

Université de Montréal

**Analyse de spectres d'absorption avec creux d'interférence de
complexes du nickel(II)**

par
Marie-Christine Nolet

Département de chimie
Faculté des arts et des sciences

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

Juillet 2003
© Marie-Christine Nolet, 2003



QD

3

U54

2004

V.015

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

Ce mémoire intitulé :

**Analyse de spectres d'absorption avec creux d'interférence de
complexes du nickel(II)**

présenté par
Marie-Christine Nolet

a été évalué par un jury composé des personnes suivantes :

.....
Davit Zargarian, président-rapporteur

.....
Christian Reber, directeur de recherche

.....
Garry Hanan, membre du jury

Mémoire accepté le 4 février 2004

Résumé

Analyse de spectres d'absorption avec creux d'interférence de complexes du nickel(II)

Des creux d'interférence sont fréquemment observés dans les spectres d'absorption de complexes d'éléments de transition. Ces creux résultent de l'interaction entre des états électroniques excités de multiplicité de spin différente. Un modèle de puits de potentiel couplés pour les états électroniques est nécessaire pour l'analyse des spectres d'absorption. Une équation analytique, dérivée de ce modèle, permet de calculer les spectres d'absorption non-résolus. L'impact d'une variation de chaque paramètre sur l'allure des spectres calculés est présenté. Le calcul avec l'équation analytique de spectres d'absorption peu résolus de complexes du nickel(II) de coordination octaédrique reproduit bien la région du maximum de la bande et du creux. Les paramètres obtenus sont quantitatifs et ont une signification physique. Le modèle est aussi employé pour l'analyse des spectres avec des progressions vibroniques résolues, mais dont les différences entre progressions sont non-constantes. Les calculs numériques exacts reproduisent bien les écarts entre les maxima des progressions et leur intensité.

Mots clés : puits d'énergie potentielle, couplage spin-orbite, série néphélauxétique, antirésonance de Fano.

Summary

Analysis of absorption spectra of nickel(II) complexes showing interference dips

Interference dips are often observed in absorption spectra of transition metal complexes. These dips result from the interaction between excited states with different spin multiplicities. A model of coupled potential wells for the electronic states is required to analyse the absorption spectra. The parameters of an analytical equation derived from this model are varied individually. The analytical equation is used to calculate the unresolved absorption spectra of octahedral nickel(II) complexes. The calculated spectra reproduce well the experimental ones, especially in the regions of the dip and of the maximum of the band. The values for the parameters obtained from the equation are physically relevant, quantitative and give precise information on excited-state properties for the complexes studied. Numerical calculations of absorption spectra showing resolved progressions with non-constant energy intervals are done with the model and reproduce well the intervals between the maxima of the progression and their intensities.

Keywords : coupled potential energy surfaces, spin-orbit coupling, nephelauxetic series, Fano antiresonance, potentials.

Table des matières

Mémoire accepté le 16 décembre 2003	iii
Résumé	iii
Summary	iv
Table des matières	v
Liste des tableaux	vii
Liste des figures	ix
Liste des abréviations	xiv
Chapitre 1 : Introduction	1
Chapitre 2: Caractérisation spectroscopique des complexes du nickel(II).....	15
2.1 Introduction et présentation des complexes.....	15
2.2 États électroniques et théorie du champ des ligands	20
2.3 Spectroscopie d'absorption.....	25
2.4 Spectroscopie Raman	34
2.5 Spectroscopie de luminescence.....	46
Chapitre 3 : Modèles efficaces pour l'analyse de spectres d'absorption peu résolus avec creux d'interférence	49
3.1 Équation analytique de Neuhauser.....	49
3.1.1 Équation analytique pour deux états couplés	49
3.1.2 Utilisation de l'équation analytique de Neuhauser pour le calcul du spectre du complexe $[Ni(éthylènediamine)_3]^{2+}$	56
3.1.3 Comportement de l'équation analytique de Neuhauser	59
3.2 Équation de Fano.....	65
3.3 Comparaison entre l'équation de Fano et l'équation analytique de Neuhauser	71
3.3.1 Paramètres des équations de Fano et Neuhauser.....	71
3.3.2 Forme de la bande permise en l'absence de couplage.....	73
3.3.3 Équation de Fano et différence entre le spectre expérimental et le calcul du spectre sans couplage.....	74
Chapitre 4 : Application de l'équation analytique de Neuhauser aux spectres d'absorption non-résolus de complexes du nickel(II).....	76
4.1 Applications de l'équation analytique de Neuhauser aux spectres des complexes $[Ni(éthylènediamine)_3]^{2+}$, $[Ni(1,10-phénanthroline)_3]^{2+}$, $[Ni(bipyridine)_3]^{2+}$, $[Ni(Imidazole)_6]^{2+}$, $[Ni(1-Méthylimidazole)_6]^{2+}$, $[Ni(4-Méthylimidazole)_6]^{2+}$, $[Ni(DMSO)_6]^{2+}$, $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ et $[Ni(éthylènediamine)_2(NCS)_2]$	77

4.2 Complexes du nickel(II) avec des ligands du type poly(3,5-diméthylpyrazol-1-yl)méthane.....	85
4.3 Comparaison des énergies de l'état 1E_g et des valeurs du paramètre de Racah B	94

Chapitre 5 : Spectres résolus de complexes du nickel(II) : une analyse plus détaillée de la transition d'absorption vers les états $^3T_{1g}$ et 1E_g 101

5.1 Présentation des spectres d'absorption des complexes $Cs[Ni(H_2O)_6](PO_4)$ et $Ni^{2+} : MgBr_2$	102
5.2 Calcul de la bande de la transition $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}(^3F), ^1E_g$	108
5.3 Influence de la variation de chaque paramètre sur l'allure des spectres calculés	115

Chapitre 6 : Conclusion..... 123

Bibliographie..... 126

Annexe 1 : Expérimental..... xvii

Synthèses	xvii
<i>Provenance des produits</i>	xvii
<i>Synthèse du complexe $[Ni(\text{éthylènediamine})_2(NCS)_2]$</i>	xvii
<i>Synthèse du complexe $[Ni(1,10\text{-phénanthroline})_3](NO_3)_2$</i>	xvii
<i>$[(Tpm)Ni(NO_3)_2], [(Bpm)_2Ni(NO_3)](NO_3)$ et $[(Tpm)_2Ni]I_2$</i>	xviii
<i>$[Ni(\text{éthylènediamine})_3]Cl_2$</i>	xviii
<i>$[Ni(\text{Imidazole})_6](NO_3)_2, [Ni(1\text{-Méthylimidazole})_6](NO_3)_2,$</i> <i>$[Ni(4\text{-Méthylimidazole})_6](NO_3)_2$ et $[Ni(2,2'\text{-bipyridine})_3](NO_3)_2$</i>	xviii
Spectroscopie	xix
<i>Basses températures</i>	xix
<i>Absorption</i>	xix
Instrumentation	xix
Préparation des échantillons	xx
<i>Spectroscopie Raman</i>	xxi
Instrumentation	xxi
<i>Luminescence</i>	xxi
Instrumentation	xxi
Préparation des échantillons	xxii

Annexe 2 : Procédure pour l'utilisation de l'équation analytique. xxiii

Annexe 3 : Procédure pour l'utilisation de l'équation de Fano..... xxv

Remerciements..... xxvi

Liste des tableaux

Tableau 1.1 : Énergie et états électroniques pertinents pour les creux d'interférence observés dans les spectres d'absorption d'une vaste gamme de complexes	10
Tableau 2.1 : Complexes étudiés et leur sphère de coordination	16
Tableau 2.2 : Comparaison des longueurs de liaisons Ni-O et Ni-N, en Å, de quelques complexes étudiés et classés selon la valeur du paramètre $10Dq/B$	20
Tableau 2.3 : Énergie des transitions observées, paramètres de Racah B et paramètres du champ des ligands octaédrique $10Dq$ pour les complexes étudiés.	30
Tableau 2.4 : Largeur à mi-hauteur des bandes pour les transitions d-d des complexes étudiés..	32
Tableau 2.5 : Fréquences d'élongation symétrique nickel(II)-ligand pour les complexes du nickel(II) avec les ligands Tpm et Bpm..	45
Tableau 2.6 : Fréquence de vibration pour l'élongation symétrique nickel(II)-ligand obtenue des spectres Raman	45
Tableau 3.1 : Valeurs des paramètres obtenues avec l'équation analytique 3.4 pour le calcul du spectre d'absorption du complexe $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$	57
Tableau 3.2 : Valeurs des paramètres obtenues avec l'équation de Fano 3.9 pour le complexe $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$	69
Tableau 4.1 : Valeurs des paramètres obtenues de l'équation analytique 3.4 pour le calcul des spectres d'absorption des complexes	85
Tableau 4.2 : Valeurs des paramètres obtenues de l'équation analytique 3.4 pour le calcul des spectres d'absorption des complexes avec ligand de type poly(3,5-diméthylpyrazol-1-yl)méthane	93
Tableau 4.3 : Comparaison de l'énergie de l'état 1E_g entre les valeurs obtenues avec l'équation analytique 3.4 et les valeurs publiées [71] pour quelques complexes du nickel(II).....	95
Tableau 4.4 : Comparaison entre les valeurs du paramètre B obtenues avec l'équation 4.2 et celles présentées dans le Tableau 2.2	97
Tableau 5.1 : Comparaison de l'énergie des maxima des bandes larges, du paramètre de Racah B et du paramètre du champ des ligands octaédrique $10Dq$ entre les spectres du complexe $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ mesurés en solution à la température de la pièce et avec des cristaux à 15 K.....	105
Tableau 5.2 : Comparaison entre les largeurs des bandes du spectre du complexe $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ mesuré en solution et du spectre mesuré avec des cristaux.....	106

Tableau 5.3 : Différences d'énergie entre les maxima des membres de la progression du spectre expérimental et du spectre calculé.....	109
Tableau 5.4 : Valeurs des paramètres obtenus du calcul du spectre de cristaux des complexes $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ et $\text{Ni}^{2+} : \text{MgBr}_2$	112
Tableau A.1.1 : Solvant utilisé et concentration des solutions servant à mesurer les spectres d'absorption des complexes à la température de la pièce.....	xx
Tableau A.1.2 : Solvants utilisés pour la préparation de solutions solides	xxii

Liste des figures

Figure 1.1 :	a) Forme typique de la bande pour une transition interdite de spin b) Forme typique de la bande pour une transition permise de spin c) Somme des spectres a) et b)	4
Figure 1.2 :	Forme d'un spectre d'absorption lorsque deux états de multiplicité de spin différente ont des énergies similaires et interagissent par couplage spin-orbite.....	5
Figure 1.3 :	a) Puits d'énergie potentielle décrivant les états électroniques excités. b) Spectres d'absorption et d'émission pour le système de puits illustré en a) calculés avec deux résolutions différentes.....	6
Figure 1.4 :	a) Puits d'énergie potentielle décrivant les états électroniques excités. b) Spectres d'absorption, calculés avec trois résolutions différentes et d'émission pour le système de puits illustré en a).....	7
Figure 2.1 :	Structures schématiques et abréviations des ligands libres formant les complexes du nickel(II) étudiés.....	14
Figure 2.2 :	Structure schématique du complexe [(Tpm)Ni(NO ₃) ₂]	18
Figure 2.3 :	Structure schématique du complexe [(Bpm) ₂ Ni(NO ₃) ₃] ⁺	18
Figure 2.4 :	Configurations électroniques pour quelques états de l'ion nickel(II) en coordination octaédrique.....	21
Figure 2.5 :	Diagramme Tanabe-Sugano pour un ion de configuration électronique d ⁸	23
Figure 2.6 :	Spectre d'absorption des complexes [Ni(DMSO) ₆] ²⁺ , [Ni(H ₂ O) ₆] ²⁺ et [Ni(en) ₂ (NCS) ₂]	26
Figure 2.7 :	Spectre d'absorption des complexes [Ni(bipy) ₃] ²⁺ , [Ni(phen) ₃] ²⁺ et [Ni(en) ₃] ²⁺	27
Figure 2.8 :	Spectre d'absorption des complexes [Ni(Im) ₆] ²⁺ , [Ni(1-MeIm) ₆] ²⁺ et [Ni(4-MeIm) ₆] ²⁺	28

Figure 2.9 :	Spectre d'absorption des complexes $[(\text{Tpm})\text{Ni}(\text{NO}_3)_2]$, $[(\text{Bpm})_2\text{Ni}(\text{NO}_3)_2]^+$ et $[(\text{Tpm})_2\text{Ni}]^{2+}$	29
Figure 2.10 :	Spectres Raman des complexes $[\text{Ni}(\text{bipy})_3]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{phen})_3]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ et $[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{NCS})_2]$	35
Figure 2.11 :	Spectres Raman du ligand imidazole libre, du complexe $[\text{Ni}(\text{Im})_6]^{2+}$, du complexe $[\text{Ni}(1\text{-MeIm})_6]^{2+}$ et du complexe $[\text{Ni}(4\text{-MeIm})_6]^{2+}$	36
Figure 2.12 :	Spectres Raman des complexes $[(\text{Tpm})\text{Ni}(\text{NO}_3)_2]$, $[(\text{Bpm})_2\text{Ni}(\text{NO}_3)]^+$ et $[(\text{Tpm})_2\text{Ni}]^{2+}$	37
Figure 2.13 :	Région entre 200 cm^{-1} et 500 cm^{-1} des spectres Raman des complexes $[\text{Ni}(\text{bipy})_3]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{phen})_3]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ et $[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{NCS})_2]$	39
Figure 2.14 :	Région entre 200 cm^{-1} et 500 cm^{-1} des spectres Raman du ligand imidazole libre, du complexe $[\text{Ni}(\text{Im})_6]^{2+}$, du complexe $[\text{Ni}(1\text{-MeIm})_6]^{2+}$ et du complexe $[\text{Ni}(4\text{-MeIm})_6]^{2+}$	40
Figure 2.15 :	Région entre 200 cm^{-1} et 500 cm^{-1} des spectres Raman des complexes $[(\text{Tpm})\text{Ni}(\text{NO}_3)_2]$, $[(\text{Bpm})_2\text{Ni}(\text{NO}_3)]^+$ et $[(\text{Tpm})_2\text{Ni}]^{2+}$	41
Figure 2.16 :	Spectres Raman du ligand Tpm libre mesurés avec a) λ_{exc} de 633 nm et b) λ_{exc} de 782 nm	44
Figure 2.17 :	Spectre de luminescence à 5 K de cristaux du complexe $[(\text{Tpm})\text{Ni}(\text{NO}_3)_2]$ mesuré avec une λ_{exc} de 514 nm	47
Figure 2.18 :	Spectre de luminescence à 5 K de cristaux du complexe $[(\text{Tpm})_2\text{Ni}]^{2+}$ mesuré avec une λ_{exc} de 514 nm	47
Figure 2.19 :	Spectre de luminescence à 5 K du complexe $[(\text{Tpm})\text{Ni}(\text{NO}_3)_2]$ dans une solution d'eau : éthylène glycol $1 : 2$ et mesuré avec une λ_{exc} dans l'UV.....	48
Figure 2.20 :	Spectre de luminescence à 5 K du complexe $[(\text{Tpm})_2\text{Ni}]^{2+}$ dans une solution d'éthanol : méthanol $1 : 9$ et mesuré avec une λ_{exc} dans l'UV.....	48
Figure 3.1 :	Modèle des puits d'énergie potentielle pour les états excités sigulet et triplet entre lesquels il y a couplage spin-orbite selon une coordonnée normale.....	52
Figure 3.2 :	Spectre d'absorption du complexe $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ et le spectre calculé avec l'équation analytique 3.4.....	56

Figure 3.3 :	Spectre calculé en utilisant les valeurs des paramètres présentés dans le Tableau 3.1 et le spectre calculé utilisant les mêmes valeurs des paramètres à l'exception de γ , qui est égal à 0 cm^{-1}	59
Figure 3.4 :	Spectres calculés avec les valeurs de paramètres données dans le Tableau 3.1 à l'exception de γ qui prend les valeurs de 0 cm^{-1} , 250 cm^{-1} , 530 cm^{-1} , 750 cm^{-1} et 1000 cm^{-1} . Les différences entre un spectre avec une constante de couplage γ donnée et le spectre avec $\gamma = 0 \text{ cm}^{-1}$ sont présentées.....	61
Figure 3.5 :	Spectres calculés avec les valeurs de paramètres données dans le Tableau 3.1 à l'exception de Γ qui prend les valeurs de 600 cm^{-1} , 900 cm^{-1} et 1200 cm^{-1}	62
Figure 3.6 :	Spectres calculés avec les valeurs des paramètres données dans le Tableau 3.1 à l'exception de Δ qui prend les valeurs de 11000 cm^{-1} , 11550 cm^{-1} et 12000 cm^{-1}	63
Figure 3.7 :	Spectres calculés avec les valeurs des paramètres données dans le Tableau 3.1 à l'exception de ϵ_F qui prend les valeurs de 12025 cm^{-1} , 12325 cm^{-1} et 12625 cm^{-1}	64
Figure 3.8 :	Spectres calculés avec les valeurs des paramètres données dans le Tableau 3.1 à l'exception de λ qui prend les valeurs de 3200 cm^{-1} , 5200 cm^{-1} et 7200 cm^{-1}	64
Figure 3.9 :	a) Spectre expérimental du complexe $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ et le profil de Gauss reproduisant le mieux la forme de la bande. La différence entre le spectre expérimental et le profil de Gauss est présentée. b) Comparaison entre la différence obtenue en a) et l'équation de Fano.....	67
Figure 3.10 :	Formes possibles de l'équation de Fano	70
Figure 4.1 :	Spectre d'absorption du complexe $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ et spectre calculé avec l'équation analytique 3.4.....	78
Figure 4.2 :	Spectre d'absorption du complexe $[\text{Ni}(\text{phen})_3]^{2+}$ et spectre calculé avec l'équation analytique 3.4.....	79
Figure 4.3 :	Spectre d'absorption du complexe $[\text{Ni}(\text{bipy})_3]^{2+}$ et spectre calculé avec l'équation analytique 3.4.....	79
Figure 4.4 :	Spectre d'absorption du complexe $[\text{Ni}(\text{Im})_6]^{2+}$ et spectre calculé avec l'équation analytique 3.4.....	81

Figure 4.5 :	Spectre d'absorption du complexe $[\text{Ni}(\text{1-MeIm})_6]^{2+}$ et spectre calculé avec l'équation analytique 3.4.....	81
Figure 4.6 :	Spectre d'absorption du complexe $[\text{Ni}(\text{4-MeIm})_6]^{2+}$ et spectre calculé avec l'équation analytique 3.4.....	82
Figure 4.7 :	Spectre d'absorption du complexe $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ et spectre calculé avec l'équation analytique 3.4.....	83
Figure 4.8 :	Spectre d'absorption du complexe $[\text{Ni}(\text{DMSO})_6]^{2+}$ et spectre calculé avec l'équation analytique 3.4.....	83
Figure 4.9 :	Spectre d'absorption du complexe $[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{NCS})_2]$ et spectre calculé avec l'équation analytique 3.4.....	84
Figure 4.10 :	Conformation bateau d'un ligand tris(pyrazolyle)méthane coordonné à un métal.....	86
Figure 4.11 :	Spectre d'absorption du complexe $[(\text{Tpm})\text{Ni}(\text{NO}_3)_2]$ et spectre calculé avec l'équation analytique 3.4. La fréquence ω_0 utilisée pour le calcul présenté en a) est 423 cm^{-1} et en b), 328 cm^{-1}	89
Figure 4.12 :	Spectre d'absorption du complexe $[(\text{Bpm})_2\text{Ni}(\text{NO}_3)]^+$ et spectre calculé avec l'équation analytique 3.4. La fréquence ω_0 utilisée pour le calcul présenté en a) est 434 cm^{-1} et en b), 355 cm^{-1}	90
Figure 4.13 :	Spectre d'absorption du complexe $[(\text{Tpm})_2\text{Ni}]^{2+}$ et spectre calculé avec l'équation analytique 3.4. La fréquence ω_0 utilisée pour le calcul présenté en a) est 425 cm^{-1} et en b), 265 cm^{-1}	91
Figure 4.14 :	Énergie de l'état ${}^1\text{E}_g$ obtenue avec l'équation analytique 3.4 pour tous les complexes étudiés.....	96
Figure 4.15 :	Valeurs du paramètre de Racah B obtenues avec l'équation 4.2 pour tous les complexes étudiés et les valeurs présentées dans le Tableau 2.3 obtenues avec l'énergie des états triplet, présentées.....	98
Figure 5.1 :	a) Spectre d'absorption de cristaux de $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ à basse température b) Transition ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}({}^3\text{F}), {}^1\text{E}_g$	103
Figure 5.2 :	a) Spectre d'absorption de cristaux de $\text{Ni}^{2+} : \text{MgBr}_2$ à basse température b) Transition ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}({}^3\text{F}), {}^1\text{E}_g$	104

Figure 5.3	Puits diabatiques et puits adiabatiques représentant les états électroniques excités des complexes $\text{Cs}[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{PO}_4)$ et $\text{Ni}^{2+} : \text{MgBr}_2$	107
Figure 5.4 :	Spectre Raman de cristaux du complexe $\text{Cs}[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{PO}_4)$ mesuré avec λ_{exc} de 514 nm et à 123 K.....	110
Figure 5.5 :	Spectre d'absorption expérimental et spectre calculé des cristaux de $\text{Cs}[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}(\text{PO}_4)$	111
Figure 5.6 :	Spectre d'absorption expérimental et spectre calculé des cristaux de $\text{Ni}^{2+} : \text{MgBr}_2$	113
Figure 5.7 :	a) Variation des différences ΔE en fonction de la constante de couplage. b) Spectres calculés avec trois valeurs de constante de couplage.....	116
Figure 5.8 :	a) Variation des différences ΔE en fonction du décalage x_A . b) Spectres calculés avec trois valeurs de x_A différentes.....	118
Figure 5.9 :	a) Variation des différences ΔE en fonction de la différence $\varepsilon_F - \varepsilon_A$. b) Spectres calculés avec trois valeurs de $\varepsilon_F - \varepsilon_A$ différentes.....	119
Figure 5.10 :	a) Variation des différences ΔE en fonction de la fréquence de vibration. b) Spectres calculés avec trois fréquences différentes.....	122

Liste des abréviations

10Dq	paramètre du champ des ligands octaédrique
Å	Angstrøm, $1 \text{ Å} = 1 \times 10^{-10} \text{ m}$
β	paramètre néphélauxétique
Δ	maximum de la bande d'absorption en l'absence de couplage, donné en cm^{-1}
ε	absorptivité molaire dont les unités sont $\text{dm}^3 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
ε_F	énergie de l'état singulet par rapport à l'état fondamental, donnée en cm^{-1}
γ	constante de couplage, donnée en cm^{-1}
Γ	largeur d'une transition vibronique, donnée en cm^{-1}
λ	paramètre de l'équation de Neuhauser lié à la largeur de la bande, en cm^{-1}
λ_{exc}	longueur d'onde d'excitation, donnée en nm
σ_1	maximum de la bande ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$, donné en cm^{-1}
σ_2	maximum de la bande ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}({}^3F)$, donné en cm^{-1}
σ_3	maximum de la bande ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}({}^3P)$, donné en cm^{-1}
ω	fréquence, donnée en cm^{-1}
ω_0	fréquence d'élongation symétrique métal-ligand, donnée en cm^{-1}
x_A	décalage, donné en Å, le long de la coordonnée normale du minimum du puit d'énergie potentielle de l'état triplet
x_F	décalage, donné en Å, le long de la coordonnée normale du minimum du puit d'énergie potentielle de l'état singulet
ζ	constante de couplage spin-orbite, donnée en cm^{-1}
B	paramètre de Racah pour la répulsion interélectronique, donné en cm^{-1}
bipy	2,2'-bipyridine
Bpm	bis(3,5-diméthylpyrazol-1-yl)méthane
C	paramètre de Racah pour la répulsion interélectronique, donné en cm^{-1}
cm^{-1}	nombre d'onde, unité d'énergie

dm	décimètre, $1 \text{ dm} = 1 \times 10^{-2} \text{ m}$
DMSO	diméthylsulfoxyde
en	éthylènediamine
g	gramme, unité de masse
Im	imidazole
K	Kelvin, unité de température
m	mètre, unité de longueur
1-MeIm	1-méthylimidazole
4-MeIm	4-méthylimidazole
NCS ⁻	thiocyanate
Ni(II)	nickel(II)
nm	nanomètre, $1 \text{ nm} = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$
NO ₃ ⁻	nitrate
O _h	symbole pour le groupe ponctuel octaédrique
phen	1,10-phénanthroline
T	Température, en K
Tpm	tris(3,5-diméthylpyrazol-1-yl)méthane
u.a.	unité arbitraire
UV	ultraviolet, région du spectre électromagnétique comprise entre 390 nm et 180 nm
v	nombre quantique vibrationnel
Vis	visible, région du spectre électromagnétique comprise entre 750 nm et 390 nm

À Papa....

Chapitre 1 : Introduction

Qu'une conversation soit inaudible au téléphone, qu'il y ait de la « neige » à l'écran de la télévision ou qu'il soit impossible de capter une station de radio, on subit chaque jour les effets d'interférence destructive entre les ondes électromagnétiques.

Le phénomène d'interférence peut être visualisé avec l'exemple d'un caillou lancé à l'eau. Lorsqu'il est lancé dans un bassin d'eau calme, un patron de vagues est observé. Si, quelques mètres plus loin, un autre caillou est lancé dans le bassin d'eau calme, un autre patron de vagues sera observé. Si les deux cailloux sont lancés à l'eau en même temps, le patron de vagues observé ne sera pas la somme des patrons observés lorsqu'un seul caillou y était jeté un à la fois; il y a interférence entre les patrons individuels de vagues. Une interférence résulte toujours de l'interaction entre deux composantes et le résultat de cette interaction n'est jamais la somme des composantes individuelles.

Le phénomène d'interférence ne s'applique pas exclusivement aux ondes. Les interférences peuvent grandement influencer les propriétés des matériaux à l'échelle des dimensions moléculaires, c'est-à-dire de l'ordre du nanomètre. Par exemple, le phénomène d'interférence peut être observé dans les arrangements de points quantiques [1, 2]. Les points quantiques sont des ensembles d'électrons confinés dans les trois dimensions, entraînant ainsi une quantification de leurs charges et niveaux d'énergie [1]. La conductance prévue en l'absence d'interférence, pour un point quantique lié à deux fils, est la somme des contributions individuelles du point quantique et des fils. Les interférences sont observées comme une diminution inattendue de la conductance et de la densité d'états pour un flux électromagnétique donné. Dans un arrangement bidimensionnel de points quantiques, plus la différence entre les niveaux d'énergie est grande, plus la diminution de la conductance résultant de l'interférence est importante [2]. Le phénomène d'interférence est aussi observé en microscopie à effet tunnel lorsqu'un atome est déposé sur un métal [1].

L'interférence résulte de l'interaction entre le quasi-continuum d'états du métal et les niveaux discrets de l'atome.

À l'intérieur même des molécules, c'est-à-dire à des dimensions de l'ordre de l'Ångström, des interférences peuvent se produire. Elles surviennent lorsque deux états avec des propriétés différentes et près en énergie interagissent, comme deux états électroniques avec des multiplicités de spin différentes interagissant par couplage. Cette situation est fréquemment observée dans les molécules. Beaucoup d'efforts sont déployés afin de prédire justement et expliquer leurs propriétés.

Quelques protéines, dont l'hémoglobine et le cytochrome P450, ont des états électroniques de multiplicité de spin différente entre lesquels il y a couplage. Lorsque le monoxyde de carbone se lie à l'ion de fer(II) de l'hémoglobine, l'hème passe d'un état singulet à un état quintuplet. Plusieurs méthodes de calcul ont été appliquées à ce genre de systèmes, mais sont incapables de considérer le couplage : le temps de calcul et la complexité devenant trop importants. Une méthode de calcul semi-empirique a été proposée pour prédire les populations dans chacun des états excités de spin différents pour un système modélisant l'hémoglobine [3]. Des calculs théoriques ne sont pas suffisants pour étudier ces phénomènes, des données expérimentales sont aussi essentielles. Les méthodes spectroscopiques fournissent beaucoup d'informations sur l'énergie des états, fréquences de vibrations, etc. La spectroscopie combinée aux modèles théoriques doivent être appliqués ensemble, comme développé ici pour quelques complexes du nickel(II).

Il existe quelques exemples où des calculs sur les états électroniques excités ont été effectués avec des modèles et molécules purement théoriques. La photodissociation d'une molécule diatomique, lorsque deux états excités dissociatifs sont près en énergie, a été modélisée avec des puits d'énergie potentielle [4, 5]. La population dans chaque état dissociatif dépend de l'interaction entre ceux-ci. Le rendement quantique de dissociation, proportionnel à la population dans chaque état, a été étudié en fonction de la fréquence de la radiation utilisée, de la forme des puits

et de la durée de l'impulsion laser d'excitation utilisée pour initier la photodissociation. La prédiction de la séquence d'impulsions laser maximisant le rendement d'une réaction est une application intéressante de ce type de calcul. De tels calculs ont été effectués pour la photoisomérisation *trans-cis* du chromophore rétinale de bactériorhodopsine pour deux forces de couplage différentes entre les états, chaque état correspondant à un isomère [6].

Dans les complexes de métaux de transition, il est assez fréquent d'avoir deux états électroniques avec des multiplicités de spin différentes, près en énergie et interagissant par couplage spin-orbite. Cette situation apparaît sur un spectre comme une transition interdite de spin d'énergie comparable à une transition permise de spin. Une transition interdite de spin donne souvent une bande étroite, ayant une largeur à mi-hauteur de quelques nanomètres, illustrée schématiquement à la Figure 1.1a) alors qu'une transition permise de spin donne une bande large, dont la largeur à mi-hauteur est de quelques centaines de nanomètres, tel qu'illustrée à la Figure 1.1b). D'un point de vue intuitif, lorsque ces deux types de transitions sont près en énergie, un spectre comme celui présenté à la Figure 1.1c) devrait être obtenu. En réalité, la forme du spectre d'absorption obtenu est présentée à la Figure 1.2. Ce spectre n'est pas la somme des spectres pour les transitions individuelles : aucune bande étroite n'apparaît sur le spectre et il y a une diminution inattendue de l'intensité de la bande indiquée par la flèche. La diminution d'intensité est nommée creux d'interférence et est le résultat de l'interaction entre les états excités. S'il n'y avait aucun couplage spin-orbite entre les états excités, le spectre aurait l'allure de celui présenté à la Figure 1.1c). Dans certaines conditions, telles des mesures sur un échantillon cristallin à basse température, la bande peut montrer une structure vibronique résolue et intéressante permettant une analyse détaillée [7].

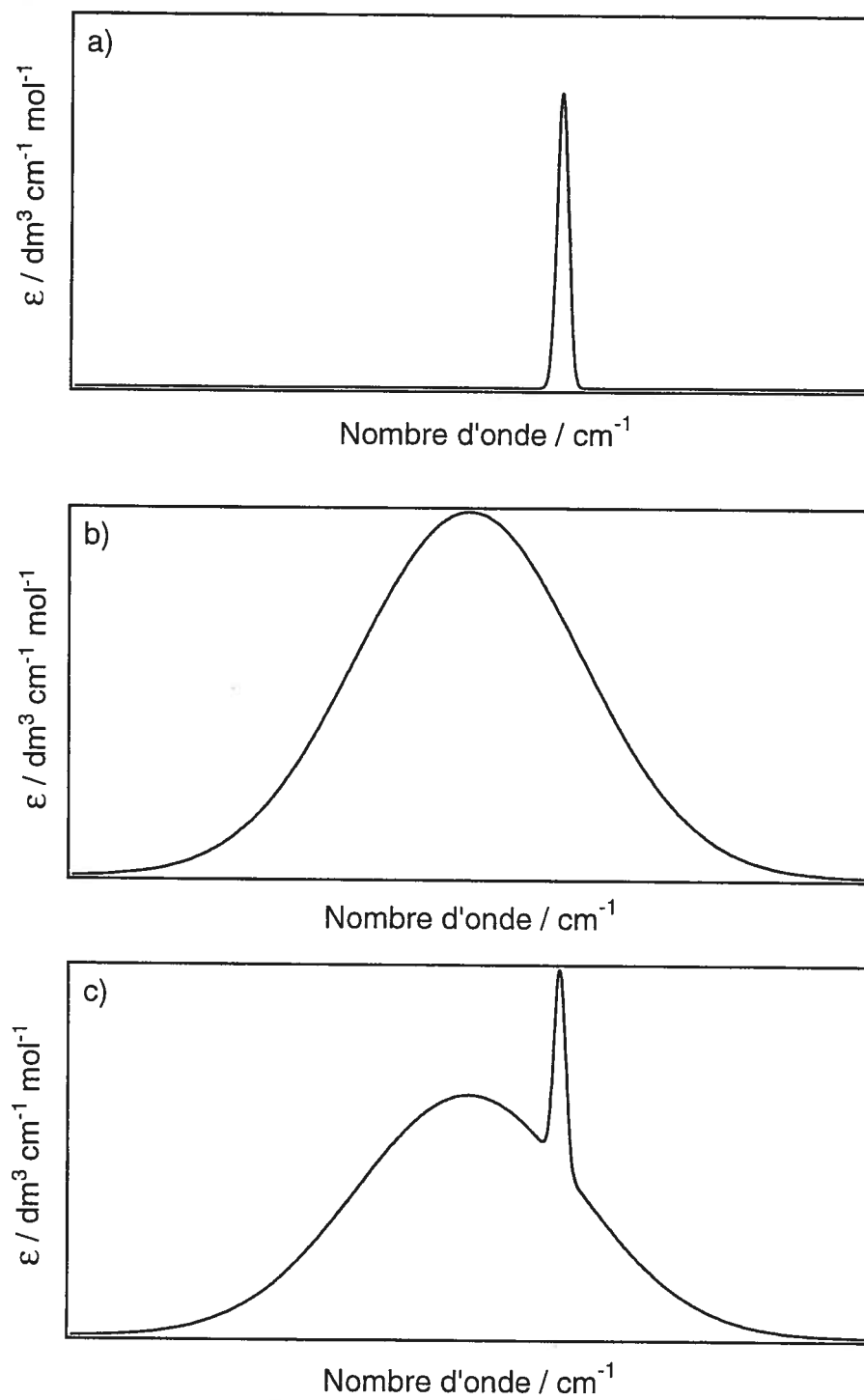


Figure 1.1 : a) Forme typique de la bande pour une transition interdite de spin
b) Forme typique de la bande pour une transition permise de spin
c) Somme des spectres a) et b)

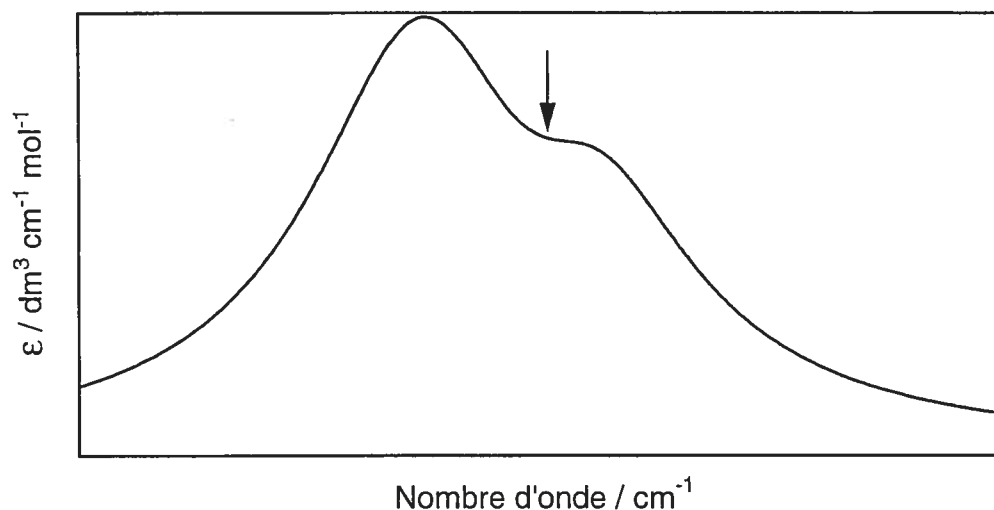


Figure 1.2 : Forme d'un spectre d'absorption lorsque deux états avec des multiplicités de spin différentes ont des énergies similaires et interagissent par couplage spin-orbite. La flèche indique la position du creux d'interférence

Dans un complexe ayant deux états électroniques excités avec des multiplicités de spin différentes, deux situations peuvent décrire l'arrangement des puits d'énergie potentielle. Ces deux cas sont présentés aux Figures 1.3a) et 1.4a). Dans le premier cas, l'état final de la transition interdite est à plus basse énergie que l'état final de la transition permise alors que dans le deuxième cas, l'état final de la transition interdite est à plus haute énergie que l'état final de la transition permise. Les puits en trait plein sur les Figures 1.3a) et 1.4a), puits diabatiques, représentent les états lorsqu'il n'y a aucune interaction entre eux. Les puits pointillés, puits adiabatiques, sont les puits résultants du couplage spin-orbite. Les deux types de puits sont essentiels pour l'analyse des spectres. Le puit de l'état fondamental a son minimum à zéro selon l'abscisse et l'ordonnée.

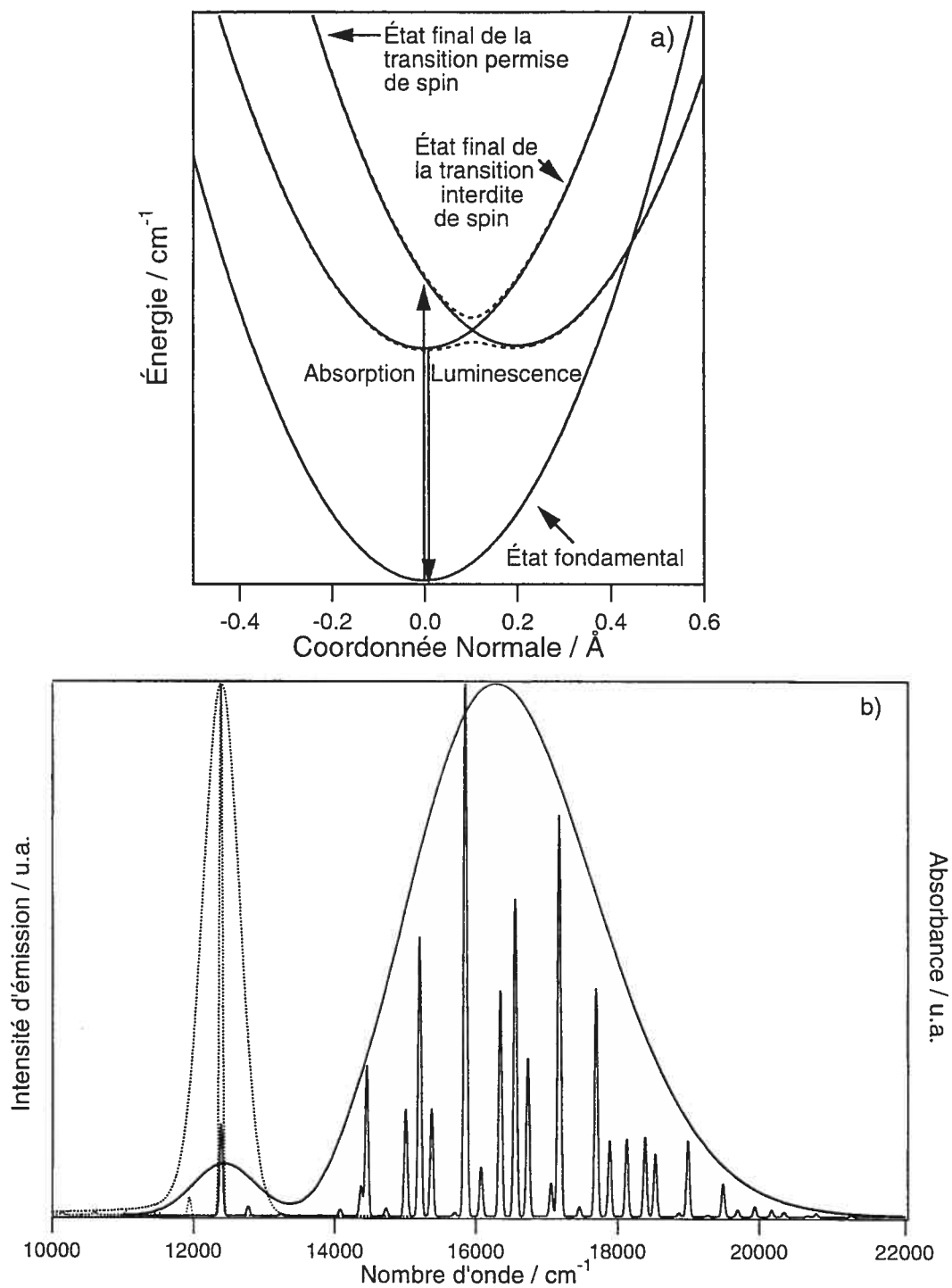


Figure 1.3 : a) Puits d'énergie potentielle décrivant les états électroniques excités. Les puits diabatiques sont dessinés en trait plein et les puits adiabatiques, en trait pointillé.

b) Spectres d'absorption et d'émission pour le système de puits illustré en a), calculés avec deux résolutions différentes. Le spectre d'émission est illustré en pointillé.

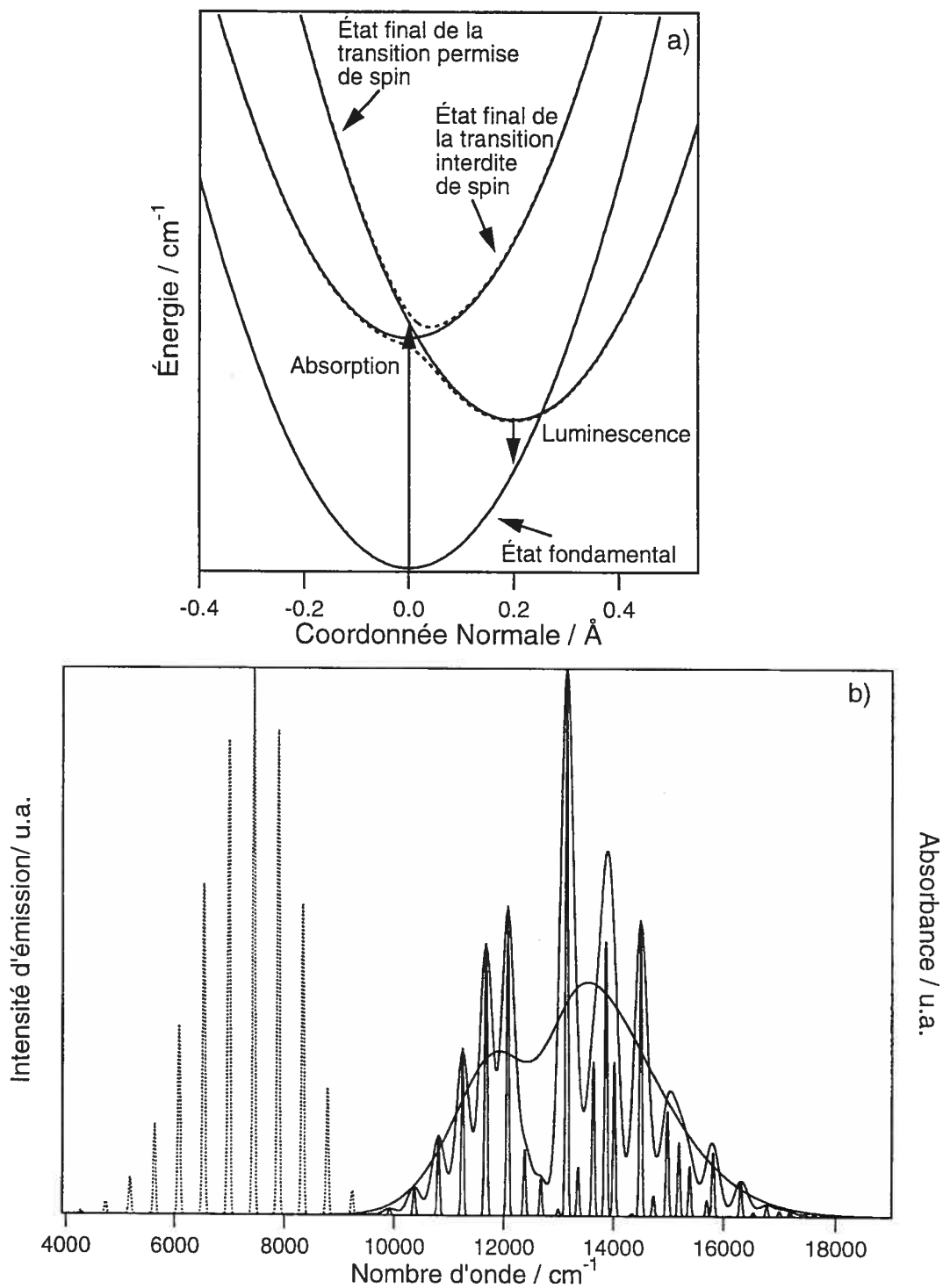


Figure 1.4 : a) Puits d'énergie potentielle décrivant les états électroniques excités. Les puits diabatiques sont dessinés en trait plein et les puits adiabatiques, en trait pointillé.
 b) Spectres d'absorption, calculés avec trois résolutions différentes et d'émission (pointillé) pour le système de puits illustré en a).

La présence d'un creux d'interférence dans un spectre, comme celui à la Figure 1.2, peut être interprété avec les puits de potentiel des Figures 1.3 et 1.4. Lorsqu'il n'y a pas de couplage spin-orbite, les états sont décrits par les puits diabatiques. Le point où les deux puits diabatiques se croisent est « étanche », la molécule restera dans le puit où elle a été excitée initialement. Le spectre d'absorption obtenu aura la même forme que celui présenté à la Figure 1.1c). S'il y a couplage spin-orbite entre les deux états excités, l'intersection entre les deux puits n'est plus étanche. Lors du passage de la molécule à l'intersection entre les deux puits, une partie peut être transférée sur le puit de l'état final de la transition interdite. Les deux populations évoluent différemment et lorsque les fractions se rencontrent, il peut y avoir interférence, donnant lieu au creux dans le spectre d'absorption [8, 9]. Les interférences surviennent à cause des propriétés d'onde de la matière. L'explication donnée ci-haut est qualitative. Pour une analyse complète et exacte, les deux ensembles de puits, diabatiques et adiabatiques, doivent être considérés et les fonctions d'onde dépendantes du temps doivent être calculées.

Les spectres d'absorption présentés aux Figures 1.3b) et 1.4b) ont des allures bien différentes. L'énergie relative des puits excités est ce qui différencie les ensembles de puits. L'énergie du puit de l'état final de la transition interdite est la même sur les deux figures. Par contre, l'énergie du puit de l'état final de la transition permise varie. L'énergie du creux d'interférence est la même sur les deux spectres d'absorption calculés. Les intensités relatives de la portion de la bande à plus basse énergie que le creux et de celle à plus haute énergie diffèrent pour les deux spectres calculés. Cette différence de forme de la bande dépend de la position du croisement des puits selon l'abscisse, laquelle est influencée par l'énergie relative des puits. Les spectres d'absorption ont été calculés avec des résolutions différentes. Expérimentalement, la résolution dépend de la température, de l'interaction entre la molécule et ses voisins et entre la molécule et le solvant. Les spectres les plus résolus permettent, en spectroscopie d'absorption, de connaître les fréquences de

vibration de l'état excité et le décalage des puits selon l'abscisse. Par contre, il est impossible d'obtenir ces informations lorsque les spectres ne sont pas résolus.

Les spectres d'émission sont présentés sur les mêmes figures et sont calculés avec différentes résolutions. L'état initial de la transition de luminescence est le niveau vibrationnel $v = 0$ du puit adiabatique le plus bas en énergie. À la Figure 1.3, ce minimum est presque directement au-dessus de l'état fondamental, lequel est l'état final de la transition. Le spectre est une bande très étroite. À noter la présence de pics de faible intensité à plus basse énergie que le pic principal, indiquant que les puits n'ont pas exactement la même forme, une conséquence du couplage entre les états excités. À la Figure 1.4, le minimum du puit adiabatique de plus basse énergie est décalé à environ 0.2 \AA par rapport à l'état fondamental, le spectre d'émission est une bande large. Il n'y a pas de creux d'interférence dans les spectres de luminescence, mais grâce à ceux-ci, il est possible de déterminer quel état est à plus basse énergie.

L'analyse de la forme, la largeur et la position des bandes et du creux d'interférence permet d'obtenir de l'information sur les états électroniques d'une molécule. L'analyse des spectres d'absorption et d'émission provenant d'un ensemble d'états couplés avec un modèle de puits de potentiel pour les états électroniques est le sujet principal de ce travail. Une telle analyse est importante, car les creux d'interférence sont présents dans les spectres d'absorption de nombreux complexes dont plusieurs exemples sont donnés dans le Tableau 1.1.

Tableau 1.1 : Énergie et états électroniques pertinents pour les creux d'interférence observés dans les spectres d'absorption d'une vaste gamme de complexes

Ion	Environnement	Complexe, réseau cristallin ou phase vitreuse dopée	Transition	Énergie interférence /cm ⁻¹	Référence
Cr ⁴⁺ d ²	CrO ₄ ⁴⁻ Tétraédrique	Ca ₂ GeO ₄ :Cr ⁴⁺	³ A _{2g} → ³ T _{2g} , ¹ A _{1g}	14730 ^a	[10]
		Mg ₂ SiO ₄ :Cr ⁴⁺	³ A _{2g} → ³ T _{2g} , ¹ A _{1g}	15240 ^a	[10]
Mn ⁵⁺ d ²	MnO ₄ ³⁻ Tétraédrique	0.1Mn ⁵⁺ :Li ₃ PO ₄	³ A _{2g} → ³ T _{2g} , ¹ E _g	8959.0 ^a	[11]
		0.1Mn ⁵⁺ :Li ₃ AsO ₄	³ A _{2g} → ³ T _{2g} , ¹ E _g	8951.5 ^a	[11]
		0.1Mn ⁵⁺ :Li ₃ VO ₄	³ A _{2g} → ³ T _{2g} , ¹ E _g	8936.3 ^a	[11]
		0.03Mn ⁵⁺ : Sr ₅ (PO ₄) ₃ Cl	³ A _{2g} → ³ T _{2g} , ¹ E _g	8558.4 ^a	[11]
		0.3Mn ⁵⁺ : Sr ₅ (VO ₄) ₃ Cl	³ A _{2g} → ³ T _{2g} , ¹ E _g	8571.1 ^a	[11]
		0.03Mn ⁵⁺ : Ba ₅ (PO ₄) ₃ Cl	³ A _{2g} → ³ T _{2g} , ¹ E _g	8487.0 ^a	[11]
		0.03Mn ⁵⁺ : Ba ₅ (VO ₄) ₃ Cl	³ A _{2g} → ³ T _{2g} , ¹ E _g	8498.8 ^a	[11]
		0.1Mn ⁵⁺ :Ca ₂ PO ₄ Cl	³ A _{2g} → ³ T _{2g} , ¹ E _g	8399.9 ^a	[11]
		0.1Mn ⁵⁺ : Ca ₂ VO ₄ Cl	³ A _{2g} → ³ T _{2g} , ¹ E _g	8322.4 ^a	[11]
		0.1Mn ⁵⁺ :Sr ₂ VO ₄ Cl	³ A _{2g} → ³ T _{2g} , ¹ E _g	8305.2 ^a	[11]
Cr ³⁺ d ³	CrBr ₆ ³⁻ Octaédrique	CrBr ₃	⁴ A _{2g} → ⁴ T _{2g} , ² E _g	13955 ^a	[12]
			⁴ A _{2g} → ⁴ T _{2g} , ² T _{1g}	14400 ^a	
			⁴ A _{2g} → ⁴ T _{1g} , ² T _{2g}	19150 ^a	
	CrCl ₆ ³⁻ Octaédrique	CrCl ₃	⁴ A _{2g} → ⁴ T _{2g} , ² E _g	14200 ^a	[12]
			⁴ A _{2g} → ⁴ T _{2g} , ² T _{1g}	14600 ^a	
			⁴ A _{2g} → ⁴ T _{1g} , ² T _{2g}	19875 ^a	
	CrCl ₅ F ³⁻ Octaédrique	52ZrF ₄ , 12.5BaF ₂ , 7.5BaCl ₂ , 11.85NaF, 9NaCl, 4.5LaF ₃ , 2.5AlF ₃ , 0.15CrF ₃	⁴ A _{2g} → ⁴ T _{2g} , ² E _g	14375 ^a	[13]
			⁴ A _{2g} → ⁴ T _{2g} , ² T _{1g}	15150 ^a	
CrF ₆ ³⁻ Octaédrique	(Et ₄ N) ₃ Cr ₂ F ₉	⁴ A _{2g} → ⁴ T _{2g} , ² E _g	15000 ^a	[14]	
		⁴ A _{2g} → ⁴ T _{2g} , ² T _{1g}	15800 ^a		
		⁴ A _{2g} → ⁴ T _{2g} , ² E _g	15200 ^a		
Cr ³⁺ 0.5%:30BaF ₂ , 12InF ₃ ,18GaF ₃ ,20Z nF ₃ ,10YF ₃ ,10ThF ₄	52ZrF ₄ , 20BaF ₂ , 20.85NaF, 4.5LaF ₃ , 2.5AlF ₃ , 0.15CrF ₃	⁴ A _{2g} → ⁴ T _{2g} , ² E _g	16075 ^a	[13]	
		⁴ A _{2g} → ⁴ T _{2g} , ² T _{1g}	15257 ^a		
Cr ³⁺ 0.5%:30BaF ₂ , 12InF ₃ ,18GaF ₃ ,20Z nF ₃ ,10YF ₃ ,10ThF ₄	52ZrF ₄ , 20BaF ₂ , 20.85NaF, 4.5LaF ₃ , 2.5AlF ₃ , 0.15CrF ₃	⁴ A _{2g} → ⁴ T _{2g} , ² E _g	15257 ^a	[15]	
		⁴ A _{2g} → ⁴ T _{2g} , ² T _{1g}	15750 ^b		

Cr ³⁺ d ³	CrF ₆ ³⁻ Octaédrique	Cr ³⁺ 0.5% : 30BaF ₂ ,18InF ₃ , 12GaF ₃ ,20ZnF ₃ , 10YF ₃ ,10ThF ₄ :	${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}, {}^2E_g$ ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}, {}^2T_{1g}$	15245 ^a 15650 ^b	[15, 16]
		Cr ³⁺ 0.5% :30BaF ₂ , 30InF ₃ , 20ZnF ₃ ,10YF ₃ , 10ThF ₄	${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}, {}^2E_g$ ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}, {}^2T_{1g}$	15227 ^a 15600 ^b	[15]
		Cr ³⁺ 0.5% : 58ZrF ₄ ,18BaF ₂ , 5.5LaF ₃ ,3AlF ₃ , 15NaF	${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}, {}^2E_g$ ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}, {}^2T_{1g}$	15238 ^a 15650 ^b	[15]
		Cr ³⁺ 0.5% : 57ZrF ₄ ,34BaF ₂ , 4.5LaF ₃ ,4AlF ₃ :	${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}, {}^2E_g$ ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}, {}^2T_{1g}$	15199 ^a 15650 ^b	[15]
		Cr ³⁺ 0.5% :62ZrF ₄ , 30BaF ₂ , 8LaF ₃	${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}, {}^2E_g$ ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}, {}^2T_{1g}$	15245 ^a 15550 ^b	[15]
		22InF ₃ , 2GdF ₃ , 18GaF ₃ , 20ZnF ₂ , 20SrF ₂ , 15.8BaF ₂ , 2NaF ₂ , 0.2CrF ₃	${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}, {}^2E_g$	15068 ^b	[17]
		0.5 Cr ³⁺ : 20PbF ₂ , 25BaF ₂ , 50InF ₃ , 5SrF ₂ , 5YF ₃ , 2AlF ₃	${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}, {}^2E_g$	15198 ^a	[18]
		0.5 Cr ³⁺ : 36PbF ₂ , 35GaF ₃ , 24ZnF ₂ , 5YF ₃ , 2AlF ₃	${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}, {}^2E_g$	15218 ^a	[18]
		0.5 Cr ³⁺ : 20PbF ₂ , 25BaF ₂ , 50InF ₃ , 5ZnF ₂ , 5YF ₃ , 2AlF ₃	${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}, {}^2E_g$	15218 ^a	[18]
	CrN ₃ O ₃ ³⁻ Octaédrique	Cr ₂ (OH) ₃ (tacn) ₂	${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}, {}^2T_{2g}$	20500b ^a	[19]
	CrO ₆ ⁹⁻ Octaédrique	MgCr ₂ O ₄	${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}, {}^2E_g$ ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}, {}^2T_{1g}$	14400 ^a 15200 ^a	[20]
		Cr ₂ O ₃	${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}, {}^2T_{1g}$	13900 ^a	[20]
		YCrO ₃	${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}, {}^2E_g$ ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}, {}^2T_{1g}$	13700 ^a 14400 ^a	[20]
		Ca ₃ Cr ₂ Si ₃ O ₁₂	${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}, {}^2E_g$ ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}, {}^2T_{1g}$	13800 ^a 14400 ^a	[20]
		0.8Cr ³⁺ :MgAl ₂ O ₄	${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}, {}^2E_g$ ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}, {}^2T_{1g}$	14700 ^a 15220 ^a	[20]
0.05Cr ³⁺ : Al ₂ O ₃		${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}, {}^2E_g$ ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}, {}^2T_{1g}$	14400 ^a 15200 ^a	[20]	

Cr ³⁺ d ³	CrO ₆ ⁹⁻ Octaédrique	0.05Cr ³⁺ : YAlO ₃	${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}, {}^2E_g$ ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}, {}^2T_{1g}$	14000 ^a 14500 ^a	[20]		
		0.05Cr ³⁺ : CaTiO ₃	${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}, {}^2T_{1g}$	15200 ^a	[20]		
		0.1Cr ³⁺ : Y ₃ Al ₅ O ₁₂	${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}, {}^2T_{1g}$	14900 ^a	[20]		
		Cr ³⁺ : ZrO ₂ ·33%Y ₂ O ₃	${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}, {}^2E_g$ ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}, {}^2T_{1g}$	14300 ^a 15200 ^a	[9]		
		0.1%Cr ³⁺ : La ₃ Ga _{5.5} Nb _{0.5} O ₁₄	${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}, {}^2E_g$ ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}, {}^2T_{1g}$	14140 ^b 15560 ^b	[21]		
		0.1%Cr ³⁺ : La ₃ Ga _{5.5} Ta _{0.5} O ₁₄	${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}, {}^2E_g$ ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}, {}^2T_{1g}$	14000 ^b 15300 ^b	[21]		
		0.3Cr ₂ O ₃ , 74 P ₂ O ₅ , 26 Al ₂ O ₃	${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}, {}^2E_g$ ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}, {}^2T_{1g}$	14793 ^a 15700 ^b	[22, 23]		
		0.3Cr ₂ O ₃ , 67 P ₂ O ₅ , 33 CaO	${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}, {}^2E_g$ ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}, {}^2T_{1g}$	14800 ^b 15700 ^b	[23]		
		0.1Cr ₂ O ₃ , 67P ₂ O ₅ , 33 Na ₂ O	${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}, {}^2E_g$ ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}, {}^2T_{1g}$	14800 ^a 15700 ^b	[22, 23]		
		0.1Cr ₂ O ₃ , 74SiO ₂ , 13 Na ₂ O, 13 CaO	${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}, {}^2E_g$ ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}, {}^2T_{1g}$	14780 ^a 15700 ^b	[22, 23]		
		0.1Cr ₂ O ₃ , 66.6SiO ₂ , 33.3Li ₂ O	${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}, {}^2E_g$ ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}, {}^2T_{1g}$	14734 ^a 15660 ^b	[22, 24]		
		0.1Cr ₂ O ₃ , 66.6SiO ₂ , 33.3K ₂ O	${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}, {}^2E_g$ ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}, {}^2T_{1g}$	14750 ^b 15660 ^b	[24]		
		0.1Cr ₂ O ₃ , 66.6SiO ₂ , 33.3Na ₂ O	${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}, {}^2E_g$ ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}, {}^2T_{1g}$	14750 ^b 15660 ^b	[24]		
		0.02% Cr ³⁺ : 73SiO ₂ , 14Na ₂ CO ₃ , 13CaCO ₃	${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}, {}^2E_g$	14760 ^a	[22, 25]		
		V ²⁺ d ³	VF ₆ ⁴⁻ Octaédrique	KMgF ₃ : V ²⁺	${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}, {}^2E_g$ ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}, {}^2T_{1g}$ ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}, {}^2T_{2g}$	12630 ^a 13340 ^a 18420 ^a	[26]
			VO ₆ ¹⁰⁻ Octaédrique	(NH ₄) ₂ V(H ₂ O) ₆ (SO ₄) ₂	${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}, {}^2E_g$ ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}, {}^2T_{1g}$ ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}, {}^2T_{2g}$	12300 ^a 12780 ^a 13000 ^a	[27]
Mn ³⁺ d ⁴	MnO ₆ ⁹⁻ Octaédrique	0.5%Ce, 0.5%Mn ³⁺ : YAlO ₃	${}^5E \rightarrow {}^5T_2, {}^3E$	19840 ^a	[28]		
		Mn ³⁺ 0.05% : Gd ₃ Sc ₂ Ga ₃ O ₁₂	${}^5E_g \rightarrow {}^5T_{2g}, {}^3E_g$	20150 ^a	[29]		
		Mn ³⁺ 0.05% : Y ₃ Sc ₂ Ga ₃ O ₁₂	${}^5E_g \rightarrow {}^5T_{2g}, {}^3E_g$	20150 ^a	[29]		
		Mn ³⁺ 0.2% : Gd ₃ Ga ₅ O ₁₂ :	${}^5E_g \rightarrow {}^5T_{2g}, {}^3E_g$	20200 ^a	[29]		

Mn ³⁺ d ⁴	MnO ₆ ⁹⁻ Octaédrique	Mn ³⁺ 0.4% : Y ₃ Ga ₅ O ₁₂	⁵ E _g → ⁵ T _{2g} , ³ E _g	20150 ^a	[29]
		Mn ³⁺ 0.4% : Y ₃ Al ₂ O ₁₂	⁵ E _g → ⁵ T _{2g} , ³ E _g	20150 ^a	[29]
Ni ²⁺ d ⁸	NiO ₆ ¹⁰⁻ Octaédrique	Ni(H ₂ O) ₆ ²⁺	³ A _{2g} → ³ T _{1g} , ¹ E _g	14850 ^a	[9]
	NiN ₆ ²⁺ Octaédrique	[Ni(C ₁₄ H ₃₄ N ₈)] ^c	³ A _{2g} → ³ T _{2g} , ¹ E _g	12505 ^a	[30]
	NiN ₅ S ²⁺ Octaédrique	[Ni(C ₁₅ H ₃₄ N ₆ S)] ^d	³ A _{2g} → ³ T _{2g} , ¹ E _g	10890 ^a	[30]
	NiN ₄ S ₂ ²⁺ Octaédrique	[Ni(C ₁₅ H ₃₃ N ₅ S ₂)] ^e	³ A _{2g} → ³ T _{2g} , ¹ E _g ³ A _{2g} → ³ T _{1g} (F), ¹ A _{1g}	10485 ^a 17515 ^a	[30]
	NiN ₃ S ₃ ²⁺ Octaédrique	[Ni(C ₁₅ H ₃₂ N ₄ S ₃)] ^f	³ A _{2g} → ³ T _{2g} , ¹ E _g ³ A _{2g} → ³ T _{1g} (F), ¹ A _{1g}	9980 ^a 16515 ^a	[30]
	NiS ₆ ²⁺ Octaédrique	[Ni(C ₁₆ H ₃₀ S ₆)]	³ A _{2g} → ³ T _{2g} , ¹ E _g	8365 ^a	[30]
Eu ²⁺ 4f ⁷		Eu _{0.002} B ₅ O ₉ Br	⁸ S _{7/8} → 4f ⁶ 5d, ⁶ I _{7/2} ⁸ S _{7/8} → 4f ⁶ 5d, ⁶ I _{9/2} ⁸ S _{7/8} → 4f ⁶ 5d, ⁶ I _{11/2}	30727 ^a 31101 ^a 31230 ^a	[31]
		Ba _{4.995} Eu _{0.005} SiO ₄ Br ₆	⁸ S _{7/8} → 4f ⁶ 5d, ⁶ I _{9/2} ⁸ S _{7/8} → 4f ⁶ 5d, ⁶ I _{11/2}	31002 ^a 31221 ^a	[31]

^a Valeurs tirées de la référence

^b Valeurs déterminées à partir du spectre présenté dans la référence

^c Ligand encapsulant hexadentate : 1,8-diamino-3,6,10,13,16,19-hexaazabicyclo[6.6.6]icosane

^d Ligand encapsulant hexadentate : 1-méthyl-8-amino-3-thia-6,10,13,16,19-pentaazabicyclo[6.6.6]icosane

^e Ligand encapsulant hexadentate : 1-méthyl-8-amino-3,13-dithia-6,10,16,19-tétraazabicyclo[6.6.6]icosane

^f Ligand encapsulant hexadentate : 1,8-diméthyl-3,6,10,13,16,19-hexathiabicyclo[6.6.6]icosane

Il est surprenant, malgré autant d'observations expérimentales de creux d'interférence, que leur modélisation ait été jusqu'à ce jour négligée. Mis à part une étude détaillée avec puits d'énergie potentielle des spectres d'absorption des complexes [Ni(H₂O)₆]²⁺ [7, 9] et [CrO₆]⁹⁻ sous forme de Cr³⁺ : ZrO₂, 33%Y₂O₃ [9], les analyses des spectres avec creux d'interférence ne sont pas très rigoureuses : les modèles développés pour les atomes sont appliqués directement aux molécules (antirésonances de Fano) [13, 15, 17, 18, 21-24, 26, 31], approche problématique discutée au Chapitre 3 ou encore une analyse phénoménologique est effectuée sans

tenir compte de l'origine de l'interférence [32-35]. L'analyse phénoménologique comprend les modèles empiriques caractérisant les liaisons. Ces modèles sont qualitatifs et leur précision est limitée. La série néphélauxétique et la série spectrochimique en sont des exemples. L'analyse proposée ici est rigoureuse, car elle utilise les puits d'énergie potentielle et tient compte du couplage spin-orbite. De plus, il est possible d'obtenir des valeurs précises pour les paramètres moléculaires permettant une comparaison quantitative entre différents complexes faisant le lien avec les séries néphélauxétique et spectrochimique. Les complexes du nickel(II) ont été choisis pour l'analyse, car les interférences se produisent entre deux états électroniques seulement et parce qu'il est simple, en changeant les ligands, de varier l'énergie des transitions permises pour obtenir des situations comparables aux Figures 1.3 et 1.4.

Les complexes étudiés sont d'abord présentés au Chapitre 2 avec leurs spectres d'absorption, de luminescence et Raman. Les modèles utilisés sont ensuite présentés au Chapitre 3 en plus de l'effet d'une variation de chaque paramètre individuel sur le spectre calculé. Le modèle sous forme d'une équation analytique est appliqué aux spectres non-résolus des complexes au Chapitre 4. Les valeurs des paramètres moléculaires obtenues de l'équation sont comparées entre les différents complexes. Finalement, au Chapitre 5 le modèle est appliqué aux spectres d'absorption de deux complexes dans lesquels une progression vibronique résolue est observée. L'écart entre les maxima de la progression n'étant pas constant, le calcul de ces spectres permet de cerner les limites du modèle à base des puits unidimensionnels présentés aux Figures 1.3a) et 1.4a).

Chapitre 2: Caractérisation spectroscopique des complexes du nickel(II)

2.1 Introduction et présentation des complexes

Des complexes octaédriques du nickel(II) avec des ligands monodentates, didentates et tridentates ont été étudiés. Les ligands monodentates sont l'eau, le diméthylsulfoxyde (DMSO), l'imidazole, le 1-méthylimidazole, le 4-méthylimidazole et le thiocyanate (NCS⁻). Les ligands didentates sont l'éthylènediamine, le 1,10-phénanthroline, le 2,2'-bipyridine et le bis(3,5-diméthylpyrazol-1-yl)méthane. Le ligand tridentate est le tris(3,5-diméthylpyrazol-1-yl)méthane. Les structures schématiques de ces ligands sont présentées à la Figure 2.1.

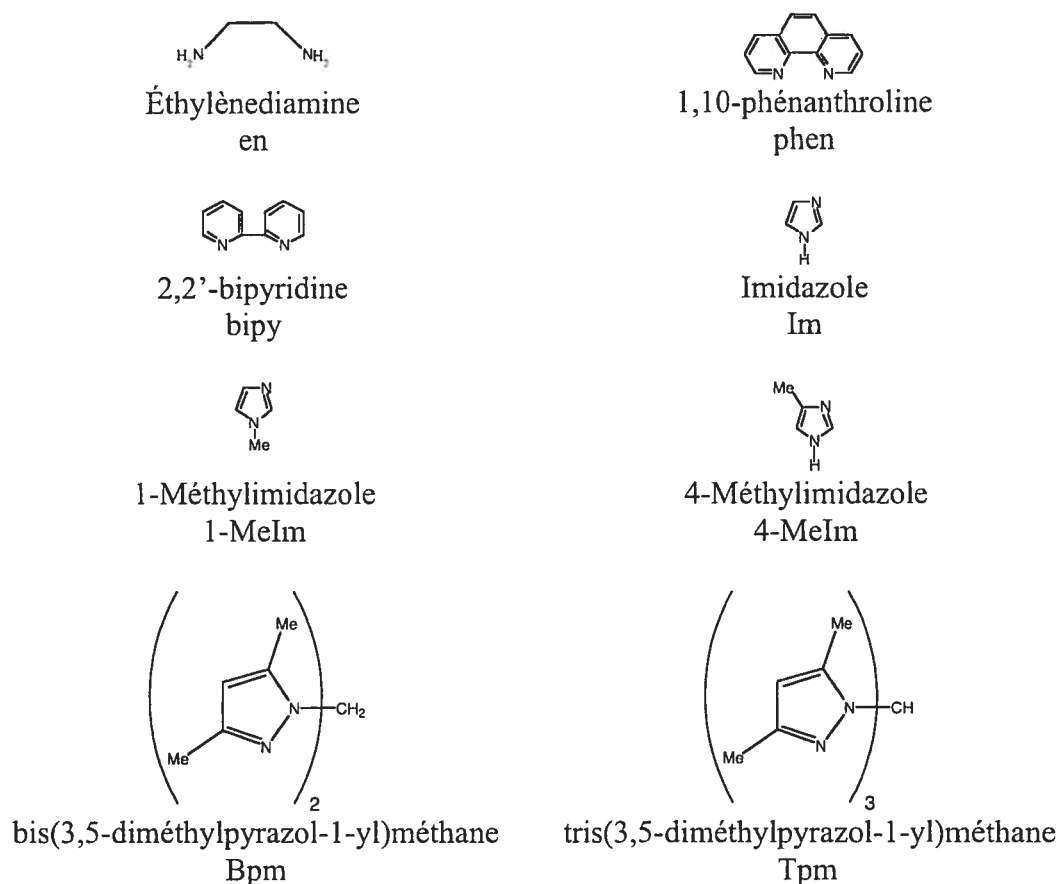


Figure 2.1 : Structures schématiques et abréviations des ligands libres formant les complexes du nickel(II) étudiés.

Les complexes formés de ces ligands sont présentés dans le Tableau 2.1

Tableau 2.1 : Complexes étudiés et leur sphère de coordination

Complexes	Nombre d'atomes d'azote coordonnés	Nombre d'atomes d'oxygène coordonnés
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	0	6
$[\text{Ni}(\text{DMSO})_6]^{2+}$	0	6
$[(\text{Tpm})\text{Ni}(\text{NO}_3)_2]$	3	3
$[(\text{Bpm})_2\text{Ni}(\text{NO}_3)]^+$	4	2
$[(\text{Tpm})_2\text{Ni}]^{2+}$	6	0
$[\text{Ni}(\text{bipy})_3]^{2+}$	6	0
$[\text{Ni}(\text{phen})_3]^{2+}$	6	0
$[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$	6	0
$[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{NCS})_2]$	6	0
$[\text{Ni}(\text{Im})_6]^{2+}$	6	0
$[\text{Ni}(1\text{-MeIm})_6]^{2+}$	6	0
$[\text{Ni}(4\text{-MeIm})_6]^{2+}$	6	0

Les complexes faisant l'objet de l'analyse présentée ici ont des sphères de coordination différentes, telles qu'indiquées dans le Tableau 2.1. De plus, même parmi les complexes coordonnés par six atomes d'azote, les structures des complexes diffèrent : les complexes avec des ligands didentates sont des octaèdres plus déformés que ceux coordonnés par des ligands monodentates. Le spectre d'absorption du complexe $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ a été étudié en détail [7, 9] et les modèles avancés ayant servi à l'analyse de ce spectre sont maintenant appliqués à une vaste gamme de complexes ayant des sphères de coordination différentes et dans lesquels les ligands sont orientés différemment. Il est essentiel, pour tester la validité du modèle, de l'appliquer sur un large éventail de complexes.

La synthèse des complexes est décrite à l'annexe 1. De façon générale, du $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ est dissous dans de l'éthanol et une quantité stœchiométrique de ligand, préalablement dissout, est ajoutée à la solution précédente. Des cristaux sont obtenus par évaporation lente du solvant. Les détails des synthèses sont donnés à l'annexe 1. Les complexes $[(\text{Tpm})\text{Ni}(\text{NO}_3)_2]$, $[(\text{Bpm})_2\text{Ni}(\text{NO}_3)]^+$ et $[(\text{Tpm})_2\text{Ni}]^{2+}$ ont été synthétisés par Annie Michaud et la recristallisation est décrite à l'annexe 1. Les

complexes ont d'abord été caractérisés par diffraction de rayons X et par spectroscopie d'absorption, Raman et de luminescence.

La structure des complexes $[(\text{Tpm})\text{Ni}(\text{NO}_3)_2]$ et $[(\text{Bpm})_2\text{Ni}(\text{NO}_3)]^+$ a été obtenue par diffraction de rayons X [36] et celle du complexe $[(\text{Tpm})_2\text{Ni}]^{2+}$ était en voie d'obtention au moment de la rédaction. Par contre, de fortes évidences obtenues par spectroscopie d'absorption et infrarouge indiquent que le complexe est aussi un octaèdre déformé. Les structures des complexes $[(\text{Tpm})\text{Ni}(\text{NO}_3)_2]$ et $[(\text{Bpm})_2\text{Ni}(\text{NO}_3)]^+$ sont présentées aux Figures 2.2 et 2.3. Les longueurs de liaisons sont rapportées dans le Tableau 2.2.

Les trois liaisons Ni-N du complexe $[(\text{Tpm})\text{Ni}(\text{NO}_3)_2]$ ne sont pas équivalentes, leurs longueurs étant 2.010(3) Å, 2.038(3) Å et 2.135(3) Å. Cette différence des longueurs de liaisons M-N fut souvent observée dans des complexes où M est Co(II,III), Ni(II), Fe(II), Mo, Cr, Cu(II), Zn(II), Pb(II) avec des ligands de type tris(pyridinyle)R et tris(pyrazolyle)R (où R = méthane, borate, silane, oxyde de phosphine, phosphine, amine), que les cycles pyrazolyle/pyridinyle soient substitués ou non [37-43]. Les liaisons nickel(II)-pyrazole (monodentate) mesurent normalement entre 2.072(2) et 2.084(2) Å [39] et les liaisons nickel(II)-pyridine (monodentate), 2.069(2) Å [40]. Toujours dans le complexe $[(\text{Tpm})\text{Ni}(\text{NO}_3)_2]$, deux des trois liaisons nickel(II)-pyrazolyle du ligand tridentate sont beaucoup plus courtes que la liaison nickel(II)-pyrazole monodentate alors que la troisième est significativement plus longue. Les deux ligands NO_3^- ne sont pas équivalents: un est monodentate et l'autre est didentate. La longueur de la liaison Ni-O pour le NO_3^- monodentate est 2.048(2) Å et est plus longue que les liaisons Ni-O du NO_3^- didentate. Les deux liaisons Ni-O du ligand didentate mesurent 2.113(3) Å et 2.118(3) Å et sont équivalentes. Les angles entre les six liaisons indiquent que le complexe est un octaèdre déformé. L'angle O(5)-Ni-O(4) est particulièrement petit soit 61.23(10)°. Les détails de la structure peuvent être trouvés dans le mémoire de maîtrise d'Annie Michaud [36].

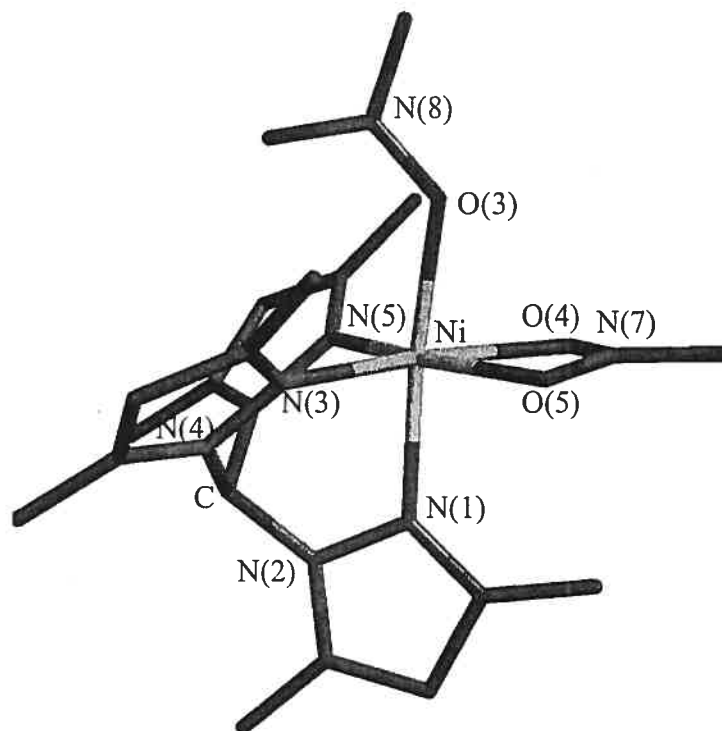


Figure 2.2 : Structure schématique du complexe $[(\text{Tpm})\text{Ni}(\text{NO}_3)_2]$

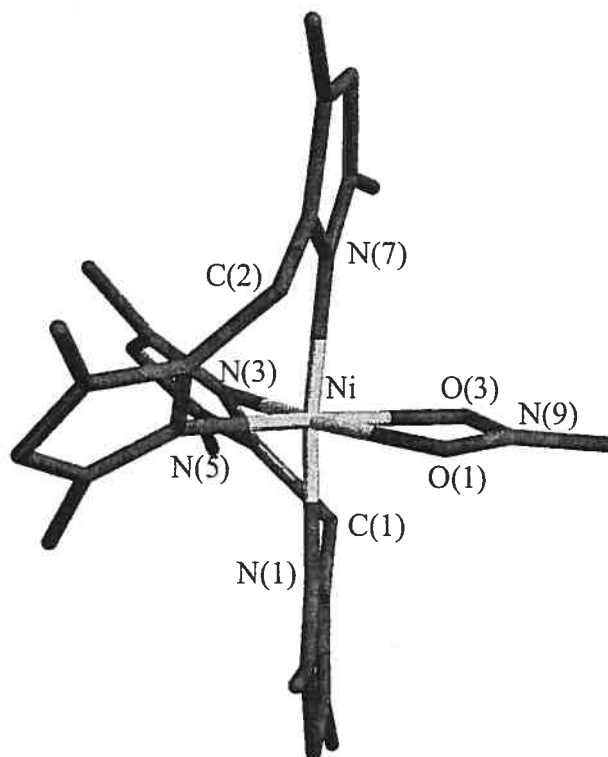


Figure 2.3 : Structure schématique du complexe $[(\text{Bpm})_2\text{Ni}(\text{NO}_3)]^+$

Dans le complexe $[(\text{Bpm})_2\text{Ni}(\text{NO}_3)]^+$, les liaisons entre les atomes d'azote du ligand Bpm et l'ion nickel(II) sont à peu près de même longueur dans un même ligand, soit 2.083(3) Å et 2.091(3) Å pour un ligand Bpm et 2.073(2) Å et 2.074(3) Å pour le second. Entre différents ligands Bpm, la différence est minime. Les liaisons Ni-N du complexe sont sensiblement les mêmes que les longueurs de liaison nickel(II)-pyrazole monodentate. Les liaisons Ni-O d'un ligand NO_3^- didentate ne sont pas équivalentes, une étant 2.140(3) Å et l'autre 2.154(2) Å. Les angles indiquent aussi que la structure est un octaèdre déformé. L'angle O(1)-Ni-O(3) est $60.41(10)^\circ$, soit très semblable à celui dans le complexe précédent pour le NO_3^- didentate. Les angles N(5)-Ni-N(7) et N(3)-Ni-N(1) d'un même ligand Bpm sont respectivement $89.06(12)^\circ$ et $89.50(11)^\circ$. Par contre, les angles entre les atomes d'azote de ligands différents, N(3)-Ni-N(5) et N(1)-Ni-N(5) sont $96.23(11)^\circ$ et $95.61(11)^\circ$.

À des fins de comparaisons, les longueurs de liaisons Ni-N dans les complexes $[\text{Ni}(\text{bipy})_3]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{phen})_3]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{Im})_6]^{2+}$ et $[\text{Ni}(1\text{-MeIm})_6]^{2+}$, rapportées dans le Tableau 2.2, ont été obtenues en faisant la moyenne des longueurs trouvées dans la référence [44] pour chaque complexe et sont respectivement 2.08(2) Å, 2.09(9) Å, 2.13(2) Å, 2.13(1) Å et 2.13(1) Å. Les longueurs de liaisons Ni-N dans le complexe $[(\text{Bpm})_2\text{Ni}(\text{NO}_3)]^+$ équivalent à celles des complexes $[\text{Ni}(\text{bipy})_3]^{2+}$ et $[\text{Ni}(\text{phen})_3]^{2+}$ [44]. Les deux liaisons Ni-N les plus courtes dans le complexe $[(\text{Tpm})\text{Ni}(\text{NO}_3)_2]$, mesurant 2.010(3) Å et 2.038(3) Å, sont significativement plus courtes que celles des complexes $[\text{Ni}(\text{bipy})_3]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{phen})_3]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{Im})_6]^{2+}$ et $[\text{Ni}(1\text{-MeIm})_6]^{2+}$ dans lesquels l'ion nickel(II) est coordonné par six atomes d'azote. La plus longue liaison Ni-N du complexe $[(\text{Tpm})\text{Ni}(\text{NO}_3)_2]$, mesurant 2.135(3) Å, est de longueur comparable à celles dans les complexes $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$, $[\text{Ni}(1\text{-MeIm})_6]^{2+}$ et $[\text{Ni}(\text{Im})_6]^{2+}$. Les liaisons Ni-O des complexes $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ et $[\text{Ni}(\text{DMSO})_6]^{2+}$ mesurent respectivement 2.05(1) Å et 2.07(1) Å [44]. Ces distances se comparent à celle de la liaison Ni-O du ligand NO_3^- monodentate dans le complexe $[(\text{Tpm})\text{Ni}(\text{NO}_3)_2]$, mais sont plus courtes de 0.043 Å à 0.104 Å que les liaisons Ni(II)- NO_3^- didentate. Les angles N-Ni-N d'un même

ligand Bpm, mesurant $89.06(12)^\circ$ et $89.50(11)^\circ$, sont plus près de 90° que dans les complexes avec ligands didentates $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{bipy})_3]^{2+}$ et $[\text{Ni}(\text{phen})_3]^{2+}$ dans lesquels les angles N-Ni-N à l'intérieur d'un même ligand sont respectivement $81(2)^\circ$, $79.8(8)^\circ$ et $79.7(5)^\circ$ [44]. Le même commentaire s'applique pour le complexe $[(\text{Tpm})\text{Ni}(\text{NO}_3)_2]$: les angles N-Ni-N d'un même ligand sont $89.76(11)^\circ$, $85.35(11)^\circ$ et $86.57(11)^\circ$, soient plus grands que les angles N-Ni-N des ligands didentates. Les valeurs de $10Dq/B$, présentées dans le Tableau 2.2 ont été obtenues à partir des spectres d'absorption présentés aux Figures 2.6 à 2.9.

Tableau 2.2 : Comparaison des longueurs de liaisons Ni-O et Ni-N, en Å, de quelques complexes étudiés et classés selon la valeur du paramètre $10Dq/B$.

Complexes	$10Dq/B^a$	Ni-N	Ni-O
$[\text{Ni}(\text{DMSO})_6]^{2+}$	8.6	---	2.07(1)
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	9.2	---	2.05(1)
$[\text{Ni}(\text{Im})_6]^{2+}$	11.5	2.13(1)	---
$[\text{Ni}(1\text{-MeIm})_6]^{2+}$	11.6	2.13(1)	---
$[(\text{Bpm})_2\text{Ni}(\text{NO}_3)]^+$	11.7	2.083(3)	2.140(3)
		2.091(3)	2.154(3)
		2.073(2)	
		2.074(2)	
$[(\text{Tpm})\text{Ni}(\text{NO}_3)_2]$	12.3	2.010(3)	2.048(2)
		2.038(3)	2.113(3)
		2.135(3)	2.118(3)
$[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$	12.7	2.13(2)	---
$[\text{Ni}(\text{bipy})_3]^{2+}$	15.6	2.08(2)	---
$[\text{Ni}(\text{phen})_3]^{2+}$	17.9	2.09(1)	---

^a Valeurs déterminées à partir des spectres d'absorption présentés aux Figures 2.6 à 2.9. Se référer à la section 2.3 pour plus de détails.

2.2 États électroniques et théorie du champ des ligands

Il est possible d'obtenir les différences d'énergie entre l'état fondamental d'un complexe et ses états excités à partir des spectres d'absorption. La position des bandes dans un spectre, leur largeur, forme ainsi que leur résolution donnent de l'information sur les états électroniques excités. Ces états sont définis en termes de leur symétrie et classés par la théorie du champ des ligands.

La position des bandes dans le spectre dépend de la nature des ligands et du degré d'oxydation du métal. La configuration électronique fondamentale du nickel(II) octaédrique est $(t_{2g})^6(e_g)^2$. La symétrie de l'état fondamental résultant de cette configuration est ${}^3A_{2g}$. Les configurations électroniques des états électroniques du nickel(II) en coordination octaédrique, pertinents à la discussion, sont présentées à la Figure 2.4.

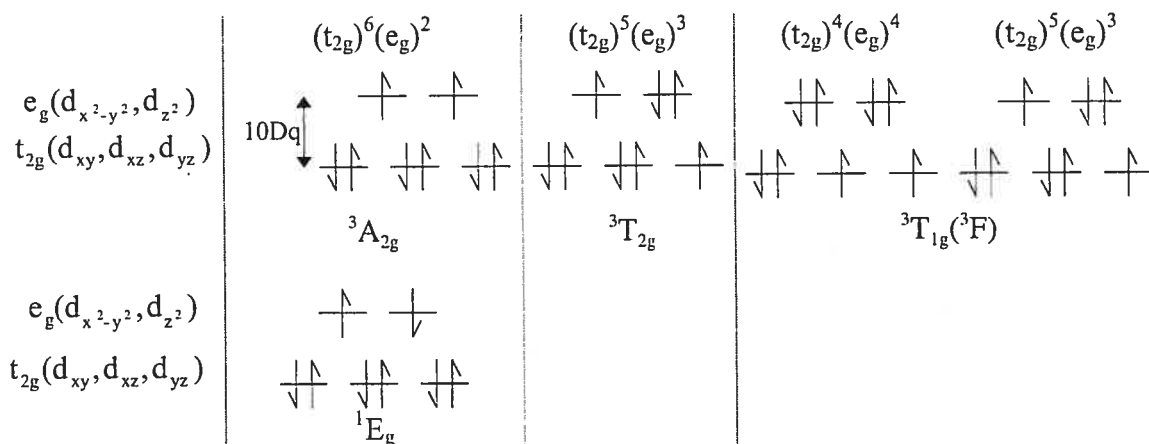


Figure 2.4 : Configurations électroniques pour quelques états de l'ion nickel(II) en coordination octaédrique.

La configuration électronique de l'état excité 1E_g est la même que celle de l'état fondamental : la différence entre les deux étant l'orientation des spins des électrons dans les orbitales e_g . Puisque la configuration électronique est la même, les longueurs de liaison dans les deux états sont semblables et le puit de l'état excité 1E_g est superposé à celui de l'état fondamental, comme illustré aux Figures 1.3 et 1.4. La promotion d'un électron d'une orbitale t_{2g} , orbitale σ non-liante, à une orbitale e_g , orbitale σ anti-liante, produit l'état excité ${}^3T_{2g}$. Il résulte de cette promotion plus de densité électronique anti-liante dans la liaison nickel(II)-ligand à l'état ${}^3T_{2g}$ qu'à l'état fondamental. La liaison métal-ligand est plus longue et le puit de l'état ${}^3T_{2g}$ est décalé le long de la coordonnée normale par rapport à l'état fondamental, tel qu'illustré aux Figures 1.3 et 1.4. L'état ${}^3T_{1g}({}^3F)$ résulte du mélange de deux configurations électroniques $t_{2g}^4e_g^4$ et $t_{2g}^5e_g^3$ [45]. Pour cet état, la contribution de chaque configuration change en fonction de la coordonnée normale.

La séparation entre les orbitales e_g et t_{2g} est donnée par le paramètre $10Dq$, lequel peut être obtenu des spectres d'absorption. $10Dq$ correspond à la promotion d'un électron d'une orbitale t_{2g} vers une orbitale e_g , donc à la transition ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$. Pour connaître les états électroniques excités d'un complexe résultant des configurations électroniques excitées, un diagramme Tanabe-Sugano, comme celui présenté à la Figure 2.5 peut être utilisé. Le diagramme Tanabe-Sugano montre la dépendance de l'énergie des maxima des transitions en absorption en fonction de $10Dq$, donc de la nature des ligands. Pour la construction de ce diagramme, le couplage spin-orbite est nul. L'énergie des états excités dépend, en plus de $10Dq$, des paramètres de Racah B et C, lesquels quantifient la répulsion interélectronique. Les équations servant à tracer le diagramme Tanabe-Sugano peuvent être obtenus de Liehr et Ballhausen [46].

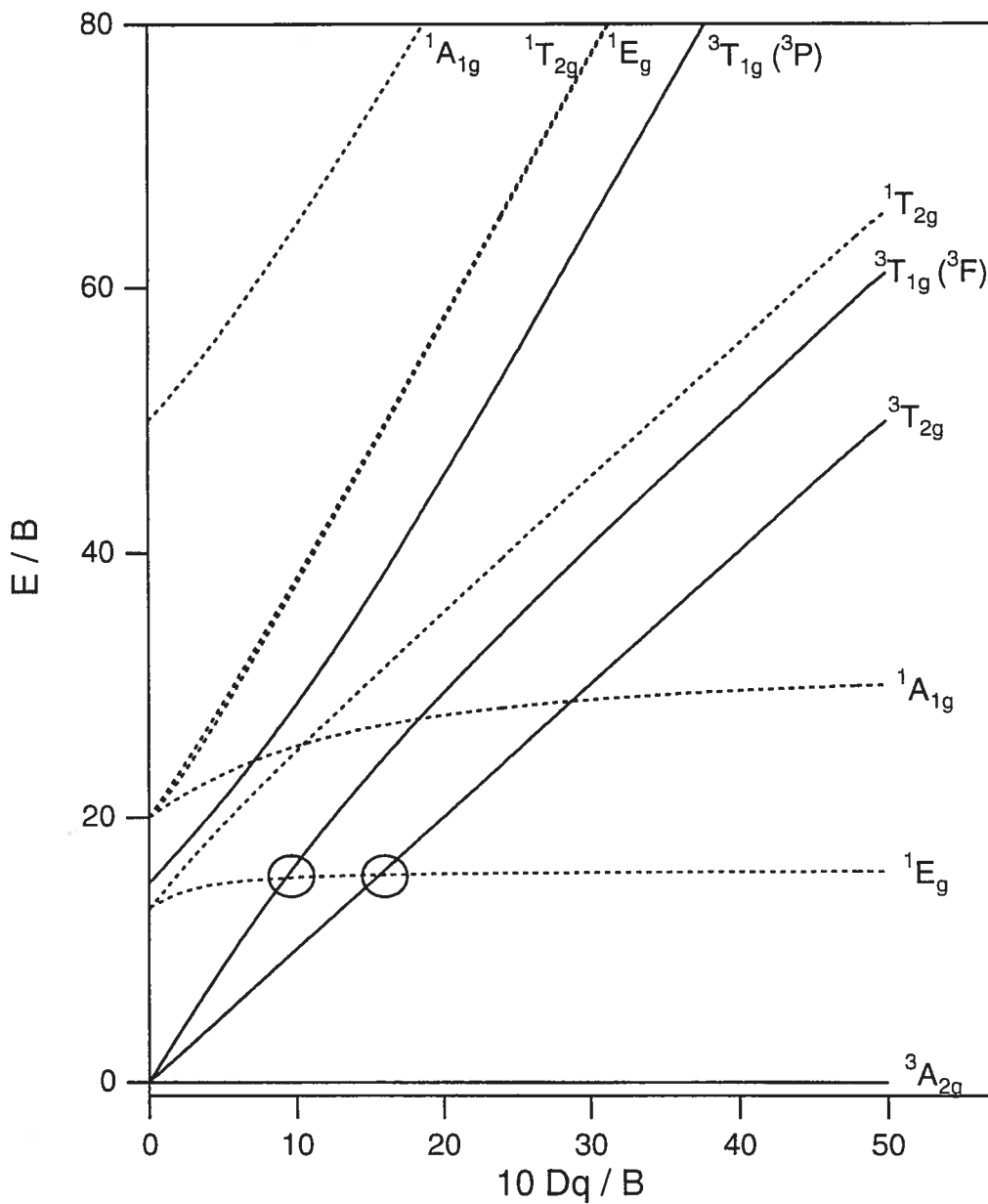


Figure 2.5 : Diagramme Tanabe-Sugano pour un ion de configuration électronique d^8 . Les régions où il y a croisement entre les états électroniques de multiplicité de spin différentes $1E_g$ et $3T_{1g}(^3F)$ et $1E_g$ et $3T_{2g}$ sont encadrées.

Les paramètres Dq et B peuvent être déterminés pour chaque complexe à partir de la position des bandes permises dans un spectre d'absorption. Les équations utilisées et présentées ici sont celles décrites par Reedijk [48]. Les symboles utilisés dans les équations sont les suivants : σ_1 correspond à la transition ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$, σ_2 , à la transition ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}({}^3F)$, et σ_3 , à la transition ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}({}^3P)$.

$$10Dq = \sigma_1 \quad (2.1)$$

$$15B + 30Dq = \sigma_2 + \sigma_3 \quad (2.2)$$

$$\frac{(\sigma_2 - 20Dq)(\sigma_2 - 10Dq)}{(\sigma_2 - 18Dq)} = 15B \quad (2.3)$$

$$\frac{(\sigma_3 - 20Dq)(\sigma_3 - 10Dq)}{(\sigma_3 - 18Dq)} = 15B \quad (2.4)$$

L'intensité des bandes pour les transitions électroniques est régie par deux règles de sélection.

- 1) Les transitions sont permises entre des états ayant des spins de même multiplicité et interdites entre états avec des spins de multiplicité différente. Toutefois le couplage spin-orbite rend possible l'observation de transitions normalement interdites.
- 2) Selon la règle de Laporte, les transitions entre deux états de même parité sont interdites [50]. Les transitions d-d, interdites selon cette règle, sont néanmoins observées avec une faible intensité, car la plupart des complexes ne sont pas parfaitement octaédriques. Cette déviation de l'octaèdre parfait entraîne la disparition du centre d'inversion selon lequel la parité est définie. Pour une molécule possédant un centre d'inversion, les transitions d-d peuvent aussi devenir permises par des processus vibroniques [50] ou encore via le dipôle magnétique. Ce dernier mécanisme d'intensité utilise le champ magnétique de la lumière. Contrairement à la plupart des transitions

électroniques, résultant de l'interaction entre le champ électrique de la lumière et le dipôle de la molécule, les transitions électroniques peuvent être induites par l'interaction du dipôle magnétique de la molécule avec le champ magnétique de la lumière. Les règles de sélection sont différentes selon ce processus et les transitions induites par le dipôle magnétique sont très peu intenses.

2.3 Spectroscopie d'absorption

Les spectres d'absorption UV-Vis des complexes sont présentés aux Figures 2.6 à 2.9. Ceux-ci furent mesurés à la température de la pièce, en solution, dans les conditions et avec l'instrumentation décrites à l'annexe 1. Les spectres des complexes $[\text{Ni}(\text{DMSO})_6]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{NCS})_2]$, $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{Im})_6]^{2+}$, $[\text{Ni}(1\text{-MeIm})_6]^{2+}$, $[\text{Ni}(4\text{-MeIm})_6]^{2+}$, $[(\text{Tpm})\text{Ni}(\text{NO}_3)_2]$, $[(\text{Bpm})_2\text{Ni}(\text{NO}_3)]^+$ et $[(\text{Tpm})_2\text{Ni}]^{2+}$ montrent trois transitions d-d, tel que prévu avec le diagramme Tanabe-Sugano. Les états finaux des transitions permises de spin sont indiqués en trait plein à la Figure 2.5. Les trois transitions d-d observées sont: ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}$, ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}({}^3\text{F})$, ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}({}^3\text{P})$. La transition interdite de spin ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^1\text{E}_g$ a été assignée de façon approximative à la position du creux. Une quatrième transition, plus intense et à plus haute énergie, en est une de transfert de charge. Il n'y a que deux transitions d-d sur le spectre des complexes $[\text{Ni}(\text{phen})_3]^{2+}$ et $[\text{Ni}(\text{bipy})_3]^{2+}$, la troisième étant masquée par la transition de transfert de charge qui survient pour ces complexes à plus basse énergie. Ces transitions sont attribuées dans le Tableau 2.3 et sur les spectres des Figures 2.6 à 2.9. Les transitions d-d sont peu intenses par rapport aux bandes pour les transitions de transfert de charge. La valeur typique des coefficients d'absorptivité molaire est entre $1 \text{ dm}^3\text{cm}^{-1}\text{mol}^{-1}$ et $30 \text{ dm}^3\text{cm}^{-1}\text{mol}^{-1}$ pour les transitions d-d. Cette faible intensité est expliquée par la règle de Laporte, décrite à la section précédente.

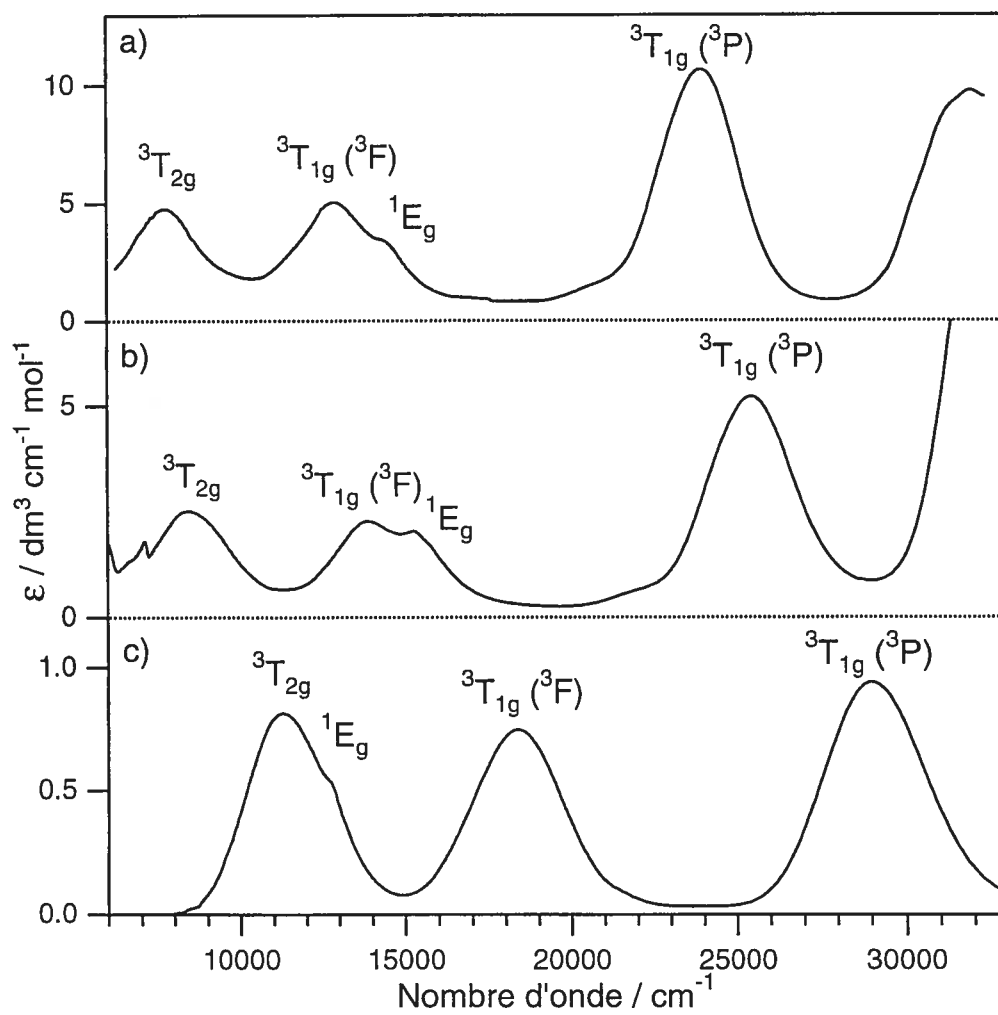


Figure 2.6 : Spectre d'absorption des complexes a) $[\text{Ni}(\text{DMSO})_6]^{2+}$, b) $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ et c) $[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{NCS})_2]$ en solution aqueuse et à la température de la pièce

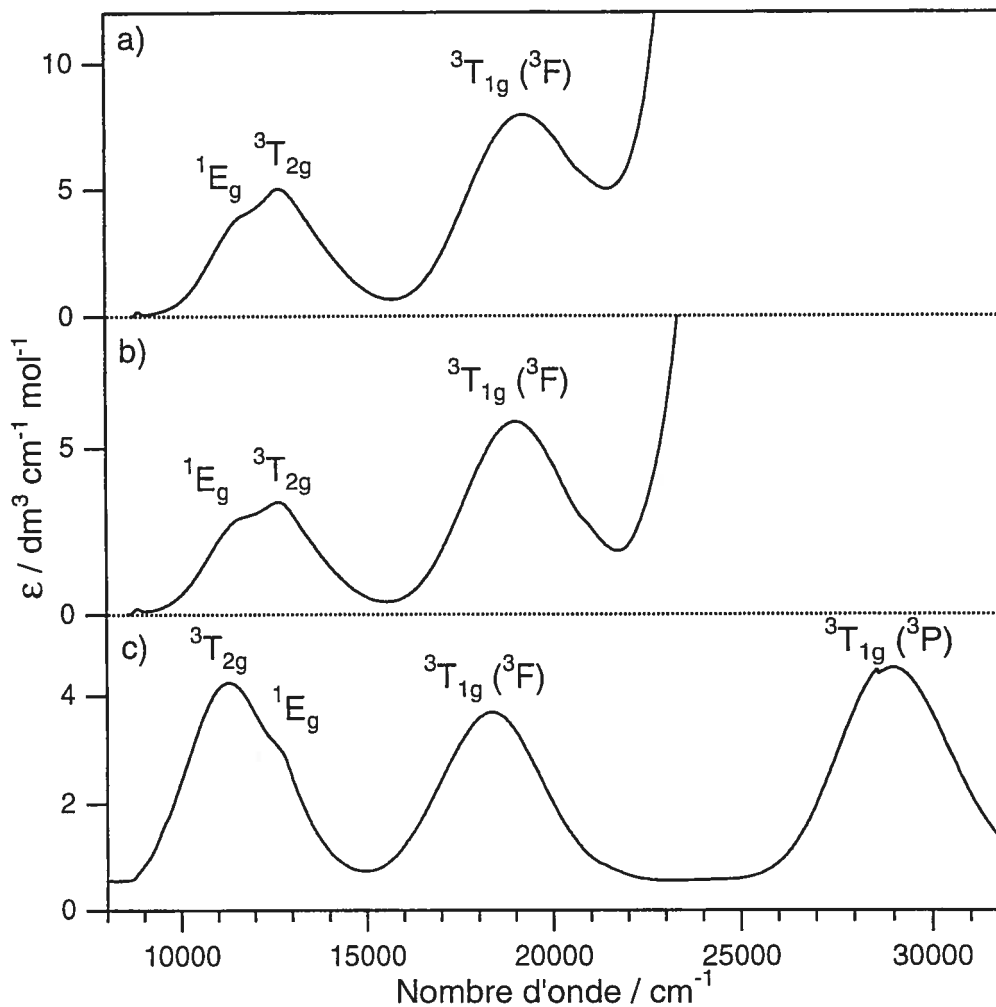


Figure 2.7 : Spectre d'absorption des complexes a) $[\text{Ni}(\text{bipy})_3]^{2+}$ en solution aqueuse, b) $[\text{Ni}(\text{phen})_3]^{2+}$ en solution de méthanol et c) $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ en solution aqueuse, tous à la température de la pièce

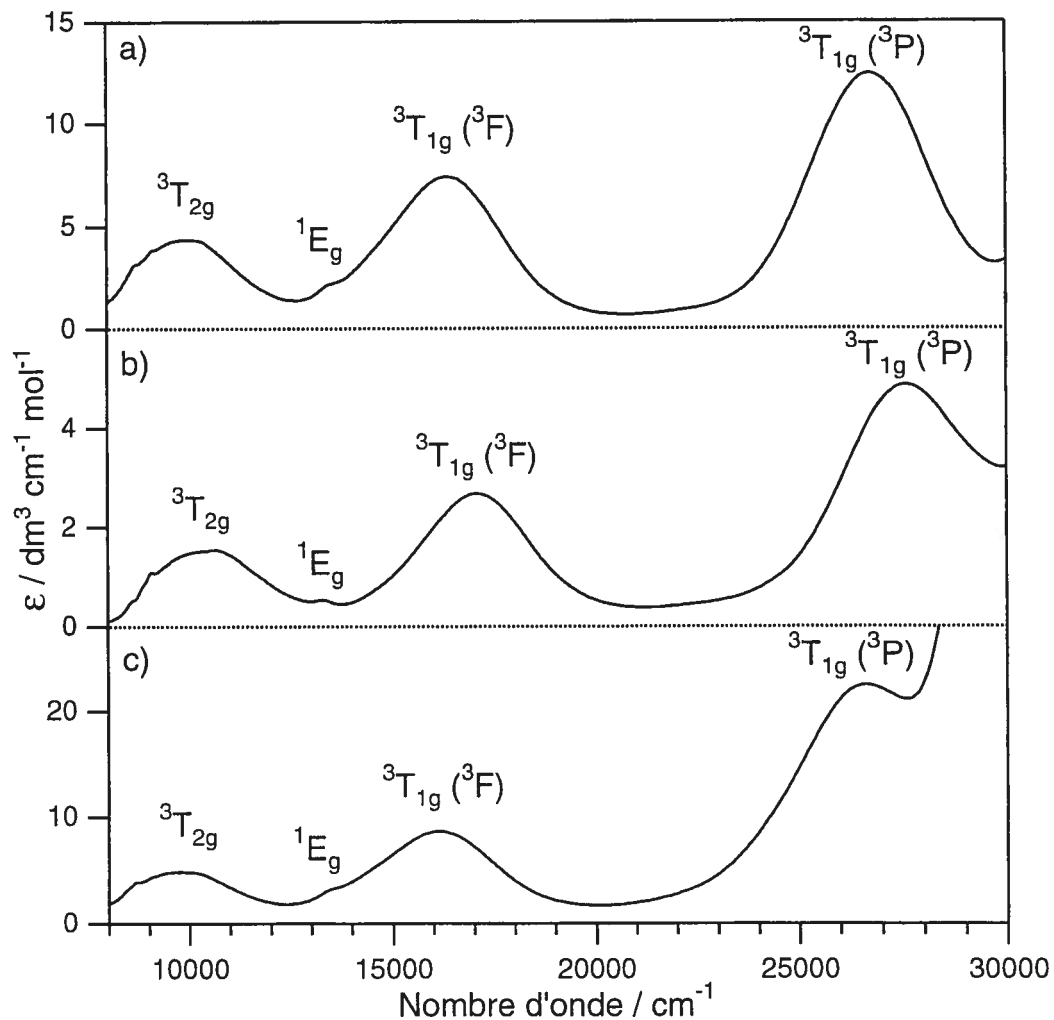


Figure 2.8 : Spectre d'absorption des complexes a) $[\text{Ni}(\text{Im})_6]^{2+}$, b) $[\text{Ni}(1\text{-MeIm})_6]^{2+}$ et c) $[\text{Ni}(4\text{-MeIm})_6]^{2+}$ en solution aqueuse à la température de la pièce.

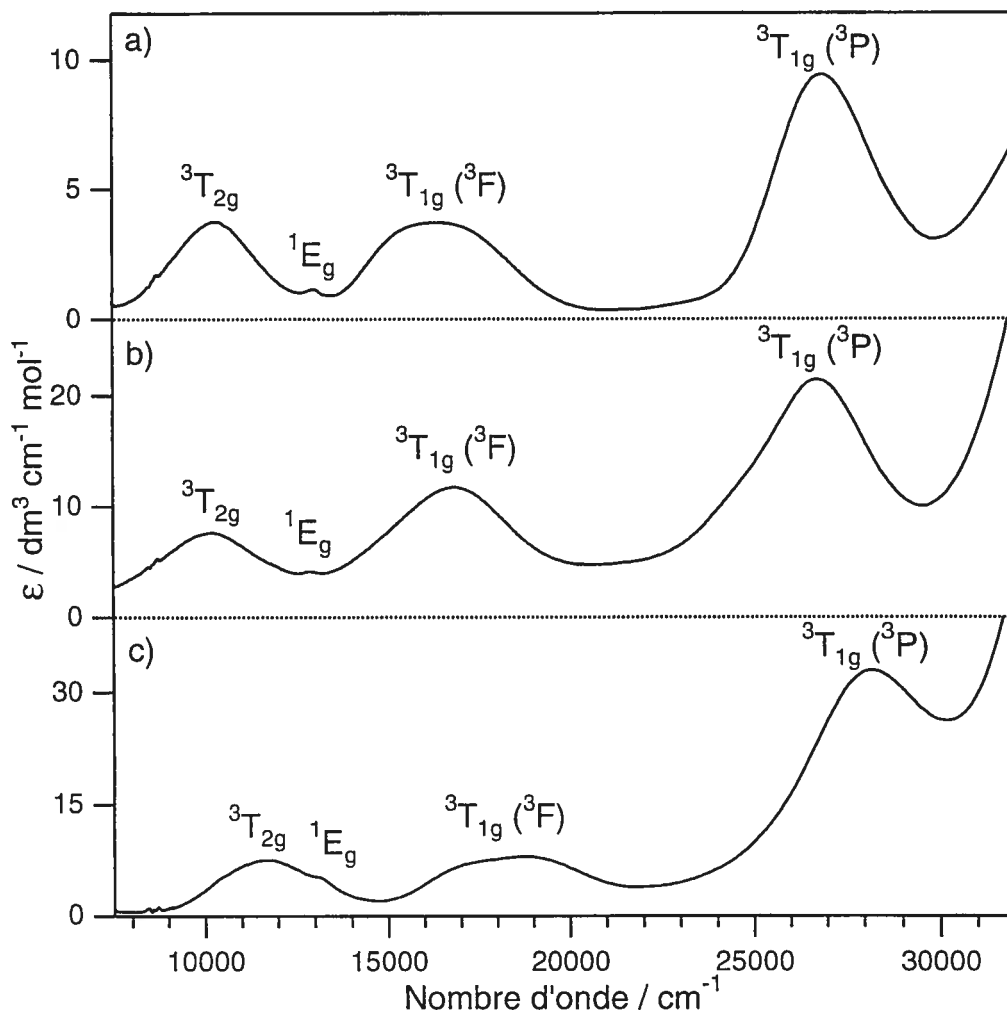


Figure 2.9 : Spectre d'absorption des complexes a) $[(\text{Tpm})\text{Ni}(\text{NO}_3)_2]$, b) $[(\text{Bpm})_2\text{Ni}(\text{NO}_3)_2]^+$ et c) $[(\text{Tpm})_2\text{Ni}]^{2+}$ dans une solution d'acétonitrile à la température de la pièce

Pour les complexes $[\text{Ni}(\text{DMSO})_6]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{Im})_6]^{2+}$ et $[\text{Ni}(4\text{-MeIm})_6]^{2+}$, la transition ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^1\text{E}_g$ est observée comme un épaulement à la transition ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}({}^3\text{F})$. Pour tous les autres complexes, la transition ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^1\text{E}_g$ est aussi observée comme épaulement, mais à la transition ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}$ cette fois. Pour les complexes $[\text{Ni}(\text{phen})_3]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{bipy})_3]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{Im})_6]^{2+}$ et $[\text{Ni}(4\text{-MeIm})_6]^{2+}$, la transition vers l'état ${}^1\text{E}_g$ est à plus basse énergie que celle vers le triplet, contrairement aux autres complexes où elle est à plus haute énergie. Il est difficile de déterminer avec précision l'énergie de la transition ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^1\text{E}_g$ à cause de la largeur de la bande. Les valeurs du paramètre Dq, obtenues de l'équation 2.1 et du paramètre B, calculées avec l'équation 2.2, sont présentées dans le Tableau 2.3. L'équation 2.3 a été utilisée lorsque la transition σ_3 n'était pas observée, comme sur le spectre des complexes $[\text{Ni}(\text{phen})_3]^{2+}$ et $[\text{Ni}(\text{bipy})_3]^{2+}$.

Tableau 2.3 : Énergie des transitions observées, paramètres de Racah B et paramètres du champ des ligands octaédrique 10Dq pour les complexes étudiés. L'énergie des transitions et les valeurs des paramètres B et Dq sont données en cm^{-1}

Complexes	${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}$	${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}({}^3\text{F})$	${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}({}^3\text{P})$	Dq	B	10Dq/B
$[\text{Ni}(\text{DMSO})_6]^{2+}$	7760	12930	23900	776	903	8.6
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	8510	13940	25450	851	924	9.2
$[\text{Ni}(4\text{-MeIm})_6]^{2+}$	9820	16060	26760	982	875	11.3
$[\text{Ni}(\text{Im})_6]^{2+}$	10000	16330	26750	1000	872	11.5
$[\text{Ni}(1\text{-MeIm})_6]^{2+}$	10430	17070	27660	1043	896	11.6
$[(\text{Bpm})_2\text{Ni}(\text{NO}_3)]^+$	10170	16800	26750	1017	869	11.7
$[(\text{Tpm})\text{Ni}(\text{NO}_3)_2]$	10300	16410	27040	1030	837	12.3
$[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{NCS})_2]$	11300	18350	29000	1130	897	12.6
$[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$	11350	18360	29060	1135	891	12.7
$[(\text{Tpm})_2\text{Ni}]^{2+}$	11670	18470	28330	1167	786	14.8
$[\text{Ni}(\text{bipy})_3]^{2+}$	12570	19420	---	1257	810	15.6
$[\text{Ni}(\text{phen})_3]^{2+}$	12690	19050	---	1269	710	17.9

La valeur de B pour l'ion nickel(II) en phase gazeuse est 1082 cm^{-1} [51].

Les valeurs de B ont aussi été calculées, à des fins de comparaison, avec les équations 2.3 et 2.4. Les valeurs obtenues en utilisant ces équations varient de 1% à 20% par rapport à la valeur présentée dans le Tableau 2.2. L'imprécision sur ces paramètres provient en partie de la difficulté à assigner exactement le maximum d'une bande large, la position des maxima étant précise à environ 200 cm^{-1} . Les

bandes sont larges, car les transitions triplet-triplet impliquent la promotion d'un électron d'une orbitale essentiellement σ non-liante (t_{2g}) vers une orbitale σ anti-liante (e_g). Puisque les complexes ne sont pas des octaèdres parfaits, l'état triplet est scindé en différentes composantes ayant des énergies légèrement différentes, augmentant la largeur globale de la bande. De façon qualitative, le rapport $10Dq/B$ est, pour tous les complexes présentés ici, dans la région du croisement des états 1E_g et ${}^3T_{2g}$ ou 1E_g et ${}^3T_{1g}({}^3F)$, régions encerclées sur le diagramme Tanabe-Sugano présenté à la Figure 2.5.

Les complexes $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ et $[\text{Ni}(\text{DMSO})_6]^{2+}$, ayant seulement des atomes d'oxygène dans leur sphère de coordination, ont des valeurs de $10Dq/B$ semblables mais plus petites que celles des complexes coordonnés par six atomes d'azote. En considérant un modèle simple de champ cristallin, on peut s'attendre à obtenir une augmentation des valeurs de $10Dq/B$ avec une augmentation du nombre d'atomes d'azote dans la sphère de coordination. Par contre, les valeurs de $10Dq/B$ pour les complexes $[(\text{Tpm})\text{Ni}(\text{NO}_3)_2]$ et $[(\text{Bpm})\text{Ni}(\text{NO}_3)]^+$, dans lesquels le centre métallique est coordonné respectivement par trois et quatre atomes d'azote, sont légèrement plus élevées que celles des complexes $[\text{Ni}(\text{Im})_6]^{2+}$, $[\text{Ni}(1\text{-MeIm})_6]^{2+}$ et $[\text{Ni}(4\text{-MeIm})_6]^{2+}$, où l'ion nickel(II) est coordonné par six atomes d'azote. La valeur de $10Dq/B$ pour le complexe $[(\text{Tpm})_2\text{Ni}]^{2+}$ est semblable à celles des complexes $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ et $[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{NCS})_2]$.

Les longueurs de liaisons peuvent être corrélées grossièrement aux valeurs de $10Dq/B$, voir le Tableau 2.2. Plus la liaison est courte, plus le lien est fort et plus la valeur de $10Dq/B$ devrait être grande. Par contre, les complexes $[(\text{Tpm})\text{Ni}(\text{NO}_3)_2]$ et $[(\text{Bpm})_2\text{Ni}(\text{NO}_3)]^+$ ne suivent pas cette tendance. La sphère de coordination de ces complexes est mixte, la valeur de $10Dq/B$ trouvée est une moyenne de l'environnement du nickel(II). Les liaisons Ni-O dans un même complexe ne sont pas équivalentes puisque leurs longueurs diffèrent. De plus, les valeurs de $10Dq/B$ dépendent de l'angle de la liaison ligand-nickel(II)-ligand et de la structure du ligand. En effet, les données cristallographiques montrent que les angles O-Ni-O

dévié de façon significative de l'octaèdre parfait. Pour ces deux complexes, les valeurs de $10Dq/B$ peuvent difficilement être corrélées aux longueurs de liaisons à cause de tous ces facteurs dont l'importance est difficile à établir.

La largeur des bandes à mi-hauteur est présentée dans le Tableau 2.4. Les largeurs furent déterminées par le calcul de la bande avec un profil de Gauss, elles sont donc approximatives.

Tableau 2.4 : Largeur à mi-hauteur, donnée en cm^{-1} , des bandes pour les transitions d-d des complexes étudiés. La largeur des bandes dans lesquelles le creux d'interférence apparaît est exprimée en italique.

Complexe	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}({}^3F)$	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}({}^3P)$
$[\text{Ni}(\text{DMSO})_6]^{2+}$	1170	<i>1240</i>	1630
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	1360	<i>3100</i>	1780
$[(\text{Tpm})\text{Ni}(\text{NO}_3)_2]$	<i>1580</i>	2400	1990
$[(\text{Bpm})_2\text{Ni}(\text{NO}_3)]^+$	<i>1920</i>	2030	2340
$[(\text{Tpm})_2\text{Ni}]^{2+}$	3090	<i>3360</i>	2730
$[\text{Ni}(\text{Im})_6]^{2+}$	1920	<i>1670</i>	1900
$[\text{Ni}(1\text{-MeIm})_6]^{2+}$	2710	1730	1650
$[\text{Ni}(4\text{-MeIm})_6]^{2+}$	3530	<i>1920</i>	2580
$[\text{Ni}(\text{bipy})_3]^{2+}$	<i>2070</i>	2310	---
$[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$	<i>2100</i>	1880	1960
$[\text{Ni}(\text{phen})_3]^{2+}$	<i>1980</i>	2030	---
$[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{NCS})_2]$	<i>1850</i>	1880	2050

Les largeurs varient sensiblement d'un complexe à l'autre pour une même transition. Étonnamment, la bande avec le creux d'interférence, indiquée en italique dans le Tableau 2.4, n'est pas la plus large des trois pour tous les complexes. Les bandes sont, de façon générale, de largeurs semblables pour un complexe donné. La bande la plus large, pour les complexes $[\text{Ni}(\text{Im})_6]^{2+}$, $[\text{Ni}(1\text{-MeIm})_6]^{2+}$, $[\text{Ni}(4\text{-MeIm})_6]^{2+}$ et $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$, est celle de la transition ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$. Dans tous ces complexes, le centre métallique est coordonné par six atomes d'azote. Pour les complexes $[(\text{Tpm})\text{Ni}(\text{NO}_3)_2]$, $[(\text{Tpm})_2\text{Ni}]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{bipy})_3]^{2+}$ et $[\text{Ni}(\text{phen})_3]^{2+}$, la transition ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}({}^3F)$ produit la bande la plus large. La transition ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}({}^3P)$ donne lieu à la bande la plus large pour les complexes $[\text{Ni}(\text{DMSO})_6]^{2+}$ et $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ dans lesquels l'ion nickel(II) est coordonné par six atomes d'oxygène et

pour les complexes $[(\text{Bpm})_2\text{Ni}(\text{NO}_3)]^+$ et $[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{NCS})_2]$ dont la sphère de coordination est mixte. Pour un complexe particulier, il est difficile de prédire quelle bande sera la plus large. Par contre, il semble y avoir un lien entre le paramètre $10Dq/B$ et la bande la plus large. Les complexes dont la bande la plus large est celle de la transition ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}({}^3P)$ ont les plus petites valeurs de $10Dq/B$, suivis des complexes dont la bande la plus large est celle de la transition ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$ et finalement, lorsque la bande la plus large du spectre est celle de la transition ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}({}^3F)$, les complexes ont les plus grandes valeurs de $10Dq/B$. Cette relation n'est pas absolue, mais est une tendance clairement observée. Un modèle simple de champ cristallin ne suffit pas pour expliquer les observations.

Les largeurs des bandes des complexes $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ et $[\text{Ni}(\text{DMSO})_6]^{2+}$ sont petites comparées à celles des autres complexes, mis à part la bande pour la transition ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}({}^3F)$ qui est exceptionnellement large pour le complexe $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. La moyenne des angles entre les ligands voisins dans ces complexes est $90(2)^\circ$ [44]. Ces angles sont $90(1)^\circ$ dans les complexes $[\text{Ni}(\text{Im})_6]^{2+}$ et $[\text{Ni}(1\text{-MeIm})_6]^{2+}$, mais les bandes sont plus larges [44]. Les liaisons Ni-O sont plus localisées, rigides à cause de la plus grande densité électronique sur l'atome d'oxygène par rapport aux atomes d'azote, ce qui pourrait expliquer la différence de longueur entre ces deux catégories de complexes. Les angles N-Ni-N d'un même ligand sont respectivement $78.9(9)^\circ$, $79.7(5)^\circ$ et $81.4(18)^\circ$ dans les complexes $[\text{Ni}(\text{bipy})_3]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{phen})_3]^{2+}$ et $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ [44]. Les largeurs de bande des complexes avec ligands monodentates sont légèrement plus petites que celles des complexes avec ligands didentates. Les bandes des complexes $[(\text{Bpm})_2\text{Ni}(\text{NO}_3)]^+$ et $[(\text{Tpm})\text{Ni}(\text{NO}_3)_2]$ sont de largeur comparable à celles des complexes avec ligands didentates. Donc, ces complexes ont des angles O-Ni-O particulièrement petits, mais les angles N-Ni-N sont plus près de l'octaèdre parfait que dans les complexes avec ligands didentates. Ces observations permettent de relier les largeurs de bandes à la déformation moyenne des angles par rapport à l'octaèdre dans le complexe. De la série de complexes $[(\text{Tpm})\text{Ni}(\text{NO}_3)_2]$, $[(\text{Bpm})_2\text{Ni}(\text{NO}_3)]^+$ et $[(\text{Tpm})_2\text{Ni}]^{2+}$, c'est le complexe $[(\text{Tpm})_2\text{Ni}]^{2+}$ qui a les bandes les plus larges. Cette observation permet de

croire que les angles N-Ni-N à l'intérieur d'un même ligand dévient de façon significative par rapport à l'octaèdre. En général, il semble y avoir une corrélation entre la largeur des bandes et la déformation par rapport à l'octaèdre parfait des complexes, mais aucune relation systématique ne peut être tirée.

2.4 Spectroscopie Raman

Les spectres Raman furent mesurés à des températures de 5 K, 90 K et 298 K en utilisant des longueurs d'onde d'excitation de 514 nm et 488 nm. Les détails de l'expérience Raman sont donnés à l'annexe 1. Puisque les spectres d'un même complexe dans les différentes conditions sont superposables, seul le spectre le plus résolu est présenté pour chaque complexe aux Figures 2.10 à 2.12. La fréquence d'élongation symétrique nickel(II)-ligand, apparaissant normalement entre 300 cm^{-1} et 500 cm^{-1} , sera utilisée dans les calculs présentés dans les chapitres suivants. Cette région des spectres est présentée aux Figures 2.13 à 2.15.

Le spectre du complexe $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$, présenté à la Figure 2.10c) est identique à celui ayant déjà été publié [52, 53]. L'attribution des bandes, réalisée par substitution isotopique de l'azote, est présentée dans les travaux de Gabelica [52] et a été utilisée pour interpréter le spectre. Les bandes entre 3400 cm^{-1} et 3150 cm^{-1} correspondent aux élongations (*stretching*) NH_2 . Les élongations CH_2 apparaissent entre 2900 cm^{-1} et 2700 cm^{-1} . La bande à 1633 cm^{-1} correspond au cisaillement (*scissoring*) du groupement NH_2 et celle à 1482 cm^{-1} , au cisaillement du groupement CH_2 . Les vibrations d'agitation (*wagging*) apparaissent pour le CH_2 à 1415 cm^{-1} et à 1350 cm^{-1} pour le NH_2 . La bande à 1292 cm^{-1} correspond au mouvement de torsion (*twisting*) du groupement CH_2 . La bande à 1131 cm^{-1} est associée à l'élongation C-N. La bande à 1050 cm^{-1} correspond à l'élongation C-C ou à la torsion du groupe NH_2 . Le balancement (*rocking*) du groupe CH_2 apparaît à 899 cm^{-1} . La région entre 200 cm^{-1} et 500 cm^{-1} est présentée à la Figure 2.13c). L'élongation Ni-N est à 446 cm^{-1} . La bande à 322 cm^{-1} provient de la déformation N-Ni-N alors que la bande à 233 cm^{-1} est associée à une déformation du ligand éthylènediamine.

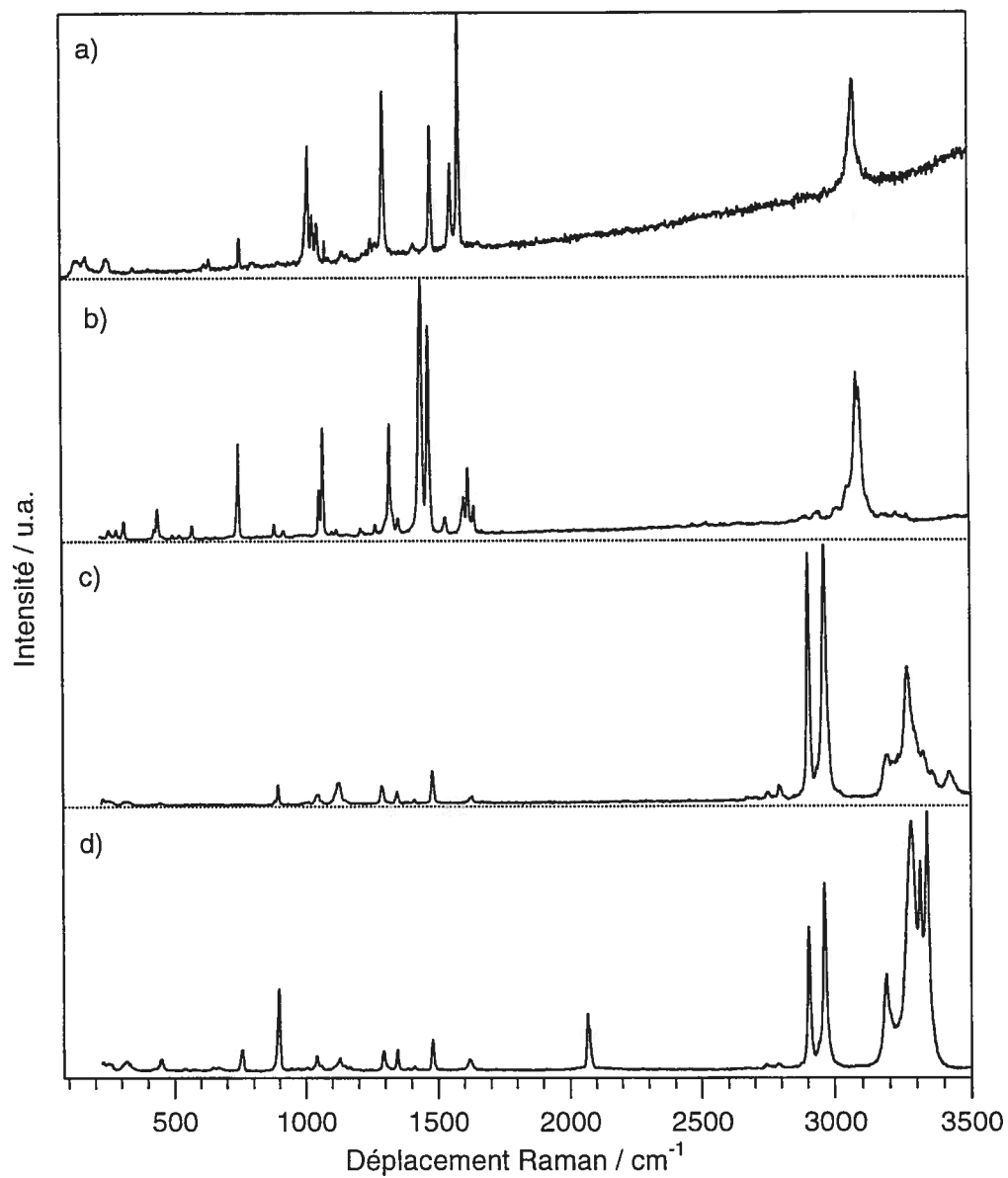


Figure 2.10 : Spectres Raman mesurés à la température de la pièce des complexes a) $[\text{Ni}(\text{bipy})_3]^{2+}$ (longueur d'onde d'excitation (λ_{exc}) de 488 nm), b) $[\text{Ni}(\text{phen})_3]^{2+}$ (λ_{exc} de 514 nm), c) $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ (λ_{exc} de 514 nm) et d) $[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{NCS})_2]$ (λ_{exc} de 514 nm).

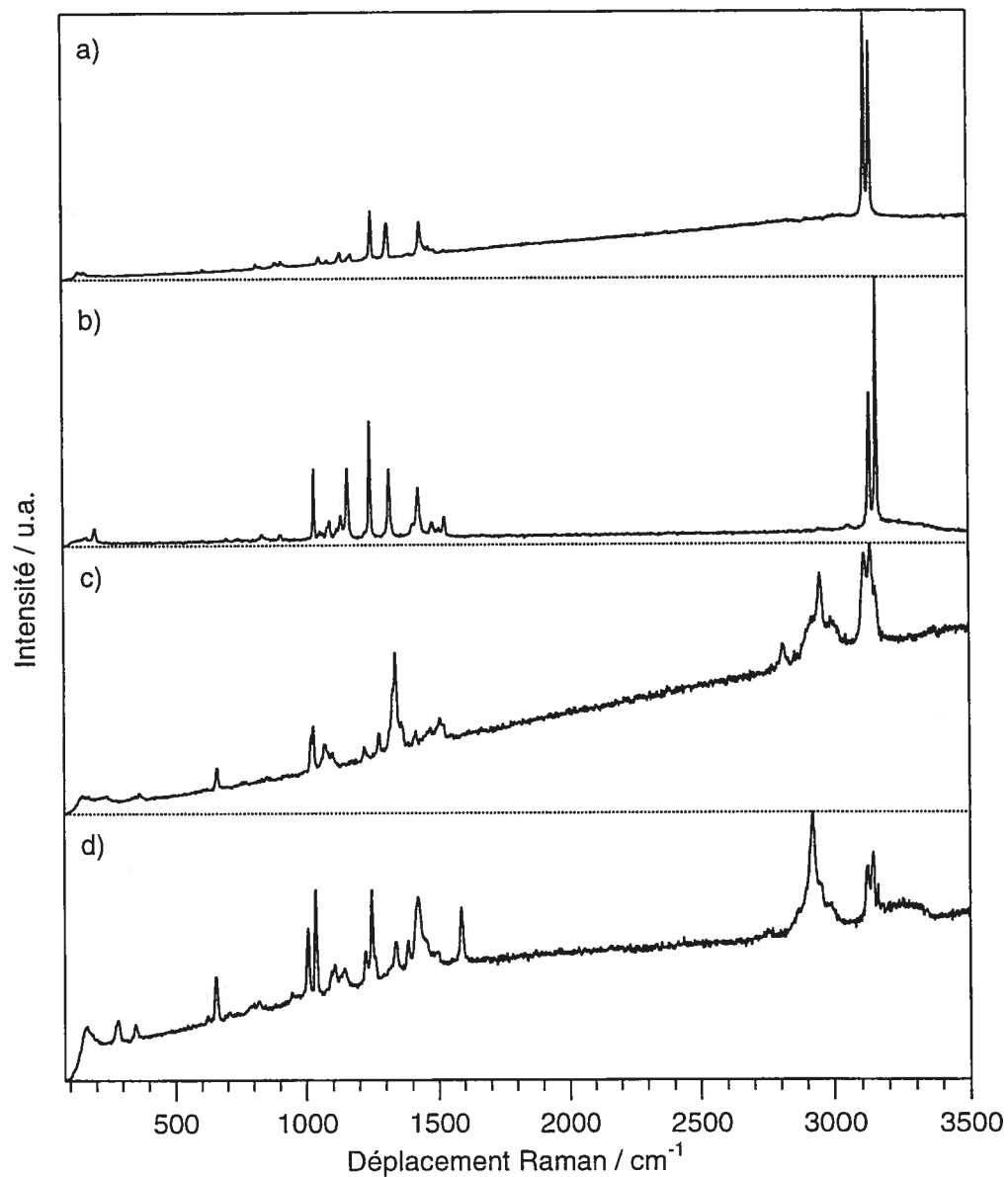


Figure 2.11 : Spectres Raman mesurés à la température de la pièce a) du ligand imidazole libre (longueur d'onde d'excitation (λ_{exc}) de 488 nm), b) du complexe $[\text{Ni}(\text{Im})_6]^{2+}$ (λ_{exc} de 488 nm), c) du complexe $[\text{Ni}(1\text{-MeIm})_6]^{2+}$ (λ_{exc} de 488 nm) et d) du complexe $[\text{Ni}(4\text{-MeIm})_6]^{2+}$ (λ_{exc} de 488 nm).

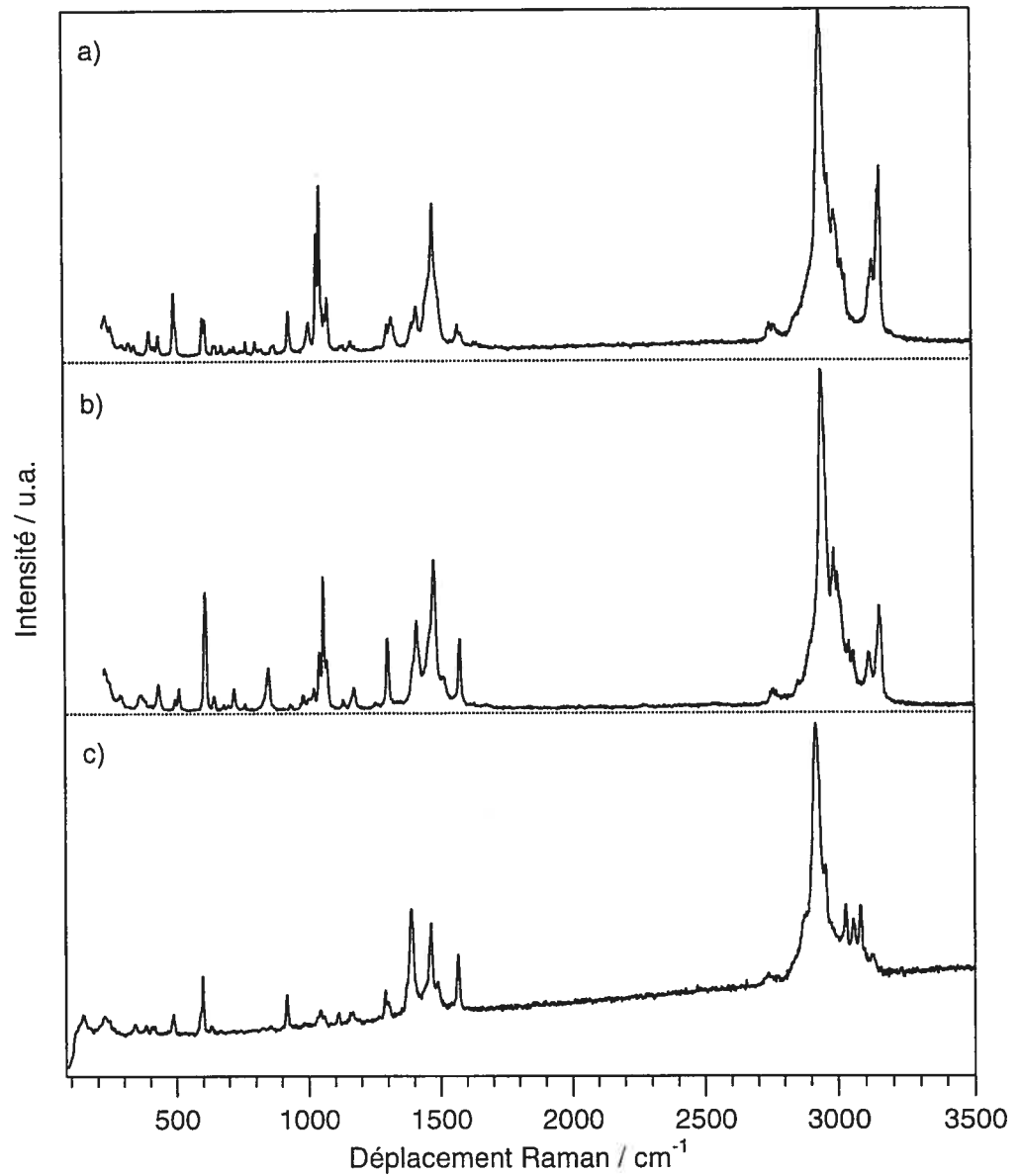


Figure 2.12 : Spectres Raman mesurés à la température de la pièce des complexes
a) $[(\text{Tpm})\text{Ni}(\text{NO}_3)_2]$ (longueur d'onde d'excitation (λ_{exc}) de 514 nm),
b) $[(\text{Bpm})_2\text{Ni}(\text{NO}_3)]^+$ (λ_{exc} de 514 nm) et c) $[(\text{Tpm})_2\text{Ni}]^{2+}$ (λ_{exc} de 488 nm)

Le spectre Raman du complexe $[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{NCS})_2]$ est présenté à la Figure 2.10d) et la région du spectre entre 200 cm^{-1} et 500 cm^{-1} est présentée à la Figure 2.13d). La comparaison des spectres des complexes $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ et $[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{NCS})_2]$ permet d'identifier les bandes caractéristiques du groupement NCS^- . À 2049 cm^{-1} apparaît la bande pour l'élongation CN et à 739 cm^{-1} , celle pour l'élongation CS. La déformation NCS devant apparaître vers 470 cm^{-1} n'est pas observée [54]. Une seule bande est observée dans la région des élongations Ni-N, c'est-à-dire à 450 cm^{-1} . Les fréquences d'élongation symétrique Ni-éthylènediamine et Ni-NCS étant très similaires, il n'est pas déraisonnable de penser qu'elles soient superposées. La bande à 320 cm^{-1} est une déformation N-Ni-N et celle à 250 cm^{-1} correspond à la déformation du ligand éthylènediamine.

Le spectre du complexe $[\text{Ni}(\text{phen})_3]^{2+}$, présenté à la Figure 2.10b), possède lui aussi une bande entre 3000 cm^{-1} et 3200 cm^{-1} pour les élongations CH. La région entre 1500 cm^{-1} et 800 cm^{-1} est complexe, mais comprend les vibrations d'élongation, balancement, torsion et agitation du ligand. La plupart des bandes présentes dans cette région sont observées sur le spectre Raman du ligand libre [53]. Cette région comprend aussi les vibrations propres au contre-ion. D'après Nakamoto, les trois vibrations caractéristiques du NO_3^- apparaissent entre 1420 cm^{-1} et 1480 cm^{-1} , 1290 cm^{-1} et 1315 cm^{-1} et 810 cm^{-1} et 820 cm^{-1} [54]. Le spectre dans la région de 500 cm^{-1} à 200 cm^{-1} , présenté à la Figure 2.13b), est très propre : seulement cinq bandes sont observées à 444 cm^{-1} , 432 cm^{-1} , 317 cm^{-1} , 286 cm^{-1} et 260 cm^{-1} . Les bandes à 432 cm^{-1} , 286 cm^{-1} et 260 cm^{-1} apparaissent sur le spectre du ligand libre [53] et la bande à 317 cm^{-1} correspond aux déformations métal-ligand. L'élongation symétrique apparaît à 444 cm^{-1} .

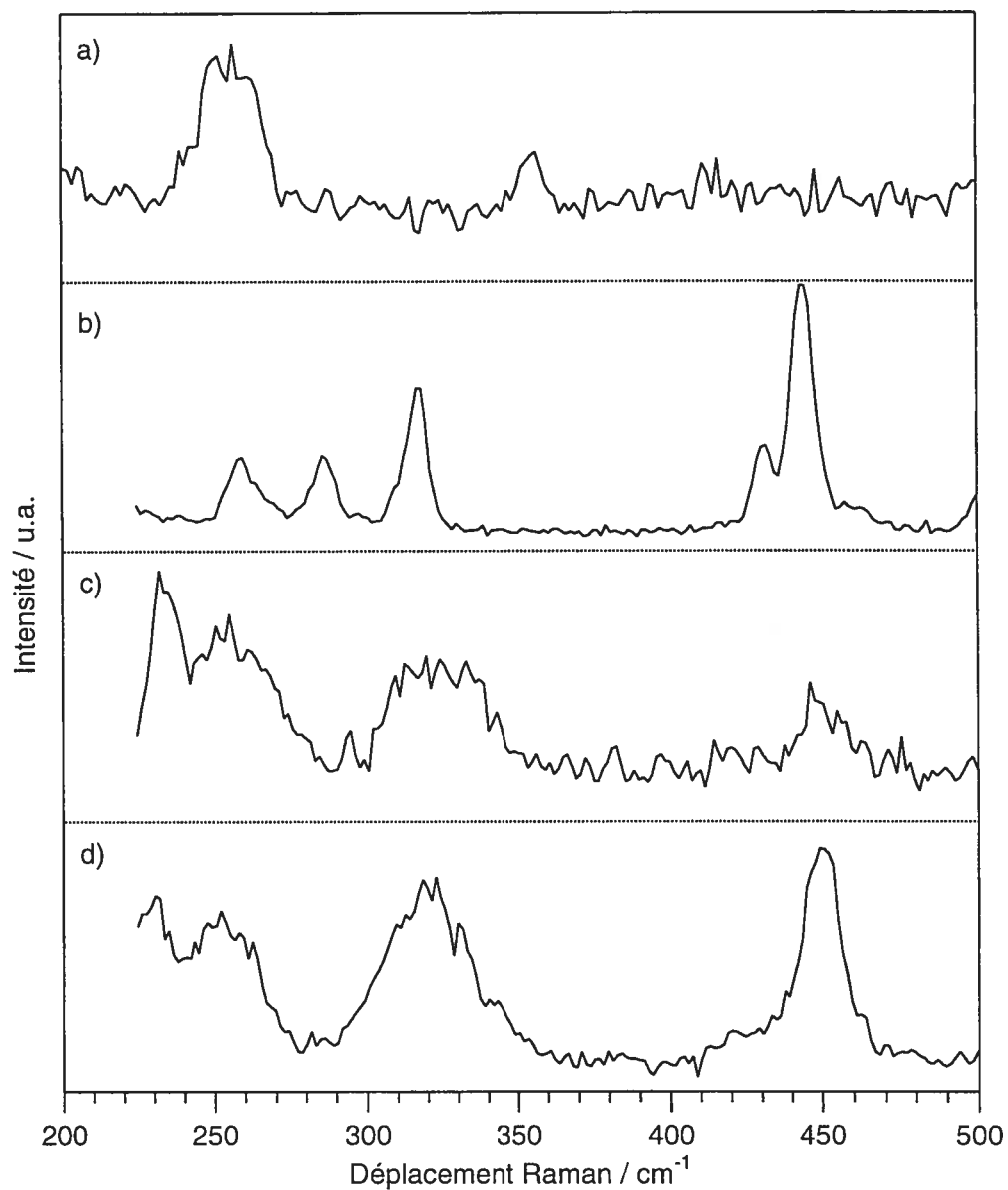


Figure 2.13 : Région entre 200 cm^{-1} et 500 cm^{-1} des spectres Raman mesurés à la température de la pièce pour les complexes a) $[\text{Ni}(\text{bipy})_3]^{2+}$ avec une longueur d'onde d'excitation (λ_{exc}) de 488 nm, b) $[\text{Ni}(\text{phen})_3]^{2+}$ avec λ_{exc} de 514 nm, c) $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ avec λ_{exc} de 514 nm et d) $[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{NCS})_2]$ avec λ_{exc} de 514 nm.

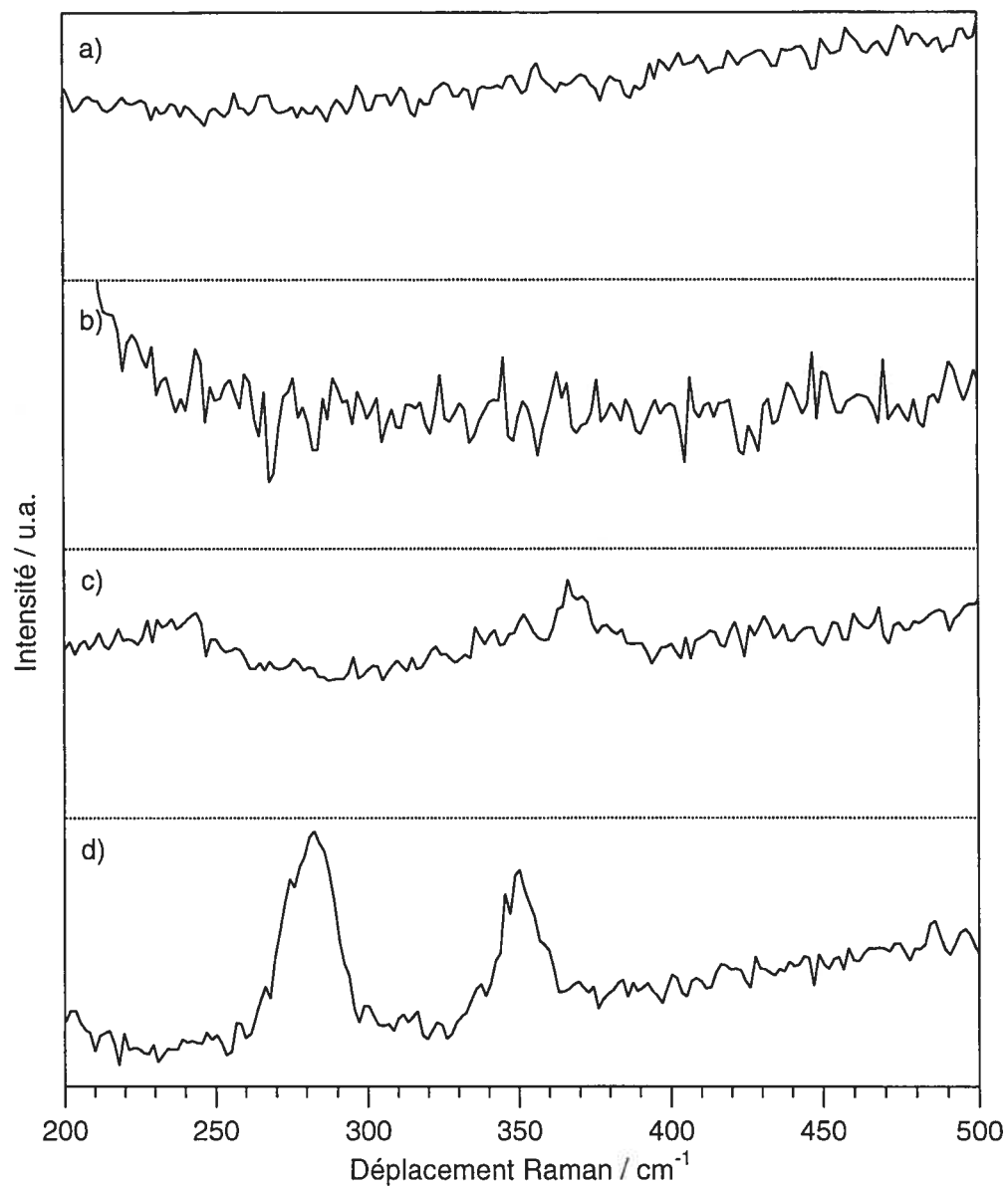


Figure 2.14 : Région entre 200 cm^{-1} et 500 cm^{-1} des spectres Raman mesurés à la température de la pièce pour a) le ligand imidazole libre avec une longueur d'onde d'excitation (λ_{exc}) de 488 nm , b) le complexe $[\text{Ni}(\text{Im})_6]^{2+}$ avec λ_{exc} de 488 nm , c) le complexe $[\text{Ni}(1\text{-MeIm})_6]^{2+}$ avec λ_{exc} de 488 nm et d) le complexe $[\text{Ni}(4\text{-MeIm})_6]^{2+}$ avec λ_{exc} de 488 nm .

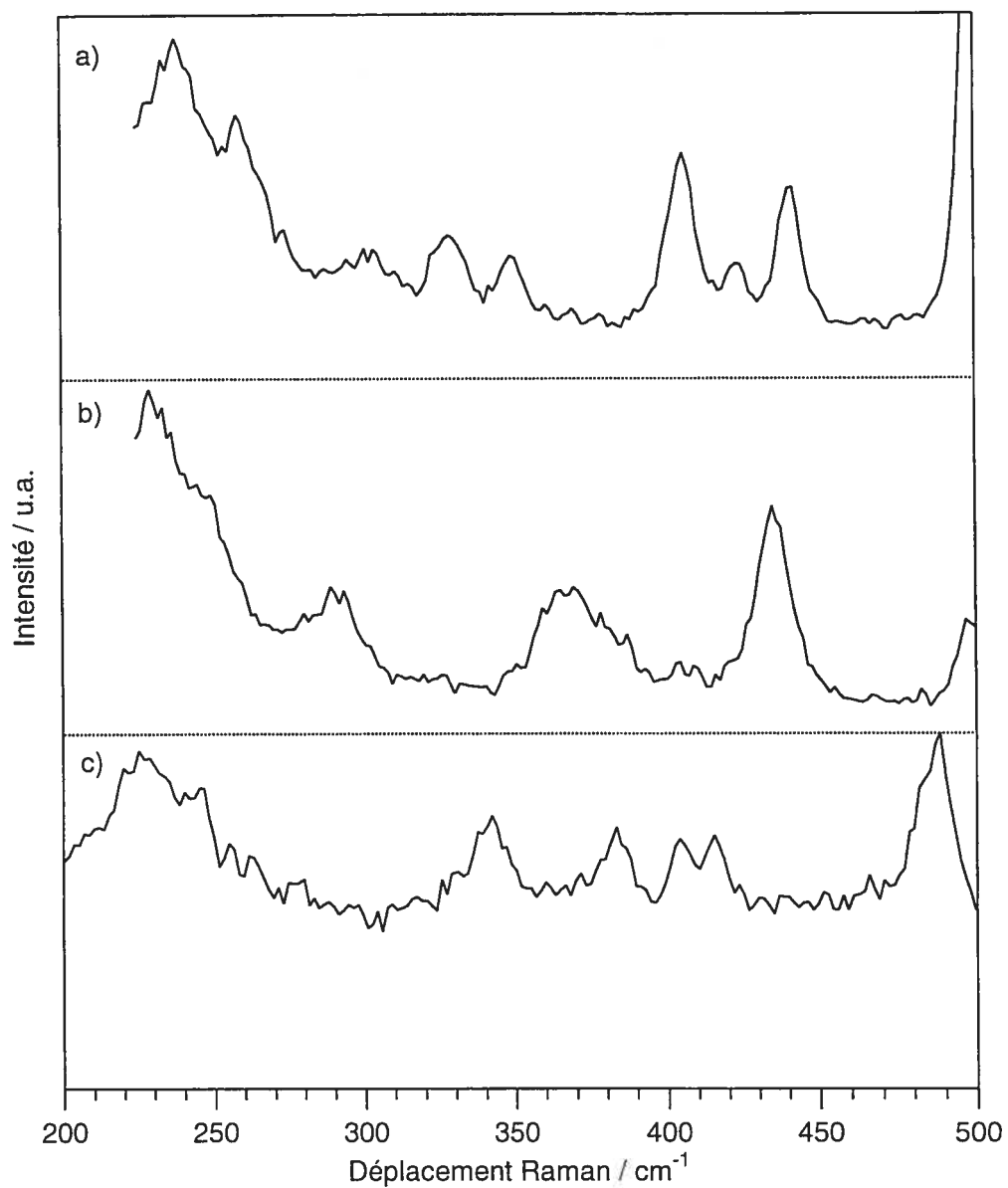


Figure 2.15 : Région entre 200 cm⁻¹ et 500 cm⁻¹ des spectres Raman mesurés à la température de la pièce pour les complexes a) [(Tpm)Ni(NO₃)₂] avec une longueur d'onde d'excitation (λ_{exc}) de 514 nm, b) [(Bpm)₂Ni(NO₃)]⁺ avec λ_{exc} de 514 nm et c) [(Tpm)₂Ni]²⁺ avec λ_{exc} de 488 nm.

Le spectre du complexe $[\text{Ni}(\text{bipy})_3]^{2+}$, présenté à la Figure 2.10a), ressemble à celui du complexe $[\text{Ni}(\text{phen})_3]^{2+}$ puisque leur structure est similaire. La bande à 3080 cm^{-1} correspond aux élongations CH, la région entre 1700 cm^{-1} et 500 cm^{-1} , aux vibrations propres au ligand et au contre ion NO_3^- . Les bandes apparaissant dans la région entre 500 cm^{-1} et 200 cm^{-1} , présentée à la Figure 2.13a) sont peu intenses et peu nombreuses. La bande à 257 cm^{-1} est propre au ligand. La seule bande de cette région pouvant être associée à l'élongation symétrique nickel(II)-bipy est à 357 cm^{-1} .

Les spectres Raman des complexes $[\text{Ni}(\text{Im})_6]^{2+}$, $[\text{Ni}(1\text{-MeIm})_6]^{2+}$ et $[\text{Ni}(4\text{-MeIm})_6]^{2+}$ sont présentés à la Figure 2.11 en plus du spectre du ligand imidazole libre. En comparant le spectre du ligand avec celui de chaque complexe, il est facile d'attribuer les bandes propres au ligand et celles impliquant le métal. Les élongations du groupe méthyle des ligands 1-méthylimidazole et 4-méthylimidazole sont à 2920 cm^{-1} et 2950 cm^{-1} et clairement distinctes des élongations CH du cycle imidazole. La région entre 1600 cm^{-1} et 600 cm^{-1} est similaire pour les trois complexes et le ligand libre. Cette région comprend les élongations, le balancement, torsion, agitation du ligand en plus des vibrations propres au contre-ion. La région entre 200 cm^{-1} et 500 cm^{-1} est présentée à la Figure 2.14. L'élongation symétrique métal-ligand pour le complexe $[\text{Ni}(4\text{-MeIm})_6]^{2+}$ est à 350 cm^{-1} . La bande à 275 cm^{-1} est attribuable à la déformation N-M-N. Une bande de faible intensité est à 367 cm^{-1} pour le complexe $[\text{Ni}(1\text{-MeIm})_6]^{2+}$ et est associée à l'élongation symétrique métal-ligand. La vibration nickel(II)-imidazole du complexe $[\text{Ni}(\text{Im})_6]^{2+}$ est déterminée comme 345 cm^{-1} . La région du spectre de ce complexe n'est pas très claire. Sachant l'ordre de grandeur de cette fréquence, elle fut assignée à la bande qui semble sortir du bruit de fond.

Les spectres des complexes formés avec les ligands tris-(3,5-diméthylpyrazol-1-yl)méthane et bis(3,5-diméthylpyrazol-1-yl)méthane sont présentés à la Figure 2.12 et sont complexes à analyser. La stratégie adoptée fut de mesurer les spectres Raman des ligands et de les comparer avec ceux des complexes. Les spectres du

ligand tris-(3,5-diméthylpyrazol-1-yl)méthane à différentes longueurs d'onde d'excitation sont présentés à la Figure 2.16. L'information vibrationnelle est masquée par une ligne de base intense. Cette montée de la ligne de base peut être due à la présence d'impuretés luminescentes dont il fut impossible de se débarrasser par recristallisation.

Les élongations CH pour les complexes $[(\text{Tpm})\text{Ni}(\text{NO}_3)_2]$, $[(\text{Bpm})_2\text{Ni}(\text{NO}_3)]^+$ et $[(\text{Tpm})\text{Ni}]^{2+}$ sont observées vers 3000 cm^{-1} . Les vibrations caractéristiques du groupement NO_3^- apparaissent dans la région entre 800 cm^{-1} et 1500 cm^{-1} en plus des bandes pour les torsions, cisaillement, balancement et l'agitation des groupes CH_2 . Comme mentionné précédemment, les trois vibrations caractéristiques du NO_3^- apparaissent entre 1420 cm^{-1} et 1480 cm^{-1} , 1290 cm^{-1} et 1315 cm^{-1} et 810 cm^{-1} et 820 cm^{-1} [54]. Les fréquences de vibration pour un ligand NO_3^- monodentate et didentate sont similaires. Étant donné la difficulté à attribuer exactement les bandes observées, les fréquences de vibrations du ligand NO_3^- monodentate et didentate ne peuvent être différenciées. La région entre 200 cm^{-1} et 500 cm^{-1} est présentée à la Figure 2.15 et l'attribution des bandes, dans le Tableau 2.5. L'attribution a été effectuée en comparant le spectre du ligand 3,5-diméthylpyrazole libre [53] à ceux des complexes. Les bandes pour les vibrations du ligand libre ont pu être facilement identifiées. C'est en comparant entre eux le spectre de chaque complexe que les vibrations Ni-O et Ni-N ont été identifiées.

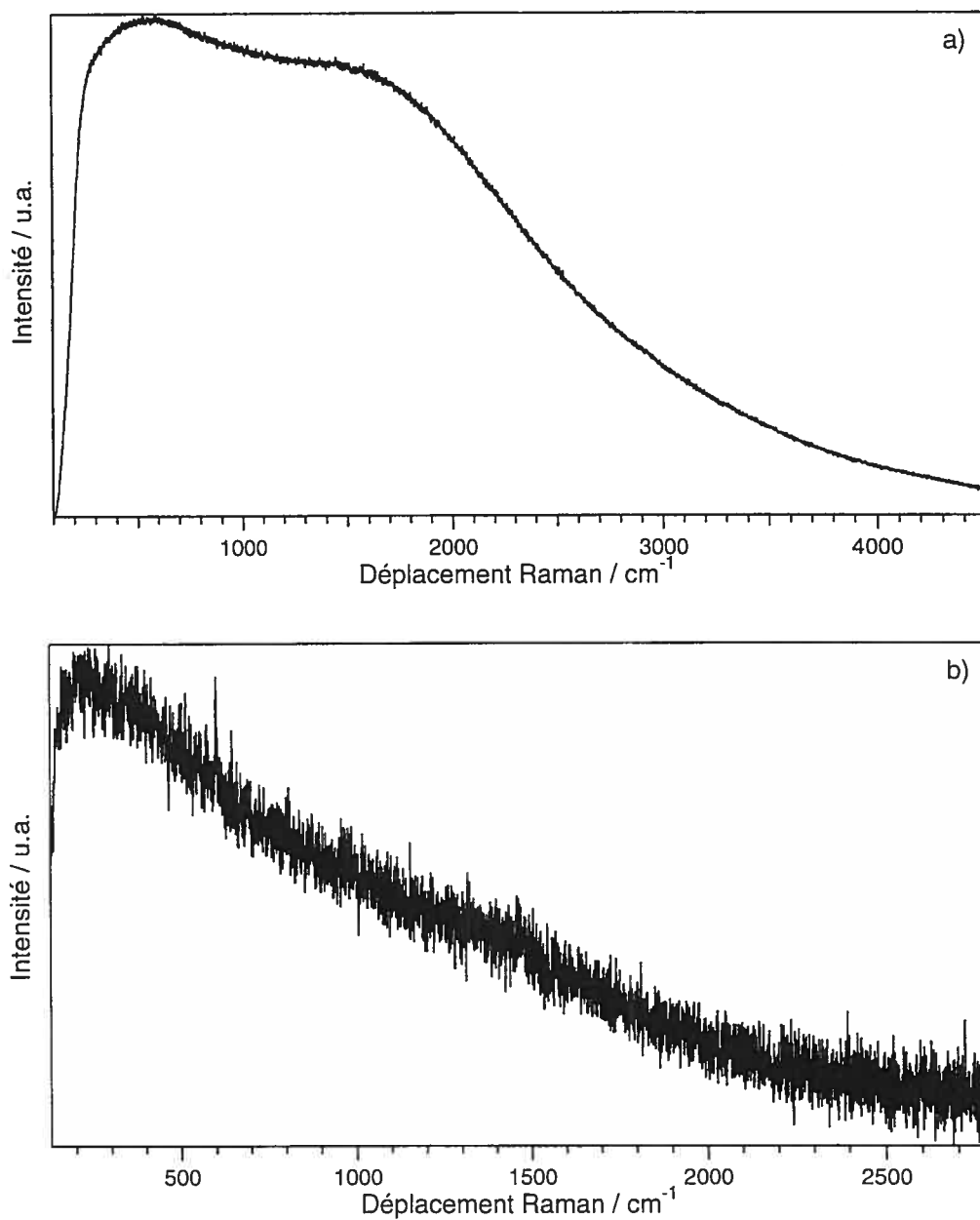


Figure 2.16 Spectres Raman du ligand Tpm libre mesuré à la température de la pièce avec a) λ_{exc} de 633 nm et b) λ_{exc} de 782 nm.

Tableau 2.5 : Fréquences de vibration dans la région entre 200 cm^{-1} et 500 cm^{-1} pour les complexes du nickel(II) avec les ligands Tpm et Bpm. Les vibrations « pyrazol-1-yle » sont des vibrations de déformation des ligands. Les valeurs sont données en cm^{-1} .

Vibrations	$[(\text{Tpm})\text{Ni}(\text{NO}_3)_2]$	$[(\text{Bpm})_2\text{Ni}(\text{NO}_3)]^+$	$[(\text{Tpm})_2\text{Ni}]^{2+}$
Ni-N	423	434	425
Ni-O	324	---	---
Ni-O	328	355	---
Pyrazol-1-yle	258	269	261
Pyrazol-1-yle	349	365	359
Pyrazol-1-yle	405	378	400

Le Tableau 2.6 contient les fréquences de vibration pour l'élongation symétrique nickel(II)-ligand obtenues des spectres Raman pour tous les complexes présentés dans cette section.

Tableau 2.6 : Fréquence de vibration, en cm^{-1} , pour l'élongation symétrique nickel(II)-ligand obtenue des spectres Raman

Complexe	Ni-N	Ni-O
$[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$	446	---
$[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{NCS})_2]$	431	---
$[\text{Ni}(\text{phen})_3]^{2+}$	444	---
$[\text{Ni}(\text{bipy})_3]^{2+}$	357	---
$[\text{Ni}(\text{Im})_6]^{2+}$	345	---
$[\text{Ni}(1\text{-MeIm})_6]^{2+}$	367	---
$[\text{Ni}(4\text{-MeIm})_6]^{2+}$	350	---
$[(\text{Tpm})\text{Ni}(\text{NO}_3)_2]$	423	324
		328
$[(\text{Bpm})_2\text{Ni}(\text{NO}_3)]^+$	434	355
$[(\text{Tpm})_2\text{Ni}]^{2+}$	425	---

Il est difficile d'attribuer avec certitude les bandes correspondant aux vibrations métal-ligand. Les fréquences Ni-N trouvées pour une variété de complexes varient entre 345 cm^{-1} et 446 cm^{-1} . La fréquence de vibration est proportionnelle à la racine carrée du rapport de la constante de force pour la liaison sur la masse du ligand. Les fréquences obtenues pour les complexes coordonnés par six atomes d'azote (même masse) varient beaucoup, indiquant que la force de la

liaison doit varier sensiblement entre les complexes étudiés. La relation entre fréquence de vibration et longueur de liaison n'est pas si simple. Par exemple, la fréquence de vibration du complexe $[\text{Ni}(\text{bipy})_3]^{2+}$ est beaucoup plus petite que celle des complexes $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ et $[\text{Ni}(\text{phen})_3]^{2+}$, malgré leur ressemblance structurale. Ce résultat porte à croire que la liaison Ni(II)-bipy est plus faible. Par contre, cette liaison est, considérant la précision expérimentale, identique à celles dans les complexes $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ et $[\text{Ni}(\text{phen})_3]^{2+}$.

2.5 Spectroscopie de luminescence

Une quantité appréciable d'informations peut être obtenue des mesures de luminescence, comme mentionné au Chapitre 1. Il est entre autre possible de déterminer l'état excité étant le plus bas en énergie en plus du décalage entre cet état excité et l'état fondamental. Des mesures de luminescence furent effectuées pour les complexes $[(\text{Tpm})\text{Ni}(\text{NO}_3)_2]$ et $[(\text{Tpm})_2\text{Ni}]^{2+}$ avec l'instrumentation décrite à l'annexe 1. Les résultats sur les échantillons cristallins à 5 K sont présentés aux Figures 2.17 et 2.18. Aucun signal n'est observé; les bandes étroites présentes sur les spectres étant causées par le détecteur. Il est possible qu'à l'état solide (cristaux), les molécules étant proches les unes des autres, il y ait désactivation de la luminescence. Il importe d'effectuer des mesures sur les mêmes complexes, mais en solution solide. Les résultats de mesures de luminescence en solution dans les conditions décrites en annexe sont présentés aux Figures 2.19 et 2.20. S'il y a luminescence, celle-ci est trop faible pour être détectée avec l'instrumentation utilisée. Puisqu'aucun spectre de luminescence ne fut obtenu, seuls les spectres d'absorption seront analysés et présentés dans les chapitres suivants.

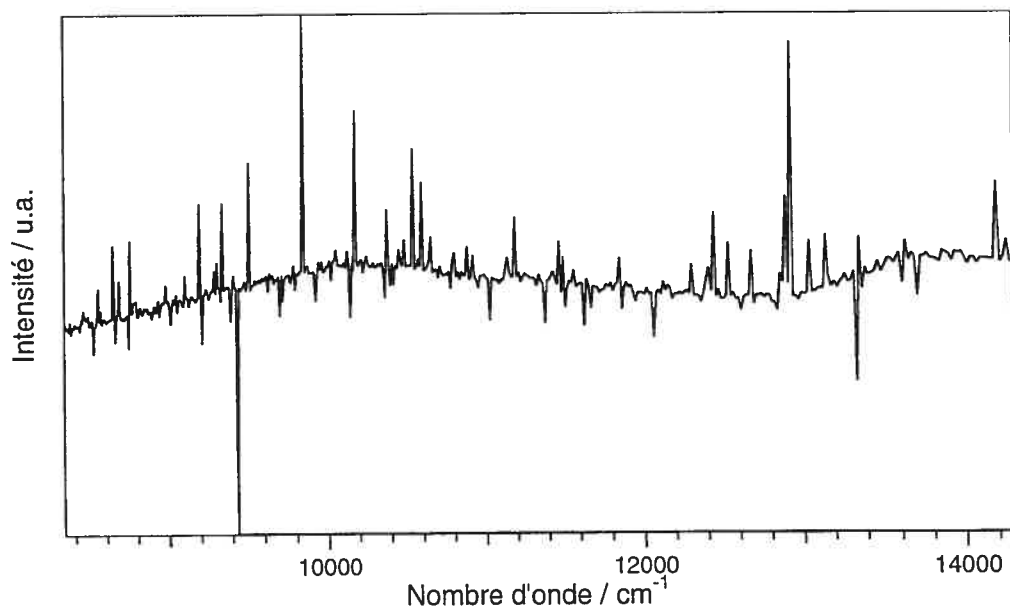


Figure 2.17 : Spectre de luminescence à 5 K de cristaux du complexe $[(\text{Tpm})\text{Ni}(\text{NO}_3)_2]$ mesuré avec une λ_{exc} de 514 nm.

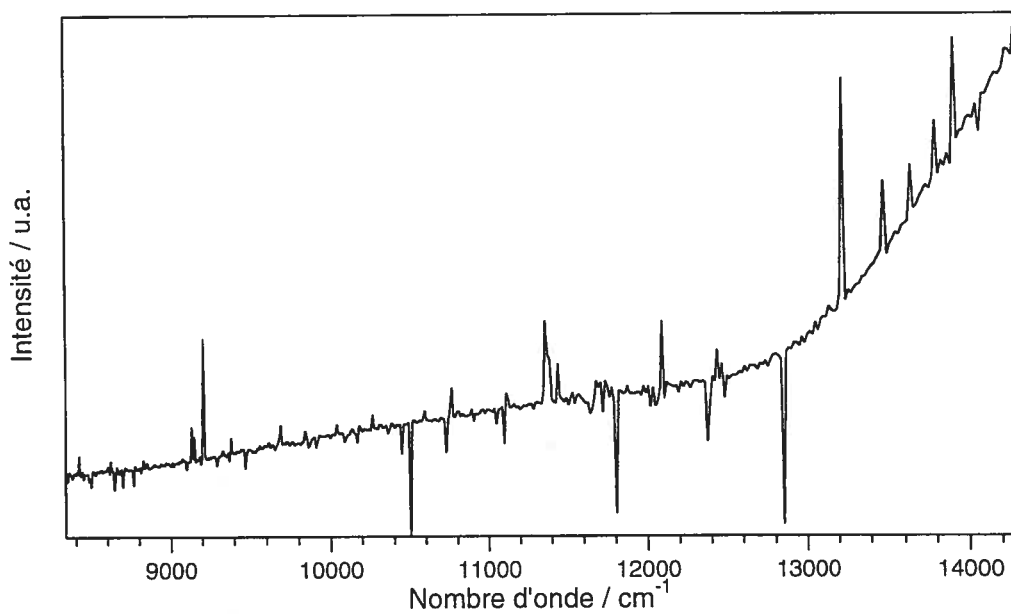


Figure 2.18 : Spectre de luminescence à 5 K de cristaux du complexe $[(\text{Tpm})_2\text{Ni}]^{2+}$ mesuré avec une λ_{exc} de 514 nm.

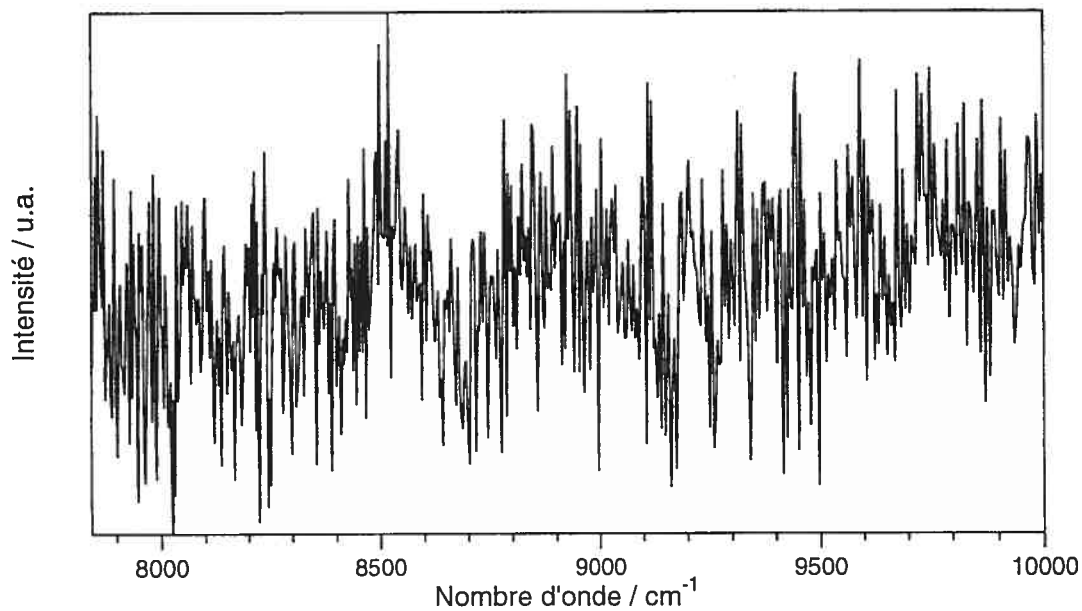


Figure 2.19: Spectre de luminescence à 5 K du complexe $[(\text{Tpm})\text{Ni}(\text{NO}_3)_2]$ dans une solution d'eau : éthylène glycol 1 : 2 et mesuré avec une λ_{exc} dans l'UV.

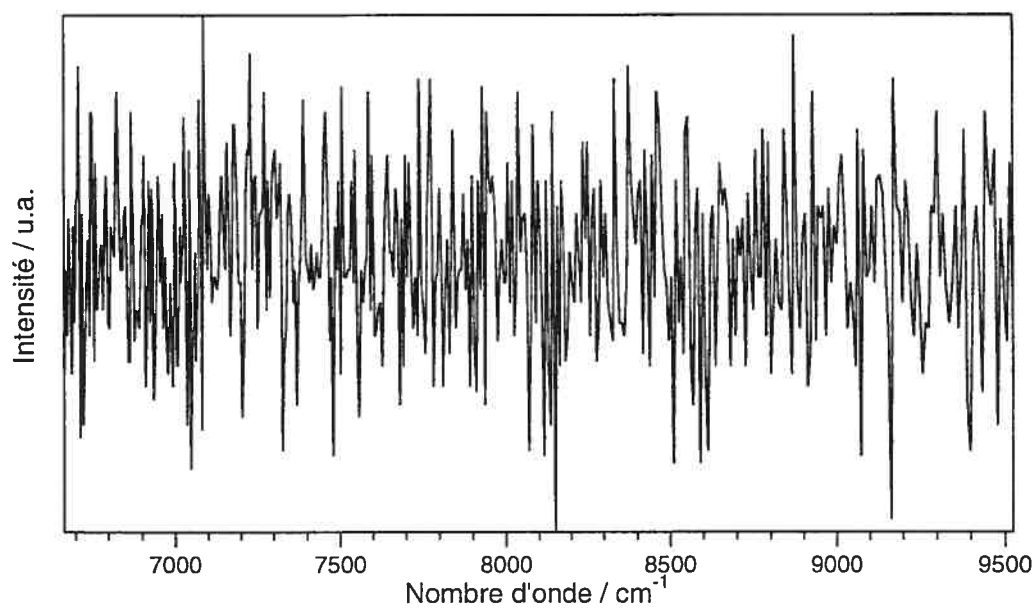


Figure 2.20 : Spectre de luminescence à 5 K du complexe $[(\text{Tpm})_2\text{Ni}]^{2+}$ dans une solution d'éthanol : méthanol 1 : 9 et mesuré avec une λ_{exc} dans l'UV.

Chapitre 3 : Modèles efficaces pour l'analyse de spectres d'absorption peu résolus avec creux d'interférence

3.1 Équation analytique de Neuhauser

3.1.1 Équation analytique pour deux états couplés

Le phénomène d'interférence, tel qu'illustré aux Figures 1.3 et 1.4, est fréquemment observé dans les spectres d'absorption de complexes de métaux de transition. Plusieurs exemples ont été donnés dans le Tableau 1.1. L'analyse de ces spectres d'absorption avec creux d'interférence est limitée par la difficulté d'obtenir des modèles fiables et efficaces. L'objectif de ce chapitre est de présenter une équation analytique permettant l'obtention de paramètres quantitatifs à partir de spectres d'absorption peu résolus avec creux d'interférence.

Le modèle théorique est appliqué aux complexes octaédriques du nickel(II). Les configurations électroniques importantes pour les transitions d-d sont illustrées à la Figure 2.4. Pour les complexes du nickel(II) étudiés, les creux d'interférence résultent de l'interaction entre les états ${}^3T_{2g}$ et 1E_g ou ${}^3T_{1g}({}^3F)$ et 1E_g . Sur le diagramme Tanabe-Sugano, à la Figure 2.5, les régions où ces états se croisent sont encerclées et correspondent aussi aux valeurs de $10Dq/B$ obtenues des spectres d'absorption présentés au Chapitre 2. La transition entre l'état fondamental et l'état excité ${}^3T_{2g}$ ou ${}^3T_{1g}$ est permise de spin et donne une bande large, comme mentionné au Chapitre 2.2. La transition de l'état fondamental à l'état excité 1E_g est interdite à cause du changement de spin, mais est observable sur un spectre grâce au couplage spin-orbite.

Les spectres d'absorption hautement résolus contiennent beaucoup d'informations sur la molécule et seront analysés au Chapitre 5. Des spectres semblables, mais montrant un peu moins de résolution ont permis le développement de modèles pour l'analyse de spectres d'absorption [7]. Par contre, dans bien des cas, les spectres d'absorption ont peu de résolution. Il existe tout de même des

méthodes exactes permettant d'obtenir des informations sur les deux états excités de la molécule causant le creux d'interférence.

Dans cette optique, Neuhauser *et al.* [55] ont récemment publié une équation analytique permettant de calculer des spectres d'absorption peu résolus avec creux d'interférence. Cette équation s'applique aux spectres de molécules. Le modèle ayant servi à développer cette équation est présenté à la Figure 3.1. Les symboles illustrés sur la figure sont ceux définis dans la publication originale de Neuhauser *et al.* [9] et seront utilisés tout au long de ce mémoire. Le modèle est identique à celui illustré aux Figures 1.3 et 1.4. L'Hamiltonien décrivant un système comme celui présenté à la Figure 3.1, dans lequel des états électroniques excités de spins différents sont couplés, est donné par

$$H = \frac{p^2}{2M} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \frac{1}{2}M\omega_F^2 x^2 + \varepsilon_F & \gamma \\ \gamma & \frac{1}{2}M\omega_0^2(x - x_A)^2 + \varepsilon_A \end{bmatrix} \quad (3.1)$$

M est la masse de l'oscillateur, ω_0 et ω_F sont respectivement les fréquences des états excités triplet et singulet finaux de la transition d'absorption, x est la coordonnée normale, habituellement l'élongation symétrique de la liaison métal-ligand et x_A est le décalage de l'état triplet par rapport à l'état fondamental selon cette coordonnée normale. La différence d'énergie entre le minimum du puit de l'état fondamental et le minimum du puit de l'état triplet est donnée par ε_A et la différence d'énergie entre les minima des puits de l'état fondamental et de l'état singulet, par ε_F . γ est la constante de couplage entre les deux états excités. Dans les exemples traités ici, le couplage présent est de type spin-orbite, γ prendra donc des valeurs typiques entre 200 cm^{-1} et 800 cm^{-1} . La valeur de la constante de couplage spin-orbite varie selon la nature des états couplés. Les valeurs sont normalement publiées pour l'état fondamental et mesurées par spectroscopie RPE. Elles doivent être ajustées pour les états excités. Habituellement, elles sont du même ordre de grandeur que celles de l'état fondamental, sauf dans les cas où un effet Jahn-Teller

important est présent, cas pour lequel les valeurs de la constante de couplage sont plus faibles.

Les éléments diagonaux de la deuxième matrice de l'équation 3.1 représentent les puits de potentiel sans couplage ou diabatiques (puits en trait plein à la Figure 3.1) et sont harmoniques dans le cadre de ce calcul. Les puits résultant du couplage sont aussi présentés sur la même figure en trait pointillé et correspondent aux valeurs propres de la deuxième matrice de l'équation 3.1. Ces puits sont souvent appelés puits d'énergie potentielle adiabatiques.

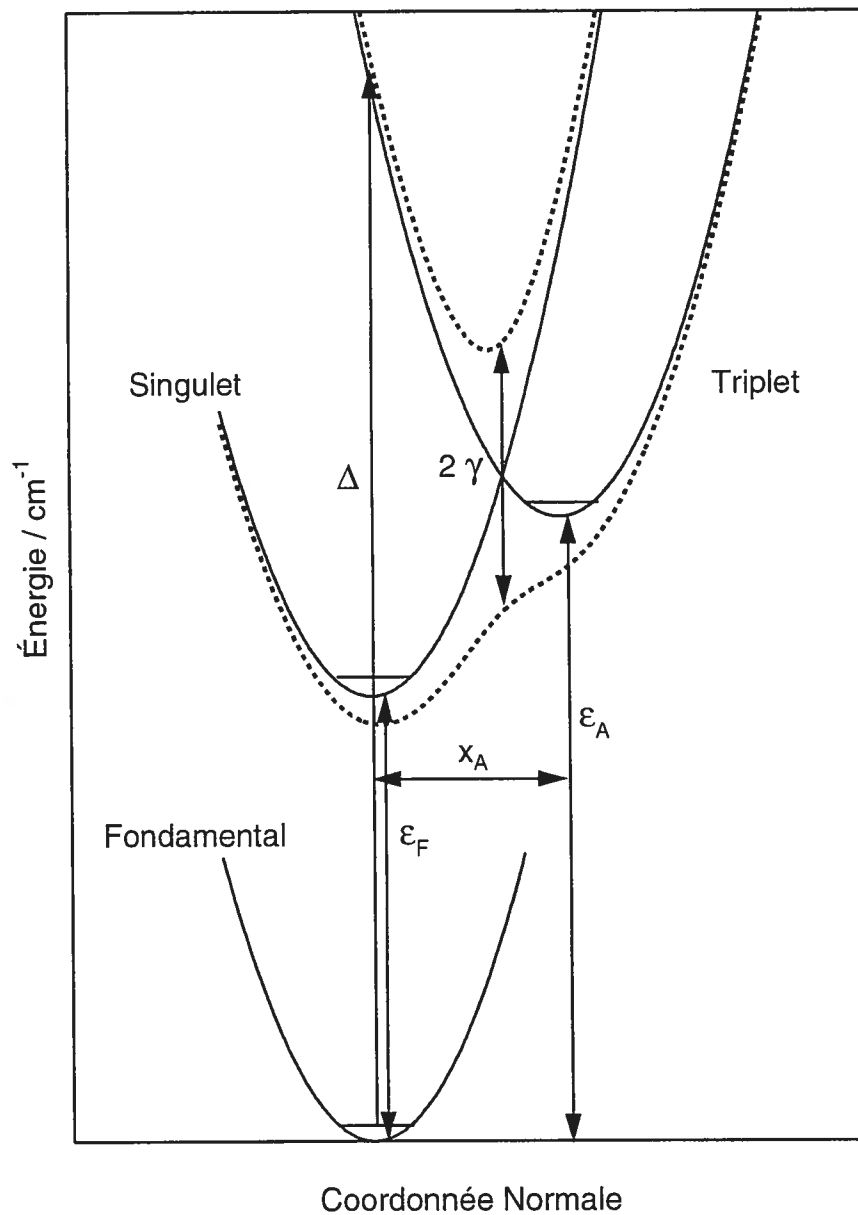


Figure 3.1 : Modèle des puits d'énergie potentielle pour les états excités singulet et triplet entre lesquels il y a couplage spin-orbite selon une coordonnée normale. Les puits en trait plein sont les puits diabatiques et ceux en pointillé, les puits adiabatiques. Les paramètres pertinents au modèle et utilisés pour les calculs sont présentés.

De façon générale, l'absorbance est donnée par [9]

$$\sigma(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \Psi_0 | e^{-i(H-\omega)t - i\Gamma |t|} | \Psi_0 \rangle dt \quad (3.2)$$

$$\sigma(\omega) = \frac{1}{\pi} \text{Im} \langle \Psi_0 | (H - \omega - i\Gamma)^{-1} | \Psi_0 \rangle \quad (3.3)$$

Ψ_0 est la fonction d'onde initiale, seulement localisée sur l'état final de la transition permise, $\Psi_0 = [0, 1]^t \psi_0$ et $\psi_0(x)$ est l'état vibrationnel fondamental de l'état électronique fondamental. $\psi_0(x)$ a la même forme pour l'état final de la transition interdite. Γ est un facteur indiquant la largeur de chaque transition entre niveaux vibroniques et sa valeur détermine la résolution. Des spectres calculés avec différentes valeurs de Γ sont montrés dans l'introduction aux Figures 1.3 et 1.4. Ce paramètre diffère pour chaque spectre et permet d'ajuster la résolution du calcul à celle du spectre expérimental. Γ doit être ajusté au spectre expérimental, car il est impossible de le déterminer de façon indépendante. Deux facteurs influencent la valeur de Γ . Il y a une contribution de la largeur intrinsèque de la transition vibronique, dictée par le principe d'incertitude d'Heisenberg. La contribution majeure à Γ est la distribution de molécules toutes légèrement différentes en solution, menant à une superposition de spectres semblables, mais décalés. Il est impossible de déduire les contributions individuelles au paramètre Γ à partir des spectres en solution.

Pour obtenir l'équation analytique de Neuhauser, une approximation est faite : seul l'état vibrationnel fondamental de l'état singulet excité est impliqué. Cette approximation est justifiée puisque le singulet est issu de la même configuration électronique que l'état fondamental, comme illustré à la Figure 2.4. Il n'y a donc aucun décalage le long de la coordonnée normale, comme illustré à la Figure 3.1. Le recouvrement entre la fonction d'onde vibrationnelle $\psi_0(x)$ de l'état fondamental et celle de l'état singulet est maximal à $v = 0$.

L'équation analytique de Neuhauser, donnant l'absorbance, a la forme suivante :

$$\sigma(\omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \left(\frac{\beta}{1 - \gamma^2 \beta \alpha} \right) \quad (3.4)$$

β est la section efficace pour la transition vers le triplet en l'absence de couplage donnant une bande large. En faisant l'approximation que la forme de cette bande d'absorption est un profil de Lorentz, β est donné par

$$\beta \approx \frac{1}{\omega - \Delta + i\sqrt{\omega_0 \lambda}} \quad (3.5)$$

Δ est représenté à la Figure 3.1 et ω_0 est la fréquence de vibration de l'état triplet. La largeur de la bande est donnée approximativement par $(\omega_0 \lambda)^{1/2}$. La largeur de la bande de la transition vers le triplet dépend du décalage entre l'état fondamental et l'état triplet le long de la coordonnée normale de la Figure 3.1. Ce sont les progressions vibroniques qui déterminent cette largeur de bande. En réalité, la forme de la bande est une distribution de Poisson. Par contre, l'équation analytique assume que cette forme est un profil de Lorentz. L'approximation du profil de Lorentz est acceptable puisque la bande est large.

α est la section efficace pour la transition interdite vers l'état singulet, correspondant à une bande étroite. α est donné par

$$\alpha = \frac{1}{\omega - \varepsilon_F + i\Gamma} \quad (3.6)$$

L'état final de la transition interdite (singulet) n'est pas décalé le long de la coordonnée normale et le minimum du puit est à ε_F par rapport au minimum de l'état fondamental comme indiqué à la Figure 3.1. La fréquence de vibration est la même pour l'état fondamental et l'état singulet. ω est la fréquence de la lumière et le

paramètre Γ donne la largeur de chaque transition vibronique, comme illustré au Chapitre 1.

L'équation a aussi été adaptée pour l'analyse de spectres de complexes ayant deux transitions interdites de spin d'énergies comparables à celle d'une transition permise [9]. La majorité des complexes octaédriques du chrome(III) présentés dans le Tableau 1.1 sont des exemples typiques de cette situation. Ce sont les états ${}^4T_{2g}$, ${}^2T_{1g}$ et 2E_g qui ont des énergies similaires et interagissent par couplage spin-orbite. Puisque l'état fondamental est ${}^4A_{2g}$, la transition vers l'état ${}^4T_{2g}$ est permise alors que celles vers les deux autres états excités, soient ${}^2T_{1g}$ et 2E_g , sont interdites. Le spectre d'absorption dans cette région est une bande large avec deux creux d'interférence. Il est inadéquat d'utiliser l'équation 3.4 pour chacun des creux d'interférence et d'en faire la somme, tel que démontré dans la référence [9] puisque les deux états doublet ne sont pas indépendants. L'équation 3.7 est l'équation à utiliser.

$$\sigma(\omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \left(\frac{\beta}{1 - (\gamma_1^2 \alpha_1 + \gamma_2^2 \alpha_2) \beta} \right) \quad (3.7)$$

Il y a deux constantes de couplage $\gamma_{1,2}$ et deux paramètres $\alpha_{1,2}$ dans cette équation représentant les deux transitions interdites. Elle a été appliquée avec succès au spectre du chrome(III) dopé dans $\text{ZnO}_2 \cdot 33\% \text{Y}_2\text{O}_3$ [9]. Une analyse quantitative des spectres avec interférences entre plusieurs états est donc possible avec cette approche théorique. L'analyse des spectres présentées dans le chapitre suivant de ce mémoire sera réalisée uniquement avec l'équation 3.4 parce qu'un seul creux est observé sur les spectres.

3.1.2 Utilisation de l'équation analytique de Neuhauser pour le calcul du spectre du complexe $[\text{Ni}(\text{ethylènediamine})_3]^{2+}$

L'équation analytique de Neuhauser (équation 3.4), appliquée au spectre du complexe $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$, est présenté à la Figure 3.2. Le spectre calculé est obtenu par une méthode d'affinement des moindres carrés de certains paramètres de l'équation. Les paramètres obtenus sont donnés dans le Tableau 3.1.

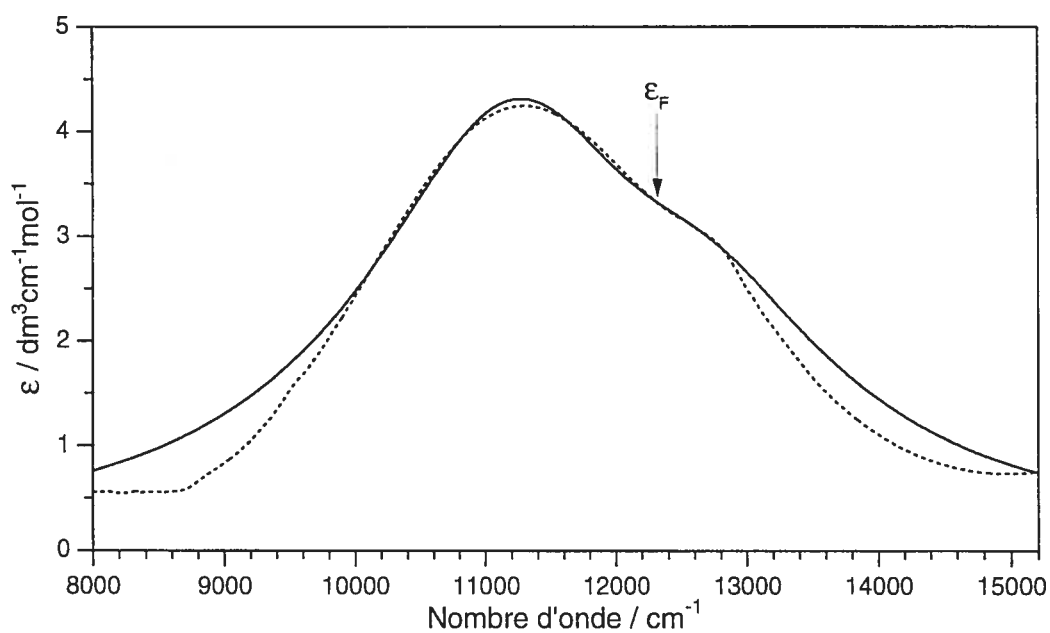


Figure 3.2 : Spectre d'absorption du complexe $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$, en pointillé, et le spectre calculé avec l'équation analytique 3.4, en trait plein. Les paramètres utilisés pour le calcul sont présentés dans le Tableau 3.1.

Tableau 3.1 : Valeurs des paramètres obtenues avec l'équation analytique 3.4 pour le calcul du spectre d'absorption du complexe $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$

Paramètre	Valeur / cm^{-1}
ω_0	446
λ	5206
Γ	900
γ	530
ε_F	12 326
Δ	11 552

La fréquence ω_0 est obtenue expérimentalement par spectroscopie Raman et n'est pas un paramètre variable. La fréquence de l'état triplet, ω_0 , diffère de la fréquence à l'état fondamental obtenue par spectroscopie Raman, car ces deux états résultent de configurations électroniques différentes. La fréquence obtenue des spectres Raman est une limite supérieure à la valeur de ω_0 . La valeur utilisée est présentée dans le Tableau 2.6. Il s'agit de la fréquence de vibration nickel(II)-ligand pour l'élongation symétrique. Le choix de γ dépend du métal et des états impliqués. Avec le couplage spin-orbite, l'état ${}^3T_{2g}$ du nickel(II) est scindé en différentes composantes : A_{2g} , E_g , T_{1g} et T_{2g} . C'est la composante E_g du triplet qui couple avec la composante E_g de l'état 1E_g . La constante de couplage à utiliser est celle entre ces deux composantes. Elle fut variée sur un domaine de valeurs réaliste pour le type de molécule étudiée, soit entre 200 cm^{-1} et 800 cm^{-1} . La valeur initiale de ε_F pour le calcul fut choisie comme le fond du creux d'interférence alors que la valeur initiale de Δ était le maximum de la bande. Les paramètres λ et Γ furent ajustés pour reproduire le spectre.

Le calcul reproduit très bien la région du maximum du spectre de la Figure 3.2. Le maximum de la bande expérimentale et du calcul sont au même endroit. Il y a une légère différence d'intensité, mais le creux et l'épaule dans la région entre 11000 cm^{-1} et 13000 cm^{-1} sont bien reproduits avec l'équation analytique 3.4. La flèche représente la valeur de ε_F . Il est important de noter que ε_F , l'énergie de l'état singulet, n'est pas située sur le maximum de l'épaule, mais bien au fond du

creux. Une conséquence claire de ce résultat est qu'il est inadéquat de considérer le spectre comme étant simplement la somme de deux bandes.

Les côtés de la bande expérimentale ne sont pas bien reproduits avec l'équation. Ceci est une conséquence de l'approximation selon laquelle la bande pour la transition vers l'état triplet, donnée par β , a la forme d'un profil de Lorentz. Contrairement au spectre, le profil de Lorentz ne tend jamais vers zéro. Les valeurs des paramètres obtenues sont fiables malgré tout. En effet, il fut démontré par une comparaison entre le calcul du spectre d'absorption du complexe $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ avec trois méthodes différentes, soient l'équation analytique 3.4, l'équation 3.4 avec un β qui n'est pas un profil de Lorentz, mais une distribution de Poisson et le calcul numérique utilisant le modèle de la Figure 3.1 que les valeurs des paramètres obtenues avec chaque méthode sont identiques à l'intérieur de l'incertitude expérimentale [9].

À la Figure 3.3, le calcul du spectre du complexe $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ est présenté en trait plein et en pointillé, le calcul utilisant les paramètres présentés dans le Tableau 3.1 à l'exception de la constante de couplage γ qui est égale à zéro. Le spectre calculé avec $\gamma = 0 \text{ cm}^{-1}$ n'a qu'une seule bande, correspondant à la transition vers l'état triplet seulement, car la transition vers l'état singulet est interdite; il n'y a aucun couplage spin-orbite. La différence entre les deux calculs, montrée au bas de la figure, est une façon simple de voir les effets du couplage. Un de ces effets est l'élargissement de la bande. Cet élargissement donne une différence non-nulle de chaque côté du maximum à 10000 cm^{-1} et 13500 cm^{-1} . Un autre effet du couplage est le déplacement du maximum de la bande. La différence a une forme symétrique: en commençant avec une intensité nulle, il y a une légère augmentation de l'intensité, suivie du creux proprement dit résultant de l'interférence et finalement d'une augmentation de l'intensité vers des valeurs supérieures à zéro avant de retourner à zéro. Cette forme de différence est qualitativement toujours observée - maximum, creux, maximum - et représente la forme correcte de la différence entre un spectre moléculaire avec interférence et un sans interférence entre les états

excités. Une comparaison quantitative entre différentes molécules est possible en utilisant des ensembles de paramètres comme illustré dans le Tableau 3.1.

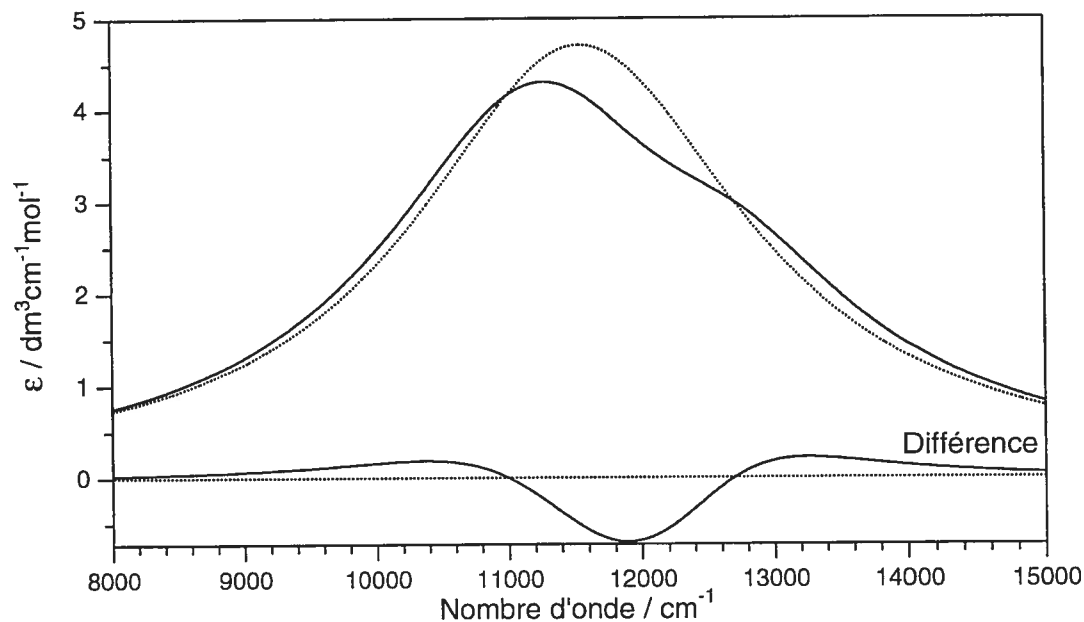


Figure 3.3 : Spectre calculé en utilisant les valeurs des paramètres présentés dans le Tableau 3.1 (trait plein) et le spectre calculé utilisant les mêmes valeurs des paramètres à l'exception de γ , qui est égal à 0 cm^{-1} (pointillé). La différence entre les deux spectres calculés y est aussi tracée.

3.1.3 Comportement de l'équation analytique de Neuhauser

Les paramètres requis pour le calcul d'un spectre sont systématiquement variés afin d'illustrer leurs effets sur la forme du spectre calculé.

À la Figure 3.4 est présenté le spectre calculé pour le complexe $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ en utilisant les paramètres du Tableau 3.1, à l'exception de la constante de couplage γ qui prend des valeurs de 0 cm^{-1} , 250 cm^{-1} , 530 cm^{-1} , 750 cm^{-1} et 1000 cm^{-1} . L'augmentation de la constante de couplage a pour effet d'élargir la bande. Le maximum de la bande se déplace vers les basses énergies avec une augmentation de la constante de couplage. Ce comportement est prévisible et est la conséquence d'un croisement évité. De façon générale, un croisement évité survient lorsque deux états

de même symétrie se repoussent, c'est-à-dire que la séparation énergétique entre les deux états résultant du couplage augmente lorsque le couplage augmente, tel qu'illustré à la Figure 3.1. La séparation énergétique entre les puits adiabatiques (trait pointillé), qui sont les puits résultants du couplage, est plus grande qu'entre les puits diabatiques (trait plein).

Les différences présentées à la Figure 3.4 sont celles entre le spectre calculé pour une certaine constante de couplage non-nulle et le spectre calculé avec une valeur de $\gamma = 0 \text{ cm}^{-1}$. Une fois de plus, la forme des différences est très symétrique : une intensité positive avant le creux, le creux et finalement une augmentation de l'intensité pour atteindre des valeurs supérieures à zéro avant de redevenir zéro. Cette forme est la même dans tous les cas; seule la profondeur du creux, sa position et sa largeur peuvent varier. Il est important de noter que, en tout temps, le minimum de la différence ne se situe pas exactement au même endroit que le creux de la bande.

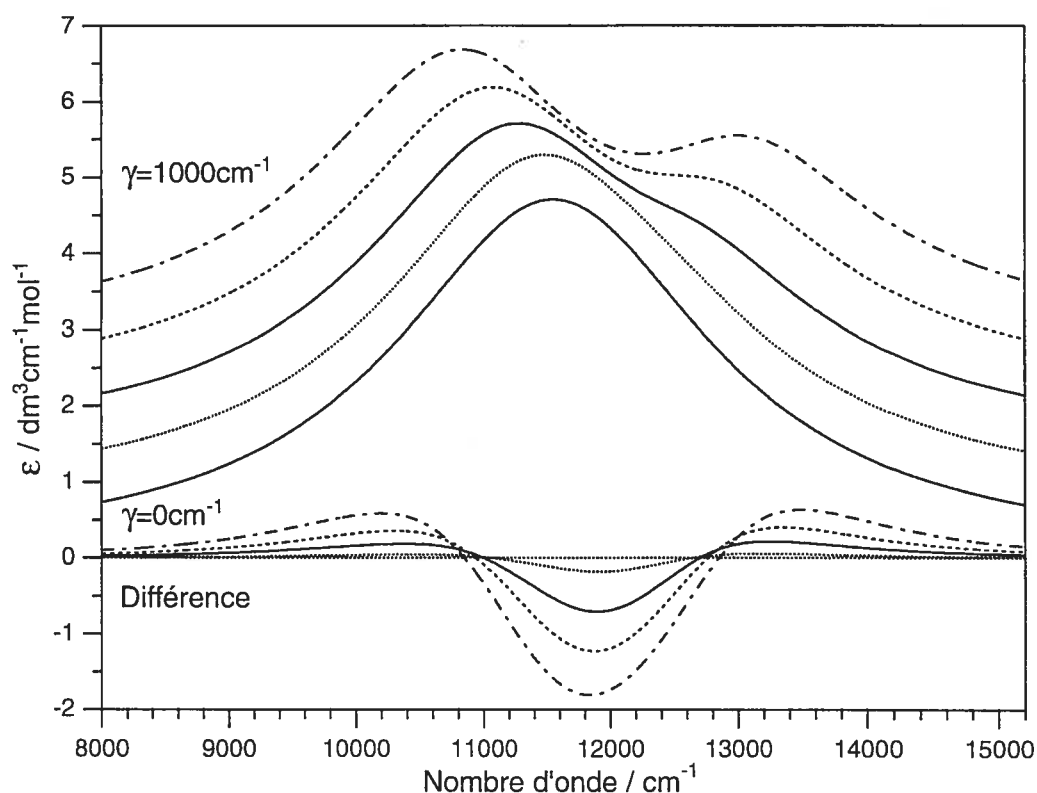


Figure 3.4 : Spectres calculés avec les valeurs de paramètres données dans le Tableau 3.1 à l'exception de γ qui prend les valeurs de 0 cm^{-1} , 250 cm^{-1} , 530 cm^{-1} , 750 cm^{-1} et 1000 cm^{-1} . Les courbes sont décalées pour la présentation. Les différences entre un spectre avec une constante de couplage γ donnée et le spectre avec $\gamma = 0 \text{ cm}^{-1}$ sont présentées.

Le calcul utilisant l'équation analytique 3.4 avec les paramètres pour le complexe $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ pour différentes valeurs du paramètre, Γ est présenté à la Figure 3.5. Sur la figure, Γ a des valeurs de 600 cm^{-1} , 900 cm^{-1} et 1200 cm^{-1} . La variation de Γ a pour effet de changer la profondeur du creux. Plus Γ est grand, moins profond est le creux. Malgré les valeurs de ε_F et Δ inchangées pour les trois spectres calculés présentés sur la figure, le maximum de la bande se déplace, passant de 11242 cm^{-1} pour $\Gamma = 600 \text{ cm}^{-1}$ à 11338 cm^{-1} pour $\Gamma = 1200 \text{ cm}^{-1}$. Le paramètre Γ détermine la largeur des transitions vibroniques individuelles et sa variation entraîne un léger déplacement du minimum du creux calculé. La forme du creux dans un

spectre expérimental détermine la valeur de Γ dans l'affinement. C'est un paramètre purement phénoménologique.

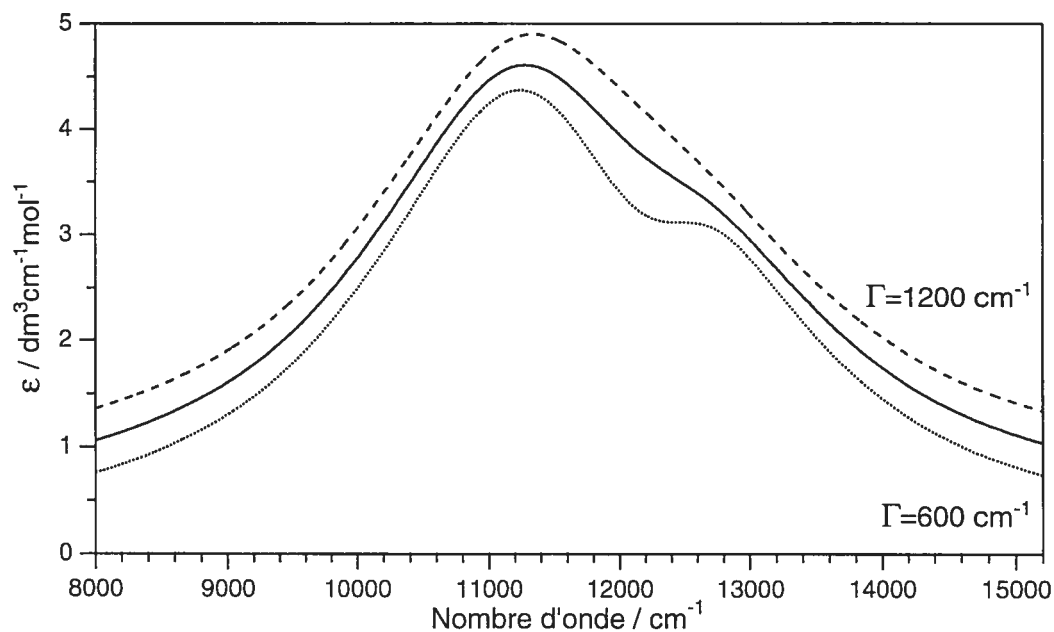


Figure 3.5 : Spectres calculés avec les valeurs de paramètres données dans le Tableau 3.1 à l'exception de Γ qui prend les valeurs de 600 cm^{-1} , 900 cm^{-1} et 1200 cm^{-1} . Les courbes sont décalées pour la présentation.

L'effet d'une variation de Δ est évident : le maximum de la bande est déplacé. Tel qu'illustré à la Figure 3.6, la forme de la bande s'en trouve modifiée. Sur la bande calculée avec $\Delta = 11000 \text{ cm}^{-1}$, la transition vers l'état singulet se présente comme un épaulement alors que sur le spectre calculé avec $\Delta = 12000 \text{ cm}^{-1}$, il ne semble plus qu'y avoir une seule bande très large. ϵ_F est toujours situé dans le fond du creux de la bande.

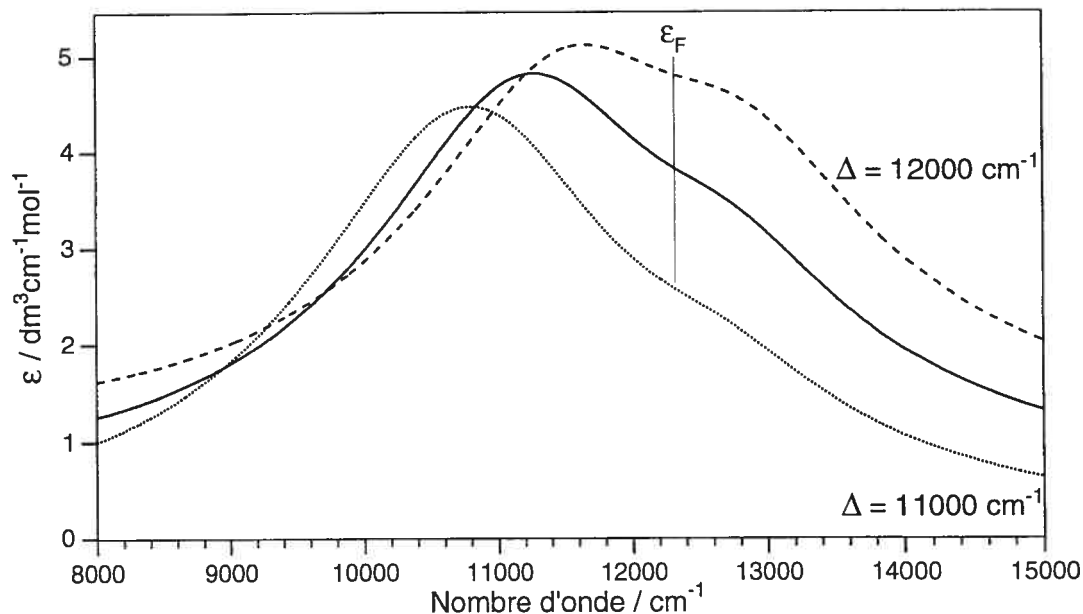


Figure 3.6 : Spectres calculés avec les valeurs des paramètres données dans le Tableau 3.1 à l'exception de Δ qui prend les valeurs de 11000 cm^{-1} , 11550 cm^{-1} et 12000 cm^{-1} . Les courbes sont décalées pour la présentation.

La Figure 3.7 démontre l'effet tout aussi évident d'une variation de l'énergie de l'état singulet ε_F sur la forme de la bande. La largeur de la bande est inchangée. Toutefois, c'est le rapport d'intensité entre l'épaule et le maximum de la bande qui change. Plus la valeur de ε_F s'approche de la valeur de Δ , plus l'intensité de l'épaule par rapport au maximum augmente. Il est intéressant de constater que même dans le cas où Δ et ε_F auraient eu la même valeur, un creux d'interférence aurait été observé dans la bande.

À la Figure 3.8, le paramètre λ est varié. $(\omega_0 \lambda)^{1/2}$ donne la largeur de la bande. Puisque la fréquence ω_0 est constante, une augmentation de λ produit une augmentation de la largeur de la bande. L'intensité de la bande semble augmenter avec une diminution de la valeur de λ . Puisque l'aire sous la bande est maintenue constante pour tous les calculs, une diminution de la largeur entraîne forcément une augmentation de l'intensité.

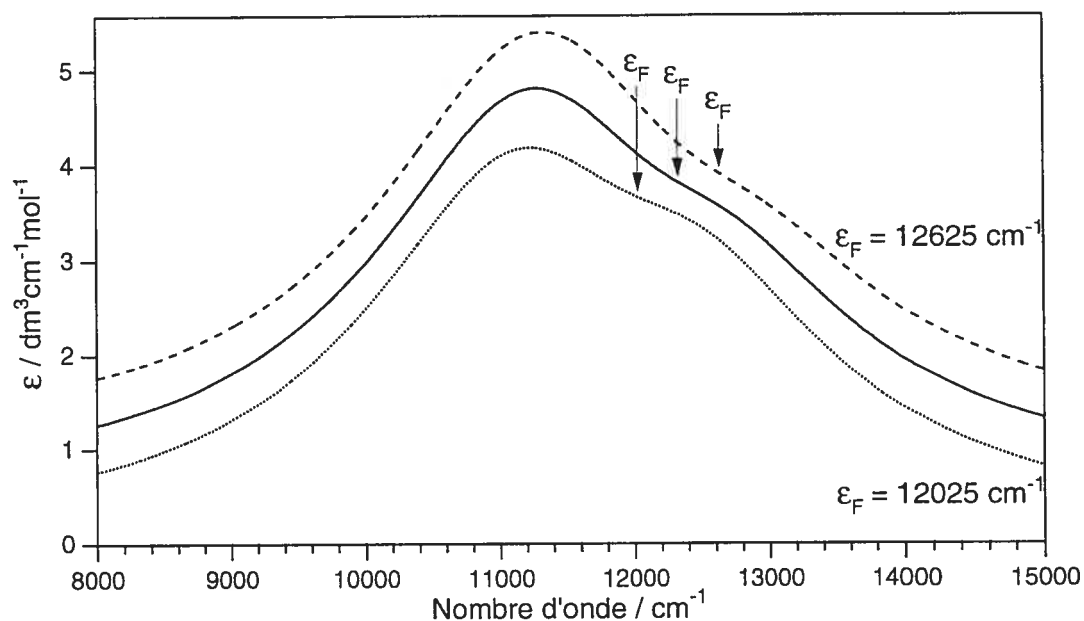


Figure 3.7 : Spectres calculés avec les valeurs des paramètres données dans le Tableau 3.1 à l'exception de ε_F qui prend les valeurs de 12025 cm^{-1} , 12325 cm^{-1} et 12625 cm^{-1} . Les courbes sont décalées pour la présentation.

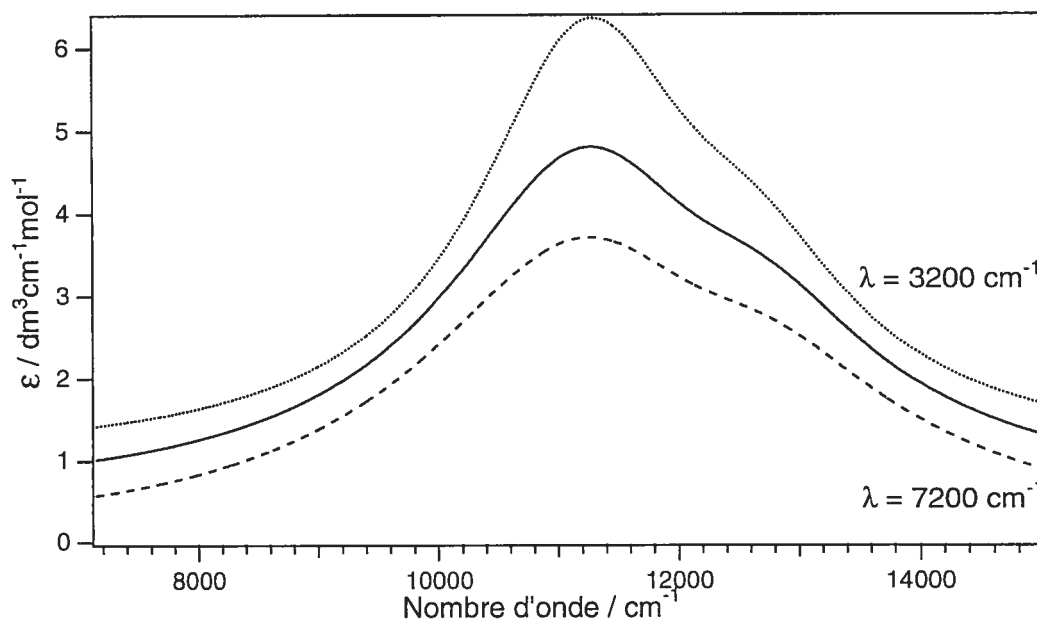


Figure 3.8 : Spectres calculés avec les valeurs des paramètres données dans le Tableau 3.1 à l'exception de λ qui prend les valeurs de 3200 cm^{-1} , 5200 cm^{-1} et 7200 cm^{-1} . Les courbes sont décalées pour la présentation.

L'équation analytique permet, avec six paramètres ayant une signification physique, de reproduire la région du maximum et du creux d'une bande d'absorption. Il y a des déviations entre le spectre calculé et le spectre expérimental de chaque côté de la bande, conséquence de l'approximation de la forme de la bande. Malgré cela, les paramètres obtenus sont fiables [9]. Δ ajuste la position du maximum de la bande et correspond à l'énergie de la transition sans couplage. La valeur de Δ est précise à plus ou moins 30 cm^{-1} . ε_F est la différence d'énergie entre l'état fondamental et l'état singulet. Un changement de plus ou moins 20 cm^{-1} influence grandement la qualité du calcul. λ influence la largeur de la bande telle que donnée par le profil de Lorentz. La valeur de λ peut varier de 100 cm^{-1} sans trop influencer la qualité du calcul. ω_0 est la fréquence de vibration nickel(II)-ligand pour l'élongation symétrique et sa valeur est obtenue expérimentalement. Une variation de la constante de couplage γ de plus ou moins 10 cm^{-1} affecte grandement l'allure du spectre calculé. Finalement, Γ est ajusté pour reproduire la profondeur du creux du spectre expérimental.

3.2 Équation de Fano

Quelques spectres d'absorption peu résolus de complexes d'éléments de transition avec creux d'interférence furent analysés avec l'équation décrite par Fano [26, 56]. Cependant, cette façon de procéder pose certains problèmes qui seront présentés ici.

En 1961, U. Fano [56] publia un article dans lequel il décrivait le phénomène d'interférence observé en spectroscopie atomique en plus de proposer une façon de calculer les spectres. Des interférences sont observées en spectroscopie atomique lorsqu'une transition vers un état de Rydberg (bande étroite) et un continuum d'ionisation (bande infiniment large) sont d'énergie comparable. Les équations de

Fano furent utilisées par Sturge *et al.* [26] pour analyser les spectres de molécules, approche encore employée aujourd'hui [13, 15, 17, 18, 21-24, 31].

L'équation de Fano appliquée au spectre du complexe $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ est présentée à la Figure 3.9. Dans un premier temps, la bande correspondant à la transition permise en l'absence de couplage doit être soustraite de la bande expérimentale. La forme choisie pour la bande de la transition permise en l'absence de couplage est souvent un profil de Gauss. Le profil de Gauss choisi doit reproduire le mieux possible les côtés de la bande expérimentale. Cette étape est nécessaire, car la bande permise de la molécule n'est pas infiniment large, contrairement au continuum d'ionisation d'un atome. La Figure 3.9a) présente le spectre expérimental en pointillé et le profil de Gauss choisi en trait plein. La différence entre le spectre expérimental et le profil de Gauss est tracée sur la même figure. Cette différence est ensuite calculée avec l'équation de Fano.

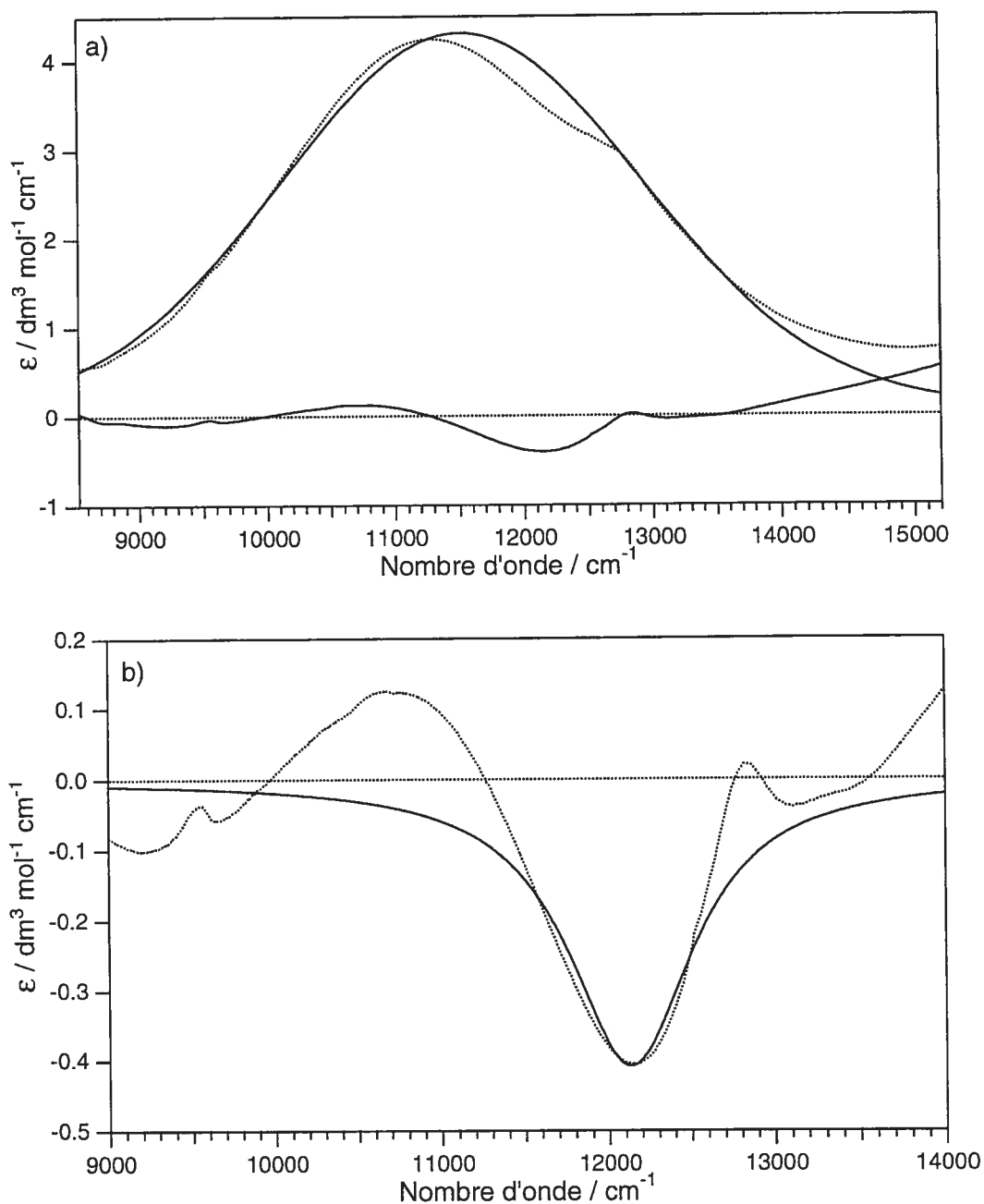


Figure 3.9 : a) Spectre expérimental du complexe $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$, en pointillé, et le profil de Gauss, en trait plein, reproduisant le mieux la forme de la bande. La différence entre le spectre expérimental et le profil de Gauss est aussi présentée.
 b) Comparaison entre la différence obtenue en a), tracée en pointillé et l'équation de Fano (équation 3.8). Les valeurs des paramètres sont présentées dans le Tableau 3.2.

L'équation de Fano est la suivante [56] :

$$\sigma(\omega) = \sigma_0(\omega) + g_0 \frac{(q^2 + 2\xi q - 1)}{(1 + \xi^2)} \quad (3.8)$$

où

$$\frac{g_0}{\sigma_0(\omega)} = \frac{\left| \langle c | \vec{P} | a \rangle \right|^2}{\left| \langle b | \vec{P} | a \rangle \right|^2} \equiv p \quad (3.9)$$

$$q = \frac{\langle s' | \vec{P} | a \rangle}{\pi \langle s | H_i | c \rangle \langle c | \vec{P} | a \rangle} \quad (3.10)$$

$$\xi = (\omega - \omega_r) / \gamma \quad (3.11)$$

$$\gamma = \pi \left| \langle c | H_i | s \rangle \right|^2 \quad (3.12)$$

L'équation de Fano fut développée pour interpréter les spectres d'atomes et les paramètres de l'équation ont été définis pour quantifier des réalités pertinentes à ceux-ci. D'après l'article de Sturge *et al.* [26], la signification des paramètres q , ξ et γ est la suivante : $|s\rangle$ est un état excité pour lequel la transition est interdite, $|s'\rangle$ est le même état modifié par l'Hamiltonien d'interaction (H_i), lequel relie $|s\rangle$ à une fraction $|c\rangle$ du continuum $|b\rangle$. Le continuum dont il est question est un continuum d'ionisation qui est une réalité propre à la spectroscopie atomique à haute énergie. Dans les spectres analysés ici, l'équivalent du continuum est l'état final de la transition permise (état triplet). L'énergie de $|s'\rangle$ par rapport à l'état fondamental $|a\rangle$ est $\hbar\omega_r$ et γ^{-1} est interprété comme la durée de vie de l'état final de la transition interdite. \vec{P} est l'opérateur pour le dipôle magnétique ou électrique. q peut prendre une valeur entre ∞ et $-\infty$. Le produit $q^2\gamma$ est une mesure de l'intensité de la transition interdite modifiée $|s'\rangle$, par rapport au continuum $|c\rangle$. $\sigma_0(\omega)$ est la bande pour la transition permise dans le cas où le couplage spin-orbite est nul. Dans l'exemple

présenté, $\sigma_0(\omega)$ est le profil de Gauss [17]. Par l'affinement de l'équation de Fano à la différence entre le spectre expérimental et le profil de Gauss choisi, il est possible d'obtenir des valeurs pour g_0 , q , ω_r et γ .

La différence entre le spectre expérimental et le profil de Gauss est comparée à l'équation de Fano à la Figure 3.9b). La différence obtenue en soustrayant le profil de Gauss du spectre expérimental est composée d'une partie plus ou moins horizontale entre 9000 cm^{-1} et 10000 cm^{-1} , d'une augmentation d'intensité, suivie de la perte d'intensité correspondant au creux proprement dit et finalement d'une légère augmentation d'intensité avant de tendre vers zéro. La forme du creux est bien reproduite par l'équation de Fano. Par contre, il y a des différences importantes des deux côtés du creux. Puisque le calcul est effectué sur la différence, la forme de celle-ci et ainsi les valeurs des paramètres varient considérablement en changeant le profil de Gauss, comme présenté à la Figure 3.9a). De plus, l'équation de Fano ne peut pas reproduire la forme de la différence observée. Les formes possibles de l'équation de Fano sont présentées à la Figure 3.10 pour différentes valeurs de q et g_0 . Il est possible d'obtenir un creux, un maximum ou un maximum suivi d'un creux, mais jamais la forme de différence obtenue de façon correcte avec l'équation analytique 3.4, c'est-à-dire une intensité légèrement supérieure à zéro, suivie du creux et d'une intensité supérieure à zéro qui tend ensuite vers zéro.

Les valeurs des paramètres obtenues avec l'équation de Fano pour le spectre du complexe $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ sont données dans le Tableau 3.2

Tableau 3.2: Valeurs des paramètres obtenues avec l'équation de Fano 3.9 pour le complexe $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$

Paramètre	$[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$
g_0	$-1.88 \cdot 10^{-5} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
q	147
ω_r	$12\,135 \text{ cm}^{-1}$
γ	457 cm^{-1}

Tel que mentionné précédemment, l'équation de Fano a été développée pour les atomes. Les paramètres n'ont aucune signification physique pour les molécules. Mis à part ω_r , qui correspond à la position du creux, les autres paramètres sont libres. Il n'y a aucune restriction physique sur la valeur que les paramètres peuvent prendre et les valeurs ne peuvent être comparées entre différentes molécules. γ détermine la largeur du creux tandis que g_0 et q influence tous les deux la profondeur du creux. De plus, q peut prendre des valeurs entre $-\infty$ et ∞ .

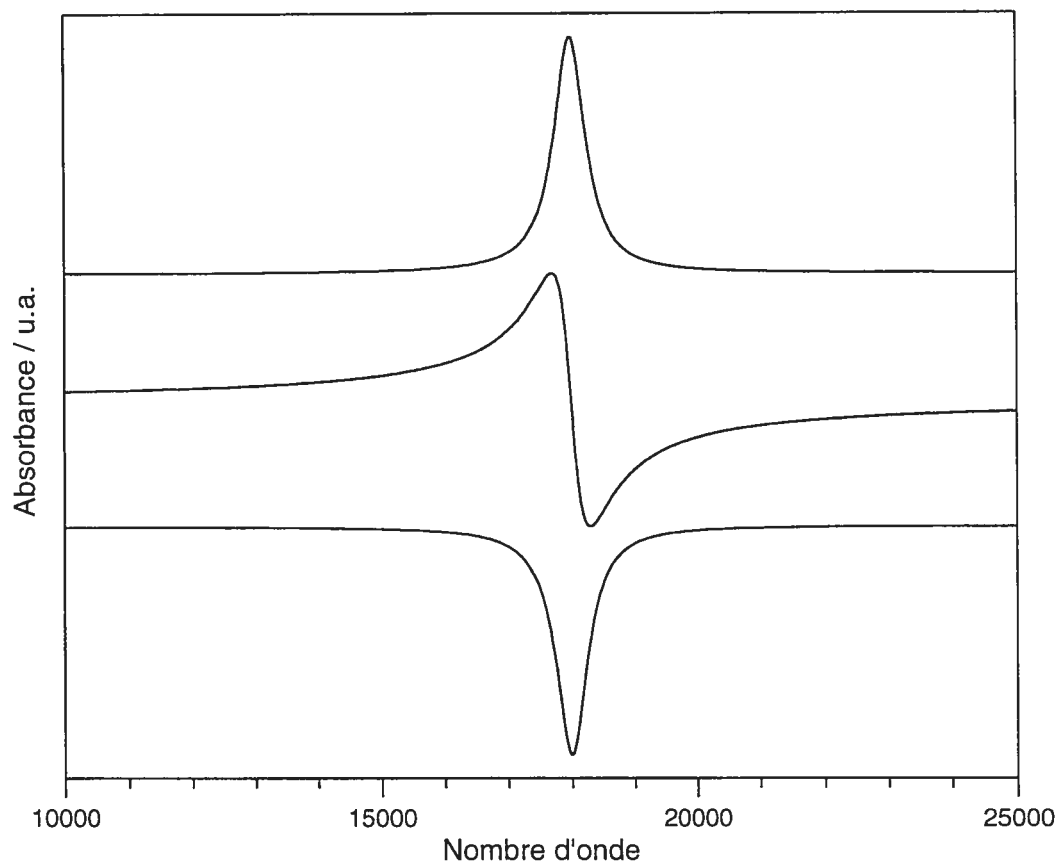


Figure 3.10 : Formes possibles de l'équation de Fano obtenues en variant les valeurs de q et g_0 .

Le problème le plus important avec l'utilisation de l'équation de Fano est que le spectre est considéré comme une somme de deux contributions indépendantes : une pour la transition permise et l'autre pour la transition interdite. De fait,

l'équation 3.8 est une somme de deux termes : $\sigma_0(\omega)$ pour la transition permise sans couplage et le terme suivant, pour la transition interdite. Le creux résulte de l'interaction entre l'état triplet et l'état singulet, il est incorrect de séparer la transition interdite de la transition permise.

3.3 Comparaison entre l'équation de Fano et l'équation analytique de Neuhauser

L'équation analytique de Neuhauser et l'équation de Fano appliquée aux molécules sont toutes deux utiles pour calculer les mêmes spectres d'absorption. La prochaine section compare les deux équations.

3.3.1 Paramètres des équations de Fano et Neuhauser

Les paramètres utilisés dans l'équation de Fano peuvent être exprimés en terme des paramètres utilisés dans l'équation de Neuhauser [55]. Les liens entre ces paramètres sont présentés ici.

$$\xi = \frac{\left(\omega - \varepsilon_F - \frac{\omega_0}{2} - \gamma^2 \operatorname{Re}\beta\right)}{\eta} \quad (3.13)$$

$$q = -\frac{\operatorname{Re}\beta}{\operatorname{Im}\beta} = \frac{\operatorname{Re}\beta}{\pi\sigma_0} \quad (3.14)$$

$$g_0 = \frac{\gamma^2 \pi (\sigma_0)^2}{\eta} \quad (3.15)$$

où

$$\eta = \Gamma + \gamma^2 \pi^2 \sigma_0 \quad (3.16)$$

σ_0 est la bande pour la transition permise lorsque la constante de couplage est nulle et est obtenue de l'équation analytique 3.4 en utilisant le calcul avec $\gamma = 0 \text{ cm}^{-1}$. Par contre, avec l'utilisation de l'équation de Fano, σ_0 est choisi arbitrairement de façon à obtenir la forme de différence attendue par l'équation de Fano [55].

Un problème important avec les paramètres à affiner de l'équation de Fano, mis en évidence par les équations 3.13 à 3.15, est qu'ils dépendent de la fréquence ω et ne sont pas constant sur tout le spectre. Comme décrit à la section précédente, q est un chiffre, un paramètre à affiner dans l'équation de Fano. Par contre, d'après l'équation 3.14, q n'est pas constant sur tout le domaine de fréquences considérées, car le terme $\text{Re}\beta$ dépend de la fréquence ω de même que $\text{Im}\beta$. La forme de β est donnée par l'équation 3.5.

La signification moléculaire du paramètre ξ de l'équation de Fano (équation 3.11) est donnée par l'équation 3.13. D'après la référence [26], ω_r est la différence d'énergie entre l'état fondamental et l'état final de la transition interdite. La quantité ϵ_F , présentée à la Figure 3.1 correspond à la même différence d'énergie. Pour les calculs du spectre du complexe $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$, il y a une différence d'environ 200 cm^{-1} entre la valeur de ω_r (12135 cm^{-1}) et la valeur de ϵ_F (12326 cm^{-1}). De plus, la comparaison des équations 3.13 et 3.11 indique que la correspondance n'est pas tout à fait exacte. L'équation 3.13 relie le paramètre ξ à plus de termes que la simple différence $\omega - \epsilon_F$ de l'équation 3.11.

γ de l'équation de Fano (équation 3.12) n'est pas, comme dans l'équation de Neuhauser (équation 3.4), la constante de couplage. Pour les différencier, γ_{Fano} est le paramètre de l'équation de Fano. L'interprétation donnée dans la référence [26] est que $\gamma_{\text{Fano}}^{-1}$ est la durée de vie de l'état final de la transition interdite. Par comparaison directe des équations 3.11 et 3.13,

$$\gamma_{\text{Fano}} = \eta \quad (3.17)$$

η est donné à l'équation 3.16. γ_{Fano} dépend de la fréquence ω et n'est pas un paramètre, un chiffre constant sur toute la bande, comme imposé par l'affinement habituel des paramètres. La relation entre g_0 et les paramètres de l'équation de Neuhauser est donnée à l'équation 3.15. Une fois de plus, g_0 n'a pas une valeur constante sur toute la bande, mais dépend de la fréquence ω .

En conclusion, un problème important de l'équation de Fano est la définition des paramètres. L'ensemble montre que l'application de l'équation de Fano aux spectres de complexes d'éléments de transition ne mène pas à des résultats fiables et pertinents pour les complexes.

3.3.2 Forme de la bande permise en l'absence de couplage

La forme de la bande en l'absence de couplage $\sigma_0(\omega)$, choisie avec l'équation de Fano, est souvent un profil de Gauss. Il s'agit d'une approximation. Le profil de Gauss est soustrait de la bande expérimentale pour enlever l'intensité provenant de la transition vers le triplet excité et ainsi obtenir l'effet du couplage seulement. Un exemple d'une telle différence est présenté à la Figure 3.9. D'un point de vue pratique, il est très difficile d'obtenir un affinement fiable avec un profil de Gauss ou tout autre choix de fonctions ne représentant pas la réalité physique d'un creux d'interférence, comme illustré à la Figure 3.9a). Il est inexact de soustraire la forme du spectre sans couplage de cette façon.

La bande permise en l'absence de couplage peut être obtenue avec l'équation analytique 3.4 en utilisant $\gamma = 0 \text{ cm}^{-1}$. La forme de la bande pour la transition en l'absence de couplage est particulière : sa largeur n'est pas la même que pour la bande expérimentale et le maximum, qui ne se situe pas au même endroit que celui du système de bandes expérimentales, ne peut être prédit avec exactitude et précision. Ceci illustre l'impossibilité d'obtenir le spectre sans couplage à partir de l'affinement d'une équation à un spectre expérimental.

Cette différence de largeur entre la bande expérimentale (avec couplage) et celle sans couplage telle qu'obtenue avec l'équation analytique 3.4 indique que l'effet du couplage ne se limite pas à la présence d'un creux dans la bande d'absorption, mais change aussi la forme de la bande entière. Il faut donc toujours calculer toute la bande à partir d'un modèle, comme celui illustré à la Figure 3.1.

3.3.3 Équation de Fano et différence entre le spectre expérimental et le calcul du spectre sans couplage

La figure 3.10 présente les formes possibles de l'équation de Fano et la Figure 3.2 illustre la forme de la différence, obtenue de l'équation analytique 3.4. Cette différence est obtenue en soustrayant une fonction représentant le spectre en l'absence de couplage du spectre avec couplage. La différence obtenue avec l'équation analytique 3.4 est symétrique : l'intensité est nulle, augmente légèrement, est suivie du creux proprement dit et finalement augmente pour atteindre des valeurs positives avant de retomber à zéro. Il est évident ici que l'effet du couplage ne se limite pas seulement à la présence d'un creux, mais est plus complexe. Les différences calculées avec l'équation de Fano peuvent avoir plusieurs formes différentes : un maximum, un creux ou un maximum suivi d'un creux avant de retomber à zéro. Jamais ces formes de différences ne peuvent ressembler à celle obtenue avec l'équation de Neuhauser. L'équation de Fano limite les effets du couplage à la présence d'un creux. La différence entre la bande expérimentale et la bande pour la transition permise en l'absence de couplage est une représentation visuelle des effets du couplage.

Il est important de rappeler que, malgré ces observations d'ordre technique sur la forme de la différence et de la bande pour la transition permise en l'absence de couplage, les deux équations ne sont pas équivalentes. En effet, le traitement fait pour appliquer l'équation de Fano aux molécules est fondamentalement incorrect puisque le spectre est traité comme étant composé de deux contributions indépendantes. Par contre, l'équation analytique de Neuhauser tient compte du couplage entre les états excités et du phénomène d'interférence causant les creux.

Chapitre 4 : Application de l'équation analytique de Neuhauser aux spectres d'absorption non-résolus de complexes du nickel(II)

L'équation analytique de Neuhauser (équation 3.4) est utilisée pour calculer les spectres d'absorption des complexes du nickel(II) présentés au Chapitre 2. Dans un premier temps, elle a été appliquée aux spectres des complexes dans lesquels l'ion nickel(II) est coordonné par un seul type d'atome, oxygène ou azote. Ces complexes sont : $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{DMSO})_6]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{phen})_3]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{bipy})_3]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{Im})_6]^{2+}$, $[\text{Ni}(1\text{-MeIm})_6]^{2+}$ et $[\text{Ni}(4\text{-MeIm})_6]^{2+}$. Ensuite, le calcul de spectres des complexes dans lesquels l'ion nickel(II) est coordonné à la fois par des atomes d'oxygène et d'azote est présenté. Ces complexes contiennent des ligands de type poly(pyrazolyle)méthane.

Pour le calcul des spectres, les paramètres ont été définis au Chapitre 3 et présentés à la Figure 3.1. La fréquence ω_0 s'obtient des spectres Raman décrits au Chapitre 2.3. La fréquence ω_0 pour l'élongation symétrique nickel(II)-ligand est utilisée pour le calcul et elle est fixe. Sachant que le produit $(\omega_0\lambda)^{1/2}$ est la largeur à mi-hauteur de la bande, une valeur initiale de λ peut être estimée pour l'affinement. La valeur de la constante de couplage γ utilisée est celle connue pour le couplage spin-orbite entre les états $E_g(^1E_g)$ et $E_g(^3T_{2g})$ ou les états $E_g(^1E_g)$ ou $E_g(^3T_{1g})$ de l'ion nickel(II), selon le complexe. La constante de couplage est donnée par le produit de la constante de couplage spin-orbite ζ et de l'élément matriciel pour le couplage spin-orbite entre deux états excités. L'élément matriciel pour le couplage entre les états $E_g(^1E_g)$ et $E_g(^3T_{2g})$ est $1/2(6)^{1/2}$ [57]. Il a la même valeur pour le couplage spin-orbite entre les états $E_g(^1E_g)$ et $E_g(^3T_{1g})$ [57]. La constante de couplage spin-orbite ζ dépend de la liaison entre le métal et le ligand. ζ pour l'ion nickel(II) libre est 649 cm^{-1} [57] et constitue une limite supérieure. La valeur maximale de γ pour un complexe du nickel(II) est donc $1/2(6)^{1/2} \cdot \zeta$, soit 795 cm^{-1} . La valeur initiale de ϵ_F est le fond du creux et celle de Δ le maximum de la bande. Γ prend normalement des

valeurs entre 100 cm^{-1} et 1000 cm^{-1} [9]. L'effet d'une variation de chacun de ces paramètres sur le spectre calculé fut présenté au chapitre précédent.

4.1 Applications de l'équation analytique de Neuhauser aux spectres des complexes $[\text{Ni}(\text{éthylènediamine})_3]^{2+}$, $[\text{Ni}(1,10\text{-phénanthroline})_3]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{bipyridine})_3]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{Imidazole})_6]^{2+}$, $[\text{Ni}(1\text{-Méthylimidazole})_6]^{2+}$, $[\text{Ni}(4\text{-Méthylimidazole})_6]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{DMSO})_6]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ et $[\text{Ni}(\text{éthylènediamine})_2(\text{NCS})_2]$

La Figure 4.1 présente le spectre calculé du complexe $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ avec l'équation analytique 3.4 et, en pointillé, le spectre expérimental. Les paramètres sont premièrement affinés automatiquement par la méthode des moindres carrés en utilisant les valeurs initiales des paramètres décrites à la page précédente. Ils sont ensuite ajustés manuellement un à un afin de reproduire le mieux possible le maximum et le creux de la bande. C'est l'interférence entre les états 1E_g et $^3T_{2g}$ qui donne lieu au creux observé dans le spectre. Les paramètres obtenus avec le calcul ont des valeurs acceptables pour ce type de complexes et sont présentés dans le Tableau 4.1.

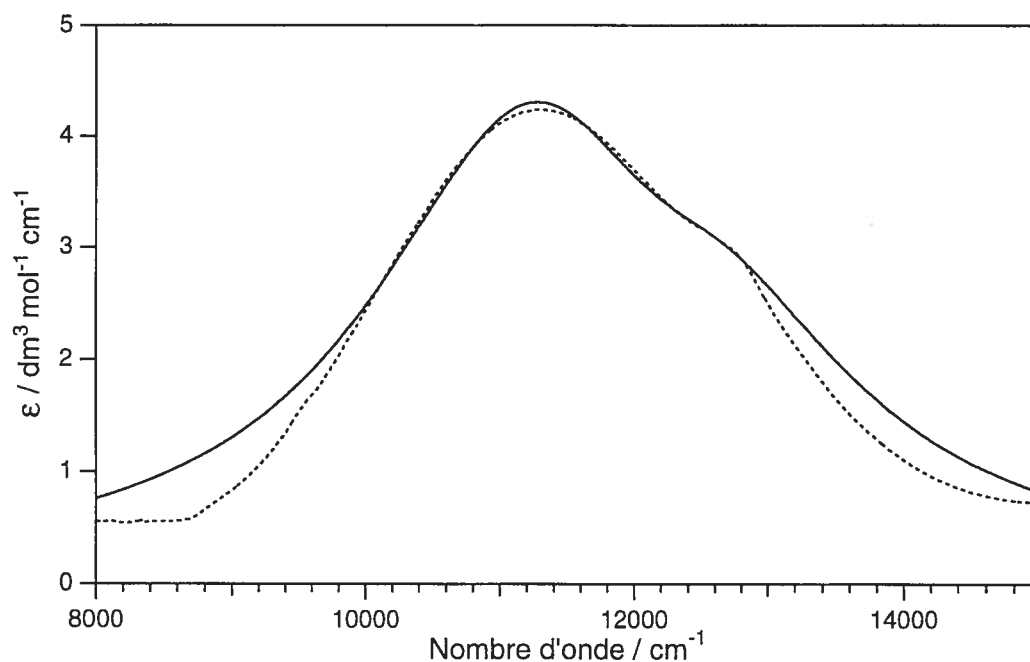


Figure 4.1 : Spectre d'absorption du complexe $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ mesuré dans les conditions décrites au Chapitre 2, présenté en pointillé, et spectre calculé avec l'équation analytique 3.4, en trait plein.

Les spectres expérimentaux et calculés des complexes $[\text{Ni}(\text{phen})_3]^{2+}$ et $[\text{Ni}(\text{bipy})_3]^{2+}$ sont présentés aux Figures 4.2 et 4.3 dans la région de la transition ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}, {}^1E_g$. Une fois de plus, le maximum et le creux de la bande sont bien reproduits par le calcul. Par contre, il y a des déviations majeures de chaque côté de la bande dues à l'approximation que la bande a la forme d'un profil de Lorentz. Les paramètres obtenus sont présentés dans le Tableau 4.1. Les valeurs obtenues sont acceptables pour ce type de complexes.

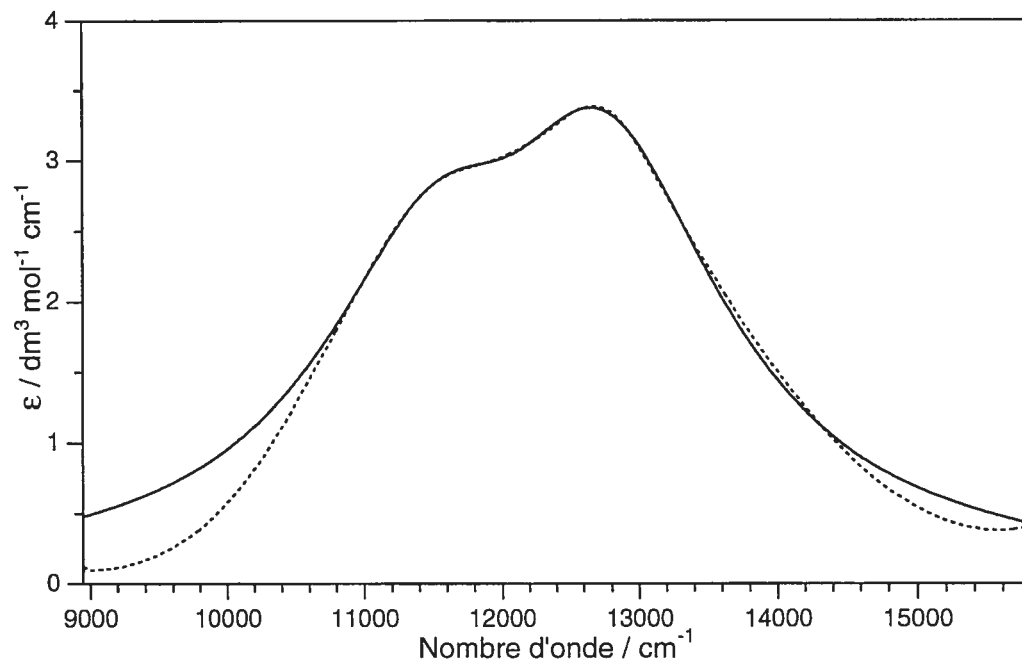


Figure 4.2 : Spectre d'absorption du complexe $[\text{Ni}(\text{phen})_3]^{2+}$ mesuré dans les conditions décrites au Chapitre 2, présenté en pointillé, et spectre calculé avec l'équation analytique 3.4, en trait plein.

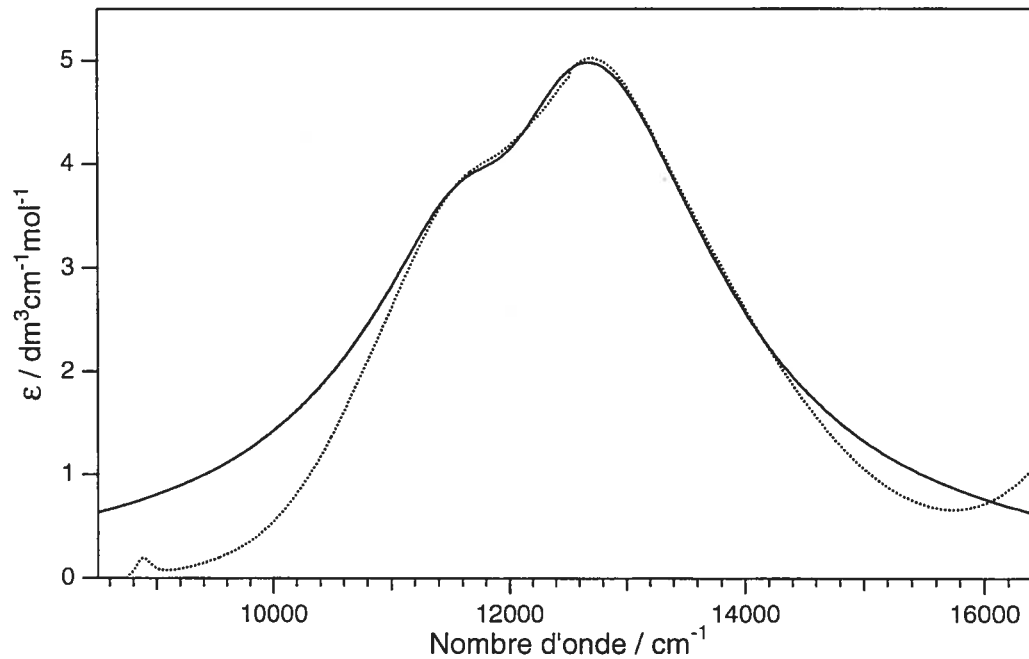


Figure 4.3 : Spectre d'absorption du complexe $[\text{Ni}(\text{bipy})_3]^{2+}$ mesuré dans les conditions décrites au Chapitre 2, présenté en pointillé, et spectre calculé avec l'équation analytique 3.4, en trait plein.

Contrairement au complexe $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$, le creux se situe, pour les complexes $[\text{Ni}(\text{phen})_3]^{2+}$ et $[\text{Ni}(\text{bipy})_3]^{2+}$, à plus basse énergie que le maximum de la bande. Cette observation concorde avec les valeurs de $10Dq/B$, présentées dans le Tableau 2.3. Les complexes $[\text{Ni}(\text{bipy})_3]^{2+}$ et $[\text{Ni}(\text{phen})_3]^{2+}$ ont des ligands de force semblable, mais plus forts que l'éthylènediamine. La structure du fragment NiN_6 dans les trois complexes n'est pas parfaitement octaédrique, comme décrit au Chapitre 2. Cette déviation structurale ne semble pas affecter les spectres et le creux au point où le modèle présenté à la Figure 3.1 ne soit plus applicable.

Les spectres expérimentaux et calculés des complexes $[\text{Ni}(\text{Im})_6]^{2+}$, $[\text{Ni}(1\text{-MeIm})_6]^{2+}$ et $[\text{Ni}(4\text{-MeIm})_6]^{2+}$ sont présentés aux Figures 4.4, 4.5 et 4.6. Les ligands de ces complexes ont des forces très similaires, telles qu'indiquées dans le Tableau 2.3 par les valeurs de $10Dq/B$. Ce sont des ligands plus faibles que éthylènediamine, 1,10-phénanthroline et bipyridine. Le creux pour le complexe $[\text{Ni}(1\text{-MeIm})_6]^{2+}$ apparaît à plus haute énergie que le maximum de la bande de la transition vers l'état ${}^3T_{2g}$ alors que pour les complexes $[\text{Ni}(\text{Im})_6]^{2+}$ et $[\text{Ni}(4\text{-MeIm})_6]^{2+}$, le creux est à plus basse énergie que le maximum de la bande pour la transition vers l'état ${}^3T_{1g}({}^3P)$. Un simple coup d'oeil à la Figure 2.5 confirme cette observation : plus les valeurs de $10Dq/B$ sont petites, plus le creux, lié à l'énergie de la transition 1E_g , se rapproche de l'énergie de la transition ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}({}^3F)$. Les paramètres obtenus du calcul pour ces complexes sont présentés dans le Tableau 4.1. Les spectres calculés reproduisent bien le creux même s'il est relativement loin du maximum de la bande et ce, pour les trois complexes.

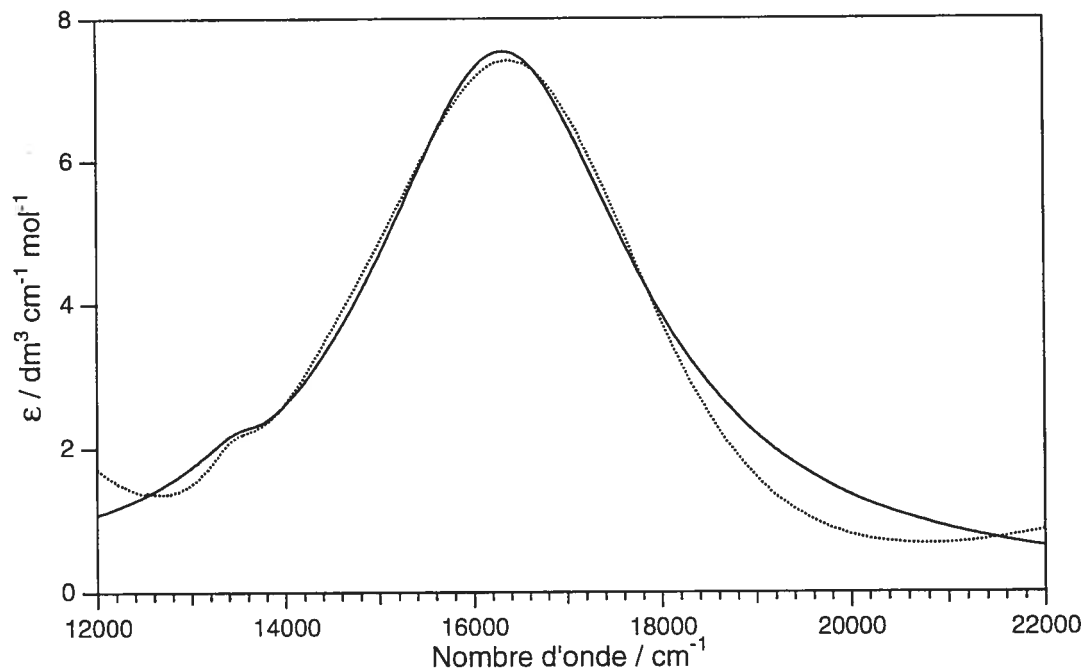


Figure 4.4 : Spectre d'absorption du complexe $[\text{Ni}(\text{Im})_6]^{2+}$ mesuré dans les conditions décrites au Chapitre 2, présenté en pointillé, et spectre calculé avec l'équation analytique 3.4, en trait plein.

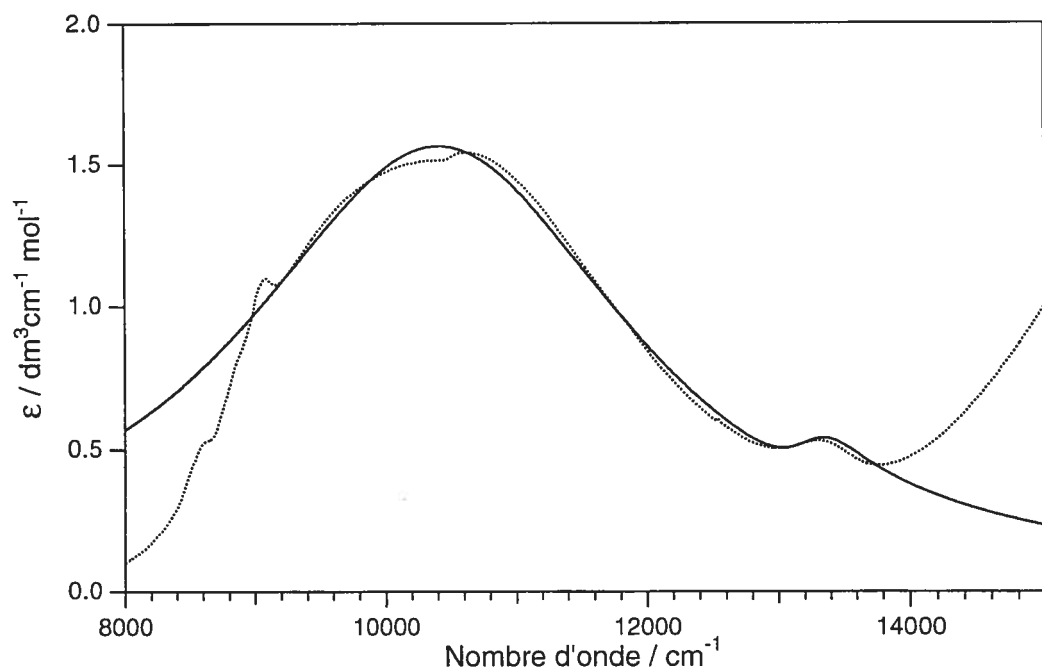


Figure 4.5 : Spectre d'absorption du complexe $[\text{Ni}(1\text{-MeIm})_6]^{2+}$ mesuré dans les conditions décrites au Chapitre 2, présenté en pointillé, et spectre calculé avec l'équation analytique 3.4, en trait plein.

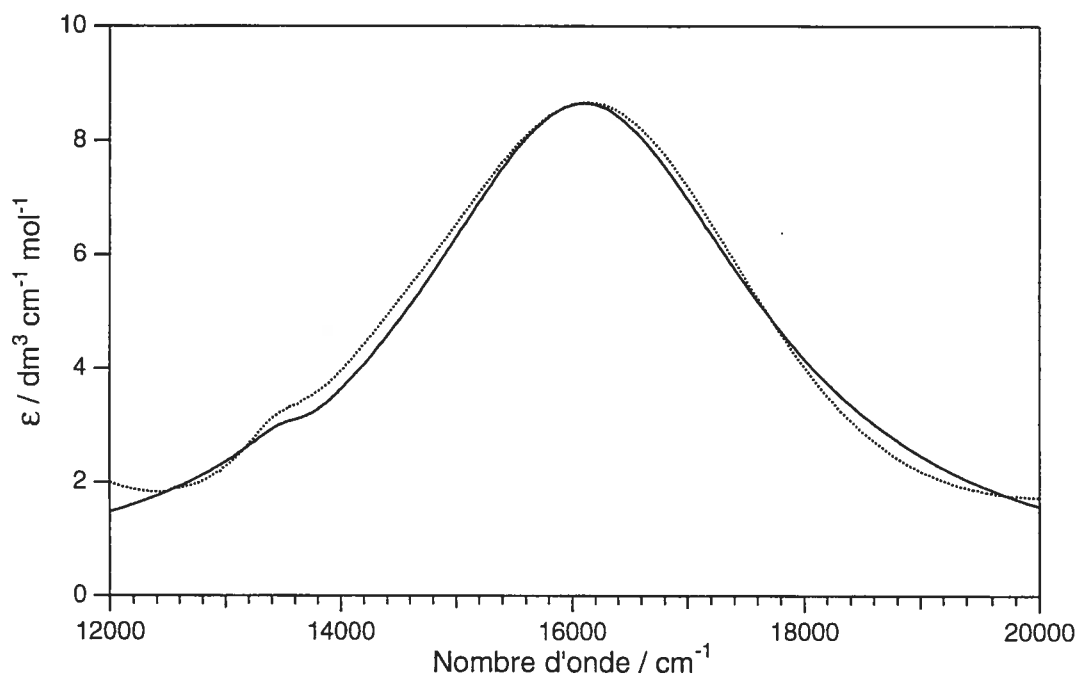


Figure 4.6 : Spectre d'absorption du complexe $[\text{Ni}(4\text{-MeIm})_6]^{2+}$ mesuré dans les conditions décrites au Chapitre 2, présenté en pointillé, et spectre calculé avec l'équation analytique 3.4, en trait plein.

Les Figures 4.7 et 4.8 présentent les spectres expérimentaux et calculés des complexes $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ et $[\text{Ni}(\text{DMSO})_6]^{2+}$. L'ion nickel(II) est coordonné par six atomes d'oxygène dans ces complexes et le creux d'interférence résulte de l'interaction entre les états 1E_g et $^3T_{1g}(^3F)$, contrairement aux spectres présentés jusqu'à maintenant dans ce chapitre où le creux résultait de l'interaction entre les états 1E_g et $^3T_{2g}$. Les commentaires sur les spectres des complexes présentés précédemment s'appliquent : la région du maximum et du creux de la bande est bien reproduite par le calcul, alors qu'il y a des déviations majeures de chaque côté de la bande dues à l'approximation que la bande a la forme d'un profil de Lorentz. Les paramètres obtenus sont présentés dans le Tableau 4.1. Les valeurs de ϵ_F sont plus grandes d'environ 2000 cm^{-1} que celles des complexes où le nickel(II) est coordonné par six atomes d'azote.

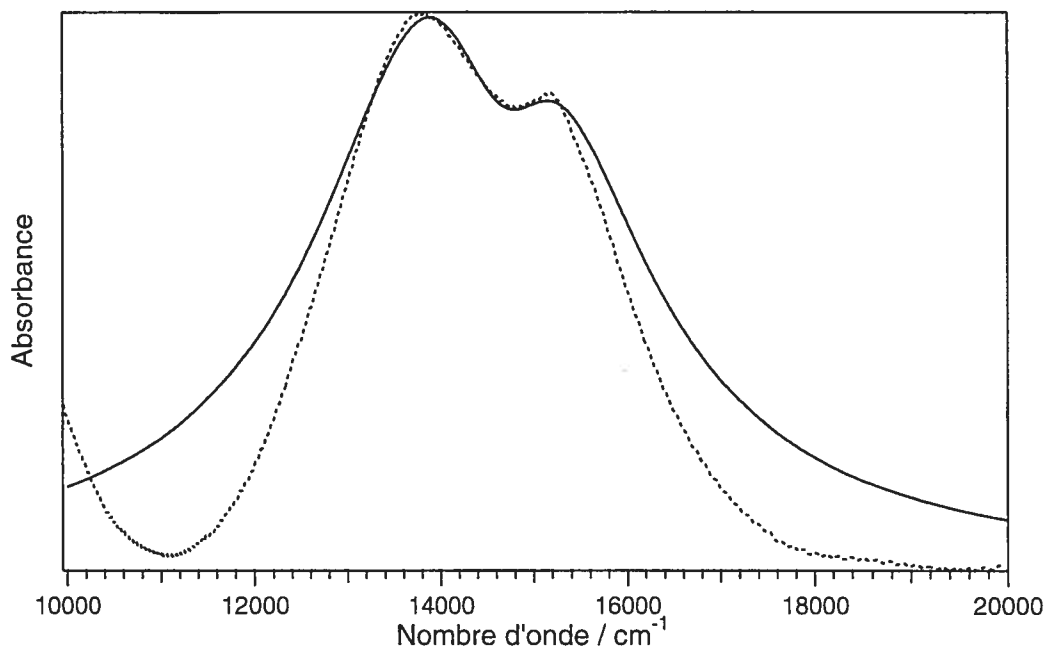


Figure 4.7 : Spectre d'absorption du complexe $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ mesuré dans les conditions décrites au Chapitre 2, présenté en pointillé, et spectre calculé avec l'équation analytique 3.4, en trait plein.

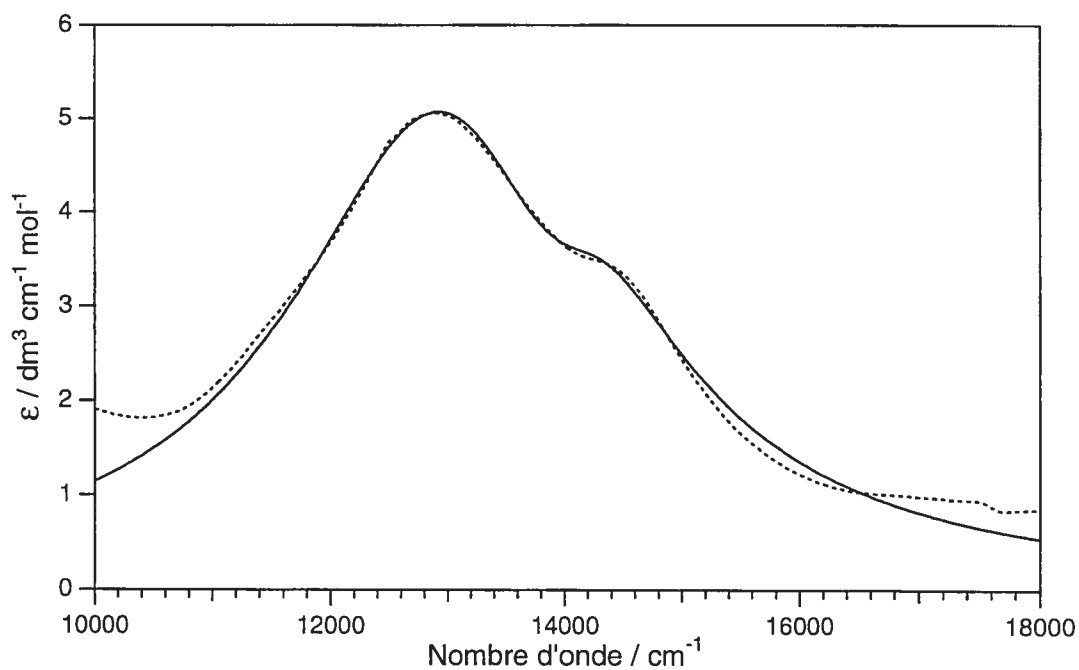


Figure 4.8 : Spectre d'absorption du complexe $[\text{Ni}(\text{DMSO})_6]^{2+}$ mesuré dans les conditions décrites au Chapitre 2, présenté en pointillé, et spectre calculé avec l'équation 3.4, en trait plein.

Le calcul du spectre du complexe $[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{NCS})_2]$ est présenté, avec le spectre expérimental, à la Figure 4.9. Il y a deux ligands différents coordonnés au nickel(II) contrairement aux complexes présentés précédemment. Un problème se pose au moment de choisir la fréquence de vibration impliquée ω_0 . Dans ce complexe, les deux fréquences sont sensiblement identiques, car une seule bande apparaît sur le spectre Raman dans la région des vibrations nickel(II)-ligand. Le calcul est effectué avec une fréquence ω_0 de 431 cm^{-1} . Une fois de plus, le creux est bien reproduit par le calcul. Il y a une légère différence d'intensité du maximum de la bande entre le calcul et le spectre expérimental. Les paramètres obtenus sont présentés dans le Tableau 4.1.

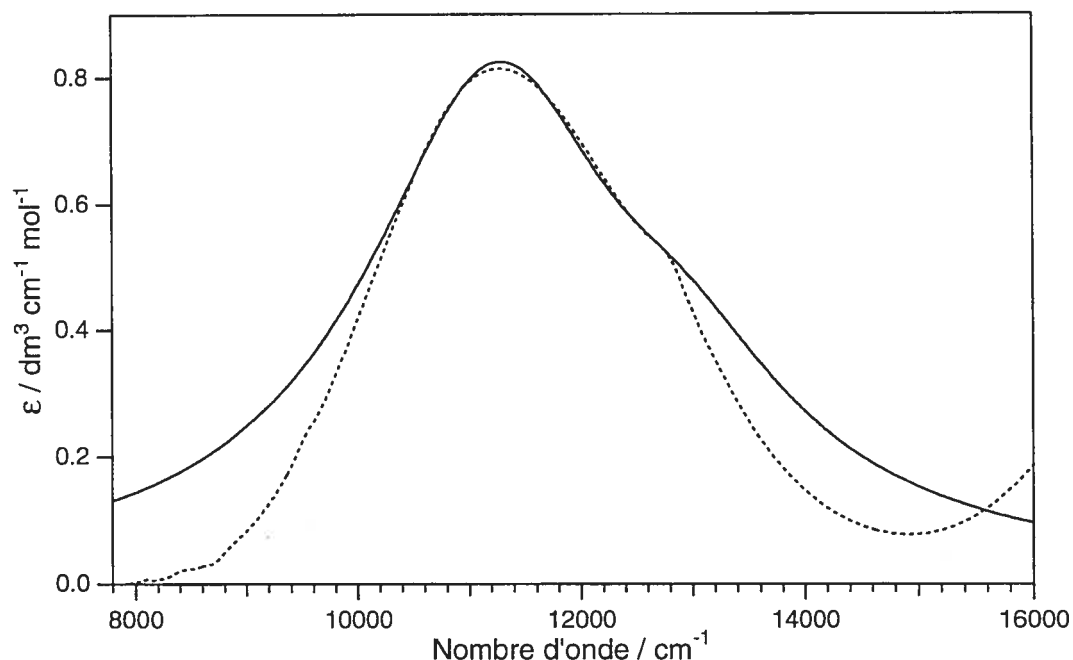


Figure 4.9 : Spectre d'absorption du complexe $[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{NCS})_2]$ mesuré dans les conditions décrites au Chapitre 2, présenté en pointillé, et spectre calculé avec l'équation analytique 3.4, en trait plein.

Tableau 4.1 : Valeurs des paramètres obtenues de l'équation analytique 3.4 pour le calcul des spectres d'absorption des complexes

Paramètres / cm^{-1}	$[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$	$[\text{Ni}(\text{phen})_3]^{2+}$	$[\text{Ni}(\text{bipy})_3]^{2+}$	$[\text{Ni}(\text{Im})_6]^{2+}$	$[\text{Ni}(\text{1-MeIm})_6]^{2+}$
ω_0^1	446	450	357	345	367
λ	5206	3022	5845	8600	9264
Γ	900	797	545	350	285
γ	530	545	375	280	418
ϵ_F	12326	12006	11890	13583	13203
Δ	11552	12776	12460	16295	10480

Paramètres / cm^{-1}	$[\text{Ni}(\text{4-MeIm})_6]^{2+}$	$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$[\text{Ni}(\text{DMSO})_6]^{2+}$	$[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{NCS})_2]$
ω_0^1	350	390	390	431
λ	9620	7620	6770	5380
Γ	275	630	556	956
γ	220	550	425	540
ϵ_F	13575	14757	14027	12568
Δ	16085	14325	13138	11530

¹ La valeur de ω_0 est obtenue expérimentalement du spectre Raman.

4.2 Complexes du nickel(II) avec des ligands du type poly(3,5-diméthylpyrazol-1-yl)méthane

Les complexes formés avec des ligands multidentates de type poly(pyrazolyle)borate et poly(pyrazolyle)méthane ont été, depuis les années 1970, grandement étudiés. Cet intérêt est justifié par les propriétés intéressantes et inhabituelles observées pour ces complexes [58, 59].

Les ligands poly(pyrazolyle)borate et poly(pyrazolyle)méthane sont polyvalents et en variant la nature, le nombre et la position des substituants sur le cycle pyrazolyle, il est possible d'ajuster la réactivité du métal [41]. La facilité d'ajouter et de varier les substituants sur le cycle pyrazolyle est un aspect important dans l'incorporation des pyrazolyle dans le design de nouveaux ligands et offre la possibilité d'un contrôle des effets stériques et des propriétés électroniques du complexe [60]. Les complexes de ces ligands ont une grande stabilité thermodynamique en plus d'une grande inertie d'un point de vue cinétique [61]. Ils

résistent bien aux oxydations et réductions en plus d'imposer un environnement bien défini et rigide de donneurs au métal [62]. Un exemple d'une telle stabilité est la formation de complexes avec des métaux ayant des degrés d'oxydation inhabituels, comme illustré par des complexes de palladium(IV) et platine(IV) coordonnés au ligand tris(pyrazolyle)méthane [63, 64].

Pour expliquer la stabilité des complexes de ces ligands, certaines études indiquent que l'atome pontant (bore, carbone) a un rôle important à jouer [38, 39] puisque la chimie des complexes avec des ligands poly(pyrazolyle)méthane est différente de celle des complexes avec ligands poly(pyrazolyle)borate. La stabilité des complexes fut étudiée en fonction de la position relative des cycles et de la nature de l'atome pontant [37, 41, 65, 66]. Il importe de souligner que les ligands poly(pyrazolyle)méthane sont neutres et isoélectroniques aux ligands anioniques poly(pyrazolyle)borate. La stabilité des complexes avec des ligands poly(pyrazolyle)borate/méthane pourrait être expliquée par la formation d'un cycle à six une fois le ligand coordonné à l'ion métallique. Il est alors possible d'adopter une conformation bateau [59, 66]. À la Figure 4.10 [59], un ligand tris(pyrazolyle)méthane est représenté coordonné à un métal M. Le cycle à six est encadré.

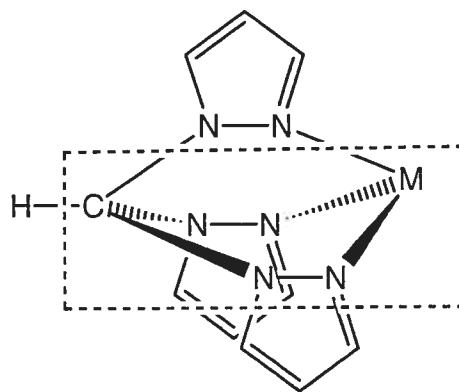


Figure 4.10 : Conformation bateau d'un ligand tris(pyrazolyle)méthane coordonné à un métal. Le cycle à six, encadré sur la figure, pourrait expliquer la stabilité des complexes de ligand poly(pyrazolyle)méthane

Ce type de ligand est prometteur comme catalyseur [67]. L'étude de ces ligands est aussi importante pour le développement de la chimie bioinorganique, autant pour comprendre la chimie des métalloprotéines que développer la biomimétique [67]. Par exemple, les complexes de ligands tridentates de type tris(pyrazolyle)méthane/borate, tris(pyridinyle)méthane/borate et tris(imidazole)méthane/borate sont utilisés comme modèle du centre actif d'enzymes contenant un métal. Dans ces enzymes, le métal est coordonné par deux ou trois groupes imidazoles de l'histidine. Un exemple d'une telle protéine est la dihydroorotase [43, 65]. Ces ligands ont aussi été étudiés pour leur capacité à absorber la radiation ultra-violet et à transférer cette énergie au métal, lequel pourrait émettre de la radiation d'une longueur d'onde (énergie) différente. Les complexes de lanthanides sont particulièrement prometteurs à cause de leur longue durée de vie de luminescence. Ils pourraient servir de catalyseur pour le clivage spécifique de l'ARN ou de colorant pour l'imagerie de fluorescence [68]. Le carbone pontant dans les ligands tris(pyrazolyle/pyridinyle)méthane peut être fonctionnalisé. Il devient possible de lier plusieurs de ces ligands ensemble et de former des polymères en une, deux ou trois dimensions [69].

L'équation analytique 3.4 a été appliquée aux complexes de nickel(II) avec des ligands de type poly(3,5-diméthylpyrazol-1-yl)méthane. Ces complexes ont été présentés au Chapitre 2. L'intérêt de cette série de complexes est la possibilité de vérifier la validité de l'équation sur des complexes avec des sphères de coordination mixtes et formés avec des ligands dont la structure est plus élaborée que celles des ligands discutés à la section précédente.

Le spectre dans la région de la transition ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}, {}^1E_g$ pour le complexe $[(\text{Tpm})\text{Ni}(\text{NO}_3)_2]$ est présenté à la Figure 4.11. Le calcul avec l'équation 3.4 y est aussi montré. Ce complexe a trois atomes d'azote et trois atomes d'oxygène coordonnés au centre métallique, en conséquence il y a deux fréquences d'élongation symétrique différentes. Les fréquences ont été attribuées au Chapitre 2.3. Le calcul présenté à la Figure 4.11a) a été effectué avec une fréquence de 423 cm^{-1} ,

correspondant à la fréquence de vibration Ni-N. À la Figure 4.11b), la fréquence utilisée pour le calcul est 328 cm^{-1} , soit l'élongation Ni-O. Les deux calculs reproduisent bien le maximum de la bande expérimentale, le creux et le petit maximum vers 13000 cm^{-1} . Il est intéressant de constater que le calcul reproduit très bien le côté de la bande à haute énergie jusqu'à la ligne de base. L'équation analytique 3.4 permet de reproduire autant les bandes expérimentales où le creux est près du maximum que celles où le creux est plus éloigné du maximum.

Les valeurs des paramètres obtenues avec les calculs sont présentées dans le Tableau 4.2. Pour les calculs utilisant des fréquences différentes, les valeurs de λ obtenues sont différentes. Puisque $(\omega_0\lambda)^{1/2}$ est la largeur à mi-hauteur de la bande, il est normal qu'en changeant la fréquence un changement de λ soit observé. Les valeurs de tous les autres paramètres, soit Γ , γ , ϵ_F et Δ , sont identiques pour les deux calculs. Cette observation relativise le problème présenté précédemment du choix de la fréquence de vibration ω_0 , puisque l'impact du choix de cette fréquence sur les autres paramètres est limité. Normalement, la fréquence de vibration et le décalage du puit de l'état triplet par rapport à l'état fondamental détermineront la largeur de la bande. Avec l'équation analytique 3.4, ceci est remplacé par λ qui est un paramètre ajustable à la largeur de la bande. La fréquence de vibration ω_0 n'est rencontrée que dans le terme β (équation 2.5) de l'équation analytique, lequel définit le profil de Lorentz de la bande en l'absence de couplage. La largeur de la bande dépend aussi de la symétrie de la molécule. En passant d'un octaèdre parfait à un octaèdre déformé, l'état triplet se scinde en différentes composantes, ce qui a pour conséquence d'augmenter la largeur de la bande. L'analyse des creux d'interférence est valide même si l'équation analytique 3.4 ne tient compte que des deux composantes couplées. Le complexe $[(\text{Tpm})\text{Ni}(\text{NO}_3)_2]$ est un octaèdre sensiblement déformé, tel que décrit au Chapitre 2 avec deux des trois liaisons Ni-N étant beaucoup plus courtes que l'autre et avec un angle O(4)-Ni-O(5) de $61.23(10)^\circ$.

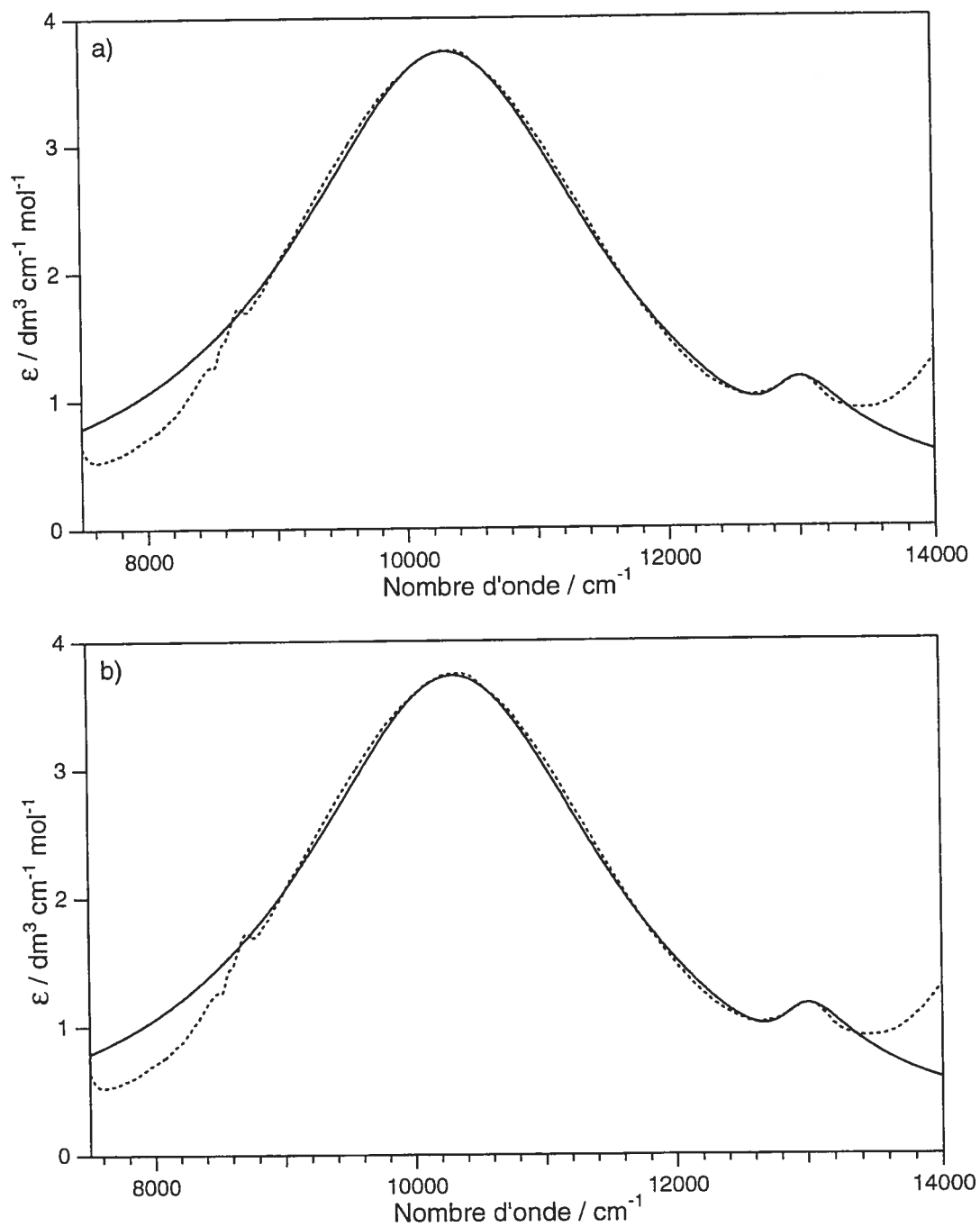


Figure 4.11: Spectre d'absorption du complexe $[(\text{Tpm})\text{Ni}(\text{NO}_3)_2]$ mesuré dans les conditions décrites au Chapitre 2, présenté en pointillé, et spectre calculé avec l'équation analytique 3.4, en trait plein. La fréquence ω_0 utilisée pour le calcul présenté en a) est 423 cm^{-1} et en b), 328 cm^{-1}

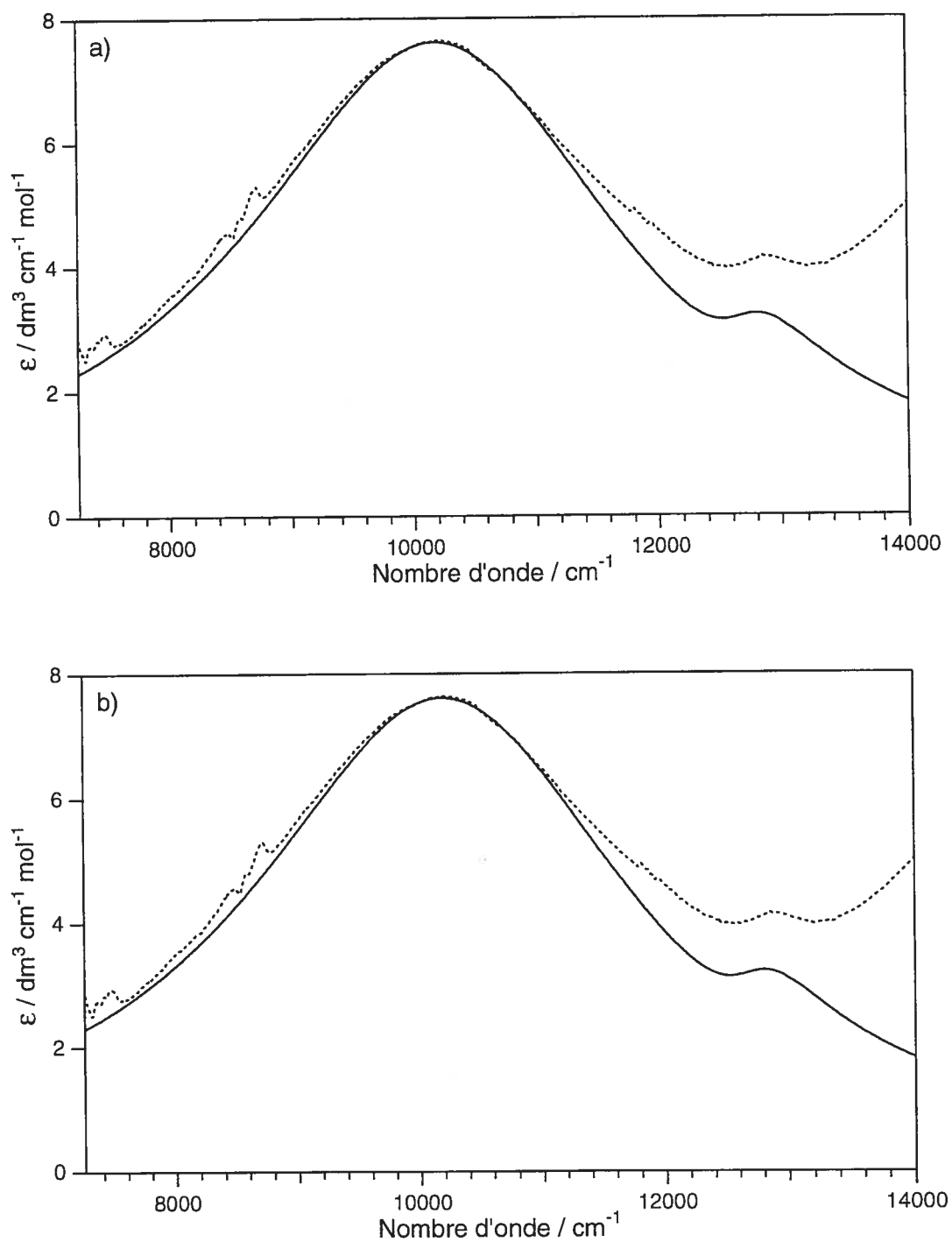


Figure 4.12: Spectre d'absorption du complexe $[(\text{Bpm})_2\text{Ni}(\text{NO}_3)]^+$ mesuré dans les conditions décrites au Chapitre 2, présenté en pointillé, et spectre calculé avec l'équation analytique 3.4, en trait plein. La fréquence ω_0 utilisée pour le calcul présenté en a) est 434 cm^{-1} et en b), 355 cm^{-1}

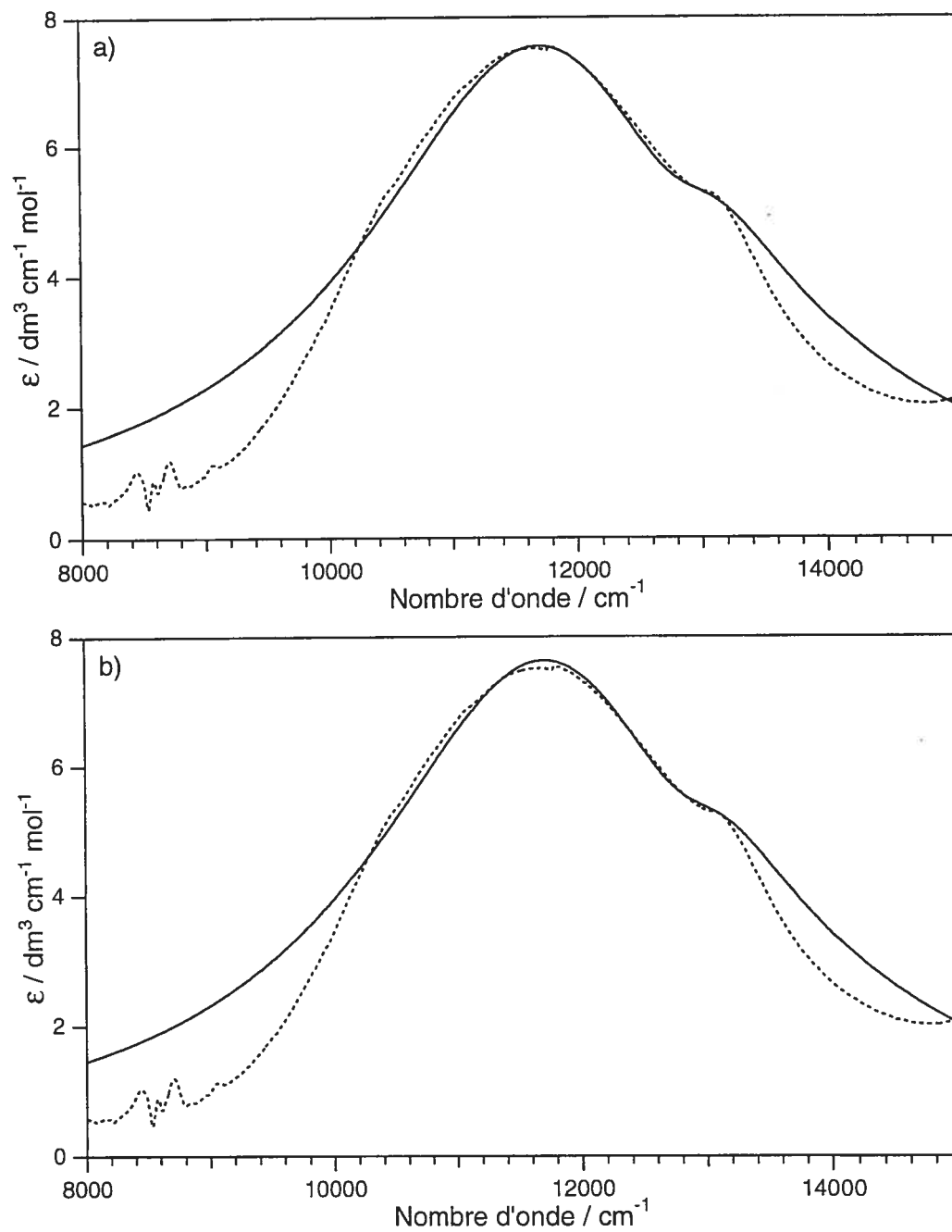


Figure 4.13: Spectre d'absorption du complexe $[(\text{Tpm})_2\text{Ni}]^{2+}$ mesuré dans les conditions décrites au Chapitre 2, présenté en pointillé, et spectre calculé avec l'équation analytique 3.4, en trait plein. La fréquence ω_0 utilisée pour le calcul présenté en a) est 425 cm^{-1} et en b), 265 cm^{-1}

Le spectre expérimental et le calcul du spectre du complexe $[(\text{Bpm})_2\text{Ni}(\text{NO}_3)]^+$ dans la région de la transition ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}, {}^1\text{E}_g$ sont présentés à la Figure 4.12. Le centre métallique de ce complexe est aussi coordonné par deux types d'atomes différents, deux atomes d'oxygène et quatre atomes d'azote. Il y a deux fréquences d'élongation impliquant l'ion nickel(II) et le spectre calculé avec chacune de ces fréquences est présenté. La bande pour l'élongation Ni-O apparaît à 355 cm^{-1} sur le spectre Raman présenté au Chapitre 2.3 et celle pour l'élongation Ni-N, à 434 cm^{-1} .

Le maximum de la bande est bien reproduit par les deux calculs. Le creux l'est un peu moins. La bande pour la transition ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}({}^3\text{F})$ commence dans la région du creux, c'est pourquoi le creux et le petit maximum présents sur le spectre expérimental ont plus d'intensité que donné par le calcul. Malgré cela, la position du creux et du maximum à 13000 cm^{-1} sont bien reproduites de même que leurs intensités relatives. Les paramètres obtenus avec les calculs sont présentés dans le Tableau 4.2. Mis à part la valeur de λ qui est différente pour les deux calculs, les valeurs des autres paramètres sont identiques.

Finalement, le spectre du complexe $[(\text{Tpm})_2\text{Ni}]^{2+}$ dans la région de la transition ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}, {}^1\text{E}_g$ est présenté à la Figure 4.13. Le calcul présenté en 4.13a) est celui utilisant la fréquence de vibration Ni-N, soit 425 cm^{-1} . Dans ce complexe, il n'y a qu'un seul type d'atome coordonné à l'ion nickel(II). La bande et le creux sont bien reproduits par le calcul.

Un autre calcul a été effectué pour le même complexe en utilisant une fréquence de vibration propre au ligand, observée sur le spectre Raman à 265 cm^{-1} . Malgré la fréquence de vibration choisie, qui n'est pas une élongation nickel(II)-ligand, le creux et le maximum de la bande expérimentale sont bien reproduits avec le calcul. Les valeurs des paramètres, obtenues pour chaque calcul avec l'équation de Neuhauser et présentées dans le Tableau 4.2, sont identiques pour tous les paramètres à l'exception de λ . Cet exemple démontre que le choix d'une valeur

numérique pour la fréquence n'a aucun effet sur la valeur des autres paramètres. Les fréquences métal-ligand sont utilisées pour les calculs puisque le décalage χ_A , illustré à la Figure 3.1 est selon cette coordonnée normale. Cette impossibilité de savoir quelle fréquence choisir avec certitude est une conséquence du manque de résolution du spectre. D'après les attentes pour les transitions électroniques impliquant des états provenant de différentes configurations électroniques $(t_{2g})^n(e_g)^n$, la fréquence choisie doit être dans la gamme des fréquences métal-ligand. Ceci ne peut malheureusement pas être vérifié expérimentalement avec des spectres d'absorption non-résolus.

Tableau 4.2 : Valeurs des paramètres obtenues de l'équation analytique 3.4 pour le calcul des spectres d'absorption des complexes avec ligand de type poly(3,5-diméthylpyrazol-1-yl)méthane

Paramètres / cm^{-1}	[(Tpm)Ni(NO ₃) ₂]		[(Bpm) ₂ Ni(NO ₃) ₂] ⁺		[(Tpm) ₂ Ni] ²⁺	
ω_0^1	328	423	355	434	265	425
λ	6636	5130	10845	8871	12612	7850
Γ	275	275	400	400	475	475
γ	435	435	475	475	340	340
ϵ_F	12873	12873	12600	12600	12893	12893
Δ	10393	10393	10296	10296	11843	11843

¹ La valeur de ω_0 est obtenue expérimentalement du spectre Raman.

Les valeurs de ϵ_F pour ces trois complexes suivent l'ordre suivant [(Bpm)₂Ni(NO₃)₂]⁺ < [(Tpm)Ni(NO₃)₂] < [(Tpm)₂Ni]²⁺. L'ordre est le même pour les valeurs de 10Dq/B, trouvée dans le Tableau 2.3. Comme démontré à la section 4.1, les valeurs de 10Dq/B et de ϵ_F pour les complexes coordonnés par six atomes d'oxygène sont significativement plus grandes que celles des complexes coordonnés par six atomes d'azote. D'après cette observation, la tendance attendue est la suivante : plus le nombre d'atomes d'oxygène augmente dans la sphère de coordination, plus la valeur de ϵ_F augmente. L'ordre attendu aurait été [(Tpm)₂Ni]²⁺ < [(Bpm)₂Ni(NO₃)₂]⁺ < [(Tpm)Ni(NO₃)₂]. Puisque cet ordre ne correspond pas à l'ordre observé, il est évident, une fois de plus, que la valeur de ϵ_F ne dépend pas uniquement de la composition de la sphère de coordination.

4.3 Comparaison des énergies de l'état 1E_g et des valeurs du paramètre de Racah B

L'équation analytique 3.4 permet de déterminer précisément et systématiquement l'énergie de l'état singulet pour des complexes très différents. Comme indiquée à la Figure 3.2, l'énergie de l'état 1E_g , correspondant la plupart du temps à la position du creux, est difficile à déterminer à l'oeil sur un spectre, mais les valeurs obtenues avec l'équation analytique 3.4 sont précises au point où un changement de 10 cm^{-1} à 20 cm^{-1} détériore beaucoup l'accord entre le calcul et l'expérience. Ces valeurs, présentées dans les Tableaux 4.1 et 4.2, sont donc beaucoup plus précises que celles présentées dans le Tableau 1.1. De plus, il est possible de comparer entre les différents complexes les valeurs de ϵ_F obtenues avec l'équation analytique 3.4, ce qui n'est pas le cas lors du traitement du spectre avec l'équation de Fano, comme discuté au Chapitre 3.2.

L'énergie de l'état 1E_g a souvent été déterminée comme étant le maximum de l'épaule de la bande large [70]. L'affinement de la bande large avec deux profils de Gauss a parfois servi à déterminer l'énergie de l'état 1E_g [32-35]. La précision de ce type d'approche est limitée : la bande est large, les maxima ne peuvent être déterminés précisément. De plus, il est incorrect de considérer la bande comme une somme de deux bandes. La reproduction de la bande par une somme de deux profils de Gauss ne tient pas compte des effets du couplage. Tel qu'illustré avec la forme de la différence à la Figure 3.3, le couplage augmente la largeur de la bande et déplace le maximum de la transition permise. Pour le complexe $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$, dont le spectre est présenté à la Figure 4.1, la valeur de ϵ_F est 12326 cm^{-1} et précise à plus ou moins 10 cm^{-1} . Cette valeur est située dans le fond du creux. La précision sur la valeur de ϵ_F , résultant de l'affinement d'un ensemble de paramètres, fut établie de façon empirique en variant les limites et hypothèses du modèle. La largeur de l'épaule est approximativement 500 cm^{-1} . Il est difficile de déterminer précisément le maximum de cet épaule, la précision maximale étant de l'ordre d'environ 100 cm^{-1} . Le même commentaire peut être fait à propos du complexe

$[\text{Ni}(\text{phen})_3]^{2+}$ dont le spectre est présenté à la Figure 4.2. L'épaulement a une largeur d'environ 1000 cm^{-1} . La seule façon de pouvoir comparer les valeurs de l'énergie de l'état singulet est de les avoir déterminé à l'aide d'un modèle représentant le phénomène physique, ce qui est le cas en utilisant l'équation analytique 3.4 et le modèle de la Figure 3.1. Un modèle purement phénoménologique, tel une somme de profils de Gauss, ne permet pas d'obtenir des paramètres fiables.

Le Tableau 4.3 compare les valeurs de l'énergie de l'état 1E_g obtenues avec l'équation analytique 3.4 et celles publiées [71]. Ces valeurs publiées ont été déterminées à partir de l'énergie des transitions vers les états triplets.

Tableau 4.3 : Comparaison de l'énergie, en cm^{-1} , de l'état 1E_g entre les valeurs obtenues avec l'équation analytique 3.4 et les valeurs publiées [71] pour quelques complexes du nickel(II)

Complexes	Ce travail	Valeurs Publiées	Différence
$[\text{Ni}(\text{bipy})_3]^{2+}$	11890	11400	-490
$[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$	12326	12700	374
$[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{NCS})_2]$	12568	13200	632
$[\text{Ni}(\text{Im})_6]^{2+}$	13583	13098	-485
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	14757	15400	643

La différence entre l'énergie de l'état 1E_g obtenue avec l'équation 3.4 et celle publiée est entre -490 cm^{-1} et 645 cm^{-1} . Cette différence est beaucoup plus grande que l'incertitude sur la valeur de ϵ_F en utilisant l'équation analytique, mais est du même ordre de grandeur que la largeur de l'épaulement. Le calcul avec l'équation analytique ne mène pas systématiquement à des valeurs plus grandes ou plus petites que celles publiées. Il n'y a aucune corrélation entre la largeur de la bande, donnée dans le Tableau 2.4, et la différence, présentée dans le Tableau 4.3. La comparaison et l'analyse détaillée des énergies à partir des valeurs publiées n'est pas possible. Les valeurs du paramètre ϵ_F obtenues du calcul avec l'équation analytique 3.4 pour tous les complexes sont présentées à la Figure 4.14.

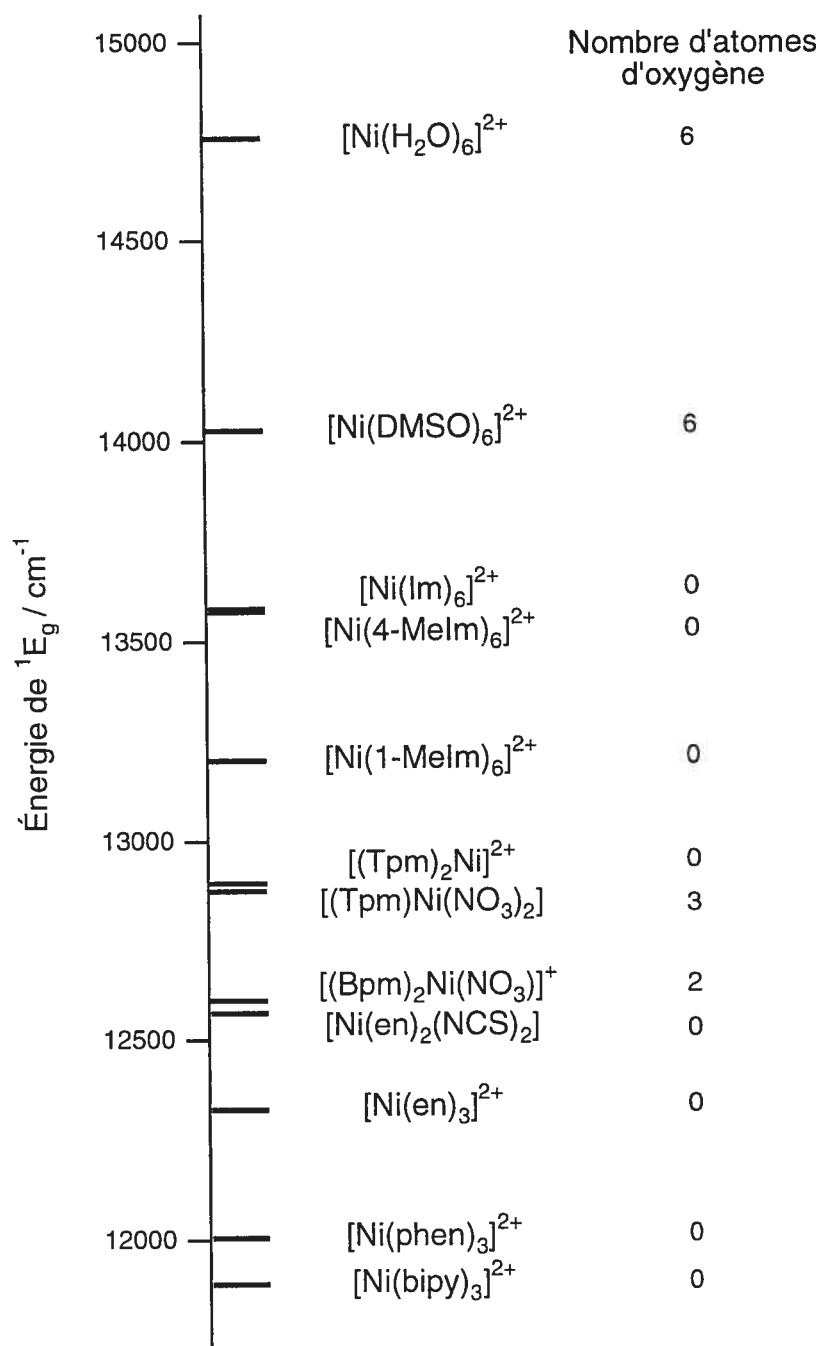


Figure 4.14 : Énergie de l'état 1E_g obtenue avec l'équation analytique 3.4 pour tous les complexes étudiés. Le nombre d'atomes d'oxygène dans la sphère de coordination est présenté à droite.

Il est possible de déterminer B, le paramètre de Racah pour la répulsion interélectronique, en utilisant l'énergie de l'état 1E_g .

$$E({}^1E_g) = 8 B + 2 C \quad (4.1)$$

Si on suppose que $C = 4 B$ [48, 49],

$$E({}^1E_g) = 16 B \quad (4.2)$$

Le Tableau 4.4 présente les valeurs de B obtenues de l'équation 4.2, laquelle utilise l'énergie de l'état 1E_g , et les compare à celles obtenues de l'équation 2.2, utilisant les énergies des états triplets.

Tableau 4.4 : Comparaison entre les valeurs du paramètre B obtenues avec l'équation 4.2 et celles présentées dans le Tableau 2.2

Complexes	B (1E_g) /cm ⁻¹	B(${}^3T_{2g}, {}^3T_{1g}$) /cm ⁻¹	Nombre d'atomes d'oxygène coordonnés	Nombre d'atomes d'azote coordonnés
[Ni(H ₂ O) ₆] ²⁺	920	924	6	0
[Ni(DMSO) ₆] ²⁺	877	903	6	0
[(Tpm)Ni(NO ₃) ₂]	805	837	3	3
[(Bpm) ₂ NiNO ₃] ⁺	788	869	2	4
[Ni(Im) ₆] ²⁺	849	872	0	6
[Ni(4-MeIm) ₆] ²⁺	848	875	0	6
[Ni(1-MeIm) ₆] ²⁺	825	896	0	6
[(Tpm) ₂ Ni] ²⁺	806	886	0	6
[Ni(en) ₂ (NCS) ₂]	786	897	0	6
[Ni(en) ₃] ²⁺	770	891	0	6
[Ni(phen) ₃] ²⁺	750	710	0	6
[Ni(bipy) ₃] ²⁺	743	810	0	6

B pour l'ion libre est 1082 cm⁻¹ [51]

Pour quelques complexes, les valeurs de B obtenues à partir des énergies des états triplets, présentées dans le Tableau 2.3, sont différentes de celles obtenues à partir de l'énergie de l'état 1E_g . Les écarts les plus importants sont déterminés pour les complexes [Ni(en)₃]²⁺ et [Ni(en)₂(NCS)₂], où la différence est de plus de 100 cm⁻¹. Il n'y a aucune relation entre la différence et la largeur de la bande. Il n'y

a pas de lien non plus entre la valeur de B et l'écart entre les valeurs de B. L'imprécision sur la position des maxima des bandes permises (${}^3T_{2g}$, ${}^3T_{1g}({}^3F)$, ${}^3T_{1g}({}^3P)$) est la cause de cet écart. Les valeurs obtenues avec l'équation de Neuhauser sont plus précises, tel que discuté précédemment.

Les valeurs de B obtenues à partir des énergies de l'état 1E_g sont présentées graphiquement à la Figure 4.15.

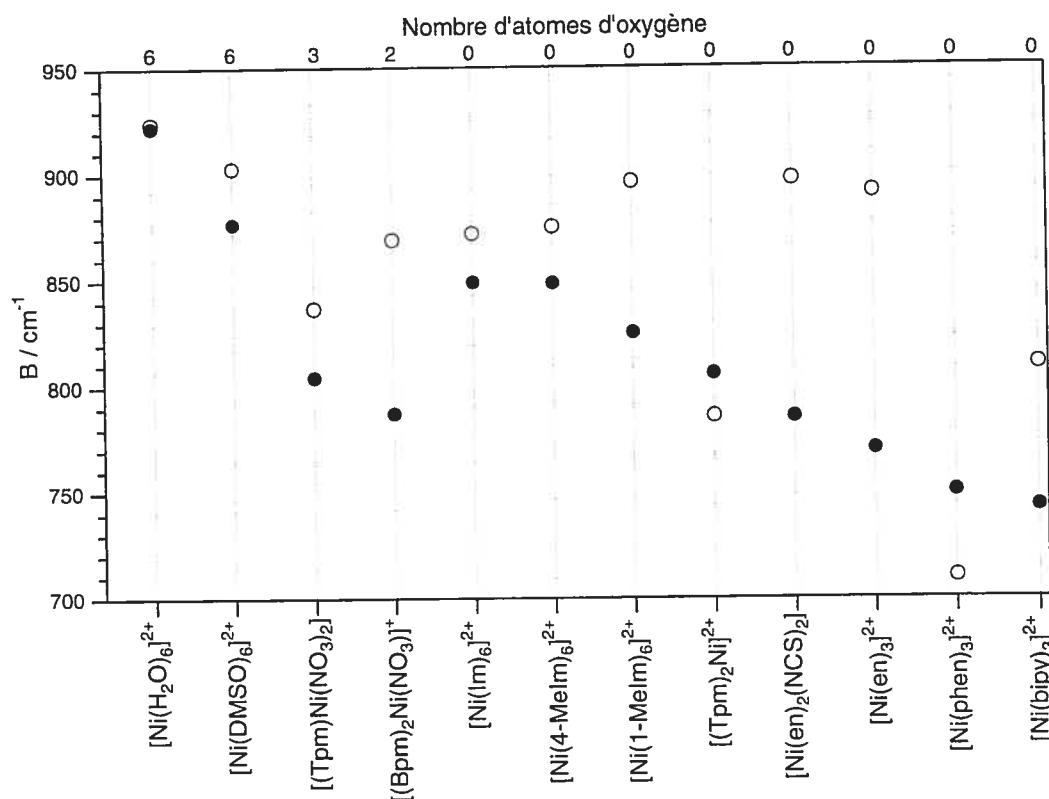


Figure 4.15 : Valeurs du paramètre de Racah B obtenues avec l'équation 4.2 pour tous les complexes étudiés, présentées par les cercles pleins et valeurs présentées dans le Tableau 2.3 et obtenues avec l'énergie des états triplet, présentées par les cercles vides.

Les valeurs de B pour les complexes coordonnés par six atomes d'oxygène sont plus grandes que celles des complexes coordonnés par six atomes d'azote, comme illustré à la Figure 4.15. Il n'y a toutefois pas de démarcation claire, car la différence entre les valeurs de B pour les complexes $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ et $[Ni(DMSO)_6]^{2+}$ est 43 cm^{-1} , alors que celle entre les complexes coordonnés par six atomes d'azote et

ceux coordonnés par six atomes d'oxygène est 28 cm^{-1} seulement. Qualitativement, cette tendance pour les énergies de l'état 1E_g fut prédite par Jørgensen *et al.* [49] en 1958 sous le nom de série néphélauxétique. Le paramètre néphélauxétique, β , est le rapport de la valeur de B pour un complexe sur la valeur de B de l'ion libre. D'après les travaux de Jørgensen, les valeurs du paramètre β pour différents ligands suivent l'ordre suivant : $F^- > H_2O > \text{urée} > NH_3 > en \approx \text{oxalate} > \underline{NCS}^- > Cl^- \approx CN^- > Br^- > I^-$.

Les complexes $[(Tpm)Ni(NO_3)_2]$ et $[(Bpm)_2Ni(NO_3)]^+$ ne suivent pas tout à fait la série. Il n'aurait pas été déraisonnable de penser que plus le nombre d'atome d'oxygène dans la sphère de coordination augmente, plus la valeur de B augmente. Or, les valeurs de B de ces deux complexes se situent dans la gamme de valeurs propres aux complexes coordonnés par six atomes d'azote. À l'intérieur même de la série de trois complexes, $[(Tpm)Ni(NO_3)_2]$, $[(Bpm)_2Ni(NO_3)]^+$ et $[(Tpm_2)Ni]^{2+}$, la valeur de B pour le complexe $[(Tpm_2)Ni]^{2+}$ est plus élevée que celle pour $[(Bpm)_2Ni(NO_3)]^+$ et très semblable à celle du complexe $[(Tpm)Ni(NO_3)_2]$.

La série néphélauxétique prévoit l'ordre énergétique de l'état 1E_g de façon qualitative seulement. Elle prévoit des valeurs de B différentes pour des complexes dont un grand nombre d'atomes coordonnés diffèrent. Elle ne permet pas de prévoir les petites différences entre les complexes coordonnés par les mêmes atomes, même si elles furent déterminées de façon précise à partir des spectres. L'analyse de ces petites différences pose un défi de taille pour des calculs théoriques avancés, déterminant quantitativement des effets comme le degré de rétrodonation et de liaisons π . Ces calculs permettraient possiblement de pouvoir expliquer les valeurs de B obtenues. Une telle analyse par calculs théoriques est un projet en soi et est hors du cadre de ce travail.

Même si des énergies précises pour l'énergie de l'état 1E_g sont obtenues, il y a des limites à l'interprétation de la tendance des valeurs de B. La notion du paramètre de Racah B est un peu simpliste, mais encore très utile. Le facteur limitant la détermination de B est l'énergie de l'état 1E_g . Même récemment, la variation des

valeurs de B fut l'objet d'une publication [34]. Ces valeurs de B étaient obtenues de l'affinement de la bande avec deux profils de Gauss. L'énergie de l'état singulet n'était pas très précise et la tendance obtenue de ces énergies ne suivait pas la série néphélauxétique. Pour expliquer ces déviations, les auteurs ont ajouté des paramètres permettant de reproduire ses observations expérimentales. Il est inapproprié d'ajouter des paramètres qui n'ont pas de fondement physique simplement pour obtenir un meilleur accord avec les résultats expérimentaux. Il est d'abord et avant tout nécessaire d'obtenir l'énergie de l'état 1E_g avec précision avant de tirer des conclusions. L'équation analytique 3.4 permet d'obtenir avec précision l'énergie de l'état singulet à partir de spectres mesurés en solutions à la température de la pièce. La Figure 4.14 présente une première comparaison d'énergies précises pour une gamme de complexes différents.

Chapitre 5 : Spectres résolus de complexes du nickel(II) : une analyse plus détaillée de la transition d'absorption vers les états $^3T_{1g}$ et 1E_g

Tous les spectres présentés jusqu'ici ont été mesurés en solution et à la température de la pièce. Dans ces conditions, les spectres montrent peu de résolution et une quantité limitée d'informations peut en être tirée. L'équation analytique 3.4 a l'avantage d'être facile à appliquer sur des mesures expérimentales simples à effectuer. Les paramètres obtenus sont précis et pertinents, comme discuté aux Chapitres 3 et 4. Parmi ces paramètres, l'énergie de l'état 1E_g par rapport à l'état fondamental, difficile à déterminer par simple inspection du spectre ou par affinement d'un profil de Gauss, est obtenue précisément avec l'équation analytique 3.4.

Il n'est pas rare d'obtenir un spectre d'absorption présentant beaucoup de résolution, surtout lorsque les mesures sont effectuées sur des monocristaux et à basse température. Le degré de résolution d'un spectre est déterminé par le détail des progressions vibroniques individuelles observées. Des exemples de spectres calculés avec différentes résolutions sont présentés aux Figures 1.3 et 1.4. Les progressions vibroniques, responsables de la largeur de la bande dépendent des fréquences vibrationnelles à l'état excité et des décalages des puits le long des coordonnées normales. L'analyse de spectres d'absorption dans lesquels les progressions vibroniques sont résolues permet d'obtenir ces fréquences et décalages. De plus, c'est l'analyse de spectres d'absorption résolus qui a permis de vérifier la validité du modèle présenté à la Figure 3.1 [7].

5.1 Présentation des spectres d'absorption des complexes $\text{Cs}[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{PO}_4)$ et $\text{Ni}^{2+} : \text{MgBr}_2$

Les spectres d'absorption mesurés à basse température de cristaux de $\text{Cs}[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{PO}_4)$ et de Ni^{2+} dopé dans du MgBr_2 [72] sont présentés dans la région du visible et de l'ultra-violet aux Figures 5.1a) et 5.2a). Le spectre du complexe $\text{Cs}[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{PO}_4)$ fut obtenu de laboratoire du Prof. P. Tregenna de l'Université de Bern. L'ion nickel(II) dans l'échantillon de Ni^{2+} dopé dans du MgBr_2 est coordonné par six ions Br^- . Les symboles du groupe O_h sont utilisés pour l'attribution des bandes aux Figures 5.1a) et 5.2a), car l'approximation adoptée assume que la symétrie des complexes est parfaitement octaédrique. Trois bandes larges sont observées pour les transitions permises de spin, situation semblable aux spectres présentés aux Figures 2.6 à 2.9. Par contre, l'allure des bandes est différente, particulièrement celle de la transition ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}, {}^1E_g$ qui est plus résolue et est présentée en détail aux Figures 5.1b) et 5.2b). Puisqu'il y a couplage spin-orbite entre les états ${}^3T_{1g}$ et 1E_g , un creux d'interférence est observé dans le spectre d'absorption des deux complexes. Pour le complexe $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, le creux se situe environ à 15070 cm^{-1} et il apparaît à 11700 cm^{-1} dans le spectre des cristaux de $\text{Ni}^{2+} : \text{MgBr}_2$.

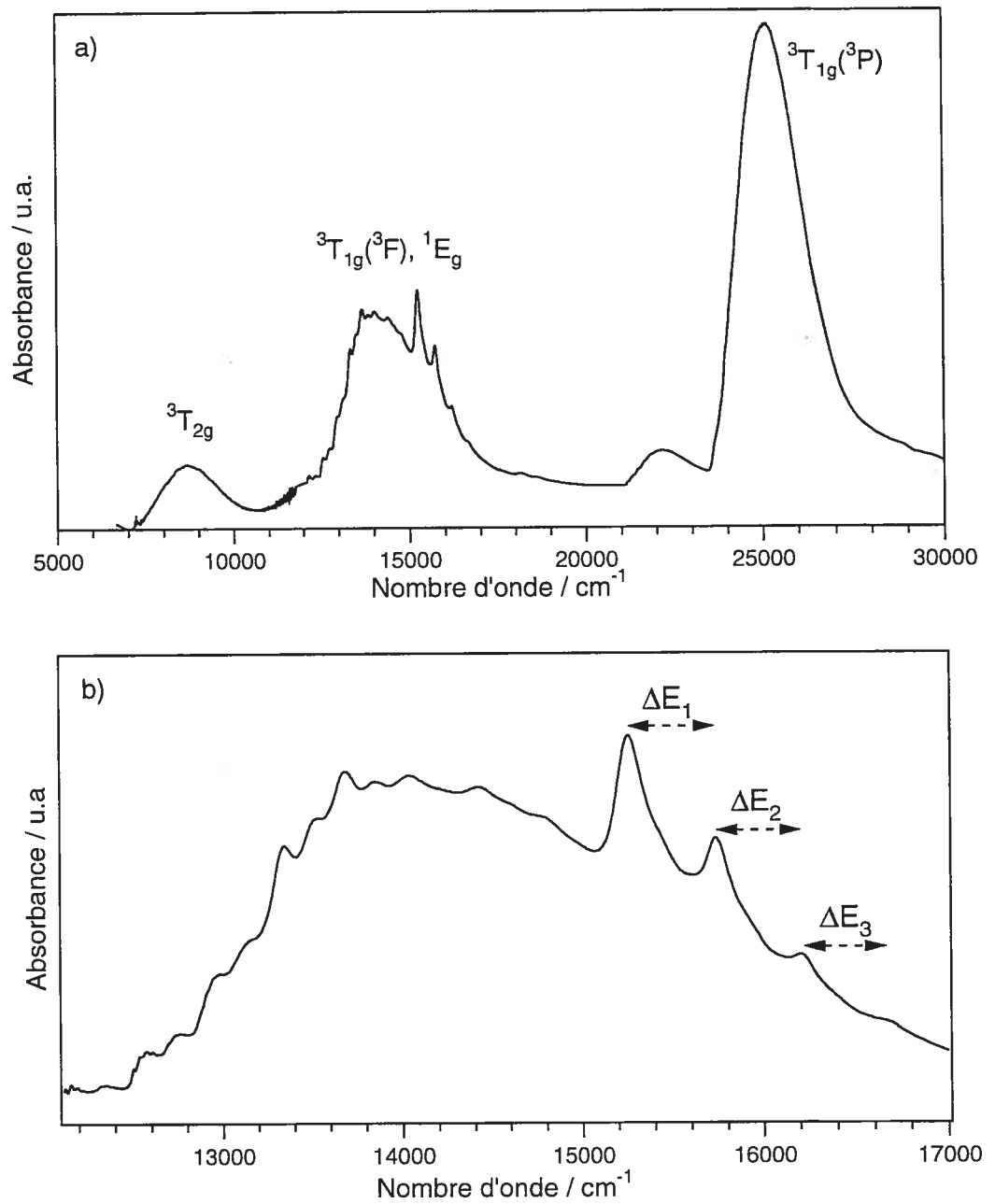


Figure 5.1 : a) Spectre d'absorption de cristaux de $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ à basse température (15 K)
 b) Transition ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}({}^3F), {}^1E_g$.

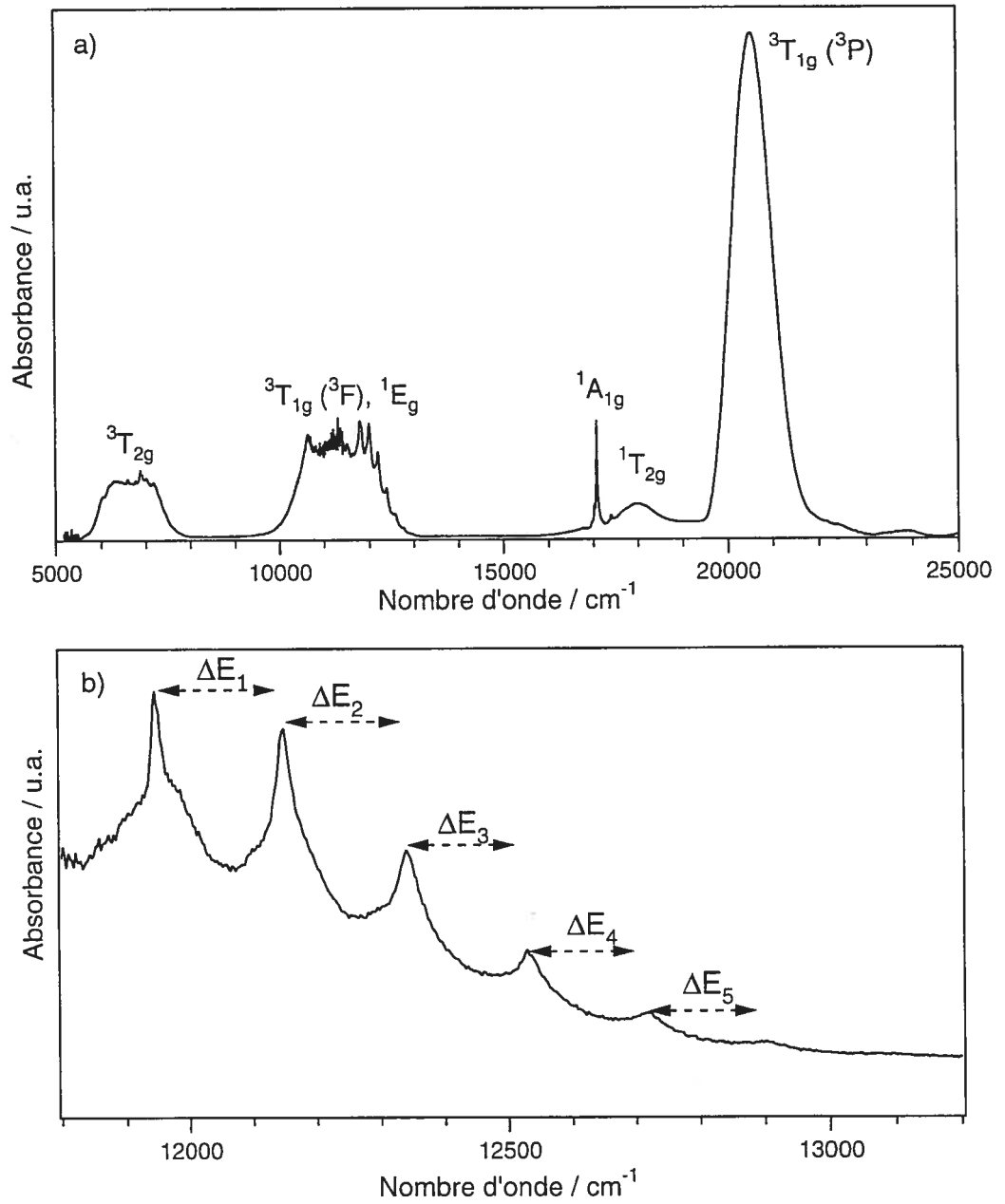


Figure 5.2 : a) Spectre d'absorption de cristaux de $\text{Ni}^{2+}:\text{MgBr}_2$ à basse température (15 K)
 b) Transition ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}({}^3\text{F}), {}^1\text{E}_g$.

Le spectre du complexe $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, mesuré en solution et présenté à la Figure 2.6, diffère légèrement de celui mesuré avec des cristaux et présenté à la Figure 5.1. Les deux spectres montrent trois bandes larges. Une bande supplémentaire apparaît vers 22000 cm^{-1} sur le spectre mesuré avec les cristaux, correspondant aux transitions ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^1\text{A}_{1g}$ et ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^1\text{T}_{2g}({}^1\text{D})$. Puisque ces deux transitions se manifestent à des énergies similaires, une seule bande apparaît sur le spectre d'absorption. Le Tableau 5.1 compare la position des bandes dans le spectre de cristaux du complexe $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ et dans le spectre mesuré en solution du même complexe.

Tableau 5.1 : Comparaison de l'énergie des maxima des bandes larges, du paramètre de Racah B et du paramètre du champ des ligands octaédrique 10Dq entre les spectres du complexe $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ mesurés en solution à la température de la pièce (présenté au Chapitre 2) et avec des cristaux à 15 K. L'énergie des transitions et les valeurs de Dq et B sont données en cm^{-1} .

Échantillon	${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}$	${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}({}^3\text{F})$	${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}({}^3\text{P})$	Dq	B	$10\text{Dq}/\text{B}$
Solution	8510	13940	25450	851	924	9.2
Cristaux	8762	14143	25205	876	871	10.1

Les valeurs de B présentées dans le Tableau 5.1 ont été déterminées avec l'équation 2.2. Les bandes des transitions vers les états ${}^3\text{T}_{2g}$ et ${}^3\text{T}_{1g}({}^3\text{F})$ sont à plus basse énergie de 250 cm^{-1} et 203 cm^{-1} et la bande de la transition vers l'état ${}^3\text{T}_{1g}({}^3\text{P})$ est à plus haute énergie de 245 cm^{-1} sur le spectre mesuré en solution. Les bandes d'un spectre ne sont pas systématiquement à plus haute énergie que celles de l'autre. La valeur de Dq obtenue du spectre mesuré à basse température est plus grande de 25 cm^{-1} (3%) que celle obtenue du spectre mesuré à la température de la pièce. Il est normal d'obtenir une valeur de Dq plus petite pour le spectre mesuré avec des cristaux, les liaisons Ni-O sont toujours un peu plus courtes à basse température qu'à la température de la pièce. La valeur de B du spectre mesuré à basse température est plus petite de 53 cm^{-1} que celle obtenue du spectre à la température de la pièce. La différence de la valeur de B entre les spectres mesurés à basse température et à la température de la pièce est de 6%, soit le double de la différence des valeurs de Dq.

Comme mentionné au Chapitre 2, la précision maximale sur la position des maxima est d'environ 200 cm^{-1} puisque les bandes sont larges. Les différences entre les positions des bandes sur les deux spectres peuvent être expliquées par cette limite de précision. La valeur de B obtenue à partir du spectre mesuré avec des cristaux est du même ordre de grandeur que celle des complexes avec des ligands imidazoles (Tableau 2.3). Les largeurs des bandes, déterminées par l'affinement approximatif d'un profil de Gauss, sont présentées dans le Tableau 5.2. Les bandes sont plus larges sur le spectre mesuré en solution. Le solvant interagit à différent degré avec le complexe. Chaque molécule est légèrement différente, en conséquence leurs états ont des énergies légèrement différentes et les bandes sont plus larges. La bande pour la transition ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}({}^3F)$ est beaucoup plus large que les autres, car elle comprend aussi la transition vers l'état 1E_g et le creux d'interférence.

Tableau 5.2 : Comparaison entre les largeurs des bandes du spectre du complexe $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ mesuré en solution (présenté au Chapitre 2) et du spectre mesuré avec des cristaux. Les valeurs sont en cm^{-1} .

Échantillon	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}({}^3F)$	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}({}^3P)$
Solution	1370	6730	1780
Cristaux	1023	4290	1150

Le modèle servant à l'analyse des spectres d'absorption résolus est le même que celui utilisé pour l'analyse de spectres non-résolus, présenté à la Figure 3.1 et reproduit à la Figure 5.3. En trait plein sont présentés les puits diabatiques pour les états ${}^3T_{1g}({}^3F)$ et 1E_g et les puits adiabatiques, résultants du couplage spin-orbite, sont tracés en pointillé sur la figure. Les deux ensembles de puits sont essentiels pour un traitement exact du spectre. L'approximation faite pour l'analyse des spectres non-résolus selon laquelle la bande pour la transition permise sans couplage a la forme d'un profil de Lorentz n'est pas valide ici. En conséquence, des calculs numériques sont nécessaires pour résoudre l'équation de Schrödinger obtenue de l'Hamiltonien décrit à l'équation 3.1 [7, 73-75].

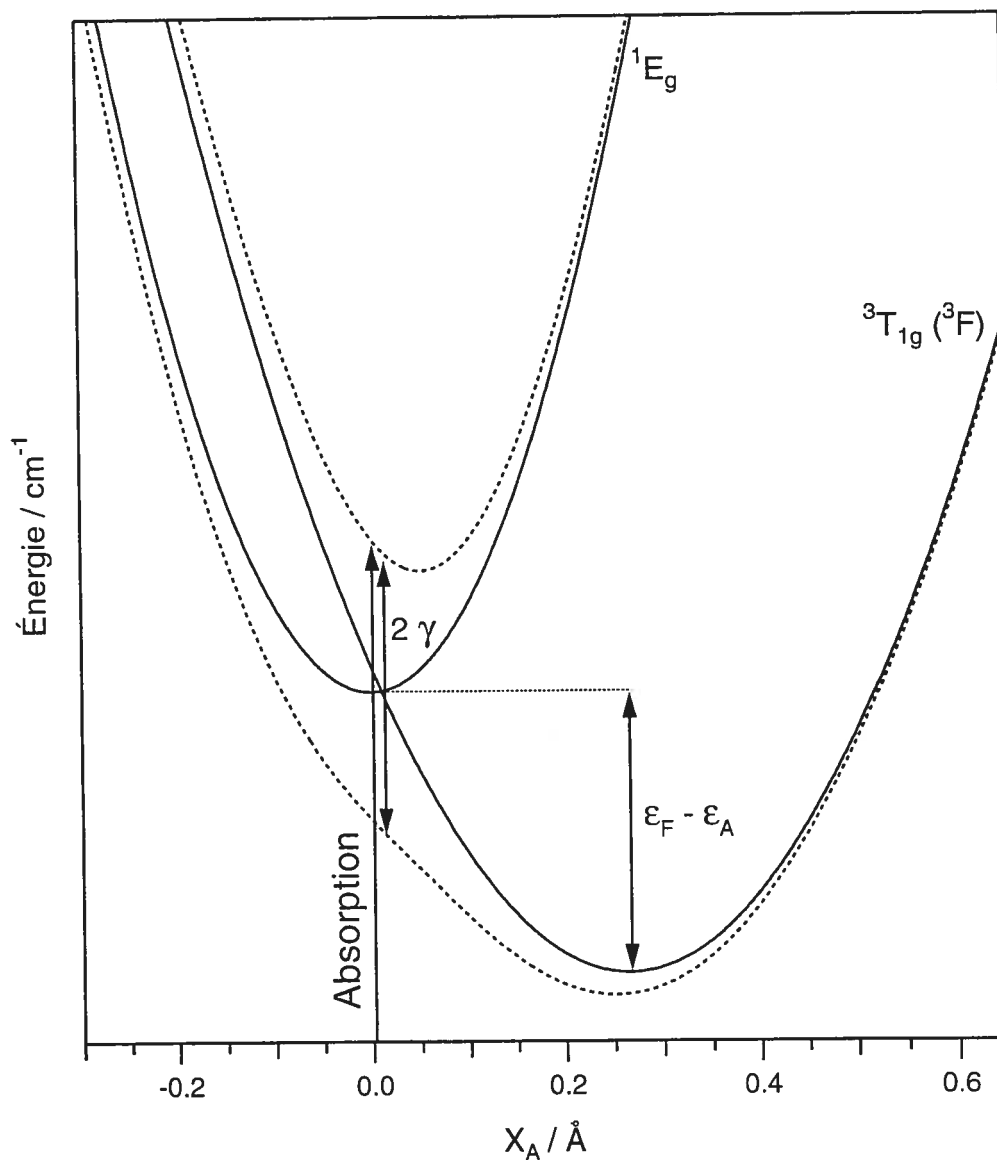


Figure 5.3 : Puits diabatiques, en trait plein et puits adiabatiques, en trait pointillé, représentant les états électroniques excités des complexes $\text{Cs}[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{PO}_4)$ et $\text{Ni}^{2+} : \text{MgBr}_2$.

5.2 Calcul de la bande de la transition ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}({}^3F), {}^1E_g$

La portion de la bande de la transition ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}({}^3F), {}^1E_g$ à plus basse énergie que le creux d'interférence dans le spectre du complexe $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ à basse température montre clairement deux progressions vibroniques superposées. Les maxima sont séparés de 380 cm^{-1} à 340 cm^{-1} et les deux progressions sont décalées d'environ 165 cm^{-1} à 190 cm^{-1} . Une analyse détaillée de cette partie de la bande pour le complexe $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ a déjà été réalisée [7], mais la bande était moins résolue que celle présentée à la Figure 5.1b). Des progressions vibroniques sont observées lorsque le puit final de la transition est décalé le long de la coordonnée normale par rapport à l'état initial de la transition. L'intervalle entre les maxima des membres de la progression correspond à la fréquence de vibration à l'état excité. Il y a deux progressions vibroniques sur cette portion de la bande, indiquant que le puit final de la transition est décalé le long de deux coordonnées normales. À l'état excité, la fréquence de vibration est plus petite qu'à l'état fondamental. Des valeurs de 380 cm^{-1} à 340 cm^{-1} sont typiques d'une fréquence d'élongation symétrique Ni-OH₂. L'intensité de cette portion de la bande peut difficilement être reproduite avec les calculs effectués ici. Comme mentionné au Chapitre 3, l'état ${}^3T_{1g}$ est scindé à cause du couplage spin-orbite en différentes composantes : A_{1g} , E_g , T_{1g} et T_{2g} . Le calcul ne considère que le couplage entre les composantes $E_g({}^3T_{1g})$ et $E_g({}^1E_g)$, l'intensité provenant des autres composantes non couplées n'est pas incluse malgré leurs contributions à l'intensité totale de la bande. L'analyse de cette portion de la bande permet de déduire une limite inférieure à ϵ_A .

La partie de la bande à plus basse énergie que le creux d'interférence dans le spectre des cristaux de $\text{Ni}^{2+} : \text{MgBr}_2$ n'est malheureusement pas résolue.

À plus haute énergie que le creux d'interférence est observée une progression vibronique différente de celle observée à plus basse énergie que le creux sur les spectres des deux complexes. Chaque maximum de la progression correspond à la transition de l'état électronique fondamental, dans le niveau vibrationnel $v = 0$, vers les différents niveaux vibrationnels de l'état excité. L'intensité des membres de la progression dépend du décalage de l'état final de la transition le long de la coordonnée normale. Puisque le maximum le plus intense de la progression est celui à plus basse énergie, le décalage du puit est petit. Les spectres des deux complexes montrent clairement que la différence d'énergie entre les maxima de la progression n'est pas constante et ces différences sont rapportées dans le Tableau 5.3.

Tableau 5.3 : Différences d'énergie, en cm^{-1} , entre les maxima des membres de la progression du spectre expérimental et du spectre calculé des deux complexes.

Différence d'énergie	$\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$		$\text{Ni}^{2+}:\text{MgBr}_2$	
	Expérimentale	Calculée	Expérimentale	Calculée
ΔE_1	472	472.4	203	202.2
ΔE_2	462	463.1	195	198.0
ΔE_3	429	465.5	189	194.6
ΔE_4	---	---	185	191.8
ΔE_5	---	---	184	189.0

Les différences ΔE , illustrées aux Figures 5.1b) et 5.2b) pour les deux complexes sont très différentes, car les fréquences de vibration sont différentes. En effet, la fréquence de vibration dépend de la constante de force de la liaison et de la masse du ligand, selon la relation suivante.

$$\nu \propto \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (5.1)$$

En assumant que la force des liaisons $\text{Ni}-\text{Br}^-$ et $\text{Ni}-\text{OH}_2$ est la même, le rapport des fréquences $\text{Ni}-\text{Br}^-$ et $\text{Ni}-\text{OH}_2$ est 0.47. Puisque la fréquence de vibration $\text{Ni}-\text{Br}^-$ est plus petite que celle $\text{Ni}-\text{OH}_2$, ceci a pour conséquence qu'il est possible

d'observer un plus grand nombre de maxima dans la progression du spectre du complexe $\text{Ni}^{2+} : \text{MgBr}_2$. La résolution de cette partie de la bande est bonne, particulièrement pour le spectre des cristaux de $\text{Ni}^{2+} : \text{MgBr}_2$, l'énergie des maxima peut être déterminée avec précision. Puisque plusieurs maxima sont observés, il est possible d'affirmer sans ambiguïté que les différences d'énergie sont non constantes, évidence expérimentale que le puit final de la transition n'est pas harmonique. Les puits adiabatiques représentent bien cette situation. L'analyse de cette progression a déjà été publiée [7] pour le complexe $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Par contre, le spectre présenté ici est plus résolu et les maxima de la progression sont déterminés avec plus de certitude. Ayant beaucoup plus de précision sur la position des maxima et puisqu'un plus grand nombre est observé, les limites du modèle seront examinées.

La fréquence de vibration nickel(II)-ligand est nécessaire pour l'analyse de la bande. Elle fut obtenue du spectre Raman présenté à la Figure 5.4 pour les cristaux du complexe $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ et avec l'instrumentation décrite à l'annexe 1. La fréquence de vibration pour l'élongation symétrique Ni-OH₂ a été déterminée comme étant 410 cm^{-1} .

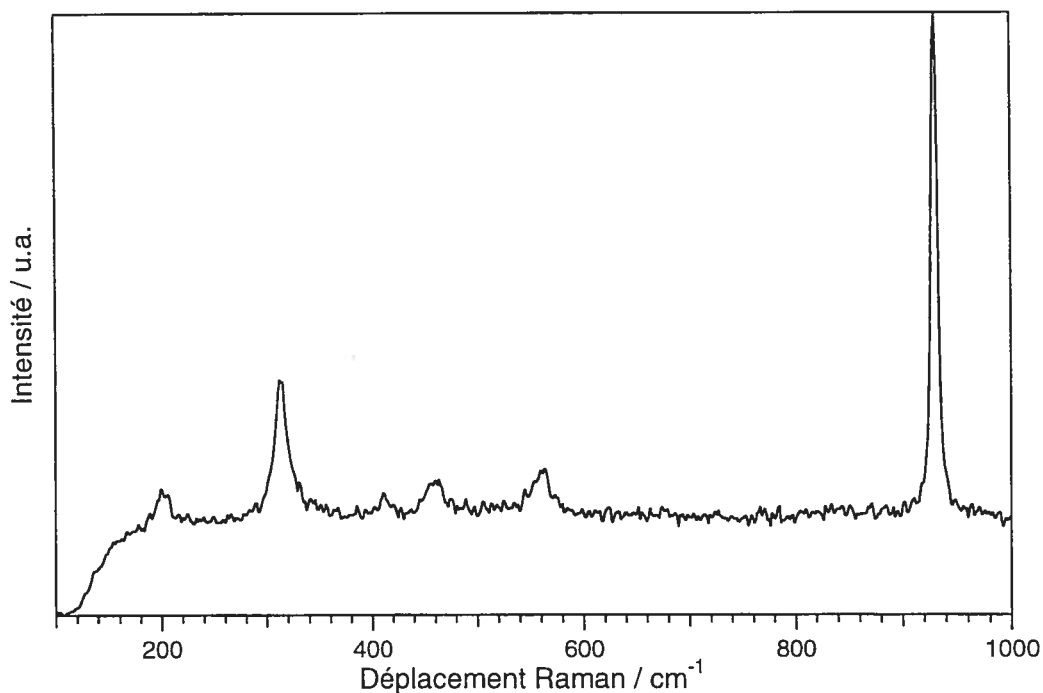


Figure 5.4 : Spectre Raman de cristaux du complexe $\text{Cs}[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{PO}_4)$ mesuré

avec λ_{exc} de 514 nm et à 123 K.

Le spectre d'absorption expérimental du complexe $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ de même que le spectre calculé numériquement en utilisant la théorie dépendante du temps [7, 9] sont présentés à la Figure 5.5. Les valeurs obtenues pour les paramètres sont rapportées dans le Tableau 5.4.

Les maxima de la progression doivent être reproduits le mieux possible avec le calcul, de même que les intensités relatives. La différence entre le maximum obtenu avec le calcul et le maximum expérimental sert de « mesure » à la qualité du calcul. Par contre, il est plus difficile de quantifier la qualité de reproduction des intensités. Tel que mentionné précédemment, il est impossible, avec ce modèle, de reproduire les intensités absolues parce que les composantes non-couplées de l'état ${}^3\text{T}_{1g}({}^3\text{F})$, scindé par couplage spin-orbite ont une intensité non-nulle dans cette région, mais ne sont pas considérés par le calcul.

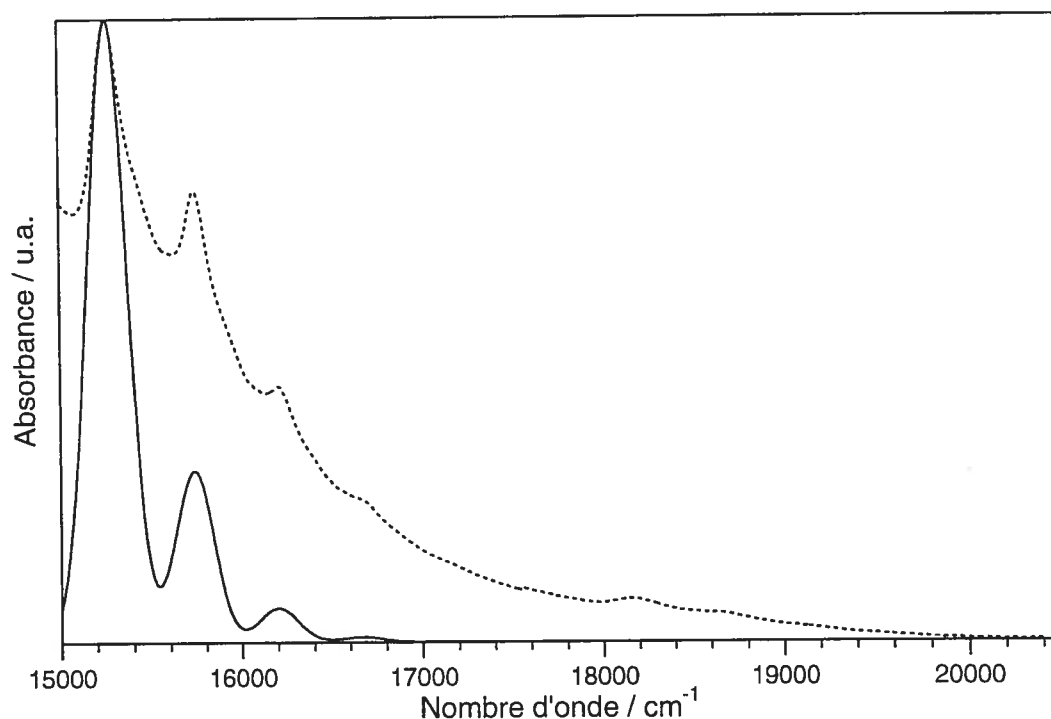


Figure 5.5 : Spectre d'absorption expérimental en pointillé et spectre calculé en trait plein des cristaux de $\text{Cs}[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{PO}_4)$.

Deux maxima sont observés à 18200 cm^{-1} et 18700 cm^{-1} . Ces maxima apparaissent à une énergie sensiblement plus haute que les maxima rapportés dans le Tableau 5.3. C'est le décalage le long de la coordonnée de la vibration O-H qui est à l'origine de l'observation de ces maxima, la fréquence de vibration O-H étant plus grande que la fréquence Ni-OH₂.

Les intervalles entre les maxima des membres de la progression calculés et expérimentaux sont présentés dans le Tableau 5.3. Le premier intervalle est très bien reproduits de même que le second. Par contre, la différence est majeure pour le troisième intervalle. Il est difficile de déterminer avec exactitude la position de ce maximum étant donné sa largeur. Le modèle essaie de reproduire les intervalles ΔE non-constants typiques d'un puit anharmonique. Dans un puit anharmonique, les états vibrationnels se rapprochent de plus en plus. L'écart entre les deux premiers intervalles, $\Delta E_1 - \Delta E_2$ est de 10 cm^{-1} et l'écart entre $\Delta E_2 - \Delta E_3$ est 30 cm^{-1} . Normalement, la différence $\Delta E_2 - \Delta E_3$ devrait être plus petite que la différence $\Delta E_1 - \Delta E_2$. Considérant cette remarque, il est normal que le modèle ne puisse reproduire le troisième intervalle. Les valeurs des paramètres obtenues sont comparables à celles rapportées précédemment pour l'analyse du spectre du même complexe [7].

Tableau 5.4 : Valeurs des paramètres obtenues du calcul du spectre de cristaux des complexes $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ et $\text{Ni}^{2+} : \text{MgBr}_2$.

Paramètre	$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$\text{Ni}^{2+} : \text{MgBr}_2$
$\omega_g^2 / \text{cm}^{-1}$	410	170
$\omega_f^2 / \text{cm}^{-1}$	410	170
$\omega_0^2 / \text{cm}^{-1}$	335	120
$\varepsilon_F / \text{cm}^{-1}$	14750	11367
$\varepsilon_A / \text{cm}^{-1}$	11900	10267
$x_A / \text{Å}$	0.245	0.265
γ / cm^{-1}	630	550
Γ / cm^{-1}	75	15

g pour état fondamental, f pour état singulet

La valeur de ϵ_F obtenue avec le calcul numérique est comparable à celle obtenue avec l'équation analytique 3.4 et présentée dans le Tableau 4.1 pour le spectre mesuré en solution. Il y a une différence de seulement 7 cm^{-1} entre les deux valeurs. La valeur de B peut être obtenue à partir de l'énergie de l'état singulet, tel que donné à l'équation 4.2. Les valeurs de B obtenues pour les spectres mesurés avec les cristaux et en solution sont donc très semblables, contrairement aux valeurs rapportées dans le Tableau 5.2. Les valeurs de B présentées dans ce tableau ont été obtenues à partir de l'énergie des états triplets. La précision sur la position des maxima des bandes des transitions vers les états triplets est d'environ 200 cm^{-1} , contrairement à celles obtenues avec le calcul qui est d'environ $10 \text{ à } 20 \text{ cm}^{-1}$. Les conclusions sur les tendances des valeurs de B et Dq sont grandement limitées par la précision des maxima ayant servi à leur détermination.

Le spectre expérimental de cristaux de $\text{Ni}^{2+} : \text{MgBr}_2$ est présenté à la Figure 5.6 avec le meilleur calcul obtenu. Les différences d'énergie, obtenues du calcul et du spectre expérimental, sont présentées dans le Tableau 5.3.

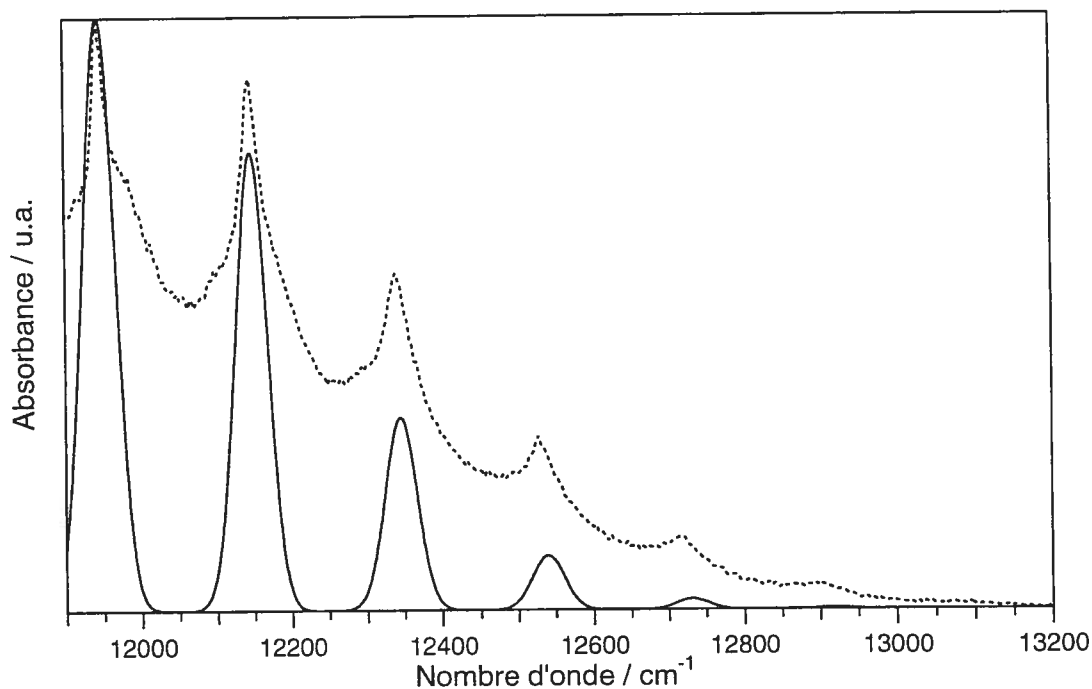


Figure 5.6 : Spectre d'absorption expérimental en pointillé et spectre calculé en

trait plein des cristaux de $\text{Ni}^{2+} : \text{MgBr}_2$.

Les différences d'énergie du spectre expérimental sont très bien reproduites par le calcul, particulièrement les deux premières. Il y a une légère différence pour les trois dernières. Les différences calculées sont plus grandes que les différences expérimentales. Ces déviations sont dues aux limites du modèle : une seule coordonnée normale est considérée, le décalage le long de la coordonnée normale de l'état singulet est fixé à zéro, la fréquence vibrationnelle à l'état singulet et à l'état fondamental est la même et la transition vers l'état singulet pur est considérée complètement interdite alors qu'en réalité elle peut être possible, mais très faible. De plus, l'approximation est faite que l'état singulet ne couple qu'avec un seul état triplet. Si le complexe est réellement de symétrie parfaitement octaédrique (O_h), le couplage n'est présent qu'entre les états 1E_g et ${}^3T_{1g}({}^3F)$, car ils sont près en énergie. Par contre, si le complexe est de symétrie D_{3d} (distorsion trigonale), les états triplets se scindent et le couplage entre l'état 1E_g et les composantes de symétrie E_g d'autres états triplet est possible. Il est certain que s'il y avait plus de paramètres impliqués dans le calcul, l'accord entre le spectre expérimental et le calcul serait meilleur. Par contre, les paramètres doivent avoir une signification physique pour le complexe et donner accès à de l'information sur les propriétés électroniques des états excités. De plus, si les paramètres ont une signification physique, les valeurs que ceux-ci peuvent prendre sont limitées. Ce calcul donne des valeurs raisonnables pour les paramètres. Le modèle, aussi simple qu'il soit, est capable de reproduire des différences d'énergie non-constantes. Des valeurs de ϵ_F obtenues avec le calcul numérique pour les complexes $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ et NiBr_6^{4-} sont en accord avec la série néphélauxétique décrite à la section 4.3 selon laquelle la valeur de β du ligand H_2O est plus grande que celle du ligand Br^- .

5.3 Influence de la variation de chaque paramètre sur l'allure des spectres calculés

De la même façon que l'effet d'une variation de chaque paramètre sur l'allure du spectre calculé fut présenté au Chapitre 3, l'effet d'une variation de chaque paramètre du modèle sur la position et l'intensité des maxima de la progression est exploré aux Figures 5.7 à 5.10. Les spectres ont été calculés avec les valeurs des paramètres présentés dans le Tableau 5.4 pour les cristaux de $\text{Ni}^{2+}:\text{MgBr}_2$.

La Figure 5.7 montre l'effet d'une variation de la constante de couplage sur les différences d'énergie ΔE et l'intensité des maxima de la progression. Les intensités relatives varient avec la constante de couplage γ . Pour de grandes valeurs de la constante de couplage, l'intensité du deuxième maximum et des suivants augmente sensiblement par rapport à l'intensité du premier maximum. Les différences d'énergie dépendent aussi de la constante de couplage. Pour de petites valeurs de γ , les valeurs de ΔE ne diminuent pas de façon régulière comme observé à la Figure 5.7a) alors que pour de grandes valeurs de γ , les différences ΔE sont beaucoup plus petites et constantes. Une variation de la constante de couplage entraîne un changement des puits adiabatiques. Plus γ augmente, plus les deux puits adiabatiques s'éloignent l'un de l'autre. Le puit adiabatique le plus haut en énergie devient de plus en plus harmonique et la séparation énergétique des niveaux vibrationnels d'un puit harmonique est constante.

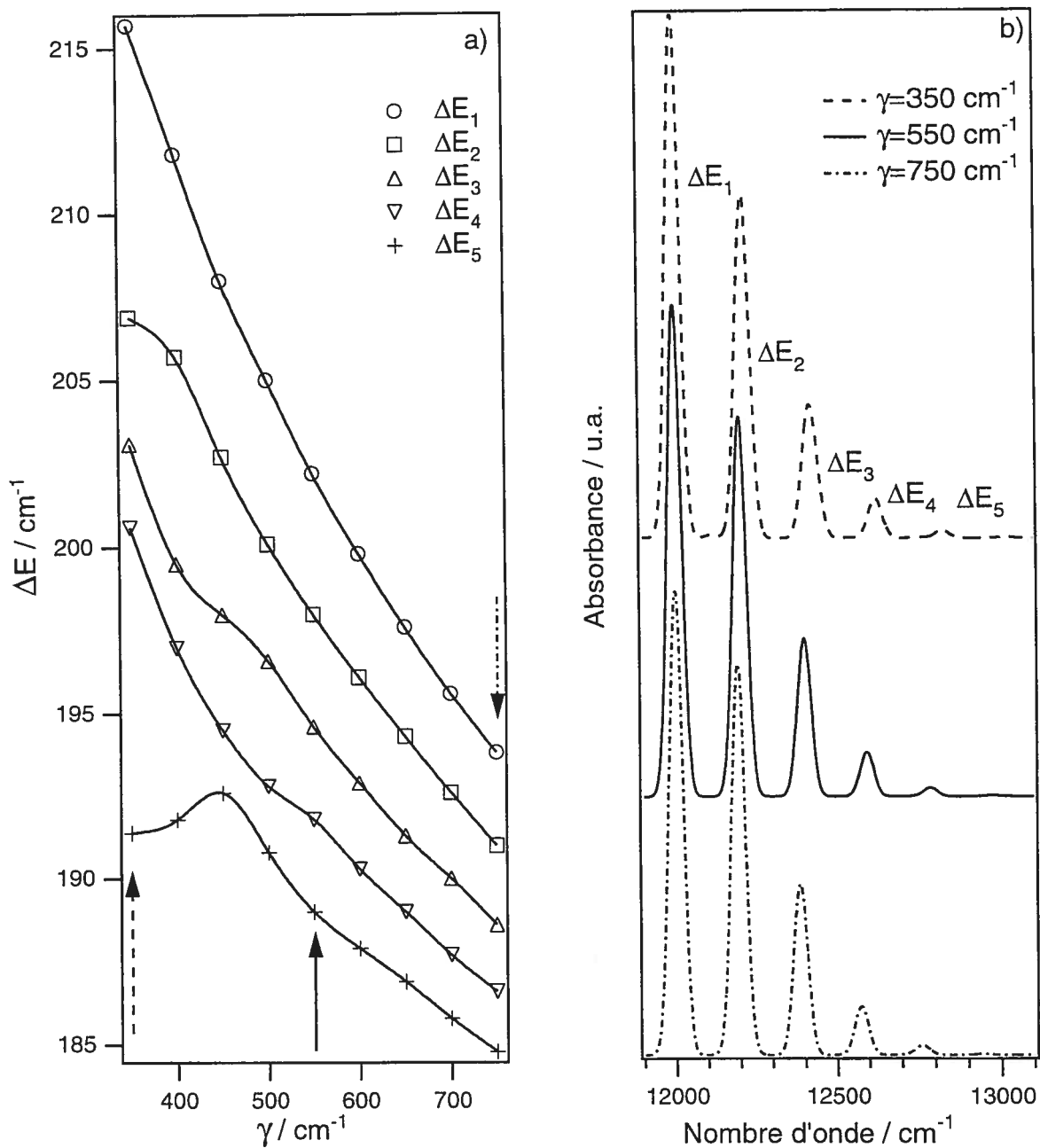


Figure 5.7 : a) Variation des différences ΔE en fonction de la constante de couplage.
 b) Spectres calculés avec trois valeurs de constante de couplage, indiquées par les flèches en a)

L'effet sur le spectre calculé d'une variation du décalage du puit de l'état triplet par rapport à l'état fondamental, x_A , est présenté à la Figure 5.8. En changeant la valeur de x_A de 0.305 Å à 0.225 Å, une importante modification de la distribution des intensités survient. Pour une valeur de x_A de 0.305 Å, la progression est clairement composée de six maxima alors que pour une valeur de x_A de 0.225 Å, la progression en contient seulement quatre. De plus, dans le spectre calculé du haut, c'est le deuxième maximum qui est le plus intense. Cette variation des intensités est une conséquence du principe de Frank-Condon, selon lequel l'intensité est proportionnelle au recouvrement des fonctions d'onde vibrationnelles. Une variation de x_A a aussi un impact important sur les valeurs de ΔE tel qu'illustré à la Figure 5.8a). Pour une valeur de x_A de 0.225 Å, les différences d'énergie sont petites. Pour une valeur de x_A de 0.32 Å, les valeurs de ΔE sont beaucoup plus grandes et se rapprochent de plus en plus. Le puit adiabatique du haut devient étroit avec une augmentation de x_A , les niveaux vibrationnels s'éloignent les uns des autres et leur séparation devient irrégulière.

La Figure 5.9 illustre l'effet d'une variation de la différence d'énergie $\epsilon_F - \epsilon_A$ entre les puits diabatiques. Tel qu'illustré à la Figure 5.9b), une petite valeur de $\epsilon_F - \epsilon_A$ donne lieu à un spectre où l'intensité du premier maximum de la progression est plus petite par rapport à l'intensité des autres membres de la progression. Les maxima deviennent de plus en plus près les uns des autres avec une augmentation de la valeur de $\epsilon_F - \epsilon_A$. Le degré du couplage entre les puits diabatiques dépend non seulement de la constante de couplage entre ces états, mais aussi de leur proximité en énergie. Plus la différence d'énergie augmente, plus le puit adiabatique le plus haut en énergie prend du caractère de l'état singulet au détriment de l'état triplet et plus il devient harmonique. Le puit adiabatique du bas aura plus de caractère du triplet.

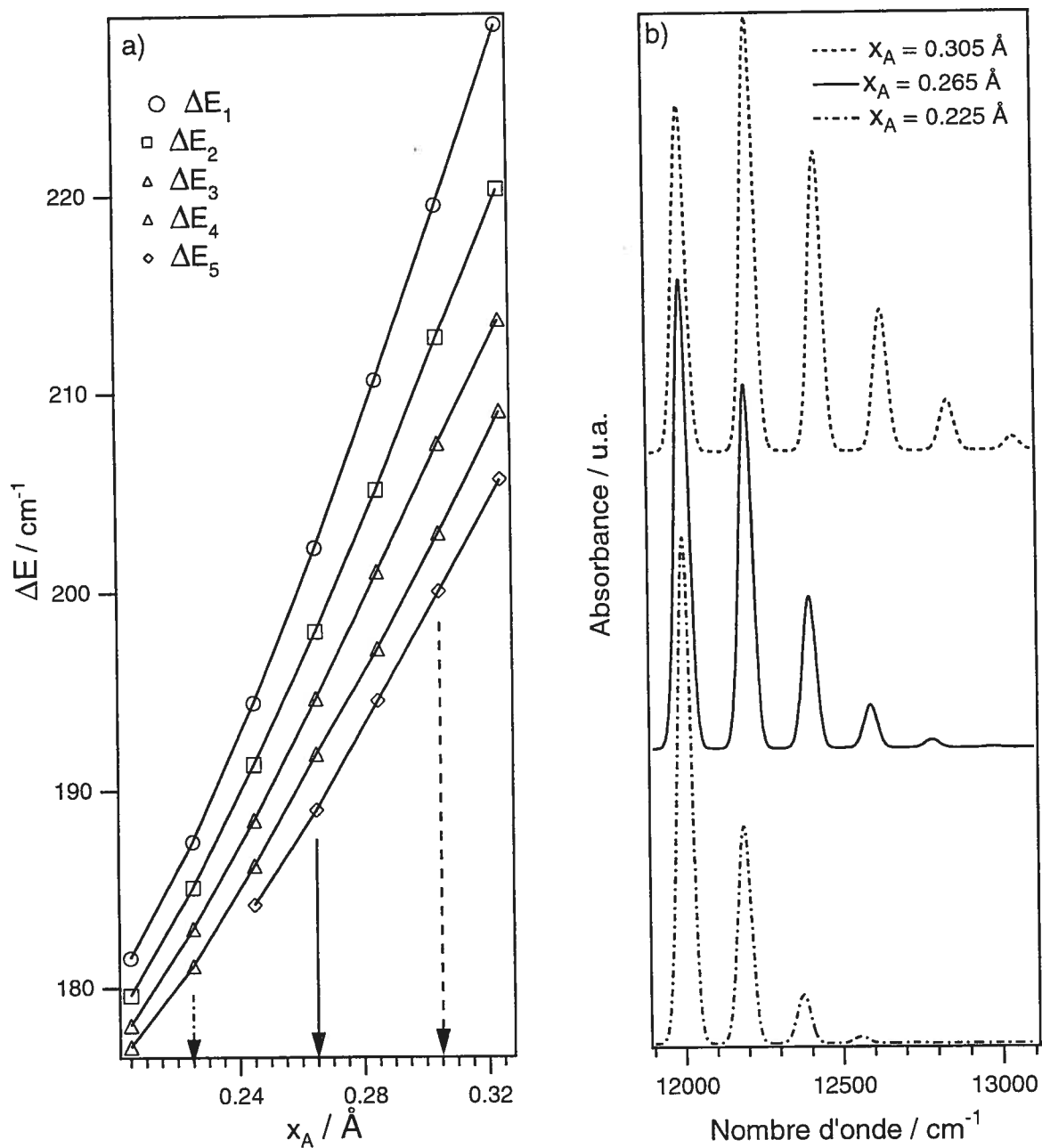


Figure 5.8 : a) Variation des différences ΔE en fonction du décalage x_A .
 b) Spectres calculés avec trois valeurs de x_A différentes, indiquées par les flèches en a).

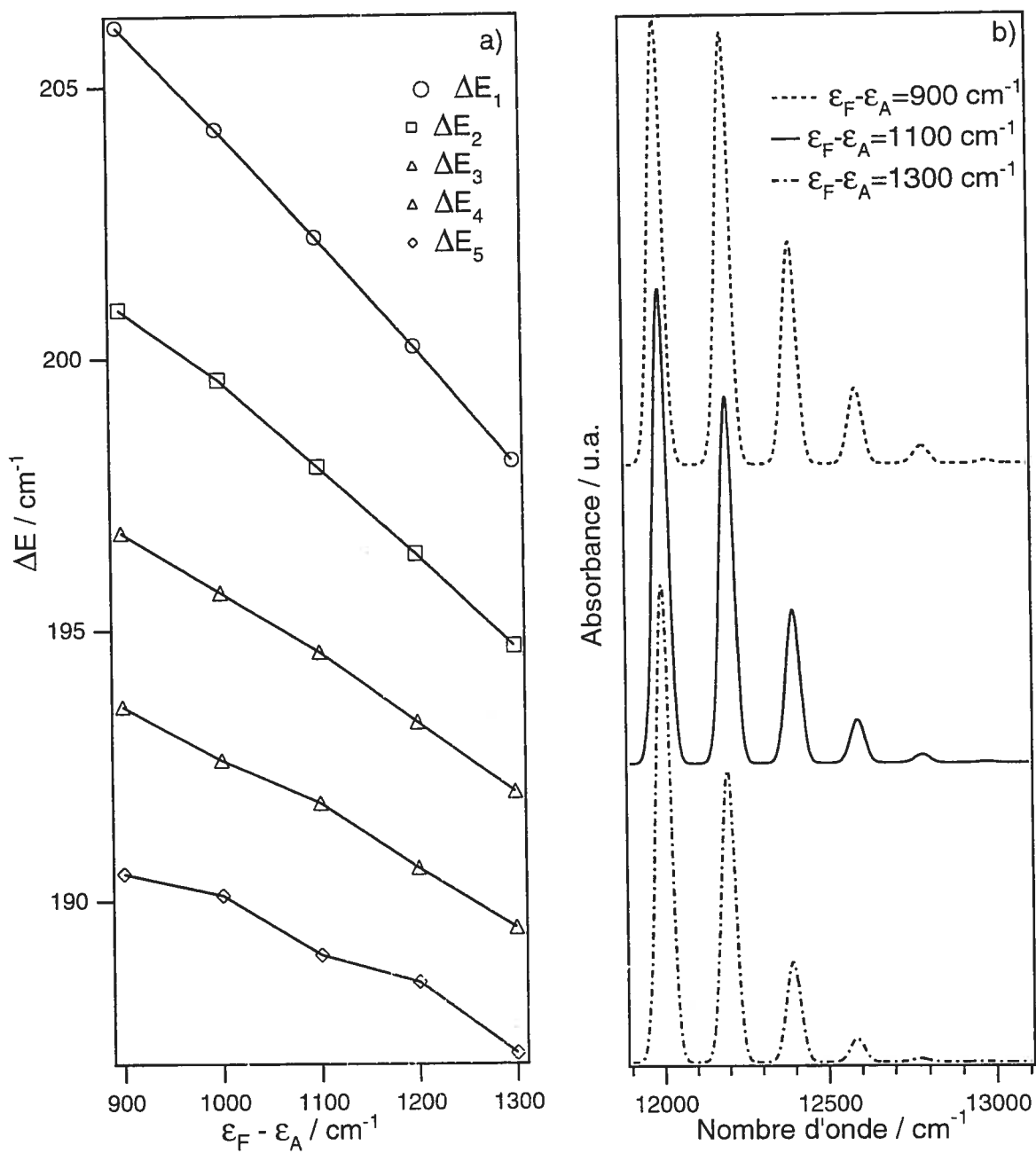


Figure 5.9 : a) Variation des différences ΔE en fonction de la différence $\epsilon_F - \epsilon_A$.
 b) Spectres calculés avec trois valeurs de $\epsilon_F - \epsilon_A$ différentes, indiquées par les flèches en a).

La Figure 5.10 indique graphiquement l'impact un peu surprenant d'une variation de la fréquence de vibration de l'état triplet excité, ω_0 , sur le spectre calculé. Le spectre calculé avec une fréquence de vibration ω_0 de 140 cm^{-1} ne compte que trois maxima et l'intensité du premier maximum est très grande par rapport à celles des deux autres. Le spectre calculé avec une fréquence ω_0 de 100 cm^{-1} contient au moins six maxima en plus d'avoir l'intensité maximale sur le deuxième maximum. Les valeurs de ΔE sont moins constantes pour de grandes fréquences. En augmentant la fréquence de vibration, le puit diabatique triplet et le puit adiabatique supérieur deviennent plus étroits, entraînant une augmentation de la séparation énergétique entre les niveaux vibrationnels, tel qu'observé à la Figure 5.10a). Un changement de la forme du puit influence la distribution d'intensité dans la progression vibronique.

La variation de chaque paramètre individuel a montré qu'une variation de 40 cm^{-1} de la fréquence vibrationnelle de l'état excité, de 400 cm^{-1} de la différence $\epsilon_F - \epsilon_A$, de 0.080 \AA du décalage x_A et le 400 cm^{-1} de la constante de couplage γ affectent sensiblement la forme du spectre. Les maxima des progressions des spectres résolus peuvent être déterminés précisément à environ 10 cm^{-1} . Cette précision sur les valeurs des maxima limite grandement les combinaisons de valeurs des paramètres permettant de reproduire la bande. Plus le nombre de maxima dans la progression est important, plus les valeurs que les paramètres peuvent prendre sont restreintes. Les valeurs des paramètres obtenues à partir du modèle sont d'un ordre de grandeur typique pour ce genre de complexes. La différence d'intensité des maxima de la progression entre le spectre expérimental et le calcul est due au fait que la seule intensité considérée pour les calculs est celle provenant du couplage entre les composantes $E_g(^1E_g)$ et $E_g(^3T_{1g}(^3F))$. Les différences entre les intervalles obtenues des spectres expérimentaux et des spectres calculés sont causés en partie par la précision limitée des maxima des bandes larges. Dans les deux exemples traités, les deux premières différences ΔE sont bien reproduites avec le calcul. Les déviations des différences suivantes proviennent des approximations même du modèle : une

seule coordonnée normale est considérée, le décalage le long de la coordonnée normale de l'état singulet est fixé à zéro, la fréquence vibrationnelle de l'état singulet et de l'état fondamental est la même et la transition vers l'état singulet pur est considérée complètement interdite alors qu'en réalité elle peut être possible, mais très faible. Le modèle présenté est simple et reproduit les effets de l'anharmonicité des puits des états excités.

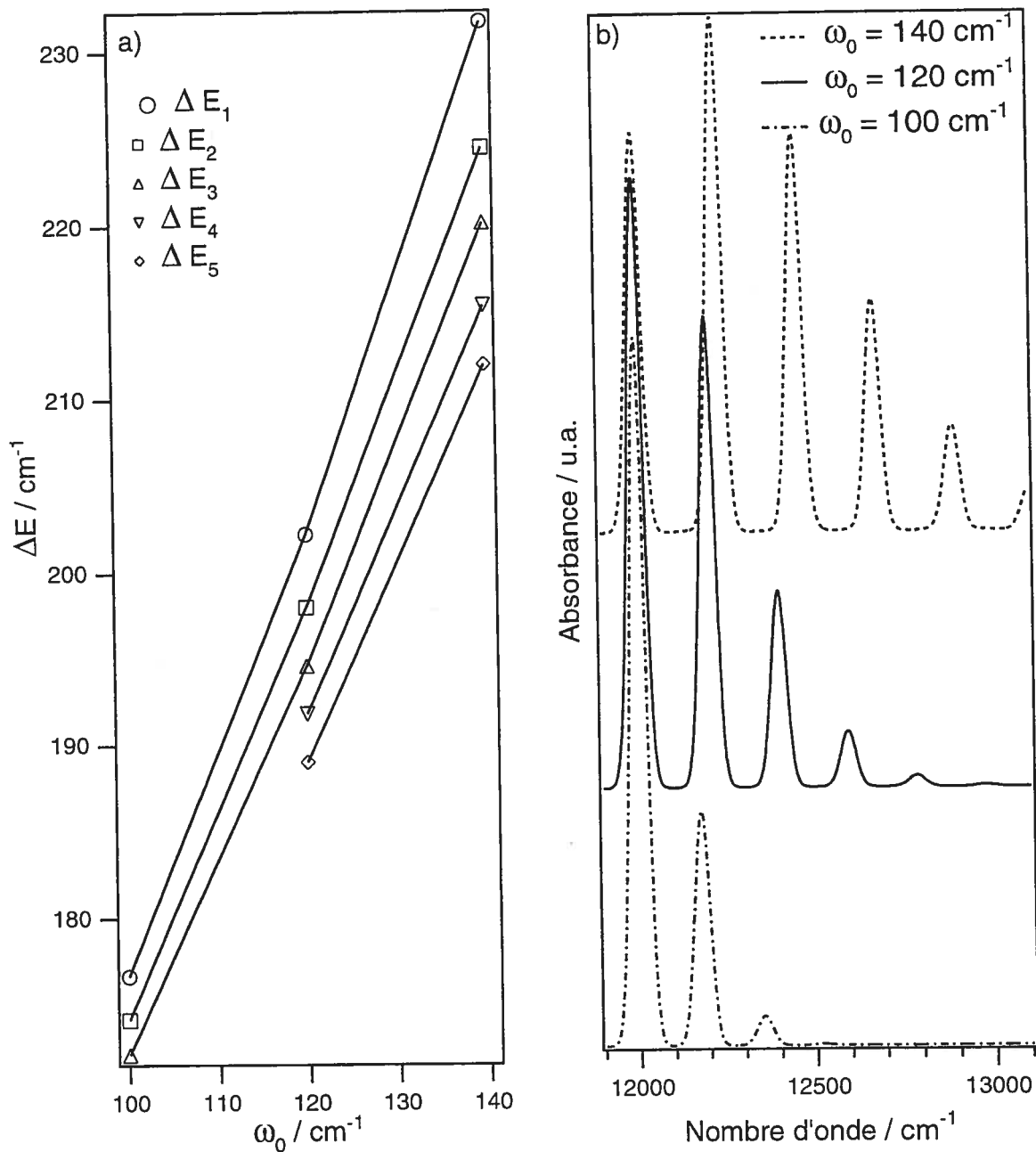


Figure 5.10 : a) Variation des différences ΔE en fonction de la fréquence de vibration.
 b) Spectres calculés avec trois fréquences différentes, indiquées par les flèches en a).

Chapitre 6 : Conclusion

Des creux d'interférence sont fréquemment observés dans les spectres d'absorption de complexes, tel que présenté dans le Tableau 1.1 où 65 exemples ont été répertoriés. Malgré cela, une analyse rigoureuse, avec un modèle utilisant des puits d'énergie potentielle, n'a été effectuée que pour quelques complexes seulement [7, 9]. Une analyse rigoureuse est nécessaire pour obtenir de l'information pertinente et quantitative sur les états excités de la molécule et permettre une comparaison entre différents complexes.

Le modèle présenté à la Figure 3.1 ayant servi à l'analyse des spectres d'absorption des complexes du nickel(II) est simple, mais rigoureux : l'état fondamental, l'état final de la transition permise de spin (état triplet) et l'état final de la transition interdite de spin (état singulet) sont modélisés par des puits d'énergie potentielle harmoniques. Il y a couplage spin-orbite entre les états excités qui se croisent en un point et les puits sont définis selon une seule coordonnée normale.

Les spectres expérimentaux des douze complexes étudiés sont bien reproduits par le calcul avec l'équation analytique 3.4 dans la région du creux d'interférence, indiquant que le modèle est approprié. Cette approche permet d'obtenir l'énergie de l'état singulet avec précision en plus de permettre une comparaison quantitative de cette énergie entre différents complexes. Les valeurs obtenues pour les paramètres suivent la tendance prédite par les modèles traditionnels comme la série néphélauxétique et la série spectrochimique, à l'intérieur des limites de ces modèles empiriques. Une équation analytique pour les complexes ayant deux transitions interdites de spin d'énergies comparables à une transition permise de spin fut présentée au Chapitre 3. Cette équation permet l'analyse de spectres de complexes du chrome(III), lesquels sont des exemples typiques de cette situation. Il est donc possible de faire une analyse quantitative de tous les spectres d'absorption avec creux d'interférence.

Le même modèle a été utilisé pour l'analyse de spectres d'absorption résolus obtenus de mesures à basse température avec des cristaux. Les calculs présentés au Chapitre 5 indiquent que le modèle est adéquat pour analyser ces spectres. Les différences d'énergie entre les maxima de la progression sont non-constantes, évidence expérimentale que les puits d'énergie potentielle ne sont pas harmoniques, mais les deux premières différences d'énergie sont tout de même très bien reproduites avec le modèle. Les légères déviations entre les autres différences expérimentales et les différences calculées sont justifiées par la simplicité du modèle choisi.

Au Chapitre 4, il a été démontré pour les complexes $[(\text{Tpm})\text{Ni}(\text{NO}_3)_2]$, $[(\text{Bpm})_2\text{Ni}(\text{NO}_3)]^+$ et $[(\text{Tpm})_2\text{Ni}]^{2+}$ que le spectre peut être calculé avec différentes fréquences de vibration. Il existe une équation, réalisée à partir du modèle de la Figure 3.1, permettant de calculer des spectres d'absorption en considérant plusieurs coordonnées normales [9]. Il serait intéressant de voir à quel point la qualité des spectres calculés pourrait être améliorée en considérant le décalage de l'état triplet selon plus d'une coordonnée normale.

Une analyse complète de la bande pour la transition ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}({}^3\text{F})$, ${}^1\text{E}_g$ a été réalisée pour le complexe $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ [7]. Comme mentionné au Chapitre 5, le spectre du complexe $\text{Cs}[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{PO}_4)$ présenté dans ce mémoire montre plus de résolution. Un bon test pour le modèle serait le calcul, non seulement de la progression à plus haute énergie que le creux d'interférence, mais de la bande en entier : intensité et positions des maxima. Les limites du modèle pourraient être encore mieux cernées. De plus, il serait intéressant de vérifier si un meilleur accord entre le spectre expérimental et le spectre calculé peut être obtenu en considérant la symétrie exacte du complexe et le couplage entre l'état singulet et plus d'un état triplet.

En somme, le modèle se révèle être une alternative intéressante aux méthodes d'analyse traditionnelles de spectres d'absorption de complexes de métaux de transition, telle l'équation de Fano appliquée aux molécules et l'affinement de la bande avec une somme de profils de Gauss. L'équation analytique, dérivée du modèle présenté à la Figure 3.1, permet d'obtenir une précision remarquable sur les valeurs des paramètres, considérant la simplicité de son application. L'avantage incontournable de ce modèle est qu'il tient compte de l'origine physique du phénomène d'interférence.

Bibliographie

- [1] Torio, M.E., Hallberg, K., Ceccatto, A.H., Proetto, C.R.
Phys. Rev. B **2002**, *65*, 085302.
- [2] Zeng, Z.Y., Claro, F., Pérez, A. *Phys. Rev. B* **2002**, *65*, 085308.
- [3] Margulis, C.J., Guallar, V., Sim, E., Friesner, R.A., Berne, B.J.
J. Phys. Chem. B **2002**, *106*, 8038.
- [4] Granucci, G., Persico, M. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *246*, 228.
- [5] Romstad, D., Granucci, G., Persico, M. *Chem. Phys.* **1997**, *219*, 21.
- [6] Ohtsuki, Y., Ohara, K., Abe, M., Nakagami, K., Fujimura, Y.
Chem. Phys. Lett. **2003**, *369*, 525.
- [7] Bussière, G., Reber, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6306.
- [8] Heller, E.J. *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 368.
- [9] Bussière, G., Reber, C., Neuhauser, D., Walter, D.A., Zink, J.I.
J. Phys. Chem. A **2003**, *107*, 1258.
- [10] Hazenkamp, M.F., G del, H.U., Atanasov, M., Kesper, U., Reinen, D.
Phys. Rev. B **1996**, *53*, 2367.
- [11] Oetliker, U., Herren, M., G del, H.U., Kesper, U., Albrecht, C.,
Reinen, D. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 8656.
- [12] Bermudez, V.R., McClure, D.S. *J. Phys. Chem. Solids* **1979**, *40*, 129.
- [13] Bu uel, M.A., Alcalá, R., Cases, R. *Sol. Stat. Commun.* **1998**, *107*, 491.
- [14] Schenker, R., Triest, M., Reber, C., G del, H.U.
Inorg. Chem. **2001**, *40*, 5787.
- [15] Illarramendi, M.A., Balda, R., Fernández, J. *Phys. Rev. B* **1993**, *47*, 8411.

- [16] Illaramendi, M.A., Fernández, J., Balda, R., Lucas, J., Adam, J.L. *J. Lumin.* **1991**, *47*, 207.
- [17] Mendonça, C.R., Costa, B.J., Messaddeq, Y., Zilio, S.C. *Phys. Rev. B* **1997**, *56*, 2483.
- [18] Illarramendi, A., Fernandez, J., Balda, R. *J. Lumin.* **1992**, *53*, 461.
- [19] Reber, C., Zink, J.I. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 2681.
- [20] Pavlov, R., Marza, V., Carda, J. *J. Mat. Chem.* **2002**, *12*, 2825.
- [21] Voda, M., Garcia-Solé, J., Vergara, I., Kaminskii, A., Mill, B., Butashin, A. *Phys. Rev. B* **1994**, *49*, 3755.
- [22] Illaramendi, M.A., Fernández, J., Balda, R. *J. Phys.: Cond. Matter* **2002**, *14*, 555.
- [23] Lempicki, A., Andrews, L., Nettel, S.J., McCollum, B.C., Solomon, E.I. *Phys. Rev. Lett.* **1980**, *44*, 1234.
- [24] Rodríguez-Mendoza, U.R., Rodríguez, V.D., Lavin, V., Martín, I.R. Nuñez, P. *Spectrochim. Acta* **1999**, *A55*, 1319.
- [25] Andrews, L.J., Lempicki, A., McCollum, B.C. *J. Chem. Phys.* **1981**, *74*, 5526.
- [26] Sturge, M.D., Guggenheim, H.J., Pryce, M.H.L. *Phys. Rev. B* **1970**, *2*, 2459.
- [27] McDonald, R.G., Stranger, R., Hitchman, M.A., Smith, P.W. *Chem. Phys.* **1991**, *154*, 179.
- [28] Noginov, M.A., Loutts, G.B., Warren, M. *J. Opt. Soc. Am. B* **1999**, *16*, 475.
- [29] Kück, S., Hartung, S., Hurling, S., Petermann, K., Huber, G. *Phys. Rev. B* **1998**, *57*, 2203.
- [30] Stranger, R., McMahon, K.L., Gahan, L.R., Bruce, J.I., Hambley, T.W. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 3466.

- [31] Meijerink, A., Blasse, G. *Phys. Rev. B* **1989**, *40*, 7288.
- [32] Donlevy, T.M., Gahan, L.R., Hambley, T.W., Stranger, R. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4376.
- [33] Donlevy, T.M., Gahan, L.R., Stranger, R., Kennedy, S.E., Byriel, K.A., Kennard, C.H.L. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 6023.
- [34] Stranger, R., McMahon, K.L., Gahan, L.R., Bruce, J.I., Trevor, W.H. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 3466.
- [35] Stranger, R., Wallis, S.C., Gahan, L.R., Kennard, C.H.L., Byriel, K.A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 2971.
- [36] Michaud, A., Mémoire de maîtrise, Département de Chimie, Université de Montréal, Montréal, déposé.
- [37] Adam, K.R., Anderson, P.A., Astley, T., Atkinson, I.M., Charnock, J.M., Garner, C.D., Gulbis, J.M., Hambley, T.W., Hitchman, M.A., Keene, F.R., Tiekink, E.R.T. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 519.
- [38] Anderson, P.A., Astley, T., Hitchman, M.A., Keene, F.R., Moubaraki, B., Murray, K.S., Skelton, B.W., Tiekink, E.R.T., Toftlund, H., White, A.H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3505.
- [39] Astley, T., Gulbis, J.M., Hitchman, M.A., Tiekink, E.R.T. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 509.
- [40] Astley, T., Hitchman, M.A., Keene, F.R., Tiekink, E.R.T. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 1845.
- [41] Pullen, E.E., Rabinovich, D., Incarvito, C.D., Concolino, T.E., Rheingold, A.L. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 1561.
- [42] Reger, D.L., Collins, J.E., Rheingold, A.L., Liable-Sands, L.M., Yap, G.P.A. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 345.
- [43] Zvargulis, E.S., Buys, I.E., Hambley, T.W. *Polyhedron* **1995**, *14*, 2267.
- [44] Cambridge Crystallographic Data Center, Logiciel ConQuest, version 1.5, 2002.

- [45] Landry-Hum, J., Bussière, G., Daniel, C., Reber, C. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2595.
- [46] Liehr, A.D., Ballhausen, C.J. *Ann. Phys.* **1959**, *2*, 134.
- [47] König, E. *Struct. Bonding* **1970**, *9*, 175.
- [48] Reedijk, J., Leeuwen, P.W.N.M.V., Groeneveld, W.L. *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **1968**, *87*, 129.
- [49] Schäffer, C.E., Jorgensen, C.K. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1958**, *8*, 143.
- [50] Ferguson, J. *Prog. Inorg. Chem.* **1970**, *12*, 159.
- [51] Kettle, S.F.A. *Physical Inorganic Chemistry*, Spektrum, Oxford, 1996.
- [52] Gabelica, Z. *Spectrochim. Acta* **1976**, *32A*, 327.
- [53] Schrader, B., Meier, W. *DMS Raman / IR Atlas organischer Verbindungen*, Vol. 2, Verlag Chemie, 1975.
- [54] Nakamoto, K. In *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination compounds 4th edition*, Vol. 2, John Wiley & Sons ed., Toronto, 1986.
- [55] Neuhauser, D., Park, T.-J., Zink, J.I. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *85*, 5304.
- [56] Fano, U. *Phys. Rev.* **1961**, *124*, 1866.
- [57] Griffith, J.S. *The Theory of Transition-Metal Ions*, University Press, London, 1961.
- [58] Trofimenko, S. *Chem. Rev.* **1972**, *72*, 497.
- [59] Trofimenko, S. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 943.
- [60] Mukherjee, R. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *203*, 151.
- [61] Paul, S., Barik, A.K., Butcher, R.J., Kar, S.K. *Polyhedron* **2000**, *19*, 2661.

- [62] Humphrey, E.R., Mann, K.L.V., Reeves, Z.R., Behrendt, A., Jeffrey, J.C., Maher, J.P., McCleverty, J.A., Ward, M.D. *New Journal of Chemistry* **1999**, *23*, 417.
- [63] Byers, P.K., Canty, A.J., Skelton, B.W., White, A.H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 1093.
- [64] Byers, P.K., Canty, A.J., Skelton, B.W., White, A.H. *Organometallics* **1990**, *9*, 826.
- [65] Astley, T., Canty, A.J., Hitchman, M.A., Rowbottom, G.L., Skelton, B.W., White, A.H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 1981.
- [66] Pettinary, C., Marchetti, F., Cingolani, A., Leonesi, D., Colapietro, M., Margadonna, S. *Polyhedron* **1998**, *17*, 4145.
- [67] Goldcamp, M.J., Edison, S.E., Squires, L.N., Rosa, D.T., Vowels, N.K., Coker, N.L., Bauer, J.A.K., Baldwin, M.J. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 717.
- [68] Yang, X.-P., Kang, B.-S., Wong, W.-K., Su, C.-Y., Liu, H.-Q. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 169.
- [69] Reger, D.L., Semeniuc, R.R., Silaghi-Dumitrescu, I., Smith, M.D. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 3751.
- [70] Jørgensen, C.K. *Acta Chem. Scand.* **1955**, *9*, 1362.
- [71] Sacconi, L., Mani, F., Bencini, A. *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol.5, Wilkinson, S.G., Ed.; Pergamon Press, 1985, p 1.
- [72] Wenger, O.S., Bédard, S., Güdel, H.U. *Inorg. Chem* **2002**, *41*, 5968.
- [73] Brunold, T., Güdel, H.U. In *Inorganic Structure and Spectroscopy*, Vol.1, Solomon, E.I. and Lever, A.B.P., Eds.; John Wiley & Sons, Inc: New York, 1999, p. 259.
- [74] Zink, J.I. *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *211*, 69.
- [75] Zink, J.I., Shin, K.-S.K. *Adv. Photochem.* **1991**, *16*, 119.

Annexe 1 : Expérimental

Synthèses

Provenance des produits

Le complexe $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ utilisé provenait de chez Biopharm. L'éthylènediamine et 1,10-phénanthroline monohydraté furent achetés de Aldrich. Le KSCN provenait de BDH (réactif analytique). L'éthanol, le méthanol, l'acétonitrile et l'éther utilisés furent achetés de Omnisolv.

Synthèse du complexe $[\text{Ni}(\text{éthylènediamine})_2(\text{NCS})_2]$

Environ 2.80g de $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ sont dissous dans 4 mL d'éthanol. Deux équivalents de KSCN sont dissous dans un mélange de 17 mL d'éthanol et 4 mL d'eau [48]. La solution de KSCN est ajoutée à celle de $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ en une seule fraction pour donner une suspension blanche dans un liquide vert. Le solide blanc étant du KNO_3 , le mélange est filtré sous vide et rincé avec environ 10 mL d'éthanol froid. À la solution verte filtrée, un volume de 1.7mL d'éthylènediamine est ajouté. Après évaporation lente au cours de la nuit, un précipité mauve est formé. La séparation est effectuée par filtration et le filtrat est rincé avec de l'éthanol. Le produit est recristallisé dans du méthanol chaud. De gros cristaux mauves sont obtenus [48].

Synthèse du complexe $[\text{Ni}(1,10\text{-phénanthroline})_3](\text{NO}_3)_2$

Environ 0.87g de $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ sont dissous dans 20 mL d'éthanol. Trois équivalents de 1,10-phénanthroline monohydraté sont dissous dans 10 mL d'éthanol [48]. La solution de 1,10-phénanthroline est ajoutée goutte à goutte à la solution de $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2]$. La solution change de couleur, passant du bleu au noir et du noir au rouge avant la formation de cristaux roses foncés. Les cristaux sont récupérés par filtration et sont lavés avec un minimum d'éthanol [48].

[(Tpm)Ni(NO₃)₂], [(Bpm)₂Ni(NO₃)](NO₃) et [(Tpm)₂Ni]I₂

Les complexes [(Tpm)Ni(NO₃)₂], [(Bpm)₂Ni(NO₃)](NO₃) et [(Tpm)₂Ni]I₂ ont été préparés par Annie Michaud du groupe de D. Zargarian. Avant utilisation, tous les composés furent recristallisés par diffusion de vapeur. Pour ce faire, les complexes étaient dissous dans le minimum d'un mélange acétonitrile : méthanol 1 :5 et le solvant diffusant était l'éther.

[Ni(éthylènediamine)₃]Cl₂

Le [Ni(en)₃]Cl₂ utilisé fut synthétisé précédemment [48] par un membre du groupe, Lorenzo Izzi. Le composé fut utilisé tel quel.

***[Ni(Imidazole)₆](NO₃)₂, [Ni(1-Méthylimidazole)₆](NO₃)₂,
[Ni(4-Méthylimidazole)₆](NO₃)₂ et [Ni(2,2'-bipyridine)₃](NO₃)₂***

Ces complexes furent synthétisés par Kari Frantzen au cours de l'été 2003 [48].

Un équivalent de Ni(NO₃)₂·6H₂O et six équivalents du ligand correspondant (Imidazole, 1-méthylimidazole, 4-méthylimidazole, 2,2'-bipyridine) sont dissous dans de l'éthanol chaud. La solution est mélangée et, après évaporation lente du solvant, des cristaux des complexes [Ni(bipy)₃](NO₃)₂, [Ni(Im)₆](NO₃)₂ et [Ni(4-MeIm)₆](NO₃)₂ sont obtenus. Par contre, après évaporation, un gel est obtenu pour le complexe [Ni(1-MeIm)₆](NO₃)₂. Le gel est lentement chauffé et du ligand est ajouté par petite portion jusqu'à ce qu'un précipité bleu soit obtenu.

Spectroscopie

Basses températures

Pour atteindre les basses températures, un cryostat (Oxford Instrument CF 1204) refroidi par un flot continu d'hélium liquide fut employé. La température à l'intérieur du cryostat est déterminée par deux résistances Rh-Fe situées dans le porte-échantillon. Un contrôleur de température (Oxford Instruments, ITC4) permet de régler la température dans le porte-échantillon en variant le débit d'hélium liquide ou en chauffant légèrement avec une résistance. Le cryostat est muni de fenêtres en quartz.

Absorption

Instrumentation

Les spectres d'absorption en solution à température de la pièce furent enregistrés avec un spectrophotomètre Varian Instruments Cary 5E. L'appareil est contrôlé par ordinateur avec le logiciel Scan v1.00(6) (1997).

Préparation des échantillons

Les spectres d'absorption des complexes furent mesurés dans les conditions données dans le tableau A.1.1

Tableau A.1.1 : Solvants utilisés et concentration des solutions servant à mesurer les spectres d'absorption des complexes à la température de la pièce.

Complexes	Solvant	Concentration / M	Masse Molaire / g·mol ⁻¹
Ni(en) ₂ (NCS) ₂	Eau	0.723	289.0
[Ni(o-phen) ₃](NO ₃) ₂	Méthanol	0.072	723.4
[Ni(en) ₃]Cl ₂	Eau	0.12	189.9
[Ni(bipy) ₃](NO ₃) ₂	Eau	0.066	651.3
[Ni(Im) ₆](NO ₃) ₂	Eau	0.027	591.2
[Ni(1-MeIm) ₆](NO ₃) ₂	Eau	0.121	675.3
[Ni(4-MeIm) ₆](NO ₃) ₂	Eau	0.025	675.3
[(Tpm)Ni(NO ₃) ₂]	Acétonitrile	0.063	481.1
[(Bpm) ₂ Ni(NO ₃)](NO ₃)	Acétonitrile	0.012	591.3
[(Tpm) ₂ Ni]I ₂	Acétonitrile	0.029	909.3

Des cellules en verre de quartz Suprasil® (111-QS, Hellma) ont été employées pour l'enregistrement des spectres.

Les spectres d'absorption des complexes [Ni(H₂O)₆](NO₃)₂ et [Ni(DMSO)₆](NO₃)₂ furent mesurés par Guillaume Bussière. Ils furent mesurés à la température de la pièce. Le spectre d'absorption résolu du complexe Cs[Ni(H₂O)₆](PO₄) fut obtenu du laboratoire du Pr. P.L.W. Tregenna-Piggott de l'Université de Bern.

Spectroscopie Raman

Instrumentation

Les spectres Raman furent mesurés avec un système Renishaw 3000 équipé d'un microscope à imagerie Raman. Quatre différentes longueurs d'onde peuvent être utilisées : 488.2 nm, 514.5 nm, 632.8 nm et 782 nm. Des échantillons solides (poudre ou cristaux) ont été utilisés.

Luminescence

Instrumentation

Un laser Ar⁺ (Spectra Physics Stabilite 2017-06S) fut utilisé pour les mesures de luminescence. Les longueurs d'onde employées étaient 333.6-363.8 nm (mode multi-lignes), 488.0 nm et 514.5 nm. Le faisceau est passé à travers un prisme afin d'éliminer les longueurs d'ondes non-désirées (« plasma lines ») et est focalisé avec une lentille sur l'échantillon. La lumière en provenance de l'échantillon est réfléchiée par un miroir convergent vers le monochromateur (Spex 1800-II, 0.75 m). Un filtre à interférence (Schott RG630, RG730, RG780), dont le choix dépend de la longueur d'onde utilisée et du domaine de longueurs d'ondes sur lequel le signal est enregistré, est placé à l'entrée du monochromateur. Deux systèmes de détection différents furent utilisés. Le premier était un photomultiplicateur refroidi à l'azote liquide (Hamamatsu R5509-72) relié à un compteur de photons (Stanford Research SR400). L'autre était un détecteur au germanium (Applied Detector Corporation, 403L) refroidi à l'azote liquide et relié à un amplificateur lock-in (Stanford Research SR510) lui-même relié à un modulateur de fréquences (Stanford Research SR540) situé à la fente d'entrée du monochromateur.

Préparation des échantillons

Les mesures de luminescence furent effectuées sur les échantillons solides (cristaux) et en solution solide. La température de l'échantillon était toujours entre 4 K et 10 K.

Tableau A.1.2 : Solvants utilisés pour la préparation de solutions solides

Complexe	Solvants
(Tpm)Ni(NO ₃) ₂	éthylène glycol : eau 2 :1
[(Tpm) ₂ Ni]I ₂	éthanol :méthanol 1 :9

Les échantillons cristallins étaient déposés sur une plaque métallique de 1 cm x 1 cm préalablement graissée (High Vacuum grease, Dow Corning). Quand les mesures étaient effectuées sur une solution solide, un petit volume de solution était mis dans un tube en quartz, celui-ci fixé à une plaque métallique avec de la graisse. Une quantité minimale de graisse doit être appliquée, car celle-ci est luminescente.

Annexe 2 : Procédure pour l'utilisation de l'équation analytique

Programme pour Igor Pro v.4.05A permettant de faire le calcul de spectres d'absorption non-résolus ayant des creux d'interférence en utilisant l'équation analytique 3.4 [9, 55] présentée au Chapitre 3 et appliquée au Chapitre 4.

```
-----
#pragma rtGlobals=1          // Use modern global access
method.
```

```
function Neuhauser1(w,x)
  // This function fits an absorption band with one
  // interference dip.

  wave/D w; Variable/D x
  Variable/D a, b, c, num, denom1, denom2;

  //w(0) = Surface under band, A
  //w(1) = Vibrational frequency, w0
  //w(2) = Lambda
  //w(3) = Damping factor, gamma uppercase
  //w(4) = Coupling constant, gamma lowercase
  //w(5) = Electronic origin of the forbidden state,
  //epsilon F
  //w(6) = Maximum of the absorption band, Delta

  a = (x - w(5))^2 + w(3)^2
  b = SQRT(w(1) * w(2))
  c = w(3) * w(4)^2

  num = w(0)/PI * (b + c / a)
  denom1 = x - w(6) - (x - w(5)) * w(4)^2 / a
  denom2 = b + c / a

  return num / (denom1^2 + denom2^2)
end
```

```
#pragma rtGlobals=1          // Use modern global access
method.
```

```
function Neuhauser1a(w,x)
  //This function is the same as Neuhauser1, but
  //includes a
  //weighted sum of one coupled system
  //and an uncoupled one, allowing to fit a system
  //where only a fraction of the allowed state
  //interacts with the forbidden state.

  wave/D w; Variable/D x
  Variable a, b, c, num, denom1, denom2, coupling_part,
  noncoupling_part;
  //w(0) = Surface under band, A
  //w(1) = Vibrational frequency, w0
  //w(2) = Lambda
  //w(3) = Damping factor, gamma uppercase
  //w(4) = Coupling constant, gamma lowercase
  //w(5) = Electronic origin of the forbidden state,
  epsilon F
  //w(6) = Maximum of the absorption band, Delta
  //w(7) = weight of the coupled band
  //w(8) = weight of the uncoupled band

  a = (x - w(5))^2 + w(3)^2
  b = SQRT(w(1) * w(2))
  c = w(3) * w(4)^2

  num = w(0)/PI * (b + c / a)
  denom1 = x - w(6) - (x - w(5)) * w(4)^2 / a
  denom2 = b + c / a
  coupling_part = num / (denom1^2 + denom2^2)

  num = w(0)/PI * b
  denom1 = x - w(6)
  denom2 = b
  noncoupling_part = num / (denom1^2 + denom2^2)

  return w(7)*coupling_part + w(8)*noncoupling_part
end
```

Annexe 3 : Procédure pour l'utilisation de l'équation de Fano

Programme pour Igor Pro v.4.05A permettant d'appliquer l'équation de Fano [26, 55, 56] présentée dans le Chapitre 3 aux spectres d'absorption non-résolus ayant des creux d'interférence.

```
-----
#pragma rtGlobals=1    // Use modern global access
method.
```

```
function fano(w,x)
    //This is the function derived from Fano's theory to
    //fit the difference between
    //the experimental band and gaussian

    wave/D w; Variable/D x
    Variable/D a,b

    //w(0) = g0
    //w(1) = q
    //w(2) = wr
    //w(3) = gamma lowercase

    a = (x-w(2))/w(3)
    b = w(0)*((w(1)^2+2*w(1)*a-1)/(1+a^2))

    return b
end
```

Remerciements

Un gros merci à Christian Reber! Merci de votre patience et de vos encouragements. Je pars avec l'impression d'être devenue, sous votre supervision, une meilleure scientifique.

Merci à Annie Michaud, du groupe de Davit Zargarian pour la synthèse des complexes avec les ligands Tpm et Bpm en plus de me fournir les données cristallographiques.

Qu'aurait été ce projet sans vous, chers collègues? Merci à Rémi Beaulac! Merci d'avoir pris le temps de m'expliquer et ré-expliquer une tonne de concepts et de ton intérêt pour ce projet. Nos discussions se sont toujours conclues avec un problème résolu! Et merci pour la programmation des équations analytiques. Merci à John Grey! Merci pour ton aide technique, mais aussi pour toutes ces conversions sur nos projets de carrière. À mon cher voisin de bureau, Emmanuel Gonzalez, merci de m'avoir remonter le moral et fait rire. Bonne chance en amour et avec les hivers québécois! Merci à Kari Frantzen pour la synthèse de plusieurs complexes.

Un merci tout particulier à Lucie Marcotte et Marjolaine Arseneault. Merci les filles d'avoir été présentes pour me remonter le moral et me faire comprendre que la vie, c'est encore mieux que ce que je pensais. Votre franchise fut grandement appréciée!

Merci à vous tous et aussi à ceux et celles que je n'ai pas nommés (mais pas oubliés...) avec qui j'ai partagé ces deux dernières années. À vous qui m'avez fait rire et sourire, tout simplement merci!

