(\text{Cl})$	6000	$\Theta_{\text{O}_2}, \Phi_{\text{O}_2}, \Psi_{\text{O}_2}$	90.0	90.0	0.0
$e_\pi(\text{Cl})$	1000	$\Theta_{\text{O}_3}, \Phi_{\text{O}_3}, \Psi_{\text{O}_3}$	90.0	180.0	0.0
B	599 (1030)	$\Theta_{\text{O}_4}, \Phi_{\text{O}_4}, \Psi_{\text{O}_4}$	90.0	270.0	0.0
C	3332 (3850)				
ζ	171 (209)				

Tableau 7.3 – Énergies calculées et observées des premiers états électroniques du complexe $\text{Cs}_2[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_3$, en utilisant les paramètres donnés dans le Tableau 7.2.

O_h	État		Énergie calculée ^a [cm^{-1}]	Énergie observée [cm^{-1}]	
	D_{4h}	D'_{4h}			
${}^4\text{A}_{2g}$	${}^4\text{B}_{1g}$	Γ_7	0	0	
		Γ_6	0.037		
${}^2\text{E}_g$	${}^2\text{A}_{1g}$	Γ_6	14438	14438	
	${}^2\text{B}_{1g}$	Γ_7	14505		
${}^2\text{T}_{1g}$	${}^2\text{E}$	Γ_7	14822		
		Γ_6	14898		
		Γ_6	14966		
${}^4\text{T}_{2g}$	${}^4\text{E}$	Γ_7	16340	16584 ^a	
		Γ_7	16382		
		Γ_6	16432		
		Γ_6	16489		
		${}^4\text{B}_{2g}$	Γ_6		17008
			Γ_7		17015

^aMaximum de la bande

concordent précisément en énergie ; on aperçoit de plus une série de trois pics étroits et très faibles à plus haute énergie que l'origine électronique. Ceci montre que, même à très basse température, une très faible proportion de l'intensité est émise à partir de niveaux plus haut en énergie que l'origine électronique la plus basse en énergie du 4E_g . Ces transitions proviennent fort probablement de composantes purement électroniques du 4E_g provenant du couplage spin-orbite. En symétrie D_{4h} , le couplage spin-orbite provoque la scission de l'état 4E_g en quatre composantes. Avec des écarts énergétiques variant entre 28 cm^{-1} et 175 cm^{-1} , ces composantes sont trop élevées en énergie pour être peuplées thermiquement à 5 K, ce qui laisse supposer que la constante de vitesse du processus radiatif est au moins du même ordre de grandeur que celle du transfert entre les composantes électroniques du 4E_g , puisqu'il serait impossible, dans le cas contraire, d'observer la luminescence à partir de ces niveaux excités. La comparaison de la région des origines électroniques du 4E_g des spectres d'absorption polarisés (Figure 7.6) avec le début du spectre de luminescence permet donc d'identifier les quatre composantes spin-orbite de cet état. La représentation de l'effet du couplage spin-orbite sur l'état 4E_g , dans le double groupe D_{4h} , donne les quatre composantes suivantes (nomenclature de Bethe) :

$$\Gamma_{\text{spin}} \otimes \Gamma_{\text{orbit.}} \subset (\Gamma_6 \oplus \Gamma_7) \otimes \Gamma_5 \subset 2 \times \Gamma_6 \oplus 2 \times \Gamma_7 \quad (7.1)$$

Ces quatre composantes sont donc directement observées dans le spectre de luminescence à partir des origines électroniques permises par le dipôle magnétique. À notre connaissance, l'observation de la luminescence à partir de toutes les composantes spin-orbite de l'état émissif d'un complexe de chrome(III) n'a jamais été rapportée dans la littérature. Ceci illustre la grande sensibilité de l'instrumentation décrite à la Section 3.4. Cette observation permet d'éclaircir considérablement la région des origines dans le spectre d'absorption, puisque tous les autres pics doivent être de nature vibronique, soit en tant qu'origine vibronique afin de rendre l'interaction avec le dipôle électrique permise, soit en tant que progression vibronique construite directement sur les origines rendues permises par le mécanisme du dipôle

magnétique. Le calcul AOM présenté plus haut permet aussi d'évaluer la scission de l'état 4E_g causée par l'interaction spin-orbite. Les valeurs présentées dans le Tableau 7.3 donnent une scission totale de 149 cm^{-1} , comparable à la valeur expérimentale de 174 cm^{-1} observée dans le spectre de luminescence et d'absorption. Ceci contraste avec la situation de l'effet Jahn-Teller agissant sur les états T des complexes octaédriques du chrome(III) (groupe O_h), où une grande réduction de l'écart total des composantes spin-orbite est observée[4, 143] et interprétée comme une réduction de Ham [54, 55, 146].

Cette observation nous permet donc de déduire les écarts énergétiques entre les quatre niveaux de l'état 4E_g provenant du couplage spin-orbite, tel qu'illustré par le schéma en encart à la Figure 7.6. L'agrandissement du spectre de luminescence montré à la Figure 7.5b) fait ressortir la présence d'une série de pics étroits distribués tout le long de la montée du spectre. Ces pics appartiennent en réalité à deux progressions de même énergie, mais construites à partir de deux origines distinctes. La première de ces origines est située à 16380 cm^{-1} et coïncide exactement avec la première origine électronique visible dans le spectre de luminescence présenté à la Figure 7.6. La seconde origine, située 240 cm^{-1} plus bas en énergie que l'origine électronique, est une origine vibronique. En effet, comme la transition ${}^4E_g \leftrightarrow {}^4B_{1g}$ implique des états de parité identique, elle ne peut tirer aucune intensité de l'interaction avec le dipôle électrique de la lumière (d'où la très faible intensité des origines purement électronique illustrées à la Figure 7.6). Par contre, une des façons efficaces de rendre la transition plus permise pour la molécule consiste à réduire sa symétrie pour éliminer le centre d'inversion. Évidemment, seuls les modes de parité u sont aptes à produire le couplage vibronique nécessaire pour rendre les transitions $d-d$ permises. Michalska-Fong *et al.* ont analysé en détail les spectres infrarouge et Raman de $\text{Cs}_2[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_3$. [96] La liste complète des modes qu'ils ont observés est donnée au Tableau 7.4. Le spectre IR présente une bande à 230 cm^{-1} que Michalska-Fong *et al.* ont attribuée au mode a_{2u} (déformation hors-plan CrO_4 selon leur analyse des coordonnées normales. [96]) Comme cette vibration est la seule dont l'énergie est comparable à l'écart observé dans le spectre de luminescence,

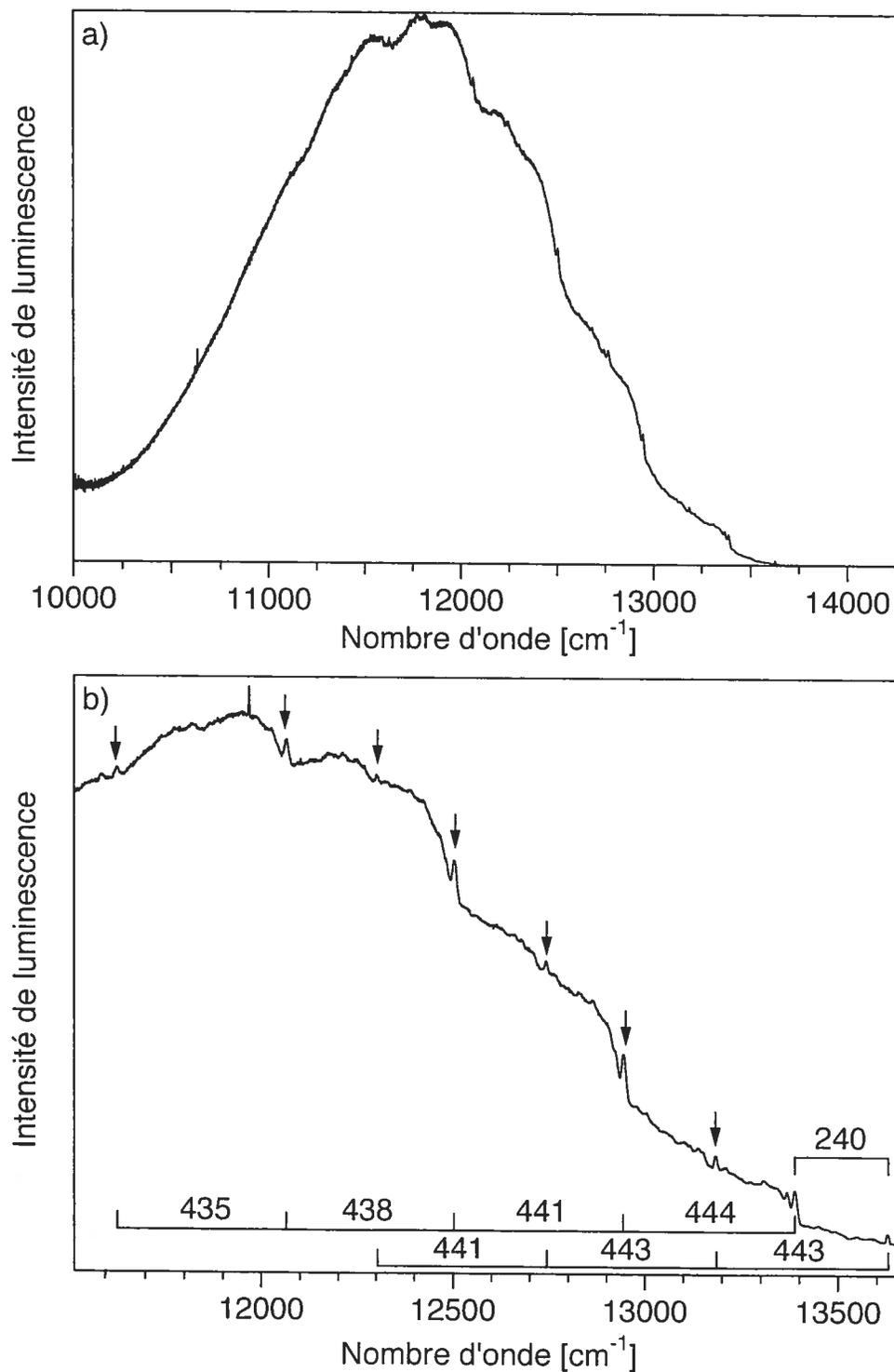


Figure 7.5 – Spectre de luminescence de $\text{Cs}_2[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_3$, à 5 K ; a) spectre entier ; b) agrandissement du début du spectre, montrant la fausse origine à 242 cm^{-1} ainsi que les progressions vibroniques à 445 cm^{-1} construites sur l'origine électronique et l'origine vibronique.

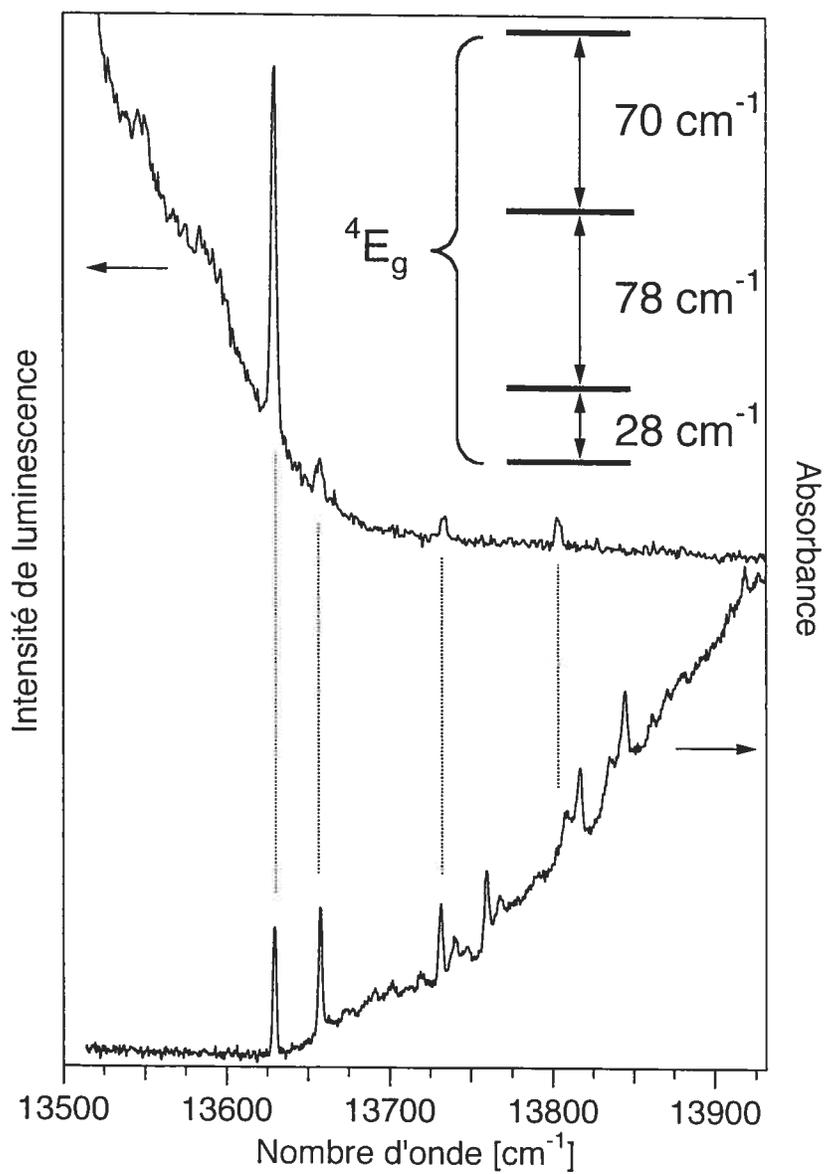


Figure 7.6 – Comparaison de la région des origines électroniques des spectres de luminescence et d'absorption de $\text{Cs}_2[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_3$, à 5 K.

Tableau 7.4 – Fréquences vibrationnelles [cm^{-1}] du complexe $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ déterminées à partir des spectres Raman et infrarouge et attribution des bandes.[96]

Symétrie	Fréquence	Attribution ^a
a_{1g}	490	ν (Cr–O)
	289	ν (Cr–Cl)
a_{2u}	368	ν (Cr–Cl)
	230	π (CrO ₄)
b_{1g}	445	ν (Cr–O)
b_{2g}	334	δ (O–Cr–O)
b_{2u}	inactif (calc : 192)	δ (Cl–Cr–O)
e_g	222	δ (Cl–Cr–O)
e_u	515	ν (Cr–O)
	280	δ (O–Cr–O)
	non obs. (calc : 133)	δ (Cl–Cr–Cl)

^a ν : élongation, π : cisaillement dans le plan, δ : cisaillement hors-plan

nous attribuons ce dernier à une origine vibronique de symétrie a_{2u} . Les progressions à $\sim 445 \text{ cm}^{-1}$ correspondent parfaitement au mode b_{1g} observé en Raman par Michalska-Fong *et al.*[96] La longueur de chacune des deux progressions indique que les distorsions le long de la coordonnée normale dans l'état 4E_g sont relativement importantes; la diminution progressive de l'écart séparant les pics indique une légère anharmonicité de la surface d'énergie potentielle de l'état fondamental le long de la coordonnée normale b_{1g} . En général, les seules distorsions pouvant survenir dans un état excité doivent posséder la symétrie totale (*ie.* la molécule conserve sa symétrie dans l'état excité). Par contre, dans le cas d'états dégénérés, le théorème Jahn-Teller montre qu'il est toujours possible pour une molécule de se stabiliser davantage en abaissant sa symétrie,[16, 69] brisant ainsi la dégénérescence initiale de l'état. L'observation des progressions dans le mode b_{1g} constitue donc la preuve expérimentale de la présence d'un effet Jahn-Teller pour l'état 4E_g . Plusieurs études ont déjà analysé l'importance de l'effet Jahn-Teller pour le premier état quadruplet excité de complexes octaédriques du chrome(III) [54, 144, 146], mais très peu ont porté sur le cas de complexes tétragonaux. À l'exception de ces deux progressions, l'ensemble du spectre de luminescence n'est pas résolu, et il est difficile d'obtenir de l'information sur les autres distorsions.

7.5 Polarisation des transitions de l'état 4E_g

Les conséquences de la polarisation de la lumière sur les origines électroniques de l'état 4E_g ont déjà été discutées à la Section 7.2. La Figure 7.7 montre l'effet de la polarisation sur le premier système de bandes du spectre de $\text{Cs}_2[\text{CrCl}_2(\text{D}_2\text{O})_4]\text{Cl}_3$. On constate que le système de bandes est beaucoup plus intense dans la polarisation π , malgré l'effet inverse observé dans la région des origines électroniques. Les règles de sélection exposées dans le Tableau 7.1 montrent que seule la transition vers l'état 4E_g est permis par le dipôle électrique dans cette polarisation, étant donné qu'il n'existe pas de vibration de symétrie u convenable dans le complexe pour rendre la transition vers l'état ${}^4B_{2g}$ permise (seuls les modes impliquant directement le métal

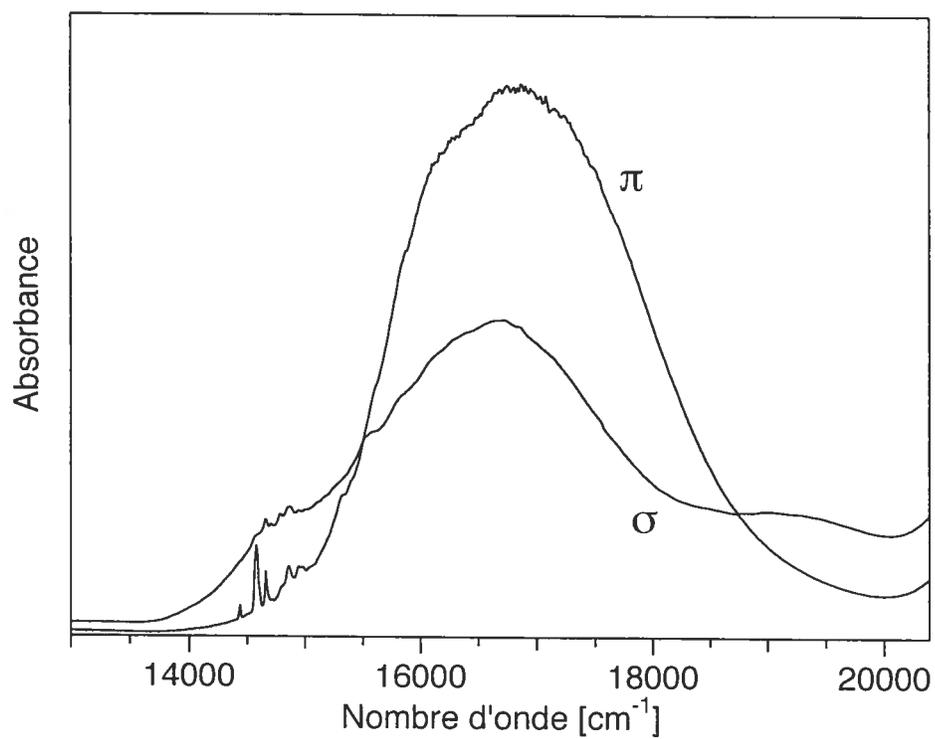


Figure 7.7 - Spectres d'absorption polarisés d'un monocristal de $\text{Cs}_2[\text{CrCl}_2(\text{D}_2\text{O})_4]\text{Cl}_3$, à 5 K, dans la région des états excités ${}^4\text{E}_g, {}^4\text{B}_{2g}$

central sont considérés ici). Les transitions permises par le mécanisme du dipôle magnétique étant beaucoup trop faibles pour permettre à l'état ${}^4B_{2g}$ de contribuer de manière significative à l'intensité totale observée en polarisation π , on arrive à la conclusion que le système observé en polarisation π est entièrement dû à l'état 4E_g . Cette observation soulève cependant un point fort intrigant. Le spectre polarisé en σ montre que l'origine électronique de l'état 4E_g se situe précisément à 13630 cm^{-1} . On sait de plus que la totalité du spectre polarisé en π (excluant les transitions interdites vers les doublets) provient de la transition vers le même état 4E_g . Or, la Figure 7.4 montre clairement qu'il y a une grande plage d'intensité nulle de plus de 800 cm^{-1} dans le spectre polarisé π entre l'origine électronique du 4E_g (c'est à dire le fond du puits de potentiel de cet état) et le début de la montée en intensité de ce même état. Cette situation n'est pas commune, et il serait surprenant que l'effet soit dû à l'influence d'une origine vibronique à si haute énergie. Une avenue intéressante pour expliquer cet effet est la possibilité que celui-ci soit causé par le couplage Jahn-Teller qui agit sur l'état 4E_g . Effectivement, la conséquence de l'effet Jahn-Teller est d'éliminer la dégénérescence de l'état 4E_g pour favoriser l'existence de deux états électroniques non-dégénérés. Une représentation simple de cet effet est représenté à la Figure 7.8.

En symétrie D_{4h} , un état E_g peut subir des distorsions Jahn-Teller le long de coordonnées normales de symétrie b_{1g} et b_{2g} puisqu'il n'existe pas de mode de symétrie a_{2g} impliquant les liaisons métal-ligands, *ie.* :

$$e_g \otimes e_g = a_{1g} \oplus a_{2g} \oplus b_{1g} \oplus b_{2g} \quad (7.2)$$

Ces deux modes Jahn-Teller actifs en D_{4h} sont représentés à la Figure 7.9. Le mode b_{2g} n'est pas observé dans le spectre de luminescence ; de plus, l'influence de ce mode sur la levée de dégénérescence de l'état 4E_g doit être relativement minime comparativement à celle du mode b_{1g} . Ceci s'explique physiquement par la nature de la transition ${}^4E_g \leftarrow {}^4B_{1g}$ qui implique principalement les orbitales d du métal, lesquelles sont dirigées le long des liens métal-ligand. Aussi, l'effet de la

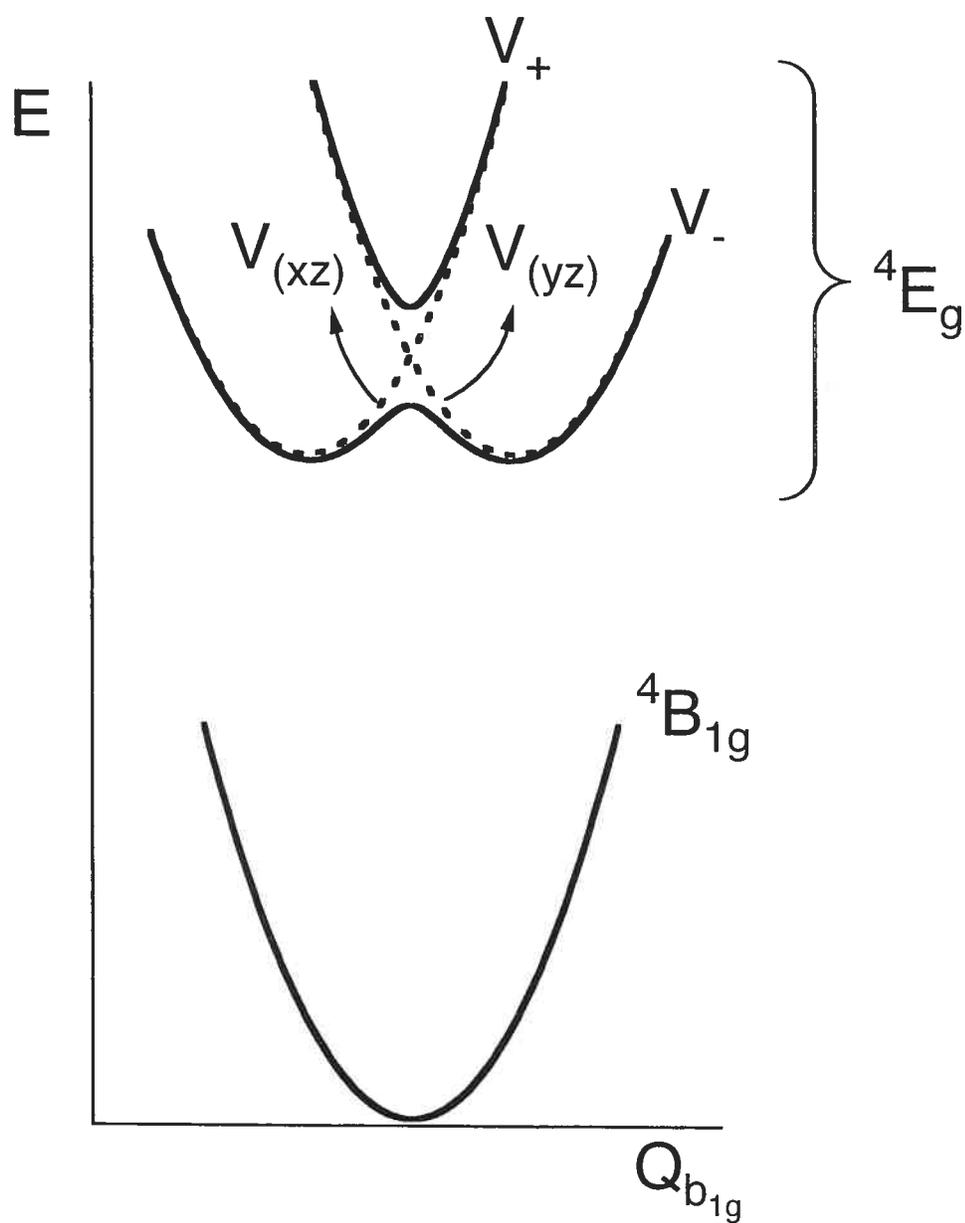


Figure 7.8 – Représentation du système électronique pour un état excité doublement dégénéré sous l'influence d'un effet Jahn-Teller $E_g \otimes b_{1g}$ relativement fort et du couplage spin-orbite. Les puits diabatiques $V_{(xz)}$ et $V_{(yz)}$ sont représentées en traits discontinus, tandis que les puits adiabatiques V_+ et V_- , après couplage spin-orbite, sont représentés en traits pleins.

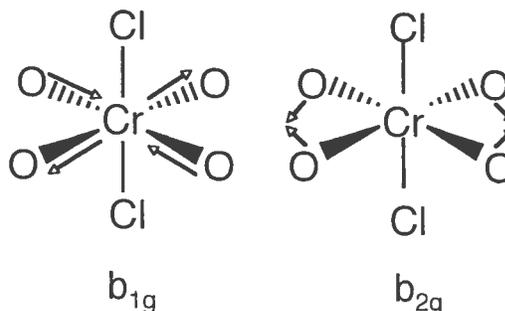


Figure 7.9 – Représentation des vibrations Cr–(H₂O) b_{1g} et b_{2g} du complexe $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$

transition sera beaucoup plus marqué sur les longueurs des liaisons (mode b_{1g}) que sur les angles des liaisons O–Cr–O (mode b_{2g}). Nous présentons donc un modèle n'impliquant que le mode b_{1g} . Le couplage vibronique impliquant cette coordonnée à pour effet de séparer l'état 4E_g en deux surfaces éloignées symétriquement l'une de l'autre de part et d'autre de la géométrie d'équilibre de l'état fondamental le long de l'axe de la coordonnée b_{1g} , tel qu'illustré à la Figure 7.8. En l'absence de couplage avec la coordonnée b_{2g} , ces deux surfaces sont orthogonales l'une à l'autre et les niveaux vibrationnels de chacune des deux surfaces sont dégénérés. Cette situation ne peut donc pas à elle seule permettre de comprendre l'absence d'intensité dans la polarisation π du spectre d'absorption. Par contre, dans l'éventualité où ces deux surfaces seraient couplées entre elles, on s'attend effectivement à ce que le système couplé soit représenté par deux surfaces de potentiel adiabatique séparées énergétiquement l'une de l'autre. Ceci pourrait effectivement expliquer l'absence de signal d'absorption au début de la bande ${}^4E_g \leftarrow {}^4B_{1g}$ en polarisation π s'il s'avérait que la transition vers la surface adiabatique inférieure était interdite; la totalité de l'intensité du spectre d'absorption dans la polarisation π viendrait alors majoritairement de la transition dipôle électrique vers la surface adiabatique supérieure (ainsi que de façon beaucoup moins importante de la transition dipôle magnétique vers la composante ${}^4B_{2g}$). La validité de cette hypothèse est démontrée en procédant en deux étapes. Premièrement, la nature des deux surfaces couplées

est déterminée; ensuite, la symétrie des moments de transition vers chacune des deux surfaces est évaluée.

Soit $|\Psi_{(xz)}\rangle$ et $|\Psi_{(yz)}\rangle$ les deux fonctions d'onde électroniques liées aux puits de potentiels de l'état 4E_g , suite au couplage Jahn-Teller $E \otimes b_{1g}$. Les indices (xz) et (yz) assignés à chacune des fonctions d'onde réfèrent à la représentation correspondant à la façon dont chacune des fonctions d'onde transforme dans le groupe D_{4h} . Le long de la coordonnée b_{1g} , les deux puits de potentiel ont la forme suivante :

$$\begin{aligned} V_{(xz)}(Q_{b_{1g}}) &= \frac{1}{2}k_{b_{1g}}Q_{b_{1g}}^2 + \kappa Q_{b_{1g}} \\ V_{(yz)}(Q_{b_{1g}}) &= \frac{1}{2}k_{b_{1g}}Q_{b_{1g}}^2 - \kappa Q_{b_{1g}} \end{aligned}$$

En l'absence de couplage vibronique impliquant le mode b_{2g} , le mécanisme de couplage le plus important dans le système étudié ici est celui du couplage spin-orbite, représenté par la constante λ . Le système de puits couplés est ainsi représenté par la matrice suivante :

$$\hat{V}_{4E_g} = \begin{pmatrix} V_{(xz)}(Q_{b_{1g}}) & \lambda \\ \lambda & V_{(yz)}(Q_{b_{1g}}) \end{pmatrix} \quad (7.3)$$

où, pour simplifier, les décalages le long des coordonnées totalement symétriques ainsi que l'énergie relative à l'état fondamental ont été ignorés. La diagonalisation de l'équation séculaire associée à la matrice 7.3 permet d'obtenir les fonctions propres correspondant aux deux états adiabatiques représentés à la Figure 7.8, ainsi que leur énergies respectives. Les fonctions propres adiabatiques $|\Psi_+\rangle$ et $|\Psi_-\rangle$ sont reliées aux fonctions diabatiques $|\Psi_{(xz)}\rangle$ et $|\Psi_{(yz)}\rangle$ [6] :

$$|\Psi_+\rangle = \cos \theta |\Psi_{(xz)}\rangle + \sin \theta |\Psi_{(yz)}\rangle \quad (7.4)$$

$$|\Psi_-\rangle = -\sin \theta |\Psi_{(xz)}\rangle + \cos \theta |\Psi_{(yz)}\rangle \quad (7.5)$$

$$\tan 2\theta = \frac{2\lambda}{V_{(xz)} - V_{(yz)}} \quad (7.6)$$

Par la suite, les états $|\Psi_+\rangle$ et $|\Psi_-\rangle$ seront désignés par les termes « en phase » et « hors-phase », respectivement. Les énergies adiabatiques sont également déterminées directement des énergies diabatiques :

$$V_{\pm} = \frac{V_{(xz)} + V_{(yz)}}{2} \pm \lambda \quad (7.7)$$

L'équation (7.7) montre que le signe de la constante de couplage λ détermine l'ordre énergétique des deux états adiabatiques : si $\lambda < 0$, $V_+ < V_-$, alors que si $\lambda > 0$, $V_- < V_+$. Puisque λ est ici associé au couplage spin-orbite effectif d'un complexe du Cr(III), on sait directement que cette constante de couplage doit être positive (comme pour tout les complexes dont la couche électronique de valence est moins qu'à moitié remplie [52]). Ce modèle nous amène donc à postuler que la composante adiabatique « hors-phase » se retrouve à plus basse énergie que la composante « en phase ». Il reste maintenant à examiner les moments de transition associés aux transitions vers chacune de ces deux composantes.

Les Figures 7.10 et 7.11 illustrent schématiquement chacune des composantes formant l'intégrale du moment de transition pour les transitions ${}^4\Psi_+ \leftarrow {}^4B_{1g}$ et ${}^4\Psi_- \leftarrow {}^4B_{1g}$, respectivement. L'intégrale du moment de transition peut être scindée en quatre composantes possédant chacune sa représentation propre à l'intérieur du groupe ponctuel D_{4h} . La première composante est l'état initial ${}^4B_{1g}$; celui-ci transforme évidemment comme b_{1g} . La fonction $x^2 - y^2$ transforme aussi comme b_{1g} et peut donc servir de base à la représentation de l'état initial, ce qui est fait aux Figures 7.10a) et 7.11a). Le deuxième élément de l'intégrale est l'opérateur du dipôle électrique. Comme nous cherchons ici à identifier les règles de sélection pour la polarisation π , nous pouvons employer comme base à la représentation la fonction z (transformant comme a_{1u}), ce qui a pour effet de changer la parité de la fonction initiale de part et d'autre du plan xy , tel que montré aux Figures 7.10b) et 7.11b). Le troisième élément à considérer dans l'intégrale du moment de transition est l'application de la vibration e_u qui permet de rendre la transition permise par le mécanisme du dipôle électrique (cf. Figure 7.2). Schématiquement, le résul-

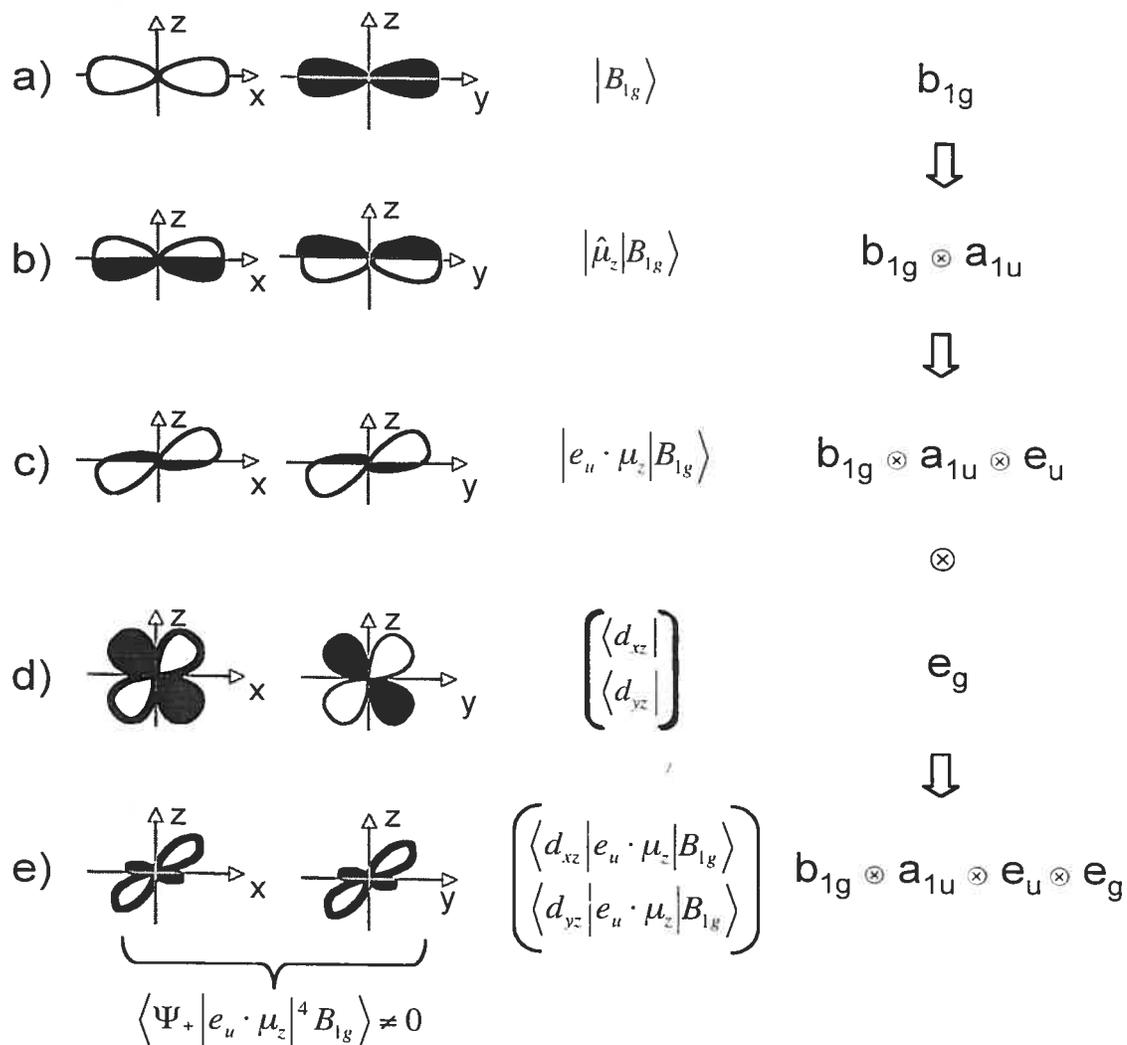


Figure 7.10 – Représentation de l'intégrale du moment de transition de la transition ${}^4\Psi_+ \leftarrow {}^4B_{1g}$. a) Représentation de la fonction $x^2 - y^2$, base à la représentation de l'état initial ${}^4B_{1g}$. b) Application de l'opérateur du dipôle électrique sur la fonction initiale. c) Couplage avec la vibration e_u . d) Représentation « en phase » des fonctions xz et yz . e) Intégrale du moment de transition. Les contributions dans les plans xz et yz sont additives, ce qui indique que la transition est permise.

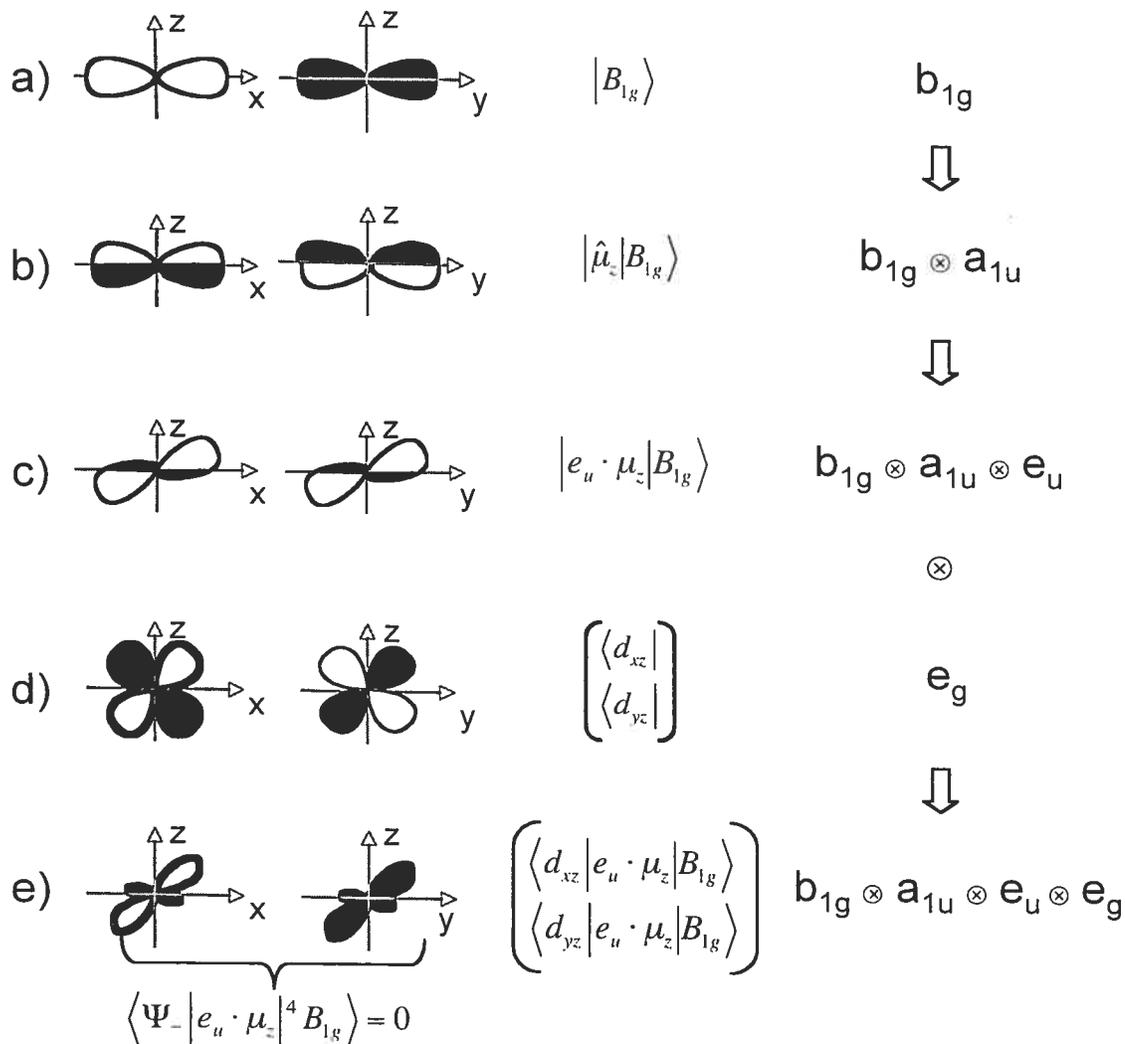


Figure 7.11 – Représentation de l'intégrale du moment de transition de la transition ${}^4\Psi_- \leftarrow {}^4B_{1g}$. a) Représentation de la fonction $x^2 - y^2$, base à la représentation de l'état initial ${}^4B_{1g}$. b) Application de l'opérateur du dipôle électrique sur la fonction initiale. c) Couplage avec la vibration e_u . d) Représentation « hors-phase » des fonctions xz et yz . e) Intégrale du moment de transition. Les contributions dans les plans xz et yz sont strictement égales mais de signe opposé, ce qui indique que la transition est interdite.

tat du couplage avec la coordonnée vibrationnelle e_u est illustré aux Figures 7.10c) et 7.11c), pour une valeur précise de cette coordonnée. Enfin, la dernière composante d'importance est l'état final, $|\Psi_+\rangle$ ou $|\Psi_-\rangle$. Chacune de ces deux fonctions d'onde peut être représentée par la combinaison « en phase » et « hors-phase » des fonctions xz et yz . La convention de phase est choisie de façon à conserver la cohérence des opérations de symétrie du groupe D_{4h} par rapport aux représentations déjà définies plus haut, plus particulièrement pour la définition de e_u . En employant cette convention, on trouve les représentations montrées aux Figures 7.10d) et 7.11d). Les représentations totales pour les intégrales du moment de transition sont finalement données aux Figures 7.10e) et 7.11e). On constate que la transition ${}^4\Psi_- \leftarrow {}^4B_{1g}$ est strictement interdite par la symétrie puisque toute contribution positive gagnée dans le plan xz est toujours exactement compensée par une contribution également négative dans le plan yz . Ceci n'est pas le cas dans la situation de la transition ${}^4\Psi_+ \leftarrow {}^4B_{1g}$, puisque les contributions dans chacun des plans s'additionnent plutôt que de se soustraire.

Le modèle présenté ici, combinant les effets des couplages spin-orbite et Jahn-Teller sur l'état 4E_g permet donc d'expliquer l'absence de signal en polarisation π du spectre d'absorption, puisque la transition vers l'état adiabatique « hors-phase », situé à plus basse énergie que la composante « en phase », est strictement interdite par le mécanisme du dipôle électrique. Le spectre d'absorption en polarisation π tire donc toute son intensité de la transition vers l'état « en phase », ce qui explique la grande séparation énergétique entre l'origine électronique (permise par le mécanisme du dipôle magnétique) située à 13630 cm^{-1} et le début de l'intensité provenant du mécanisme du dipôle électrique, au moins 800 cm^{-1} plus haut en énergie.

7.6 Effets de deutération

D'un point de vue global, le spectre d'absorption de $\text{Cs}_2[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_3$ ne montre pas de changement avec la deutération des ligands aqua, ce qui n'est

pas étonnant étant donnée la nature des transitions qui sont essentiellement centrées sur le métal. La Figure 7.12 montre toutefois un changement important au niveau des deux premières origines électroniques de l'état 4E_g des complexes $CS_2[CrCl_2(H_2O)_4]Cl_3$ et $CS_2[CrCl_2(D_2O)_4]Cl_3$, mesurées à la résolution limite instrumentale. Les largeurs à mi-hauteur des pics sont respectivement $0,9\text{ cm}^{-1}$ et $1,9\text{ cm}^{-1}$ pour les complexes non-deutééré et deutéré. Un déplacement de 127 cm^{-1} des origines électroniques est observé suite à la deutération des ligands H_2O . On constate toutefois que l'écart entre les deux composantes électroniques est identique à toutes fins pratiques, ce qui suggère que la structure électronique n'est pas fondamentalement affectée par la deutération des ligands. Comparativement, les origines électroniques du 2E_g ne montrent pas de changement apparent (moins de 2 cm^{-1} de déplacement) suite à la deutération. L'effet semble donc être lié au décalage en énergie de l'état impliqué. Le changement important observé pour les origines de l'état 4E_g est certainement dû en grande partie à la modification des énergies du point-zéro des états fondamental et excité suite à la deutération du complexe. En négligeant l'anharmonicité des puits de potentiel électronique et en se référant à la Figure 2.1, on peut décrire les origines électroniques des spectres par la formule suivante :

$$E_{00} = E_{el,el} + \frac{1}{2} \sum_i \bar{\nu}'_i - \frac{1}{2} \sum_i \bar{\nu}''_i \quad (7.8)$$

Le premier terme de l'Équation (7.8) représente la contribution électronique à l'énergie de la transition, les deux autres termes les énergies du point-zéro de l'état excité et fondamental, respectivement. Nous avons déjà noté que la deutération des ligands H_2O ne semble pas affecter la structure électronique du complexe ; on peut donc poser que la contribution $E_{el,el}$ est identique pour les cas des complexes deutérés et non-deutérés. Par suite, la différence entre les origines électroniques de

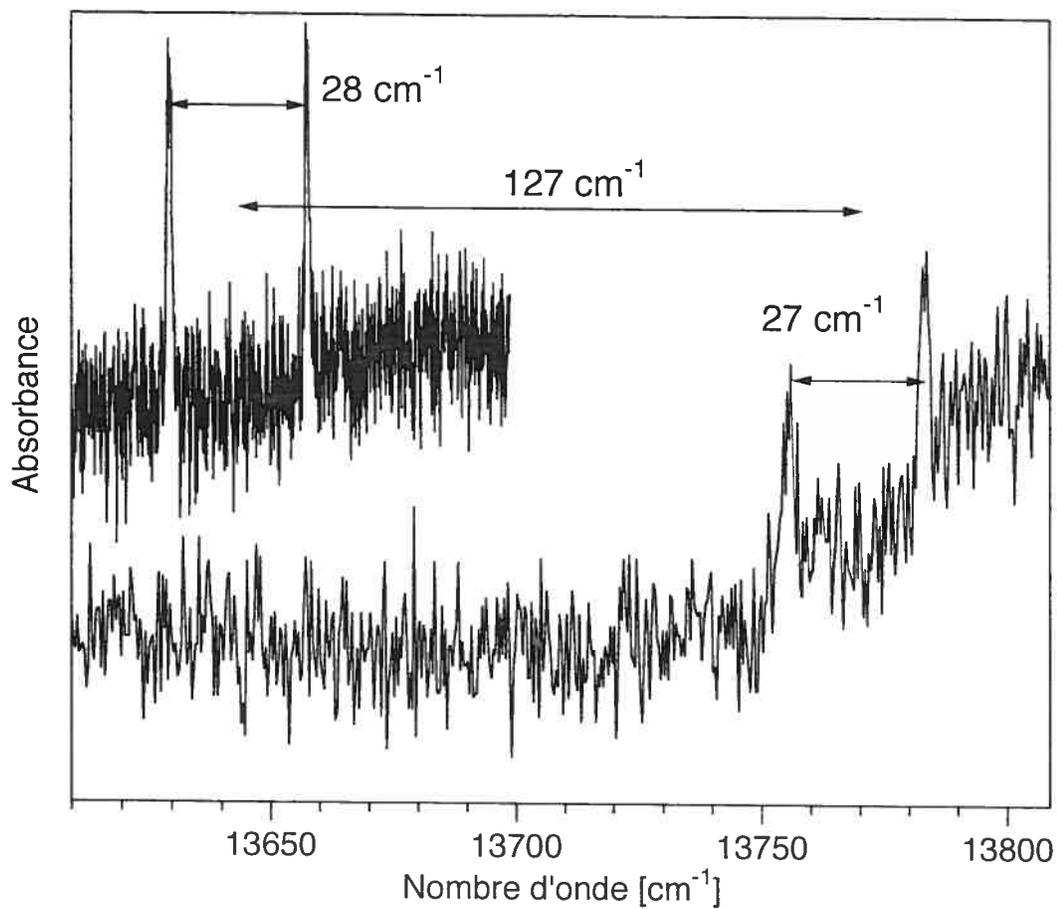


Figure 7.12 – Comparaison des origines électroniques des spectres d'absorption non-polarisés de Cs₂[CrCl₂(H₂O)₄]Cl₃ (haut) et Cs₂[CrCl₂(D₂O)₄]Cl₃ (bas), à 5 K.

ces deux complexes est :

$$\begin{aligned} E_{00,D} - E_{00,H} &= \left[\frac{1}{2} \sum_i \bar{\nu}'_{D,i} - \frac{1}{2} \sum_i \bar{\nu}''_{D,i} \right] - \left[\frac{1}{2} \sum_i \bar{\nu}'_{H,i} - \frac{1}{2} \sum_i \bar{\nu}''_{H,i} \right] \\ &= \frac{1}{2} \sum_i [\bar{\nu}'_{D,i} - \bar{\nu}'_{H,i} - \bar{\nu}''_{D,i} + \bar{\nu}''_{H,i}] \end{aligned} \quad (7.9)$$

Les fréquences vibrationnelles d'un état excité ne sont pas généralement des quantités facile à obtenir expérimentalement. Par contre, si l'on suppose que le ratio des fréquences à l'état excité par rapport à celles de l'état fondamental est comparable entre le complexe deutéré et non-deuté, *i.e.* :

$$\frac{\bar{\nu}'_{D,i}}{\bar{\nu}''_{D,i}} = \frac{\bar{\nu}'_{H,i}}{\bar{\nu}''_{H,i}} = x_i \quad \forall i \quad (7.10)$$

on obtient une approximation raisonnable pour la différence d'énergie des origines électroniques engendrées par la deutération du complexe :

$$E_{00,D} - E_{00,H} = \frac{1}{2} \sum_i [\Delta \bar{\nu}_i - x_i \cdot \Delta \bar{\nu}_i] = \frac{1}{2} \sum_i [\Delta \bar{\nu}_i \cdot (1 - x_i)] \quad (7.11)$$

où $\Delta \bar{\nu}_i$ désigne la différence d'énergie vibrationnelle entre les complexes non-deuté et deutéré. L'Équation (7.11) montre clairement que, dans le cas où les ratios x_i sont plus petit que 1 et que $\Delta \bar{\nu}_i$ est positif, l'origine électronique du complexe deutéré doit être plus élevé que celle du complexe non-deuté. Ces deux conditions sont pratiquement réalisées dans le cas qui nous intéresse ici : i) la transition ${}^4B_{1g} \rightarrow {}^4E_g$ implique le transfert d'un électron d'une orbitales dont le caractère est légèrement π^* (t_{2g}) vers une orbitale nettement σ^* (e_g), ce qui entraîne nécessairement une diminution des constantes de forces des liens impliqués, $x_i < 1$; ii) la substitution des hydrogènes par des atomes deux fois plus lourds de deutérium ne peut qu'abaisser l'énergie des vibrations qui impliquent le déplacement de ces atomes, $\Delta \bar{\nu}_i > 0$. On sait que le mode d'élongation O-H est fortement influencé par la deutération : $\Delta \bar{\nu}_i \approx 3200 - 2400 = 800 \text{ cm}^{-1}$. Les progressions vibroniques

O–H mesurées dans les spectres de plusieurs complexes métalliques indiquent que l'énergie vibrationnelle de ce mode diminue d'au moins 90% dans les états excités interconfigurationnels $d-d$. Ainsi, la contribution de ce seul mode au déplacement de l'origine électronique est de 40 cm^{-1} . En considérant qu'il n'y a pas moins de 25 modes vibrationnels dans le complexe $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ qui impliquent les atomes d'hydrogène, on peut considérer que la modification de l'énergie du point-zéro suffit amplement à rationaliser l'écart énergétique observé dans le spectre. Il est intéressant de noter que le modèle présenté ici rend bien compte aussi du faible écart observé pour les origines du ${}^2\text{E}_g$: en effet, cet état étant issu de la même configuration électronique que l'état fondamental, les liaisons chimiques ne sont pas affectées par la transition électronique. Dans ce cas les ratios x_i doivent nécessairement être près de l'unité, et l'Équation (7.11) montre que l'écart observé entre les origines du complexe deutéré et celles du complexe non-deutééré doit alors tendre vers zéro.

CHAPITRE 8

CONCLUSION

8.1 Contributions à l'avancement des connaissances

Les résultats exposés tout au long de cette thèse ont permis de montrer l'importance des techniques spectroscopiques pour la caractérisation des relations entre les structures électroniques et moléculaires des complexes inorganiques. Une variété de systèmes différents ont ainsi pu être étudiés en profondeur afin d'obtenir des renseignements détaillés sur le caractère de leurs états électroniques fondamentaux et excités, sur les types de processus photophysiques survenant entre ces états ainsi que sur la nature des déformations structurales associées aux changements d'état électronique. L'approche générale employée fut de sonder chaque système à l'aide d'une combinaison de plusieurs techniques spectroscopiques complémentaires afin de construire des modèles permettant de bien rendre compte de l'ensemble des observations expérimentales simultanément.

La structure électronique d'une classe importante de ligands radicalaires, les nitroxides, a été explorée au Chapitre 4. L'analyse des spectres d'absorption et de luminescence de ces radicaux a permis de montrer et d'expliquer les différences importantes que nous avons déterminées entre les structures électroniques des radicaux NIT et celles des radicaux IM, entre autre l'existence de deux états électroniques rapprochés en énergie dans la structure électronique des NIT, un aspect absent de la structure électronique des IM. La spectroscopie des complexes lanthanide-nitroxide montre que la perturbation de la structure électronique des radicaux coordonnés est très faible, un aspect peu surprenant considérant la faible interaction typique des électrons f avec leur environnement occasionnée par le blindage de ces derniers par les électrons de cœur du métal. L'effet de la coordination est tout de même observable dans la légère modification des spectres des radicaux coordonnés, un effet que seule une étude systématique et attentive permet de relever et qui donne

quantitativement une évaluation précise de l'interaction métal-radicaux.

La structure électronique des radicaux nitroxides a pu être analysée en grande partie grâce à la résolution observée dans les spectres d'absorption et de luminescence. Or, les transitions électroniques des complexes inorganiques apparaissent souvent comme de simples bandes larges, mal résolues ou sans résolution du tout. Le cas des complexes Ru-BQDI exposé au Chapitre 5 entre directement dans cette classe. Grâce à l'analyse quantitative des intensités des bandes vibrationnelles observées en Raman de résonance, nous avons pu extraire la structure de l'état électronique excité de façon détaillée. Le constat principal qui ressort de cette analyse concerne les valeurs relatives des distorsions de l'état excité : il apparaît clairement que les distorsions des liens métal-BQDI sont nettement plus affectées que celles des liens du ligand BQDI même, ce qui contraste avec la situation du complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ pour lequel les deux types de distorsions sont de grandeur comparable. Cet aspect indique que le transfert de charge métal-vers-ligand implique une moins grande séparation de la charge pour les complexes Ru-BQDI que pour le complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, une conséquence de la contribution plus élevée de la rétro-donation dans la structure électronique des Ru-BQDI.

La caractérisation de l'état fondamental des complexes octaédriques d^2 représente un défi expérimental et théorique. Par la combinaison de plusieurs techniques expérimentales, l'état fondamental du complexe hexaurévanadium(III) a pu être caractérisé en détail au Chapitre 6. En sondant la perturbation des niveaux électroniques du métal ainsi que la modification de la structure du ligand urée, un nouvel éclairage a pu être apporté sur les différents effets de la coordination métal-ligand.

Finalement, nous avons exploré la structure électronique des premiers états excités du complexe $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ avec minutie. Grâce à un niveau de détails fins très élevé, la spectroscopie de ce système, présentée au Chapitre 7, permet de décrire de façon très avancée les effets combinés de la scission tétragonale, du couplage spin-orbite et de l'effet Jahn-Teller qui affectent les états électroniques.

La caractérisation du rôle des ligands sur la structure électronique des complexes des métaux de transition est une tâche ardue parce qu'il est souvent difficile de

séparer les contributions individuelles d'un groupe particulier à la structure globale observée. Pour ce faire, la nécessité d'allier simultanément plusieurs techniques expérimentales apparaît incontournable. C'est la voie qu'a empruntée cette thèse, et les résultats obtenus ont mené à de nombreuses nouvelles connaissances et vers une meilleure compréhension des systèmes étudiés.

8.2 Travaux futurs

1. Étude des interactions entre les radicaux nitroxides et des métaux de transition afin de déterminer si la présence d'états électroniques centrés sur le métal et près en énergie de ceux des radicaux nitroxides peut perturber de façon importante la structure électronique des radicaux. Il est probable que l'interaction entre des électrons d et l'électron du radical coordonné mènera à une perturbation plus importante que dans le cas des complexes lanthanide-nitroxide. Il serait intéressant aussi d'établir si ces interactions métal-ligand varient entre les NIT et les IM, en relation avec les différences établies dans ce travail. Une voie prometteuse dans ce sens serait probablement l'application de la spectroscopie de dichroïsme circulaire magnétique, puisque celle-ci pourrait permettre d'obtenir de précieux renseignements sur le mélange des caractères électroniques du ligand et du métal.
2. Caractérisation complète des profils d'excitation Raman des complexes Ru-BQDI. Une telle étude pourrait permettre de confronter la validité de nos modèles.
3. L'application d'une pression externe élevée sur le complexe $[V(\text{urée})_6]^{3+}$ pourrait affecter de façon importante sa structure électronique ; il serait alors extrêmement intéressant d'étudier l'impact d'un tel changement sur la bande Raman électronique ainsi que sur les bandes vibrationnelles du ligand. Les renseignements obtenus permettraient d'éclaircir davantage la relation réciproque entre la structure du ligand et la disposition des niveaux électroniques centrés sur le métal.

4. L'effet Jahn-Teller qui agit sur l'état excité dégénéré du complexe $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ et qui mène à la présence d'un grand écart énergétique dans le spectre d'absorption polarisé doit pouvoir être modélisé théoriquement. La structure extrêmement riche des doublets est une manifestation du rôle important du couplage spin-orbite qui pourrait être étudiée plus en profondeur, quoique le niveau de complexité du système est probablement trop élevé pour permettre la construction d'un modèle raisonnablement réaliste.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] H. Adamsky, T. Schönherr et M. A. Atanasov. AOMX : Angular Overlap Model Computation. Dans J. A. McCleverty et T. J. Meyer, éditeurs, *Comprehensive Coordination Chemistry II*, volume 2, pages 661–664. Elsevier, Oxford, 2004.
- [2] A. Al-Abdalla, L. Seijo et Z. Barandiarán. Ab initio model potential embedded cluster study of the structure and spectroscopy of V^{3+} -doped elpasolites K_2NaScF_6 , Cs_2NaYCl_6 and Cs_2NaYBr_6 . *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 451: 135–142, 1998.
- [3] A. C. Albrecht. On the theory of Raman Intensities. *J. Chem. Phys.*, 34: 1476–1484, 1961.
- [4] C. N. Avram et M. G. Brik. Manifestation of vibronic interaction in the fine structure of Cr^{3+} energy levels in laser crystal $LiCaAlF_6 :Cr^{3+}$. *J. Lumin.*, 102-103:81–84, 2003.
- [5] J. Baker et B. N. Figgis. The magnetic behaviour of titanium and vanadium hexaurea salts at low temperatures. *Aust. J. Chem.*, 33:2377–2385, 1980.
- [6] C. J. Ballhausen. *Introduction to ligand-field theory*. McGraw-Hill, New-York, 1962.
- [7] V. Barone, A. Grand, D. Luneau, P. Rey, C. Minichino et R. Subra. *Ab-initio* configuration-interaction calculation of isotropic spin-densities in nitronyl and imino nitroxides. *New J. Chem.*, 17:545–549, 1993.
- [8] R. Beaulac, G. Bussière, C. Reber, C. Lescop et D. Luneau. Solid-state absorption and luminescence spectroscopy of nitronyl nitroxide radicals. *New J. Chem.*, 27:1200–1206, 2003.

- [9] R. Beaulac, J.-C. Tremblay, G. Bussière et C. Reber. Application of near-infrared luminescence spectroscopy to vanadium(III) complexes. Characterization of their electronic ground state. *Can. J. Anal. Sci. Spectros.*, 46: 152–161, 2001.
- [10] E. Becquerel. *La lumière, ses causes et ses effets*. Gauthier-Villars, Paris, 1867.
- [11] A. Bencini, C. Benelli et D. Gatteschi. The angular overlap model for the description of the paramagnetic properties of transition metal complexes. *Coord. Chem. Rev.*, 60:131–169, 1984.
- [12] J. Bendix. Ligfield. Dans J. A. McCleverty et T. J. Meyer, éditeurs, *Comprehensive Coordination Chemistry II*, volume 2, pages 673–676. Elsevier, Oxford, 2004.
- [13] C. Benelli et D. Gatteschi. Magnetism of lanthanides in molecular materials with transition-metal ions and organic radicals. *Chem. Rev.*, 102:2369–2387, 2002.
- [14] R. W. Berg, S. Boghosian, N. J. Bjerrum, R. Fehrmann, B. Krebs, N. Sträter, O. S. Mortensen et G. N. Papatheodorou. Crystal structure and spectroscopic characterization of $\text{CsV}(\text{SO}_4)_2$. Evidence for an electronic Raman transition. *Inorg. Chem.*, 32:4714–4720, 1993.
- [15] L. J. Berliner, éditeur. *Spin labelling theory and applications*, volume 1 et 2. Academic Press, New-York, 1976.
- [16] I. B. Bersuker. Modern aspects of the Jahn-Teller effect theory and applications to molecular problems. *Chem. Rev.*, 101:1067–1114, 2001.
- [17] S. P. Best et R. J. H. Clark. The identification of an electronic raman transition for the hexa-aquavanadium(III) ion. A direct spectroscopic determination of the trigonal field splitting of the $^3\text{T}_{1g}$ ground term. *Chem. Phys. Lett.*, 122:401–405, 1985.

- [18] H. Bethe. Termaufspaltung in Kristallen. *Ann. Phys. (Leipzig)*, 3:133–208, 1929.
- [19] M. Born et R. Oppenheimer. Zur Quantentheorie des Molekeln. *Ann. Phys. (Leipzig)*, 84:457–484, 1927.
- [20] K. L. Bray. High pressure probes of electronic structure and luminescence properties of transition metal and lanthanide systems. *Top. Curr. Chem.*, 213:1–94, 2001.
- [21] A. J. Bridgeman et M. Gerloch. The interpretation of ligand field parameters. *Prog. Inorg. Chem.*, 45:179–281, 1997.
- [22] T. C. Brunold et H. U. Güdel. Luminescence spectroscopy. Dans E. I. Solomon et A. B. P. Lever, éditeurs, *Inorganic electronic structure and spectroscopy*, volume 1, pages 259–306. John Wiley & Sons, New-York, 1999.
- [23] G. Bussière, R. Beaulac, H. Bélisle, C. Lescop, D. Luneau et C. Reber. Excited states and optical spectroscopy of nitronyl nitroxides and their lanthanide and transition metal complexes. *Top. Curr. Chem.*, 241:97–118, 2004.
- [24] G. Bussière, R. Beaulac, B. Cardinal-David et C. Reber. Coupled electronic states in *trans*- $\text{MCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4^{n+}$ complexes ($\text{M} : \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{V}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$) probed by absorption and luminescence spectroscopy. *Coord. Chem. Rev.*, 219-221: 509–543, 2001.
- [25] A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli et P. Rey. Toward molecular magnets : the metal-radical approach. *Acc. Chem. Res.*, 22:392–398, 1989.
- [26] R. L. Carlin, J. N. McElearney, R. W. Schwartz et A. E. Siegel. Zero-field splitting in hexaureavanadium(III) bromide trihydrate. *J. Am. Chem. Soc.*, 93:4337–4338, 1971.
- [27] G. Carver, D. Spichiger et P. L. W. Tregenna-Piggott. Electronic Raman spectroscopy of the vanadium(III) hexaaqua cation in guanidinium vanadium

- sulphate : Quintessential manifestation of the dynamical Jahn-Teller effect. *J. Chem. Phys.*, 122:1245-11, 2005.
- [28] L. Catala, R. Feher, D. B. Amabilino, K. Wurst et J. Veciana. Pyrazol-4-yl-substituted α -nitronyl and α -imino nitroxide radicals in solution and solid states. *Polyhedron*, 20:1563-1569, 2001.
- [29] B. Champagnon et E. Duval. Emission spectrum of V^{3+} - α - Al_2O_3 . *J. Physique Lett.*, 38:299-301, 1977.
- [30] L. Chinsky, A. Laigle, W. L. Peticolas et P.-Y. Turpin. Excited state geometry of uracil from the resonant Raman overtone spectrum using a Kramers-Kronig technique. *J. Chem. Phys.*, 76:1-5, 1982.
- [31] E. U. Condon. Nuclear motions associated with electron transitions in diatomic molecules. *Phys. Rev.*, 32:858-872, 1928.
- [32] E. U. Condon et G. H. Shortley. *The theory of atomic spectra*. Cambridge University Press, Cambridge, 1935.
- [33] C. Creutz et H. Taube. Direct approach to measuring the Franck-Condon barrier to electron transfer between metal ions. *J. Am. Chem. Soc.*, 91:3988-3989, 1969.
- [34] P. Day. Christian Klixbull Jørgensen (1931-2001) : inorganic spectroscopist extraordinaire. *Coord. Chem. Rev.*, 238-239:3-8, 2003.
- [35] F. DeRosa, X. Bu et P. C. Ford. Chromium(III) Complexes for Photochemical Nitric Oxide Generation from Coordinated Nitrite : Synthesis and Photochemistry of Macrocyclic Complexes with Pendant Chromophores, *trans*-[Cr(L)(ONO)₂]BF₄. *Inorg. Chem.*, 44(12):4157-4165, 2005.
- [36] R. Dingle, P. J. McCarthy et C. J. Ballhausen. Crystal spectra of hexaurea complexes. III. Optical and magnetic properties of crystals containing the hexaurea vanadium(III) ion. *J. Chem. Phys.*, 50:1957-1962, 1969.

- [37] P. A. M. Dirac. The quantum theory of dispersion. *Proc. R. Soc. (London) A*, 114:710–728, 1927.
- [38] S. Dolder, D. Spichiger et P. L. W. Tregenna-Piggott. Aqua ions. 1. The structures of the $[\text{Ru}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ and $[\text{V}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ cations in aqueous solution : An EPR and UV-VIS study. *Inorg. Chem.*, 42:1343–1349, 2003.
- [39] F. Duschinsky. On the interpretation of electronic spectra of polyatomic molecules. I. Concerning the Franck-Condon principle. *Acta Physicochim. URSS*, 7:551–566, 1937.
- [40] B. N. Figgis et M. A. Hitchman. The angular overlap model. Dans *Ligand field theory and its applications*. Wiley-VCH, New-York, 2000.
- [41] B. N. Figgis et M. A. Hitchman. *Ligand field theory and its application*. Wiley-VCH, New-York, 2000.
- [42] B. N. Figgis et L. G. B. Wadley. Magnetic properties and structure of hexakisureavanadium tri-iodide. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, page 2182, 1972.
- [43] N. L. Firsova, Yu. V. Kolodyazhnyi et O. A. Osipov. Complex formation of scandium chloride with nitrogen-containing organic ligands. *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)*, 39:2101–2104, 1969.
- [44] C. D. Flint et P. Greenough. Luminescence spectrum of the $[\text{V}(\text{urea})_6]^{3+}$ ion. *Chem. Phys. Letters*, 16:369–370, 1972.
- [45] L. S. Forster. The photophysics of chromium(III) complexes. *Chem. Rev.*, 90:331–353, 1990.
- [46] J. Franck. Elementary processes of photochemical reactions. *Trans. Farad. Soc.*, 21:536–542, 1925.
- [47] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, Jr. J. A. Montgomery, R. E. Stratmann,

- J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle et J. A. Pople. Gaussian 98, Revision A.9, 1998.
- [48] M. Gerloch. The roles of *d* electrons in transition metal chemistry : A new emphasis. *Coord. Chem. Rev.*, 99:117–136, 1990.
- [49] J. Glerup et H. Weihe. Magnetic susceptibility and EPR spectra of μ -cyano-bis[pentaamminechromium(III)] perchlorate. *Acta Chem. Scand.*, 45:444–448, 1991.
- [50] P. D. Godfrey, R. D. Brown et A. N. Hunter. The shape of urea. *J. Mol. Struct.*, 413-414:405–414, 1997.
- [51] Z. Goldschmidt, W. Low et M. Foguel. Fluorescence spectrum of trivalent vanadium in corundum. *Phys. Lett.*, 19:17–18, 1965.
- [52] J. S. Griffith. *The theory of transition-metal ions*. University Press, Cambridge, 1961.
- [53] J. S. Griffith et L. E. Orgel. Ligand-field theory. *Q. Rev. Chem. Soc.*, 21: 381–393, 1957.
- [54] H. U. Güdel et T. R. Snellgrove. Jahn-Teller effect in the $^4T_{2g}$ state of chromium(III) in dicesium sodium indium(III) hexachloride. *Inorg. Chem.*, 17:1617–1620, 1978.

- [55] F. S. Ham. Dynamical Jahn-Teller effect in paramagnetic resonance spectra : Orbital reduction factors and partial quenching of spin-orbit interaction. *Phys. Rev.*, 6A:1727–1740, 1965.
- [56] H. Hartmann et C. Furlani. Über die zuordnung der banden bei den spektren komplexer Vanadin(III) - Verbindungen. *Z. Phys. Chem.*, 9:162–173, 1956.
- [57] H. Hartmann, H. L. Schläfer et K. H. Hansen. Zur lichteabsorption komplexer ionen des dreiwertigen titans. *Z. Anorg. Chem.*, 284:153–161, 1956.
- [58] E. Heilbronner et H. Bock. *Das HMO Modell und seine Anwendung*, volume I, page 303. Verlag Chemie, Weinheim, 1968.
- [59] E. J. Heller. Time-dependent approach to semiclassical dynamics. *J. Chem. Phys.*, 62:1544–1555, 1975.
- [60] E. J. Heller. The semiclassical way to molecular spectroscopy. *Acc. Chem. Res.*, 14:368–375, 1981.
- [61] E. J. Heller, R. L. Sundberg et D. Tannor. Simple aspects of Raman scattering. *J. Phys. Chem.*, 86:1822–1833, 1982.
- [62] G. Henderson. How a photon is created or absorbed. *J. Chem. Educ.*, 56: 631–635, 1979.
- [63] G. L. Herzberg. *Molecular spectra and molecular structure III. Electronic spectra and electronic structure of polyatomic molecules*. Van Nostrand, New-York, 1966.
- [64] C. Hirel, D. Luneau, J. Pécaut, L. Øhrström, G. Bussièrè et C. Reber. The cyano nitronyl nitroxyde radical : experimental and theoretical evidence for the fourth case of the McConnell-I Mechanism. *Chem. Eur. J.*, 8:3157–3161, 2002.
- [65] P. E. Hoggard. Angular overlap model parameters. *Struct. Bond.*, 106:37–57, 2004.

- [66] K. Huang et A. Rhys. Theory of light absorption and nonradiative transitions in F-centers. *Proc. R. Soc. (London)*, 204A:406–423, 1950.
- [67] T. Ishida, T. Suzuki et S. Kaizaki. Synthesis and characterization of $[\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{acac})(\text{IMH}_2\text{py})]$ with one-electron-reduced imino nitroxide radical associated with unusual displacement of acetylacetonate in the starting complex $\text{trans-Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{acac})_2]$. *Inorg. Chim. Acta*, 357:3134–3138, 2004.
- [68] C. J. H. Jacobsen, E. Pedersen, J. Villadsen et H. Weihe. ESR characterization of *trans*-diacidatotetrakis(pyridine)vanadium and -manganese $\text{trans-V}^{\text{II}}(\text{py})_4\text{X}_2$ and $\text{trans-Mn}^{\text{II}}(\text{py})_4\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{NCS}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$; $\text{py} = \text{pyridine}$). *Inorg. Chem.*, 32:1216–1221, 1993.
- [69] H. A. Jahn et E. Teller. Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states. I - Orbital Degeneracy. *Proc. Roy. Soc.*, A161:220–235, 1937.
- [70] C. K. Jørgensen. The nephelauxetic series. *Prog. Inorg. Chem.*, 4:73–124, 1962.
- [71] C. K. Jørgensen. Recent progress in ligand field theory. *Struct. Bond.*, 1: 3–31, 1966.
- [72] A. Juris, V. Balzani, F. Barigelletti, S. Campagna, P. Belser et A. von Zelewsky. Ru(II) polypyridine complexes : photophysics, photochemistry, electrochemistry, and chemiluminescence. *Coord. Chem. Rev.*, 84:85–277, 1988.
- [73] O. Kahn. *Molecular magnetism*. Wiley-VCH, New-York, 1993.
- [74] S. Kaizaki. Spectroscopic implications for magnetic interactions in metal complexes with nitroxide radicals. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 76:673–688, 2003.
- [75] S. Kaizaki, D. Shirotani, Y. Tsukahara et H. Nakata. First observation of NIR 4f-4f luminescence through the energy transfer from the SOMO π^* doublet in

- nitronyl nitroxide radical lanthanide(III) complexes. *Eur. J. Inorg. Chem.*, pages 3503–3505, 2005.
- [76] K. Kalyanasundaram. Photophysics, photochemistry and solar energy conversion with tris(bipyridyl)ruthenium(II) and its analogues. *Coord. Chem. Rev.*, 46:159–244, 1982.
- [77] K. Kalyanasundaram et M. Grätzel, éditeurs. *Photosensitization and photocatalysis using inorganic and organometallic compounds*. Kluwer Academic, Boston, 1993.
- [78] H. Kanda, Y. Narumi, Y. Hosokoshi, T. Suzuki, S. Kawata, K. Kindo, K. Inoue et S. Kaizaki. Synthesis, magnetic properties and MCD spectra of a four coordinate copper(II) complex with two chelated phenolate-substituted imino nitroxides. *Inorg. Chim. Acta*, 357:3125–3133, 2004.
- [79] M. Kasha. Characterization of electronic transition in complex molecules. *Discuss. Faraday Soc.*, 9:14–19, 1950.
- [80] J. W. Kenney, J. W. Clymire et S. F. Agnew. Change from fluorescence to phosphorescence and tuning the pseudo-Jahn-Teller effect with pressure for $(\text{NH}_4)_3[\text{CrF}_6]$. *J. Am. Chem. Soc.*, 117:1645–1646, 1995.
- [81] A. D. Kirk. Photochemistry and photophysics of chromium(III) complexes. *Chem. Rev.*, 99:1607–1640, 1999.
- [82] E. Krausz et J. Ferguson. The spectroscopy of the $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ system. *Prog. Inorg. Chem.*, 37:293–390, 1989.
- [83] E. Krausz et A. Ludi. The Creutz-Taube complex revisited : polarized optical spectroscopy. *Inorg. Chem.*, 24:939–943, 1985.
- [84] E. Krausz et H. Riesen. Laser spectroscopy. Dans E. I. Solomon et A. B. P. Lever, éditeurs, *Inorganic electronic structure and spectroscopy*, volume 1, pages 307–352. John Wiley & Sons, New-York, 1999.

- [85] J. Krzystek, A. T. Fiedler, J. J. Sokol, A. Ozarowski, S. A. Zvyagin, T. C. Brunold, J. R. Long, L.-C. Brunel et J. Telsler. Pseudooctahedral complexes of vanadium(III) : Electronic structure investigation by magnetic and electronic spectroscopy. *Inorg. Chem.*, 43:5645–5658, 2004.
- [86] K. Kurzak. Spectrochemical properties of noncubic transition metal complexes in solutions - IV. Energy levels of tetragonal distorted chromium(III) complexes in aqueous solutions. *Spectrochim. Acta*, 47A:1041–1050, 1991.
- [87] S.-Y. Lee et E. J. Heller. Time-dependent theory of Raman scattering. *J. Chem. Phys.*, 71:4777–4788, 1979.
- [88] M. T. Lemaire. Recent developments in the coordination chemistry of stable free radicals. *Pure Appl. Chem.*, 76:277–293, 2004.
- [89] C. Lescop, E. Belorizky, D. Luneau et P. Rey. Synthesis, structures, and magnetic properties of a series of lanthanum(III) and gadolinium(III) complexes with chelating benzimidazole-substituted nitronyl nitroxide free radicals. Evidence for antiferromagnetic Gd(III)-radical interactions. *Inorg. Chem.*, 41:3375–3384, 2002.
- [90] C. Lescop, G. Bussière, R. Beaulac, H. Bélisle, E. Belorizky, P. Rey, C. Reber et D. Luneau. Magnetic and optical properties of nitroxide radicals and their lanthanide complexes. *J. Phys. Chem. Solids*, 65:773–779, 2004.
- [91] C. Lescop, D. Luneau, G. Bussière, M. Triest et C. Reber. Ligand-centered near-infrared luminescence from lanthanide complexes with chelating nitronyl nitroxide free radicals. *Inorg. Chem.*, 39:3740–3741, 2000.
- [92] C. Lescop, D. Luneau, P. Rey, G. Bussière et C. Reber. Synthesis, structures, magnetic and optical properties of a series of europium(III) and gadolinium(III) complexes with chelating nitronyl and imino nitroxide free radicals. *Inorg. Chem.*, 41:5566–5574, 2002.

- [93] A. B. P. Lever et S. I. Gorelsky. Comparison of o-benzoquinonediimine with bipyridine and bipyrazine in electronic coupling to ruthenium(II), as a function of spectator ligand. *Coord. Chem. Rev.*, 208(1):153–167, 2000.
- [94] D. J. Machin et K. S. Murray. The magnetism and spectra of some octahedral vanadium(III) complexes. *J. Chem. Soc. A*, 9:1498–1504, 1967.
- [95] P. J. McCarthy, J. J. Lauffenburger, P. M. Skonezny et D. C. Rohrer. Crystal structure and low-temperature crystal spectra of dicesium dichlorotetraaquo-chromium(III) chloride. *Inorg. Chem.*, 20:1566–1570, 1981.
- [96] D. Michalska-Fong, P. J. McCarthy et K. Nakamoto. Infrared and Raman spectra of *trans*- $[\text{MX}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ type complex ions (M = Ti(III), V(III) and Cr(III) and X = Cl and Br). *Spectrochim. Acta*, 39A:835–842, 1983.
- [97] T. Monks-Corrigan et H. Riesen. Host deuteration effects in non-photochemical spectral hole-burning in the R1-line of $[\text{Cr}(\text{oxalate})_3]^{3-}$ in ethylene glycol/water. *Chem. Phys. Letters*, 419:321–325, 2006.
- [98] K. Nakamoto. *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*, volume B. John Wiley & Sons, New-York, 1997.
- [99] M.-C. Nolet, A. Michaud, C. Bain, D. Zargarian et C. Reber. Allowed and forbidden d-d transitions in poly(3,5-dimethylpyrazolyl)methane complexes of nickel(II). *Photochem. Photobiol.*, 82:57–63, 2006.
- [100] U. Oetliker et C. Reber. A combined acquisition and analysis protocol to eliminate spikes in near infrared spectra measured with germanium detectors. *J. Near Infrared Spectrosc.*, 3:63–71, 1995.
- [101] M. Ogita, Y. Yamamoto, T. Suzuki et S. Kaizaki. Syntheses, structures, and spectroscopic properties of cobalt(III) complexes containing 3- or 4-pyridyl-substituted nitronyl and imino nitroxide ligands. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 886–894, 2002.

- [102] R. B. Penland, S. Mizushima, C. Curran et J. V. Quagliano. Infrared absorption spectra of inorganic coordination complexes. X. Studies of some metal-urea complexes. *J. Amer. Chem. Soc.*, 79:1575–1578, 1957.
- [103] G. Placzek. *Handbuch der Radiologie*, volume 6, part 2, p. 205 de *Akademische Verlagsgesellschaft*. Leipzig, 1929.
- [104] C. Reber et H. U. Güdel. Near-infrared luminescence spectroscopy and relaxation behavior of V^{3+} doped in $Cs_2NaYCl_{(6-m)}Br_{(m)}$ ($m = 0, 0.3, 3, 6$). *J. Lumin.*, 42:1–13, 1988.
- [105] E. Ressouche, J. X. Boucherle, B. Gillon, P. Rey et J. Schweizer. Spin density maps in nitroxide-copper(II) complexes. A polarized neutron diffraction determination. *J. Am. Chem. Soc.*, 115:3610–3617, 1993.
- [106] P. C. Riedi et G. M. Smith. Progress in high-field EPR. *Electron Paramagn. Reson.*, 18:254, 2002.
- [107] H. Riesen. Progress in hole-burning spectroscopy of coordination compounds. *Top. Curr. Chem.*, 107:179–205, 2004.
- [108] H. Riesen. Hole-burning spectroscopy of coordination compounds. *Coord. Chem. Rev.*, 250:1737–1754, 2006.
- [109] H. Riesen et J. L. Hughes. Massive enhancement of persistent spectral hole-burning in the R-lines of $NaMgAl(oxalate)_3 \cdot 9H_2O :Cr(III)$ by partial deuteration. *Chem. Phys. Letters*, 372:563–568, 2003.
- [110] L. A. Riseberg, H. W. Moos et W. D. Partlow. Multiphonon relaxation in laser materials and applications to the design of quantum electronic devices. *IEEE J. Quant. Electr.*, QE-4:609, 1968.
- [111] F. A. Savin. On the intensity of vibrational Raman lines of molecules. *Opt. Spectrosc.*, 19:308–311, 1965.

- [112] F. A. Savin. On the conformity of the semiclassical and quantum-mechanical theories of the vibrational Raman scattering of light by molecules. *Opt. Spectrosc.*, 20:549–552, 1966.
- [113] C. E. Schäffer. A ligand field approach to orthoaxial complexes. Perturbation treatment using zero-order functions with octahedral basis. *Theoret. Chim. Acta (Berl.)*, 4:166–173, 1966.
- [114] C. E. Schäffer. A perturbation representation of weak covalent bonding - The symmetry basis for the angular overlap model of the ligand field. *Struct. Bond.*, 5:68–95, 1968.
- [115] C. E. Schäffer. Two symmetry parameterizations of the angular-overlap model of the ligand-field. *Struct. Bond.*, 14:69–110, 1973.
- [116] C. E. Schäffer et C. K. Jørgensen. The angular overlap model, an attempt to revive the ligand field approaches. *Mol. Phys.*, 9:401–412, 1965.
- [117] H.-H. Schmidtke. The variation of Slater-Condon parameters F^k and Racah parameters B and C with chemical bonding in transition group complexes. *Struct. Bond.*, 106:19–35, 2004.
- [118] M. Schmitt et J. Popp. Raman spectroscopy at the beginning of the twenty-first century. *Journal of Raman Spectroscopy*, 37:20–28, 2006.
- [119] T. Schönherr. Angular overlap model applied to transition metal complexes and d^N -ions in oxide host lattices. *Top. Curr. Chem.*, 191:87–152, 1997.
- [120] T. Schönherr, M. A. Atanasov et H. Adamsky. Angular overlap model. Dans J. A. McCleverty et T. J. Meyer, éditeurs, *Comprehensive Coordination Chemistry II*, volume 2, pages 443–455. Elsevier, Oxford, 2004.
- [121] G. M. Smith et P. C. Riedi. Progress in high-field EPR. *Electron Paramagn. Reson.*, 17:164, 2000.

- [122] D. Spichiger, G. Carver, C. Dobe, J. Bendix, P. L. W. Tregenna-Piggott, R. Meier et G. Zahn. Electronic Raman transition from the vanadium(III) hexa-aqua cation, in guanidinium vanadium sulphate. *Chem. Phys. Lett.*, 337:391–397, 2001.
- [123] J. E. Stewart. Infrared absorption spectra of urea, thiourea, and some thiourea-alkali halide complexes. *J. Chem. Phys.*, 26:248–254, 1957.
- [124] A. Szabo et N. S. Ostlund. *Modern quantum chemistry*. McGraw-Hill, New-York, 1989.
- [125] D. Tannor et E. J. Heller. Polyatomic Raman scattering for general harmonic potentials. *J. Chem. Phys.*, 77:202–218, 1982.
- [126] D. J. Tannor. *Introduction to quantum mechanics : a time-dependent theory*. University Science Books, Sausalito, 2006.
- [127] P. L. W. Tregenna-Piggott, H.-P. Andres, G. J. McIntyre, S. P. Best, C. C. Wilson et J. A. Cowan. Aqua ions. 2. Structural manifestation of the Jahn-Teller effect in the β -alums. *Inorg. Chem.*, 42:1350–1365, 2003.
- [128] P. L. W. Tregenna-Piggott et S. P. Best. Single-crystal Raman spectroscopy of the rubidium alums $\text{RbM}^{\text{III}}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{\text{III}} = \text{Al, Ga, In, Ti, V, Cr, Fe}$) between 275 and 1200 cm^{-1} : Correlation between the electronic structure of tervalent cation and structural abnormalities. *Inorg. Chem.*, 35:5730–5736, 1996.
- [129] P. L. W. Tregenna-Piggott, S. P. Best, H. U. Güdel, H. Weihe et C. C. Wilson. Influence of the mode of water coordination on the electronic structure of the $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ cation. *J. Sol. Stat. Chem.*, 145:460–470, 1999.
- [130] P. L. W. Tregenna-Piggott et G. Carver. Structure and bonding of the vanadium(III) hexa-aqua cation. 2. Manifestation of dynamical Jahn-Teller coupling in axially distorted vanadium(III) complexes. *Inorg. Chem.*, 43:8061–8071, 2004.

- [131] P. L. W. Tregenna-Piggott, D. Spichiger, G. Carver, B. Frey, R. Meier, H. Weihe, J. A. Cowan, G. J. McIntyre, G. Zahn et A.-L. Barra. Structure and bonding of the vanadium(III) hexa-aqua cation. 1. Experimental characterization and ligand-field analysis. *Inorg. Chem.*, 43:8049–8060, 2004.
- [132] P. L. W. Tregenna-Piggott, H. Weihe, J. Bendix, A.-L. Barra et H. U. Güdel. High-field, multifrequency EPR study of the vanadium(III) hexaaqua cation. *Inorg. Chem.*, 38:5928–5929, 1999.
- [133] Y. Tsukahara, A. Iino, T. Yoshida, T. Suzuki et S. Kaizaki. Synthesis, magnetic properties, and electronic spectra of mixed ligand bis(β -diketonato)chromium(III) complexes with a chelated nitronyl nitroxide radical : X-ray structure of $[\text{Cr}(\text{dpm})_2(\text{NIT2py})]\text{PF}_6$. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, pages 181–187, 2002.
- [134] Y. Tsukahara, T. Kamatani, A. Iino, T. Suzuki et S. Kaizaki. Synthesis, magnetic properties, and electronic spectra of bis(β -diketonato)chromium(III) and nickel(II) complexes with a chelated imino nitroxide radical : X-ray structures of $[\text{Cr}(\text{acacMe})_2(\text{IM2py})]\text{PF}_6$ and $[\text{Ni}(\text{acac})_2(\text{IM2py})]$. *Inorg. Chem.*, 41: 4363–4370, 2002.
- [135] Y. Tsukahara, H. Nakata et S. Kaizaki. Unusual enlargement of magnetic interactions in the lowest excited states of nitroxide radical chromium(III) complexes as revealed by magnetic circular dichroism and luminescence. *Inorg. Chem.*, 43:4383–4386, 2004.
- [136] T. Tsukuda, T. Suzuki et S. Kaizaki. Synthesis, spectroscopic and magnetic properties of lanthanide(III) complexes with a chelated imino nitroxide radical. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, pages 1721–1726, 2002.
- [137] E. F. Ullman, J. H. Osiecki, D. G. B. Boocock et R. Darcy. Studies of free radicals. X. Nitronyl nitroxide monoradicals and biradicals as possible small molecule spin labels. *J. Am. Chem. Soc.*, 94:7049–7059, 1972.

- [138] J. H. van Vleck. Valence strength and the magnetism of complex salts. *J. Chem. Phys.*, 3:807–813, 1935.
- [139] P. Vaughan et J. Donohue. The structure of urea. Interatomic distances and resonance in urea and related compounds. *Acta Cryst.*, 5:530–535, 1952.
- [140] A. Warshel et P. Dauber. Calculations of resonance Raman spectra of conjugated molecules. *J. Chem. Phys.*, 66:5477–5488, 1977.
- [141] A. Warshel et M. Karplus. Calculation of $\pi\pi^*$ excited state conformation and vibronic structure of retinal and related molecules. *J. Am. Chem. Soc.*, 96:5677–5689, 1974.
- [142] O. S. Wenger et H. U. Güdel. Dual luminescence and excited-state dynamics in Ti^{2+} doped NaCl. *J. Phys. Chem. B*, 105:4181–4187, 2001.
- [143] O. S. Wenger et H. U. Güdel. Optical spectroscopy of CrCl_6^{3-} doped $\text{Cs}_2\text{NaScCl}_6$: broadband near-infrared luminescence and Jahn-Teller effect. *J. Chem. Phys.*, 114:5832–5841, 2001.
- [144] O. S. Wenger, R. Valiente et H. U. Güdel. Influence of hydrostatic pressure on the Jahn-Teller effect in the ${}^4\text{T}_{2g}$ excited state of CrCl_6^{3-} doped $\text{Cs}_2\text{NaScCl}_6$. *J. Chem. Phys.*, 115:3819–3826, 2001.
- [145] E. B. Wilson, J. C. Decius et P. C. Cross. *Molecular vibrations : The theory of infrared and Raman spectra*. McGraw-Hill, New York, 1955.
- [146] R. B. Wilson et E. I. Solomon. Spectroscopic studies of the photoactive ${}^4\text{T}_{2g}$ excited state of hexaamminechromium(III). *Inorg. Chem.*, 17:1729–1736, 1978.
- [147] A. Yamaguchi, T. Miyazawa, T. Shimanouchi et S. Mizushima. Normal vibrations of urea and urea- d_4 . *Spectrochim. Acta*, 10:170–178, 1957.
- [148] H. Yersin, H. Otto, J. I. Zink et G. Gliemann. Franck-Condon analysis of transition-metal complexes. *J. Am. Chem. Soc.*, 102:951–955, 1980.

- [149] T. Yoshida, K. Kanamori, S. Takamizawa, W. Mori et S. Kaizaki. Synthesis and novel spectroscopic behavior of octahedral bis(β -diketonato) complexes of paramagnetic Cr(III) and Ni(II) ions containing a nitronyl nitroxide radical chelate. *Chem. Letters*, pages 603–604, 1997.
- [150] T. Yoshida, T. Suzuki, K. Kanamori et S. Kaizaki. Synthesis, magnetic properties, and electronic spectra of octahedral mixed-ligand (β -diketonato)nickel(II) complexes with a chelated nitronyl nitroxide radical. *Inorg. Chem.*, 38:1059–1068, 1999.
- [151] N. Yoshioka, M. Irisawa, Y. Mochizuki, T. Kato, H. Inoue et S. Ohba. Unusually large magnetic interactions observed in hydrogen-bonded nitronyl nitroxides. *Chem. Lett.*, pages 251–252, 1997.
- [152] V. Zavodnik, A. Stash, V. Tsirelson, R. de Vries et D. Feil. Electron density study of urea using TDS-corrected X-ray diffraction data : quantitative comparison of experimental and theoretical results. *Acta Cryst.*, B55:45–54, 1999.
- [153] A. Zheludev, V. Barone, M. Bonnet, B. Delley, A. Grand, E. Ressouche, P. Rey, R. Subra et J. Schweizer. Spin density in a nitronyl nitroxide free radical. Polarized neutron diffraction investigation and ab initio calculations. *J. Am. Chem. Soc.*, 116:2019–2027, 1994.
- [154] A. Zheludev, M. Bonnet, D. Luneau, E. Ressouche, P. Rey et J. Schweizer. The spin density in an imino nitroxide free radical : A polarized-neutron study. *Physica B : Condensed Matter*, 213-214:268, 1995.
- [155] J. I. Zink et K.-S. K. Shin. Molecular distortions in excited electronic states determined from electronic and resonance Raman spectroscopy. Dans D. H. Volman, G. S. Hammond et D. C. Neckers, éditeurs, *Adv. Photochem.*, volume 16, pages 119–214. John Wiley & Sons, New-York, 1991.

- [156] G. Zoppellaro, A. Ivanova, V. Enkelmann, A. Geies et M. Baumgarten. Synthesis, magnetic properties and theoretical calculations of novel nitronyl nitroxide and imino nitroxide diradicals grafted on terpyridine moiety. *Polyhedron*, 22:2099–2110, 2003.

Annexe I

Code source (Fortran 77) pour le calcul des profils d'intensité de Raman de résonance

```
C*****
C** PROGRAM TO CALCULATE THE RAMAN EXCITATION PROFILES FOR
C** FUNDAMENTALS, HARMONICS, AND COMBINATION BANDS
C** WRITTEN BY R. BEAULAC, MAY 2005
C**   BASED ON A CODE WRITTEN BY D. TANNOR, BASED ON THE THEORY
C**   OF HELLER (JCP 62, 1544(1975)) AND LEE AND HELLER (JCP 71,4777
C**   (1979))
C** REFERENCE : J. I. ZINK AND K.-S. KIM SHIN
C** ADV. PHOTOCHEM., VOL.16 (1991), P.119-214
C** (EQUATIONS 6 AND 7)
C*****

IMPLICIT REAL*8(A-B,D-H,K,O-Z)
IMPLICIT COMPLEX*16 (C)
CHARACTER ANS1*1,ANS2*1
DIMENSION W(50),DQ(50)
DIMENSION N(50), CAUTO(11000), CTERME1(11000), CTERME2(11000)
DIMENSION CTERME3(11000), CTERME4(11000), CPRODUIT(11000)
DIMENSION AUTO(11000),CTERME1A(11000), M(50)
DIMENSION CALPHA(11000), CTEMP(11000), DINT(11000)
DATA PI/3.14159D0/
DATA CZI/(0.0,1.0)/
      DATA IN,IOUT/5,6/

ZPE = 0
HBAR = 1
```

```
105 FORMAT(2(D16.6,','))
```

```
106 FORMAT(D1.3,'%')
```

```
C** INITIALIZATION
```

```
C** WRITE (IOUT,*)'INPUT TMAX(TYP=320),HAN(DECAY),AND NTIME STEPS'
```

```
READ (IN,*)TMAXEV,TUK,NTIME
```

```
DELT = TMAXEV*2.997925D10/(NTIME-1)
```

```
C** WRITE(IOUT,*) 'INPUT FRELO, FREHI, # OF FREQ'
```

```
READ (IN,*) FRELO, FREHI, NFRE
```

```
DELTFRE = (FREHI-FRELO)/(NFRE-1)
```

```
C** WRITE (IOUT,*)'INPUT # OF DIMENSIONS'
```

```
READ (IN,*)NDIM
```

```
C** WRITE (IOUT,*) 'INPUT FREQ, DELTA AND QUANTUM NUMBER FOR EACH MODE'
```

```
DO 14 L = 1,NDIM
```

```
READ (IN,*)W(L),DQ(L),N(L)
```

```
ZPE = ZPE + W(L)*0.5D0
```

```
14 CONTINUE
```

```
C** WRITE (IOUT,*)'INPUT E00'
```

```
READ (IN,*)E0
```

```
WRITE (IOUT,*)'STARTING'
```

```
OPEN(UNIT=3,NAME='AUTOCORR.DAT')
```

```
OPEN(UNIT=4,NAME='PROFILE.DAT')
```

```
C** CALCULATING AUTOCORRELATION FUNCTION
```

```
TIME = -DELT
```

```
DO 5 I = 1, NFRE
```

```

WRITE(IOUT,*) I
EXC = FRELO + I*DELTFRE
      CALPHA(I) = (0,0)
DO 2 J=1,NTIME
CPRODUIT(J) = (1,0)
TIME = TIME + DELT
DO 3 K = 1,NDIM
CTERME1A(J)=- (DQ(K)**2)*0.5D0*(1.D0-CDEXP(-CZI*W(K)*TIME))
CTERME1(J)=CDEXP(CTERME1A(J)-CZI*W(K)*TIME*0.5D0)
CTERME2(J)=(1.D0-CDEXP(-CZI*W(K)*TIME))**N(K)
      FACT =1
      M(K) = N(K)
19    IF (M(K).NE.0) THEN
          FACT = FACT*M(K)
          M(K) = M(K) - 1
          GOTO 19
      ENDIF
CTERME3(J)=((-1.D0)**N(K))*(DQ(K)**N(K))/SQRT((2**N(K))*FACT)
CPRODUIT(J) = CPRODUIT(J) * CTERME1(J) * CTERME2(J) * CTERME3(J)
3 CONTINUE
CTERME4(J)=CDEXP(-CZI*EO*TIME)
CAUTO(J)=CPRODUIT(J) * CTERME4(J)
AUTO(J)=ABS(CAUTO(J))
AUTO(J)=AUTO(J)*EXP(-TUK*TIME)
      TIME = J*DELT/2.997925D10
      WRITE (3,105) TIME,AUTO(J)
TIME = J*DELT
      CTEMP(I)=(CAUTO(J)*CDEXP(CZI*(ZPE+EXC)*TIME-TUK*TIME))*DELT
      CTEMP(I) = (CZI/HBAR)*CTEMP(I)
CALPHA(I) = CALPHA(I) + CTEMP(I)

```

2 CONTINUE

 DINT(I)=(EXC**4)*CONJG(CALPHA(I))*CALPHA(I)

 WRITE(4,105) EXC, DINT(I)

5 CONTINUE

WRITE (IOUT,*)'DONE'

CLOSE(UNIT=3)

CLOSE(UNIT=4)

STOP

 END

Annexe II

Fichier *input* pour le programme donné à l'Annexe I

Fichier source :

```
.3d-12,400. ,1000  
15000,28000,1000  
3  
306. ,0.6,0  
646. ,2.3,2  
1378. ,0.2,1  
16828.
```

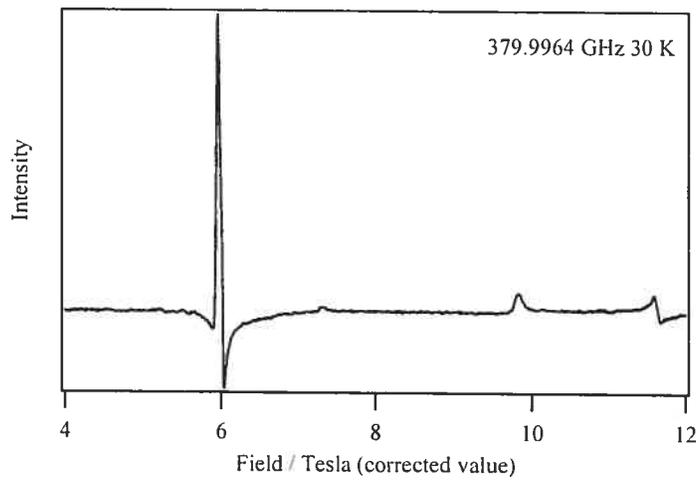
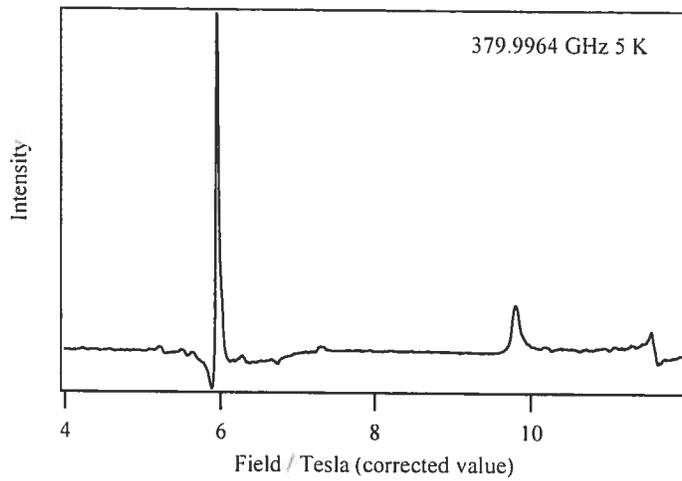
Explication du fichier source :

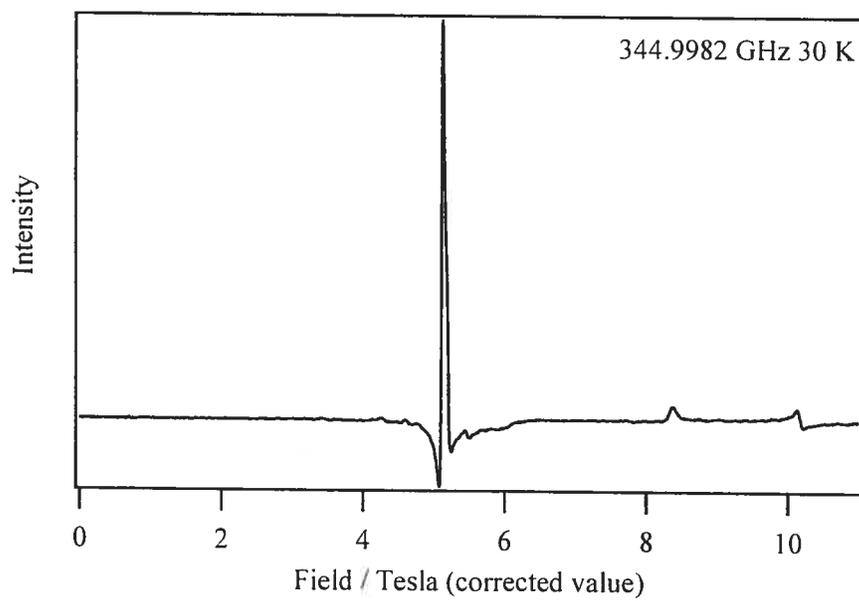
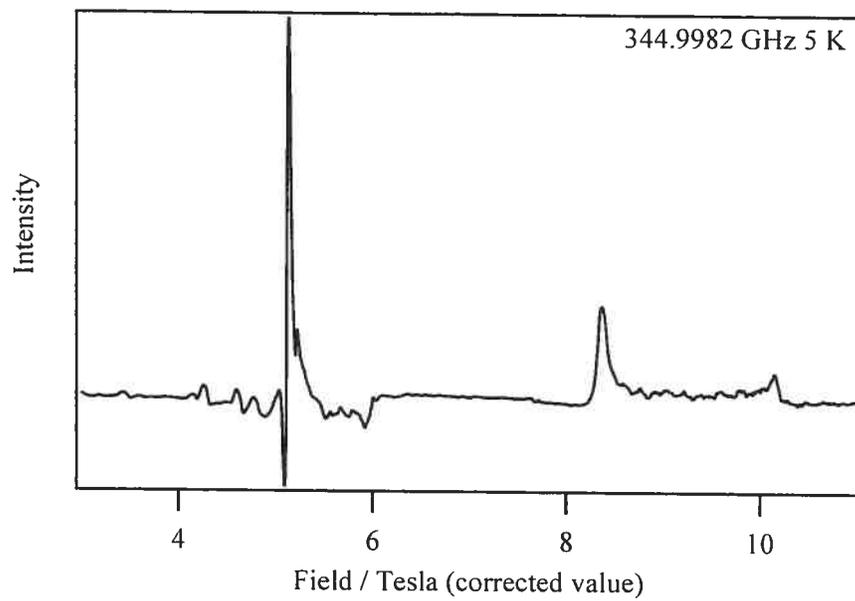
- Ligne 1 : Temps total de propagation [s], Facteur d'amortissement Γ [cm^{-1}],
Nombre de points dans le temps
- Ligne 2 : Début du profil d'intensité [cm^{-1}], Fin du profil d'intensité [cm^{-1}],
Nombre de points pour le profil
- Ligne 3 : Nombre de coordonnées normales
- Ligne 4. . . avant-dernière ligne : Fréquence du mode [cm^{-1}], Décalage du mode
[sans dimension], Nombre quantique du mode dans l'état vibrationnel final
(0,1,2, . . .) Dernière ligne : Énergie de la transition 0-0 [cm^{-1}]

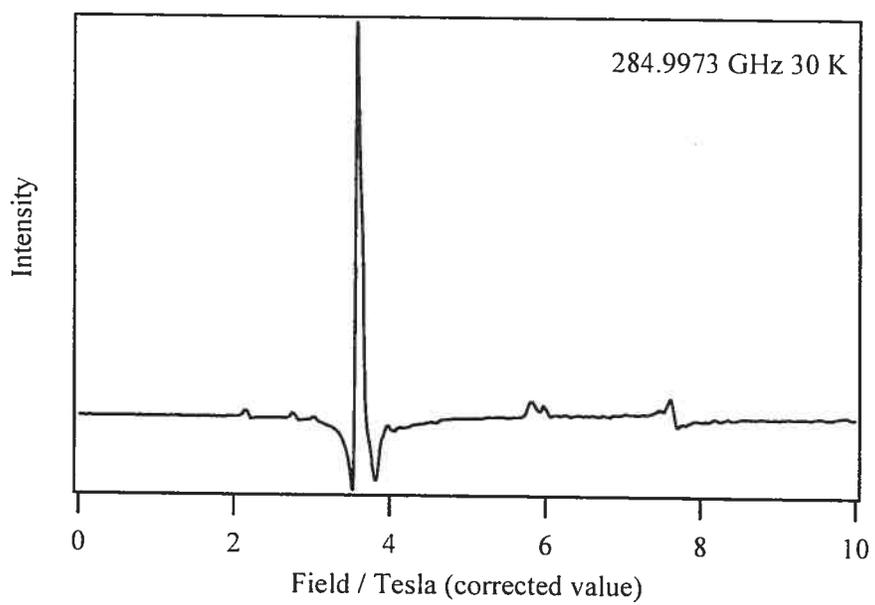
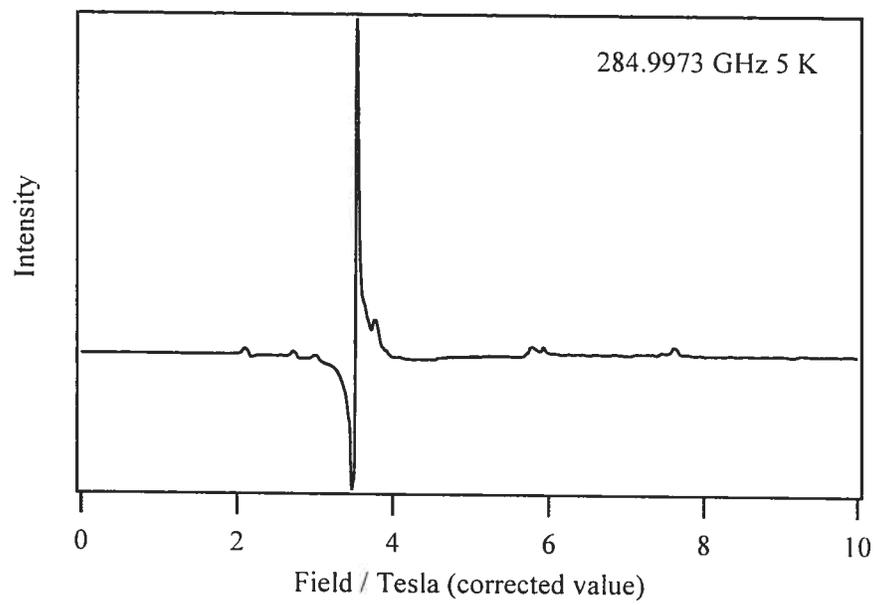
Ainsi, le fichier ci-dessus calculera le profil d'intensité de la bande de combinaison
($2 \times 646 \text{ cm}^{-1} + 1 \times 1378 \text{ cm}^{-1}$) = 2670 cm^{-1}

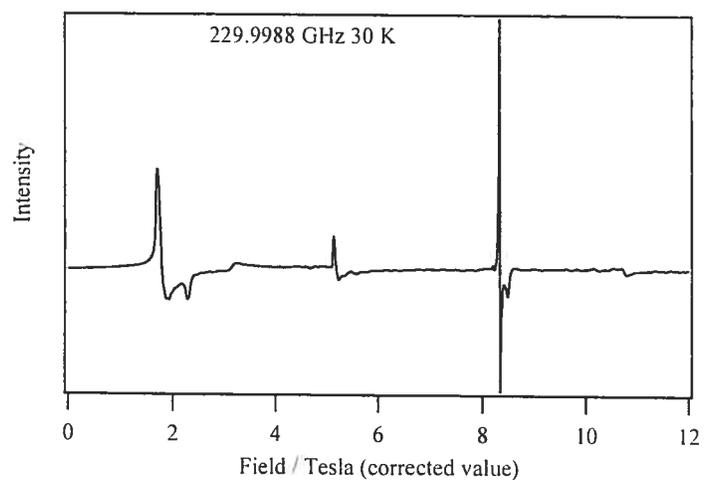
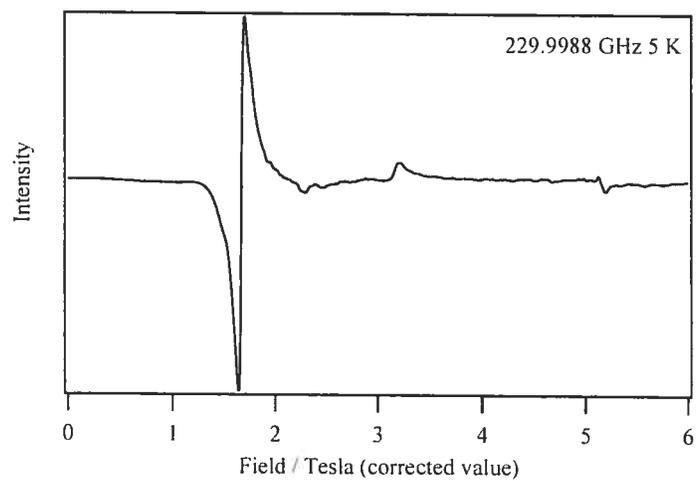
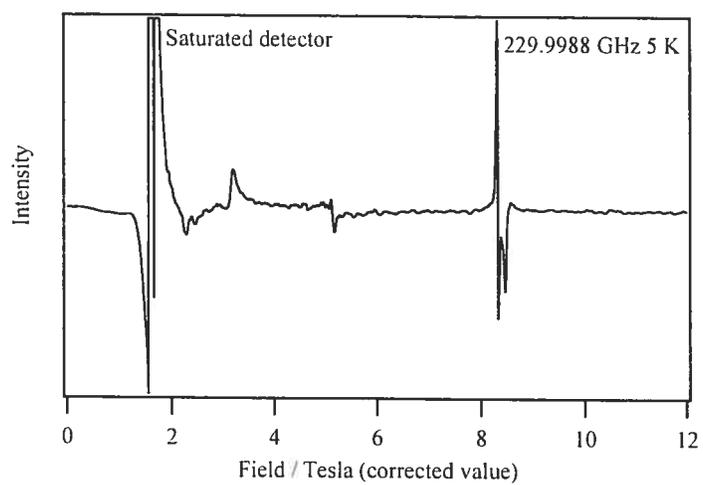
Annexe III

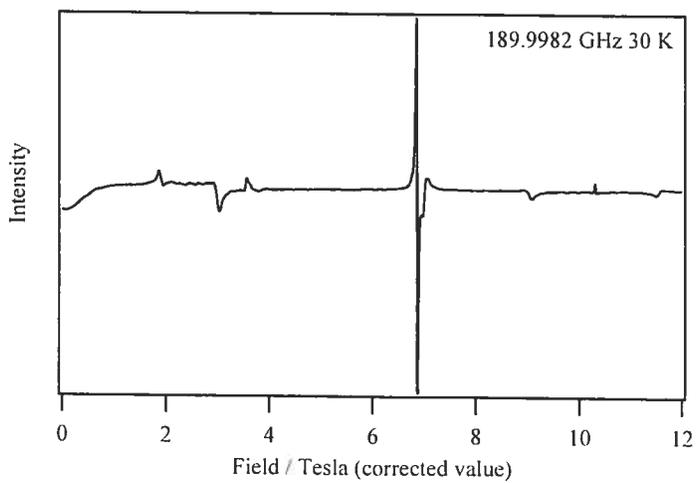
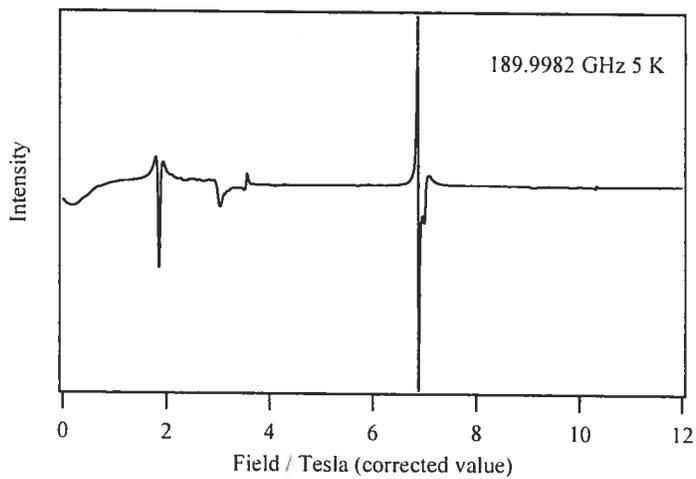
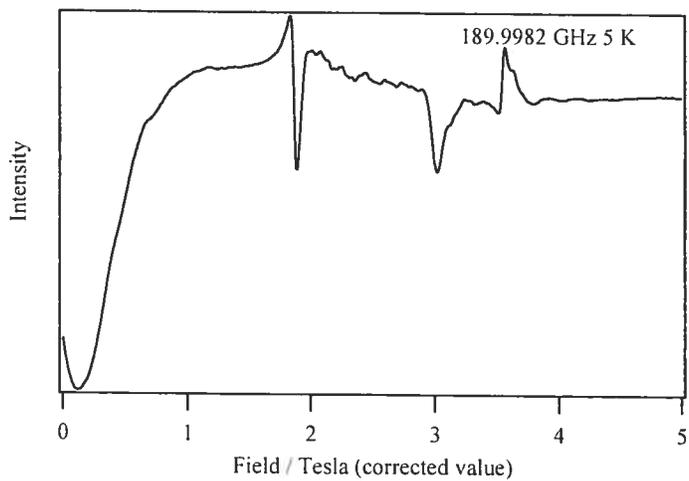
Spectres RPE-HC de $[V(\text{urée})_6](\text{ClO}_4)_3$











Annexe IV

Équations pour le magnétisme d'un complexe trigonal d²

1. Champ magnétique parallèle à l'axe trigonal :

$$E_1 = 0$$

$$E_2 = D - g \cdot \mu_B \cdot H$$

$$E_3 = D + g \cdot \mu_B \cdot H$$

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{i=1}^3 \exp\left(\frac{-E_i}{k \cdot T}\right) \\ &= 1 + \exp\left(-\frac{D - g \cdot \mu_B \cdot H}{k \cdot T}\right) + \exp\left(-\frac{D + g \cdot \mu_B \cdot H}{k \cdot T}\right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} M &= \frac{\sum_{i=1}^3 -\exp\left(\frac{-E_i}{k \cdot T}\right) \frac{\partial E_i}{\partial H}}{\sum_{i=1}^3 \exp\left(\frac{-E_i}{k \cdot T}\right)} \\ &= \frac{g \cdot \mu_B}{Z} \left[\exp\left(-\frac{D - g \cdot \mu_B \cdot H}{k \cdot T}\right) - \exp\left(-\frac{D + g \cdot \mu_B \cdot H}{k \cdot T}\right) \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \chi &= \frac{\partial M}{\partial H} \\ &= \frac{g^2 \cdot \mu_B^2}{k \cdot T \cdot Z^2} \left[Z + 2 \cdot \exp\left(-\frac{2 \cdot D}{k \cdot T}\right) - 1 \right] \end{aligned}$$

2. Champ magnétique perpendiculaire à l'axe trigonal :

$$E_1 = \frac{D - \sqrt{4 \cdot g^2 \cdot \mu_B^2 \cdot H^2 + D^2}}{2}$$

$$E_2 = D$$

$$E_3 = \frac{D + \sqrt{4 \cdot g^2 \cdot \mu_B^2 \cdot H^2 + D^2}}{2}$$

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{i=1}^3 \exp\left(\frac{-E_i}{k \cdot T}\right) \\ &= \exp\left(\frac{\sqrt{4 \cdot g^2 \cdot \mu_B^2 \cdot H^2 + D^2} - D}{2 \cdot k \cdot T}\right) + \exp\left(-\frac{D}{k \cdot T}\right) \\ &\quad + \exp\left(-\frac{\sqrt{4 \cdot g^2 \cdot \mu_B^2 \cdot H^2 + D^2} + D}{2 \cdot k \cdot T}\right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} M &= \frac{\sum_{i=1}^3 -\exp\left(\frac{-E_i}{k \cdot T}\right) \frac{\partial E_i}{\partial H}}{\sum_{i=1}^3 \exp\left(\frac{-E_i}{k \cdot T}\right)} \\ &= \frac{2 \cdot g^2 \cdot \mu_B^2 \cdot H}{Z \cdot \sqrt{4 \cdot g^2 \cdot \mu_B^2 \cdot H^2 + D^2}} \cdot \\ &\quad \left[\exp\left(\frac{\sqrt{4 \cdot g^2 \cdot \mu_B^2 \cdot H^2 + D^2} - D}{2 \cdot k \cdot T}\right) - \exp\left(-\frac{\sqrt{4 \cdot g^2 \cdot \mu_B^2 \cdot H^2 + D^2} + D}{2 \cdot k \cdot T}\right) \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\chi &= \frac{\partial M}{\partial H} \\
&= \frac{4 \cdot g^4 \cdot \mu_B^4 \cdot H^2 \cdot \exp\left(\frac{\sqrt{4 \cdot g^2 \cdot \mu_B^2 \cdot H^2 + D^2} - D}{2 \cdot k \cdot T}\right)}{(4 \cdot g^2 \cdot \mu_B^2 \cdot H^2 + D^2) \cdot k \cdot T \cdot Z} \\
&\quad - \frac{8 \cdot g^4 \cdot \mu_B^4 \cdot H^2 \cdot \exp\left(\frac{\sqrt{4 \cdot g^2 \cdot \mu_B^2 \cdot H^2 + D^2} - D}{2 \cdot k \cdot T}\right)}{Z \cdot \sqrt{(4 \cdot g^2 \cdot \mu_B^2 \cdot H^2 + D^2)^3}} \\
&\quad + \frac{2 \cdot g^2 \cdot \mu_B^2 \cdot \exp\left(\frac{\sqrt{4 \cdot g^2 \cdot \mu_B^2 \cdot H^2 + D^2} - D}{2 \cdot k \cdot T}\right)}{Z \cdot \sqrt{4 \cdot g^2 \cdot \mu_B^2 \cdot H^2 + D^2}} \\
&\quad + \frac{4 \cdot g^4 \cdot \mu_B^4 \cdot H^2 \cdot \exp\left(-\frac{\sqrt{4 \cdot g^2 \cdot \mu_B^2 \cdot H^2 + D^2} + D}{2 \cdot k \cdot T}\right)}{(4 \cdot g^2 \cdot \mu_B^2 \cdot H^2 + D^2) \cdot k \cdot T \cdot Z} \\
&\quad + \frac{8 \cdot g^4 \cdot \mu_B^4 \cdot H^2 \cdot \exp\left(-\frac{\sqrt{4 \cdot g^2 \cdot \mu_B^2 \cdot H^2 + D^2} + D}{2 \cdot k \cdot T}\right)}{Z \cdot \sqrt{(4 \cdot g^2 \cdot \mu_B^2 \cdot H^2 + D^2)^3}} \\
&\quad - \frac{2 \cdot g^2 \cdot \mu_B^2 \cdot \exp\left(-\frac{\sqrt{4 \cdot g^2 \cdot \mu_B^2 \cdot H^2 + D^2} + D}{2 \cdot k \cdot T}\right)}{Z \cdot \sqrt{4 \cdot g^2 \cdot \mu_B^2 \cdot H^2 + D^2}} \\
&\quad - \frac{4 \cdot g^4 \cdot \mu_B^4 \cdot H^2 \cdot \exp\left(-\frac{D}{k \cdot T}\right)}{Z \cdot k \cdot T \cdot (4 \cdot g^2 \cdot \mu_B^2 \cdot H^2 + D^2)} \\
&\quad \left[\exp\left(\frac{\sqrt{4 \cdot g^2 \cdot \mu_B^2 \cdot H^2 + D^2} - D}{2 \cdot k \cdot T}\right) - \exp\left(-\frac{\sqrt{4 \cdot g^2 \cdot \mu_B^2 \cdot H^2 + D^2} + D}{2 \cdot k \cdot T}\right) \right]
\end{aligned}$$

