

Université de Montréal

Spectroscopie de luminescence et Raman de complexes des métaux du bloc d à température et pression variable : transitions de phase et changement de l'état émissif

Par

Pierre-François Blanc

Département de chimie, Université de Montréal

Faculté des arts et des sciences

Mémoire présenté en vue de l'obtention du grade de Maître ès sciences

en chimie

Août 2023

© Pierre-François Blanc, 2023

Université de Montréal

Département de chimie, Faculté des arts et des sciences

Ce mémoire intitulé

Spectroscopie de luminescence et Raman de complexes des métaux du bloc d à température et pression variable: transitions de phase et changement de l'émissivité

Présenté par

Pierre-François Blanc

A été évalué par un jury composé des personnes suivantes

Davit Zargarian

Président-rapporteur

Christian Reber

Directeur de recherche

Matthias Ernzerhof

Membre du jury

Résumé

Ce mémoire se penche sur les propriétés photophysiques de différents complexes métalliques, particulièrement leur changement de structure moléculaire, leur état fondamental ainsi que leur état émissif par spectroscopie Raman et de luminescence. Ces techniques spectroscopiques peuvent être utilisées pour détecter et suivre des changements, comme des transitions de phase structurales.

Pour ce mémoire, quatre composés seront étudiés par spectroscopie. Le premier est un composé de nickel(II) ayant un ligand azoture pontant, dont l'agencement spatial change avec une diminution de la température, cette dernière causant un changement dans la susceptibilité magnétique du composé. Les spectres obtenus montrent bel et bien un changement abrupt dans le pic du cisaillement du ligand azoture aux environs de 210 K. Les mesures à pression variable montrent également un changement soudain, entre 1 bar et 1,1 kbar.

Le deuxième composé contient deux centres de manganèse(II) ayant chacun une coordination inhabituelle de sept, ce qui n'est pas souvent observé. Il s'avère que la spectroscopie Raman n'est pas assez précise pour mesurer un changement dans ce composé. Tous les déplacements de maxima des bandes mesurés se retrouvaient dans un intervalle de 1 cm^{-1} ; la résolution de l'appareil limite la confirmation s'il y a bel et bien une transition de phase. Les spectres de luminescence ne montrent pas de changement évident non plus.

Le troisième composé est un complexe de platine plan carré qui possède des interactions platine(II)-platine(II), et qui montre un spectre de luminescence. Des complexes similaires ont déjà été étudiés par d'autres membres du groupe de recherche; il s'agit donc de compléter la banque de résultats et de comparer avec les données connues. Les résultats ne montrent aucun déplacement dans la transition, mais un amincissement du pic, ce qui est comparable aux données antérieures.

Le quatrième composé est également un complexe de platine(II) plan carré, qui montre un spectre de luminescence. Un composé similaire a déjà été étudié par un étudiant de notre groupe de recherche, en rapportant un changement soudain dans le pic de luminescence. Les spectres mesurés montrent un changement de structure, qui se fait de manière graduelle plutôt que soudainement.

Ce mémoire est donc axé sur la spectroscopie Raman et de luminescence à températures et pression variables. Les spectres mesurés, notamment les déplacements des maxima, donnent de l'information sur des changements de structure, de l'état fondamental et de l'état émissif.

Mots-clés : Spectroscopie Raman, complexes métalliques, Spectroscopie de luminescence, transition de phase.

Abstract

This master's thesis is focused on the vibrational spectroscopy of coordination compounds displaying or undergoes spatial or structural changes as well as variations in their ground state and their emitting state, studied via Raman and luminescence spectroscopy. These spectroscopic techniques can be used to detect and observe various changes, such as phase transitions. In this thesis, four compounds will be studied.

The first one is a nickel(II) compound featuring azide bridging ligand, whose spatial arrangement changes by lowering the temperature, causing also a change in the magnetic susceptibility of the compound. The spectra we measured show clearly a sudden change in the scissoring vibration for the azide, at temperatures around 210 K. The variable pressure data we collected also show a sudden change between 1 bar and 1,1 kbar.

The second compound contains two manganese(II) centers, both having a coordination number of seven, which is rarely seen for this metal center. Raman spectroscopy isn't accurate enough to detect any structural changes. Any changes of band maxima were under 1 cm^{-1} , at the limits of the instrument's resolution. Luminescence graphs do not show anything in particular.

The third compound is a square planar platinum(II) complex showing platinum(II)-platinum(II) interactions, influencing its luminescence spectrum. Similar complexes have already been studied by other members of this research group; this research will therefore add results to those we already have, and will be compared to these results. The results don't show any transition, but the peaks are narrowing at low temperature, a behaviour similar to other systems.

The fourth compound is also a square planar platinum(II) complex showing a luminescence spectrum. A similar complex has already been studied by a student in this research group, reporting a sudden shift in the luminescence peak. The spectrum shows indeed a structural change, but this change is gradual instead of sudden.

This thesis is focusing on variable temperature and pressure Raman and luminescence spectroscopy. The experimental spectra show information about structural change, fundamental state and emissive state.

Keywords : Raman spectroscopy, metallic complexes, luminescence spectroscopy, phase transition.

Table des matières

Résumé.....	5
Abstract.....	7
Table des matières.....	9
Liste des tableaux.....	11
Liste des figures.....	13
Liste des sigles et abréviations.....	17
Remerciements.....	21
Chapitre 1 – Introduction.....	23
1.1 Spectroscopie vibrationnelle en chimie de coordination et organométallique.....	23
1.2 Spectroscopie du ligand thiocyanate.....	30
1.3 Instrumentations.....	31
1.4 Plan du mémoire.....	32
Chapitre 2 – Spectroscopie Raman d'un complexe de nickel(II) montrant une bistabilité magnétique.....	33
2.1 Présentation des objectifs de recherche.....	33
2.2 Présentation des résultats à températures et à pressions variables.....	35
2.3 Conclusion.....	44
Chapitre 3 – Spectroscopie Raman et de luminescence d'un composé de manganèse(II) ayant une coordinance de sept.....	47
3.1 Présentation des objectifs de recherche.....	47
3.2 Luminescence.....	54
3.3 Conclusion.....	61

Chapitre 4 – Influence d’une pression externe sur les spectres de luminescence de complexe de platine(II) à l’état cristallin	63
4.1 Présentation des objectifs de recherche	63
4.2 Présentation des résultats	66
4.3 Conclusion	72
Chapitre 5 – Conclusion.....	75
Références bibliographiques.....	77

Liste des tableaux

Tableau 1. –	Résumé de différents cas de Raman de résonance.	29
Tableau 2. –	Résumé de différents environnements répertoriés du ligand SCN ⁻ , avec les vibrations correspondantes.	30
Tableau 3. –	Vibrations Raman clés à observer pour le ligand azoture.....	34
Tableau 4. –	Résumé de l'évolution vibratoire du ligand azoture	44
Tableau 5. –	Vibrations IR et Raman d'intérêt du composé 2	49

Liste des figures

Figure 1. – Diffusion Raman et diffusion Raman de résonance. La diffusion Raman représente un changement dans les niveaux vibrationnels. L'effet de Raman de résonance se produit lorsque la longueur d'onde d'excitation coïncide avec une transition électronique, permettant ainsi une plus grande intensité du signal, et donc l'observation de bandes harmoniques, illustré pour la transition vers le niveau $v=2$ de l'état fondamental.	27
Figure 2. – Structure du composé 1	33
Figure 3. – Compilation des spectres Raman à différentes températures du composé 1 . Les astérisques montrent les pics d'intérêt dans cette recherche. Les spectres Raman ont été pris avec une source d'excitations de 785 nm.	35
Figure 4. – Rapprochement de la figure 3 centré sur la région du pic de cisaillement du ligand azoture.....	36
Figure 5. – Suivi du maximum du pic Raman du ligand azoture en fonction de la température, pris sans délai et avec un délai de 15 minutes après refroidissement.	36
Figure 6. – Rapprochement de la figure 3 centré sur le pic à 1340 cm^{-1} ; le pic de l'étirement symétrique du ligand azoture.	38
Figure 7. – Suivi du maximum d'intensité du pic Raman à 1340 cm^{-1} , soit le pic de l'étirement symétrique du ligand azoture.	39
Figure 8. – Suivi du maximum d'intensité du pic Raman à 1450 cm^{-1}	40
Figure 9. – Compilation des spectres Raman du composé à l'étude lorsque soumis à différentes pressions. Les astérisques représentent les pics d'intérêt; La croix indique la fréquence d'un autre pic d'intérêt, mais invisible par l'absorption du pic du diamant. Les spectres ont été pris avec une source d'excitation de 785 nm.....	41
Figure 10. – Agrandissement de la figure 9 centrés sur le pic à 660 cm^{-1}	42
Figure 11. – Comparaison de la fréquence de la torsion angulaire du ligand azoture aux plus basses pressions mesurées avec un spectre à pression ambiante.	42
Figure 12. – Suivi du maximum du pic Raman du ligand azoture.	43
Figure 13. – Suivi du maximum du pic Raman autour de 1450 cm^{-1}	44

Figure 14. –	Structure du composé 2 .	47
Figure 15. –	Impression d'écran des mesures faites durant l'étude préliminaire. Les données observées n'ont pas encore été publiés. Les mesures ont été prises par le groupe de recherche de Dominique Luneau, Université Claude Bernard Lyon 1, Lyon, France.	48
Figure 16. –	Compilation des spectres Raman du composé 2 excité à 785 nm. Les astérisques indiquent les fréquences d'intérêt.	49
Figure 17. –	Rapprochement de la figure 15 dans la région du pic à 180 cm ⁻¹ . Les spectres ont été mesurés entre 263 K et 298 K.	50
Figure 18. –	Suivi du maximum d'intensité du pic Raman à 180 cm ⁻¹ .	50
Figure 19. –	Rapprochement de la figure 15 dans la région à 1650 cm ⁻¹ . Les spectres ont été mesurés entre 263 K et 298 K.	51
Figure 20. –	Suivi du maximum d'intensité du pic Raman à 1650 cm ⁻¹ .	52
Figure 21. –	Rapprochement de la figure 15 dans la région à 1470 cm ⁻¹ . Les spectres ont été mesurés entre 263 K et 298 K.	53
Figure 22. –	Suivi du maximum d'intensité du pic Raman à 1470 cm ⁻¹ .	53
Figure 23. –	Suivi du maximum d'intensité du pic Raman à 1000 cm ⁻¹ .	54
Figure 24. –	Compilation des spectres de luminescence du composé 2 excité à 488 nm. Les spectres ont été mesurés entre 263 K et 298 K.	55
Figure 25. –	Suivi du maximum de luminescence.	55
Figure 26. –	Superposition du spectres Raman pris avec une longueur d'onde d'excitation de 785 nm (en rouge sur la figure) avec le spectre Raman pris avec une longueur d'onde d'excitation de 488 nm (en bleu sur la figure) du composé à 298 K. Les astérisques représentent les pics d'intérêt.	56
Figure 27. –	Agrandissement de la figure 23 sur le pic de 1460 cm ⁻¹ après conversion de la longueur d'onde vers le déplacement Raman. Les spectres ont été mesurés entre 263 K et 298 K.	57
Figure 28. –	Suivi du maximum d'intensité du pic Raman à 1460 cm ⁻¹ à partir du spectre Raman pris avec une longueur d'onde d'excitation de 488 nm.	57

Figure 29. – Agrandissement de la figure 23 sur le pic à 1640 cm^{-1} après conversion de la longueur d'onde vers le déplacement Raman. Les spectres ont été mesurés entre 263 K et 298 K.....	58
Figure 30. – Suivi du maximum du pic Raman à 1640 cm^{-1} à partir des données montrées à la figure 28.....	59
Figure 31. – Agrandissement de la figure 23 sur le pic à 1000 cm^{-1} après conversion de la longueur d'onde vers le déplacement Raman. Les spectres ont été mesurés entre 263 K et 298 K.....	60
Figure 32. – Suivi du maximum du pic Raman à 1000 cm^{-1} à partir de la figure 30.....	60
Figure 33. – Schéma de la luminescence. À partir de l'état excité, il y a d'abord une première relaxation vers un niveau d'énergie quantique, puis une relaxation radiative vers l'état fondamental; la luminescence.	63
Figure 34. – Structures 2D des deux composés étudiés dans ce chapitre, respectivement les composés 3 et 4 . La synthèse et la caractérisation de ces complexes ont déjà été faites par un groupe de recherche externe.....	65
Figure 35. – Spectres de la luminescence du composé 3 en fonction de la température (en haut), et en fonction de la pression (en bas).	67
Figure 36. – Spectre de luminescence du composé 4 à température variable (en haut), et à pression variable (en bas).	69
Figure 37. – Schéma des orbitales moléculaires des interactions platine-platine.....	71
Figure 38. – Schéma du changement de la transition dans le composé de platine 4	71

Liste des sigles et abréviations

$\delta(X-Y)$	Longueur d'onde de la déformation (<i>bending</i>) du lien X-Y
λ	Longueur d'onde
$\lambda_{\text{mesuré}}$	Longueur d'onde mesurée du rubis pour la pression donnée
λ_{ambient}	Longueur d'onde mesurée du rubis à pression ambiante
ν	Fréquence
$\nu(X-Y)$	Longueur d'onde de l'étirement (<i>stretching</i>) du lien X-Y
Π	Vibration moléculaire par cisaillement
Σ_g	Vibration moléculaire par étirement symétrique
Σ_u	Vibration moléculaire par étirement asymétrique
σ	Orbitale moléculaire liante doté d'une symétrie axiale
σ^*	Orbitale moléculaire non-liante contenant une symétrie axiale
c	Vitesse de la lumière
E	Énergie
HOMO	Orbitale moléculaire occupée ayant la plus haute énergie (<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>)
h	Constante de Planck
IR	Infrarouge
LMCT	Transfert de charge du ligand vers le métal (<i>Ligand-to-Metal Charge Transfer</i>)
LUMO	Orbitale moléculaire inoccupée ayant la plus basse énergie (<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>)

M-M	Interaction intermétallique
MLCT	Tranfert de charge du métal vers le ligand (<i>Metal-to-Ligand Charge Transfer</i>)
n/a	Non-applicable
p	Quantité de mouvement
P	Pression mesurée pendant les mesures à pression variable
Q	Écart entre le puits d'énergie potentielle à l'état fondamental et le puits d'énergie potentielle à l'état excité

Pour Judith Marquis, sans qui mon monde ne serait que désordre et chaos.

Remerciements

J'aimerais remercier le professeur Christian Reber pour sa patience malgré toutes les embûches sur le chemin vers la complétion de ce mémoire. J'aimerais remercier ma copine Judith Marquis, sans qui je n'aurais pas eu le courage de continuer à suivre mes aspirations et mes rêves. J'aimerais remercier mes parents, Jean-Louis et Élisabeth Blanc, pour leur patience et leur indulgence.

Chapitre 1 – Introduction

1.1 Spectroscopie vibrationnelle en chimie de coordination et organométallique

La spectroscopie est une des techniques indirecte les plus utilisées dans la chimie. Puisque la science, dont la chimie, avance continuellement, de nouvelles créations sont réalisées afin de satisfaire toutes les possibilités.¹⁻⁵ Particulièrement dans le domaine de la chimie, aussi au niveau de la recherche organique, organométallique, ou même la chimie de surface, de nouveaux composés sont créés et, de manière générale, après la réaction vient la caractérisation; cela se résume à identifier et quantifier les caractéristiques. Souvent, les caractéristiques étudiées sont celles qui sont pertinentes au domaine de recherche : faire le parallèle entre les modes vibrationnelles et la structure, prédire la réactivité des complexes, faire des parallèles entre différentes molécules, etc. Dans le cadre de ce mémoire, la technique spectroscopique la plus utilisée sera la spectroscopie vibrationnelle, centrée sur l'étude de la nature et la force des liens.

Un exemple illustratif de composé étudié dans le cadre de la spectroscopie vibrationnelle est le monoxyde de carbone en tant que ligand. En effet, la littérature donne un éventail de déplacement infrarouge pour le lien C-O, dépendamment de l'environnement dans lequel il se trouve. En phase gazeuse, le monoxyde de carbone possède une fréquence de vibration de 2147 cm^{-1} .⁶ Dans le cas du $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{I}$, la fréquence est de 2125 cm^{-1} .⁷ Pour ce qui est du $\text{Fe}(\text{CO})_5$, le pic se situe à 2024 cm^{-1} .⁸ Dans un cas où le ligand est pontant, comme le $\text{Fe}_2\text{Ru}(\text{CO})_{12}$, la fréquence de vibration est de 2128 cm^{-1} .⁹

Ces exemples permettent de montrer la grande variation de l'étirement du ligand CO selon son environnement. L'étude de ce type de comportement est très intéressante car cela permet de pouvoir comprendre une structure ou un milieu, seulement à partir de la variation de fréquence de vibration du ligand CO. Ce type d'étude est un élément principal de ce mémoire.

Une des contributions les plus importantes de la chimie quantique est le concept de photon. Dans un premier temps, Einstein apporta le concept de photon, ce dernier pouvant être imaginer

comme étant un paquet énergétique faisant partie de la lumière. Ces paquets énergétiques peuvent être absorbés par la matière seulement si l'énergie coïncide avec un palier énergétique de cette molécule. Ces paliers énergétiques peuvent être associés aux mouvements des électrons, à l'étirement élastique des liens chimiques, etc.

Einstein émit aussi une relation entre l'énergie requise du photon pour créer un effet photoélectrique et la longueur d'onde, ou la fréquence, de ce photon pour fournir cette énergie. Cette relation est d'ailleurs appelée la relation Planck-Einstein.

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

Cette équation va devenir primordiale dans le domaine de la quantique, car elle va permettre de comprendre plusieurs comportements. Par exemple, dans le domaine de la spectroscopie, c'est à partir de cette équation que des spectres théoriques peuvent être créés à des fins de comparaison avec des mesures.

De Broglie, quant à lui, a apporté une relation qui assume que tous les corps ont cette dualité ondes-corpuscules.¹⁰

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

Il est à souligner que cette équation est en fait une généralisation de la relation Planck-Einstein, car elle fait intervenir la quantité de mouvement, qui est commun à tous les corps physiques. Il est possible de passer de l'équation de de Broglie à la relation de Planck-Einstein. Sachant que la quantité de mouvement d'un photon est donné par $p = \frac{E}{c}$, alors :

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{hc}{E} \equiv E = \frac{hc}{\lambda} = h\nu$$

Bien que cette équation émet des implications purement théoriques, c'est-à-dire que les objets de la vie de tous les jours peuvent être considérés comme des ondes, il s'est avéré que cette approche ait été confirmée récemment sur les électrons et les protons, mais également sur des

molécules plus grosses, comme le fullerène.¹¹ Cela montre qu'il reste plusieurs découvertes dans le domaine de la quantique.

La dualité onde-corpuscule est utile dans ce contexte pour comprendre que la lumière se comporte comme une onde. Par conséquent, elle est sujette à toutes les lois des ondes. Également, la lumière est composée de photons soit des paquets énergétiques, qui agissent comme des particules, et sont donc sujettes aux lois des particules.

Ces interactions ondes-matières peuvent servir pour toutes sortes d'applications, mais celle qui nous intéresse est la spectroscopie vibrationnelle. En effet, puisque la matière interagit avec la lumière via des quantités précises d'énergie, il devient alors possible de relier les quotas absorbés à certaines molécules ou certains fragments de molécules

La spectroscopie vibrationnelle se sépare en deux branches, soit la spectroscopie infrarouge et la spectroscopie Raman, chacune ayant sa particularité. La spectroscopie infrarouge s'intéresse au changement du moment dipolaire, que ce soit pour un étirement, une déformation angulaire, etc. Cette méthode est très accessible et est couramment utile dans le domaine de l'enseignement. La spectroscopie Raman, quant à elle, se base sur le changement de la polarisabilité des liens. Ainsi, ce qui est vu dans un spectre infrarouge n'est pas forcément vu dans un spectre Raman; on parle ici de techniques complémentaires. Bien que ces deux types de spectroscopie soient aussi performantes l'une que l'autre pour étudier les modes vibrationnels, la spectroscopie Raman comporte des avantages par rapport à l'infrarouge. En effet, la spectroscopie Raman se base sur un phénomène beaucoup plus rare que pour l'infrarouge. Cette différence confère au Raman une sélectivité plus grande et permet donc de pouvoir se concentrer sur les éléments importants des spectres. Cette sélectivité permet également de pouvoir observer de petites variations, notamment si la prise de spectres est faite sur une gamme de température, comme c'est le cas dans la recherche de ce mémoire. La spectroscopie Raman devient donc un outil très utile dans la caractérisation de composé qui peuvent subir des modifications, tel que les complexes métalliques comportant des transitions de phases.¹²⁻¹⁴

Afin d'expliquer la spectroscopie Raman, il faut faire une brève introduction à des principes de spectroscopie. Lorsqu'une molécule est frappée par un photon, si elle ne peut l'absorber pour le

convertir, elle le rediffuse dans toutes les directions avec la même énergie, résultant d'une collision élastique entre la molécule et le photon. C'est ce qui s'appelle la diffusion de Rayleigh, et ce qui arrive dans la plupart des cas quand la lumière du soleil frappe une surface quelconque. Cependant, dans quelques cas, la diffusion est inélastique. À ce moment, deux cas sont possibles. Dans le premier cas, la molécule absorbe une partie de l'énergie du photon, et le photon diffusé possède moins d'énergie que le photon incident. Dans le deuxième cas, la molécule concède une partie de son énergie au photon, et le photon diffusé a cette fois plus d'énergie que le photon incident. Ces deux cas représentent la diffusion Raman.

Parmi les techniques de spectroscopie Raman utilisée pour étudier les complexes métalliques avec des transitions de phase se trouve la spectroscopie Raman de résonance. Cette technique consiste à utiliser une source laser dont l'énergie correspond à une transition électronique de l'entité chimique observée. De ce fait, au lieu d'avoir des intensités faibles, la diffusion Raman étant difficilement observable dans des conditions standards, les intensités deviennent alors plus grandes. Cette technique possède quelques restrictions, tel qu'un fragment qui absorbe dans l'ultraviolet ou le visible. Le schéma suivant résume l'effet de résonance.

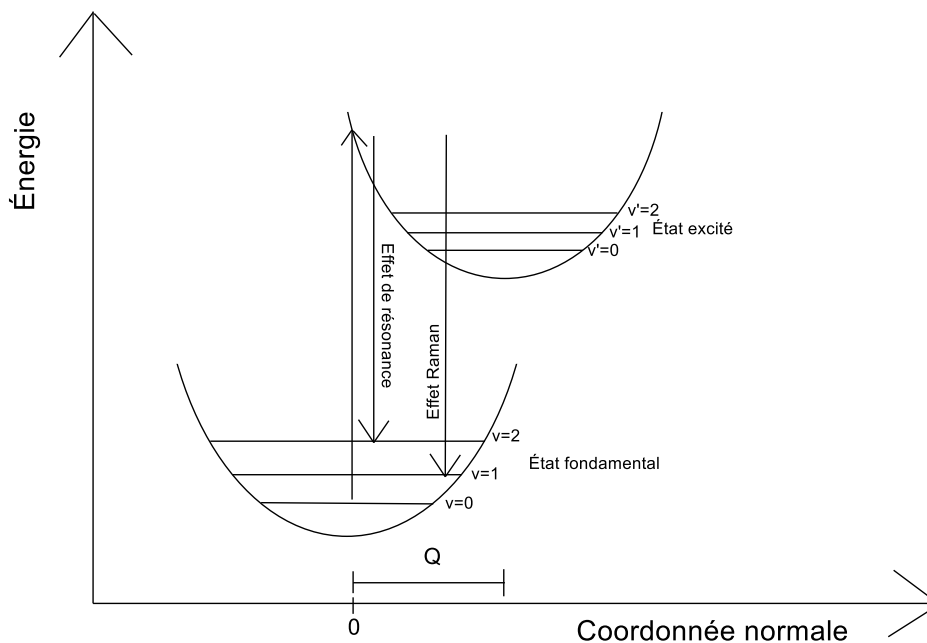


Figure 1. – Diffusion Raman et diffusion Raman de résonance. La diffusion Raman représente un changement dans les niveaux vibrationnels. L'effet de Raman de résonance se produit lorsque la longueur d'onde d'excitation coïncide avec une transition électronique, permettant ainsi une plus grande intensité du signal, et donc l'observation de bandes harmoniques, illustré pour la transition vers le niveau $v=2$ de l'état fondamental.

L'utilisation de la spectroscopie Raman de résonance pour mieux comprendre la structure électronique de complexes des éléments de transition est illustrée par les cinq exemples suivants. Un premier exemple est le permanganate, $[\text{MnO}_4]^-$, un composé à couleur mauve intense, couleur indiquant une transition électronique intense dans le visible.¹⁵ Cette recherche montre donc que la spectroscopie de résonance fonctionne très bien si les transitions électroniques le permettent. Un deuxième exemple est le tétrabromure d'or(III), $[\text{AuBr}_4]^-$.¹⁶ La particularité de cette recherche est que la transition impliquée est un transfert de charge ligand-métal. Cette recherche prend aussi l'anharmonicité en compte. En effet, sept bandes harmoniques de

l'étirement symétrique sont observables. Comme troisième exemple, une étude utilise la spectroscopie de résonance pour un complexe bimétallique de rhodium.¹⁷ Cette étude utilise une transition $\sigma \rightarrow \sigma^*$ de la liaison métal-métal comme transition électronique. Bien que seulement deux bandes harmoniques aient pu être observées, l'effet isotopique les influence en les déplaçant vers une région moins énergétique du spectre. Un autre exemple montre un composé de ruthénium dans lequel un transfert de charge métal-ligand est utilisé pour la spectroscopie Raman de résonance.¹⁸ Dans cette étude, une approche théorique est également utilisée pour déterminer les changements de structure à l'état excité. Plusieurs fréquences montrent une augmentation d'intensité. Un dernier exemple est une étude utilisant une approche théorique pour calculer le spectre d'un complexe de tungstène, et le comparer avec un spectre expérimental.¹⁹

Tableau 1. – Résumé de différents cas de Raman de résonance.

Composés	Déplacements Raman observés(cm^{-1})	Différences de fréquences	Longueur d'ondes d'absorption (nm)	Type de transition électronique
KMnO_4^{15}	845 1690 2533 3373	845 ($\nu_1 \rightarrow 2\nu_1$) 843 ($\nu_1 \rightarrow 3\nu_1$) 840 ($\nu_1 \rightarrow 4\nu_1$)	530	LMCT
$[\text{AuBr}_4][\text{Bu}_4\text{N}]^{16}$	212 425 637 846 1057 1266 1475	213 ($\nu_1 \rightarrow 2\nu_1$) 212 ($\nu_1 \rightarrow 3\nu_1$) 209 ($\nu_1 \rightarrow 4\nu_1$) 211 ($\nu_1 \rightarrow 5\nu_1$) 209 ($\nu_1 \rightarrow 6\nu_1$) 209 ($\nu_1 \rightarrow 7\nu_1$)	458	LMCT
$\text{Rh}_2(\text{OCCH}_3)_4(\text{PPh})_2^{17}$	289 (ν_1) 338 (ν_2) 578 ($2\nu_1$) 675 ($2\nu_2$)	289 ($\nu_1 \rightarrow 2\nu_1$) 337 ($\nu_2 \rightarrow 2\nu_2$)	364	$\sigma \rightarrow \sigma^*$ M-M
$\text{Ru}(\text{BQDI})(\text{acac})_2^{18}$	306, 355, 454, 550, 613, 646, 886, 934, 1058, 1142, 1208, 1270, 1378, 1400, 1460, 1484	n/a	514	MLCT
$\text{W}(\text{CO})_5(\text{pyridine})^{19}$	195, 427, 434, 462, 470, 602, 636, 1012, 1073, 1223, 1489, 1607, 1651, 1890, 1934, 1953, 1973, 2075	n/a	452	

Tous ces exemples montrent donc que la spectroscopie Raman de résonance permet d'utiliser les transitions électroniques pour avoir plus d'informations sur les transitions vibrationnelles des composés.

1.2 Spectroscopie du ligand thiocyanate

Comme pour le monoxyde de carbone, le ligand thiocyanate a souvent été étudié pour sa capacité à changer de fréquences de vibrations selon son environnement. Également, l'étude de ce ligand est importante pour la compréhension des ligands comprenant plusieurs sites de liaison, comme le DMSO ou le NO₂. Il devient alors possible de prédire le type de liaison à partir des facteurs externes, ou vice versa. Cependant, comparativement au CO qui ne contient qu'une seule liaison chimique, plusieurs vibrations sont observables pour le ligand thiocyanate.

Tableau 2. – Résumé de différents environnements répertoriés du ligand SCN⁻, avec les vibrations correspondantes.

Composés	Déplacement		Enchainements de liaison
KSCN ^{14,20-22}	$\nu(\text{C-N})$ 2053 cm ⁻¹ $\nu(\text{C-S})$ 748 cm ⁻¹ $\delta(\text{SCN})$ 486 cm ⁻¹		K-SCN
K ₂ Hg(SCN) ₄ ^{21,22}	$\nu(\text{C-N})$ 2108 cm ⁻¹ $\nu(\text{C-S})$ 715 cm ⁻¹ $\delta(\text{SCN})$ n/a		Hg-SCN
(<i>n</i> -Bu ₄ N) ₂ [Pd(SCN) ₄] ^{23,24}	$\nu(\text{C-N})$ 2101 cm ⁻¹ $\nu(\text{C-S})$ 699 cm ⁻¹ $\delta(\text{SCN})$ 433 cm ⁻¹		Pd-SCN
(<i>n</i> -Bu ₄ N) ₂ [Pt(SCN) ₄] ^{23,24}	$\nu(\text{C-N})$ 2106 cm ⁻¹ $\nu(\text{C-S})$ 693 cm ⁻¹ $\delta(\text{SCN})$ 427 cm ⁻¹		Pt-SCN
cis-Fe(1,10-phénanthroline) ₂ (SCN) ₂ ¹⁴	Spin haut $\nu(\text{C-N})$ 2069 cm ⁻¹ $\nu(\text{C-S})$ 807 cm ⁻¹	Spin bas $\nu(\text{C-N})$ 2114 cm ⁻¹ $\nu(\text{C-S})$ 808 cm ⁻¹	Fe-NCS

	$\delta(\text{SCN})$ 435 cm^{-1}	$\delta(\text{SCN})$ 430 cm^{-1}	
$(\text{TMA})_2[\text{OsO}_2(\text{SCN})_4]^{25}$	$\nu(\text{C-N})$ 2139 cm^{-1} $\nu(\text{C-S})$ 857 cm^{-1} $\delta(\text{SCN})$ 499 cm^{-1}		Os-NCS
$\text{K}_2\text{Co}(\text{SCN})_4^{21}$	$\nu(\text{C-N})$ 2086 cm^{-1} $\nu(\text{C-S})$ 819 cm^{-1} $\delta(\text{SCN})$ n/a		Co-NCS
$\text{HgCo}(\text{SCN})_4^{21}$	$\nu(\text{C-N})$ 2143 cm^{-1} $\nu(\text{C-S})$ 790 cm^{-1} $\delta(\text{SCN})$ n/a		Hg-SCN-Co
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Pd}(\text{SCN})_4]^{26}$	$\nu(\text{C-N})$ 2150 cm^{-1} $\nu(\text{C-S})$ 775 cm^{-1} $\delta(\text{SCN})$ 463 cm^{-1}		Pd-SCN-Co
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Pt}(\text{SCN})_4]^{26}$	$\nu(\text{C-N})$ 2149 cm^{-1} $\nu(\text{C-S})$ 768 cm^{-1} $\delta(\text{SCN})$ 477 cm^{-1}		Pt-SCN-Co

Il est à remarquer que l'étirement $\nu(\text{C-N})$ change beaucoup selon son milieu, par exemple entre KSCN et $\text{K}_2\text{Hg}(\text{SCN})_4$. L'étirement augmente car le mercure est sous forme Hg(II), et les 4 ligands thiocyanate sont liés au mercure. Cela perturbe le ligand par ce partage de charge, ce qui se voit par cette augmentation de l'étirement.

1.3 Instrumentations

Les spectres Raman et de luminescence de tous les composés ont été mesurés par un microscope Raman de modèle *Invia*, par Renishaw. La longueur d'onde d'excitation pour les spectres Raman est de 785 nm et celle pour la luminescence est de 488 nm. Les mesures du composé **1** ont été effectuées avec une puissance du laser de 1%, Les mesures du composé **2**, avec 0,001%, et les mesures du composé **3** et **4**, avec 0,0001%. Les mesures à température variable ont pu être

réalisées grâce à un cryostat à azote liquide de modèle *Linkam*, permettant des mesures jusqu'à 78 K. Les mesures à pression variable ont été faites avec l'utilisation d'une cellule à enclume de diamant, par *High pressure diamond optics*, dans lequel un échantillon est placé, ainsi que quelques grains de rubis, permettant d'assigner une pression selon l'évolution du pic de rubis observé selon l'équation suivante :

$$P = 3808 \left[\left(\frac{\lambda_{mesuré}}{\lambda_{ambient}} \right)^5 - 1 \right]$$

Du Nujol est également ajouté pour homogénéiser la pression dans la cellule.

1.4 Plan du mémoire

Comme mentionné plus tôt, la spectroscopie Raman peut servir à suivre des changements de structures, tel que les transitions de phases. D'abord, il permet de répertorier le comportement du ligand azoture, un ligand isoélectronique du thiocyanate, lorsqu'il est soumis à différentes températures et pressions. Ensuite, il permet de continuer d'agrandir les résultats sur la luminescence des composés de platine(II) à pression variable.

Le prochain chapitre porte sur un composé de nickel(II) comportant une transition de phase affectant ses propriétés magnétiques. Des spectres Raman à différentes températures ont été faits, en se concentrant sur l'évolution de certains pics d'intérêt. Dans le troisième chapitre, un composé de manganèse(II) a été aussi rapporté comme ayant une transition de phase affectant ses propriétés magnétiques. Ce chapitre rassemble des spectres Raman à différentes températures, mais aussi des spectres de luminescence, permettant ainsi une étude plus profonde du complexe à l'étude. Le quatrième chapitre se penche sur deux composés de platine(II) dont l'émissivité change avec un changement de pression. Le but de ce chapitre est de documenter et de rationaliser ce type de comportement.

Chapitre 2 – Spectroscopie Raman d'un complexe de nickel(II) montrant une bistabilité magnétique

2.1 Présentation des objectifs de recherche

Dans une recherche antérieure, un complexe bimétallique de nickel (II) subit une transition de phase lorsqu'il est soumis à une température inférieure à 215 K²⁷. Cette transition de phase s'observe tout particulièrement par un changement abrupt de sa susceptibilité magnétique.

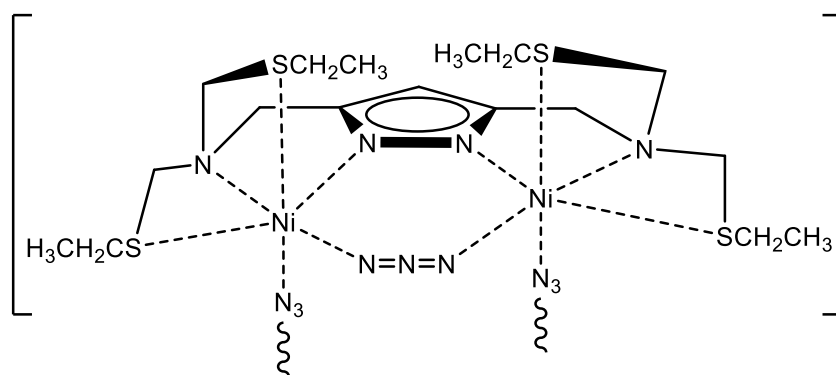


Figure 2. – Structure du composé 1.

Ce changement est dû principalement au changement d'angles de liaison d'un ligand pontant azoture (N₃⁻), causant ainsi une rupture de l'échange magnétique entre les deux noyaux métalliques.

L'étude de ce genre de phénomène est importante dans le domaine de la chimie inorganique, car elle permet de comprendre le comportement des molécules dans différents scénarios²⁸⁻³⁵, et ainsi pouvoir trouver toutes sortes d'applications potentielles pour ces composés. Ce type de recherche rentre parfaitement dans le cadre de ce mémoire, puisque certaines fréquences vibrationnelles du ligand azoture sont visibles en Raman.

Tableau 3. – Vibrations Raman clés à observer pour le ligand azoture

Déplacement Raman calculé (cm^{-1}) ³⁰	Déplacement Raman expérimental (cm^{-1}) ³⁶	Mode du ligand
628	638	Π (Cisaillement)
1351	1343	Σ_g (Étirement symétrique)
2076	2048	Σ_u (Étirement asymétrique)

L'étude de ce ligand est d'autant plus intéressante, car l'azoture est similaire au ligand SCN, déjà étudié en recherche, car ils sont isoélectroniques en plus d'être des ligands triatomiques. Il devient donc possible de pouvoir comparer leur comportement.

Les buts de cette recherche sont donc de suivre les déplacements de ces fréquences à différentes températures, de confirmer la transition de phase et de commenter cette transition et le comportement du ligand en général.

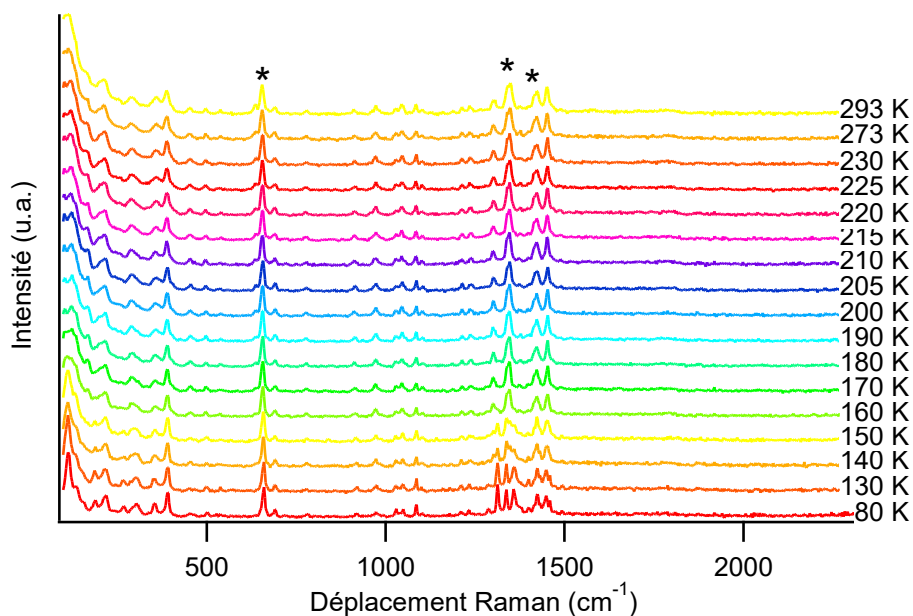


Figure 3. – Compilation des spectres Raman à différentes températures du composé **1**. Les astérisques montrent les pics d'intérêt dans cette recherche. Les spectres Raman ont été pris avec une source d'excitations de 785 nm.

La figure 2.2 montre l'amplitude des données prises pour l'étude du changement à températures variables. Les astérisques montrent les pics d'intérêt, soit l'étirement symétrique, aux alentours de 1340 cm^{-1} , et le cisaillement, aux alentours de 630 cm^{-1} . Le pic situé autour de 1450 cm^{-1} appartient à une autre portion de la molécule, mais possède aussi un comportement intéressant lors du changement de structure.

2.2 Présentation des résultats à températures et à pressions variables

Puisque l'angle de coordination de l'azote est un des éléments les plus notables lors de la transition de phase, sa fréquence devrait être un très bon indicateur pour identifier son apparition. De manière plus pragmatique, un zoom de la fréquence de torsion ainsi qu'un suivi du maximum de fréquence devrait permettre d'y arriver.

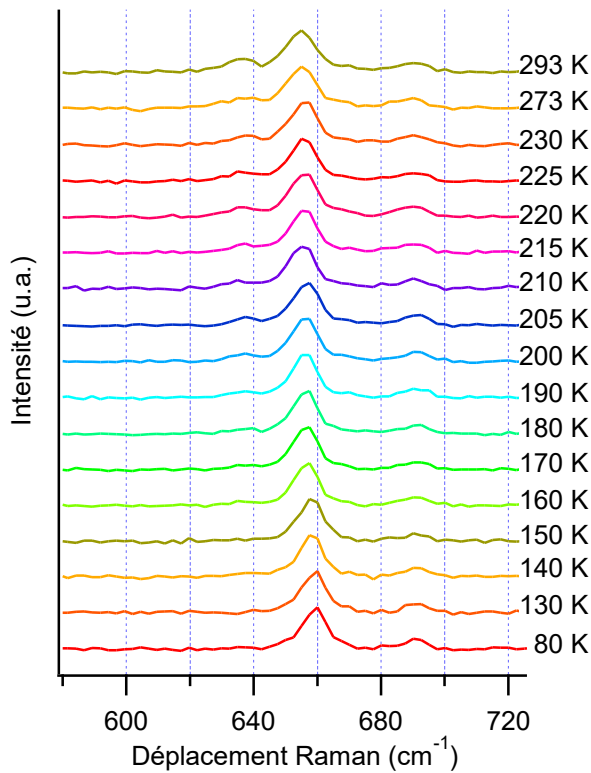


Figure 4. – Rapprochement de la figure 3 centré sur la région du pic de cisaillement du ligand azoture.

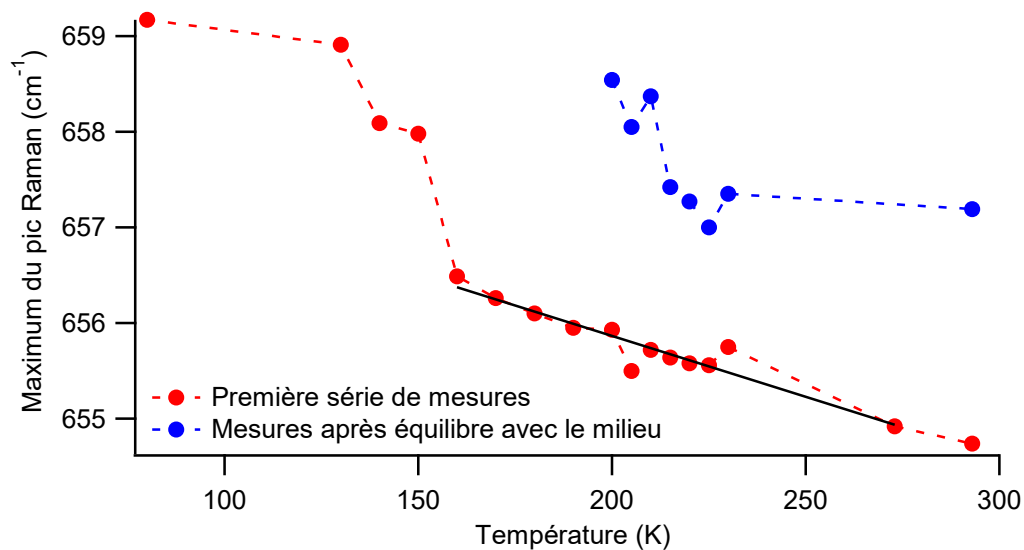


Figure 5. – Suivi du maximum du pic Raman du ligand azoture en fonction de la température, pris sans délai et avec un délai de 15 minutes après refroidissement.

On remarque bel et bien un changement non négligeable de la torsion lors du passage du 150 K à 160 K. Quant au suivi des maxima on remarque plus facilement la tendance du pic Raman. En effet, les pics diminuent en énergie avec l'augmentation de la température. Ce comportement est assez inattendu, car la relation Planck-Einstein stipule que la diminution en énergie (i.e. diminution de la température) sera accompagnée par une diminution du nombre d'ondes. L'explication résultante serait que la diminution de température cause un état instable au niveau de la torsion angulaire. Un deuxième élément de discussion pour cette figure est la discontinuité de l'évolution. Un saut est observé entre 150 K et 160 K. Ce saut peut être attribuable à la transition de phase attendu pour ce composé. Or, la transition de phase a été rapportée aux alentours de 215 K. La raison de cette différence a été hypothétisée comme étant le chauffage local du laser utilisé pour la mesure des spectres. À ce moment une attente entre le changement de température et la prise du spectre devrait pallier ce problème. La deuxième série de mesure montre la même tendance que pour la première à la différence que le changement abrupt se fait à une température de 210 K. Ces données montrent donc bel et bien un changement de structure, notamment au niveau de l'angle de coordination de l'azote. Cela va donc en accord avec la transition de phase observé par les recherches précédentes.

Maintenant que la transition de phase a été confirmée, les autres fréquences pourraient en dire plus par rapport aux changements de structures du composé lors de cette transition.

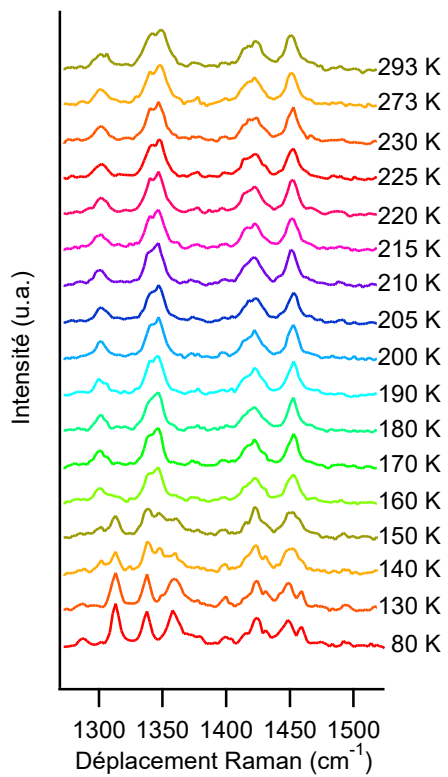


Figure 6. – Rapprochement de la figure 3 centré sur le pic à 1340 cm⁻¹; le pic de l'étirement symétrique du ligand azoture.

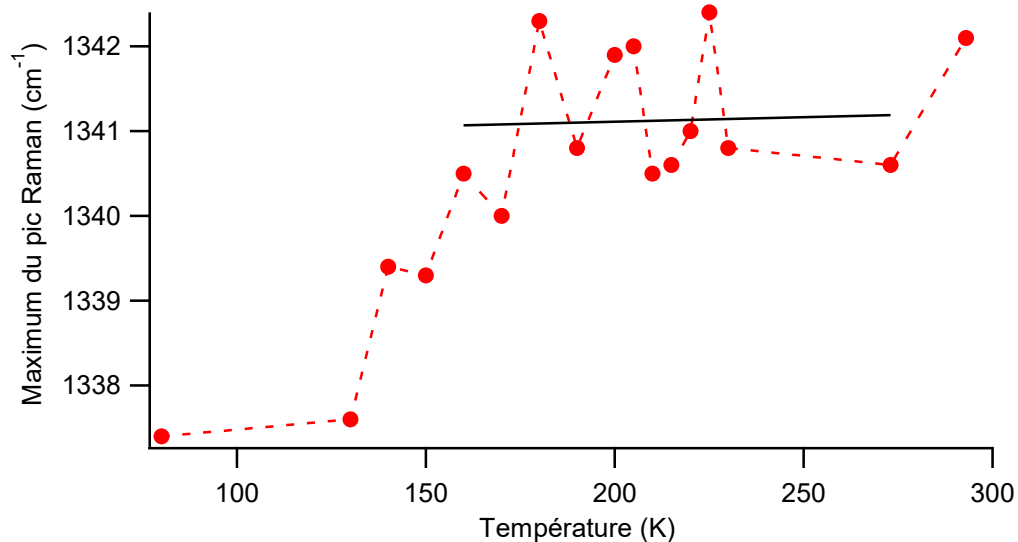


Figure 7. – Suivi du maximum d'intensité du pic Raman à 1340 cm^{-1} , soit le pic de l'étirement symétrique du ligand azoture.

La figure 6 montre un effet de coalescence du pic à 1340 cm^{-1} , représentant l'étirement symétrique de l'azoture. Ce phénomène n'est pas surprenant, car l'azote possède des isotopes, qui influencent sur l'énergie vibrationnelle. La figure 7, quant à elle, montre l'évolution des maximas. La tendance observée est une évolution du pic irrégulière. Contrairement à la torsion angulaire, il ne semble y avoir aucune tendance définie qui permettrait de voir un changement de structure. Ensuite, un autre élément de discussion est la tendance des maximas; l'augmentation. Comme vu via la figure 5, la tendance de la torsion angulaire du ligand azoture est de diminuer en énergie avec l'augmentation de la température. Cela montre donc que les effets ressentis par la torsion angulaire ne sont pas les mêmes pour l'étirement symétrique du ligand.

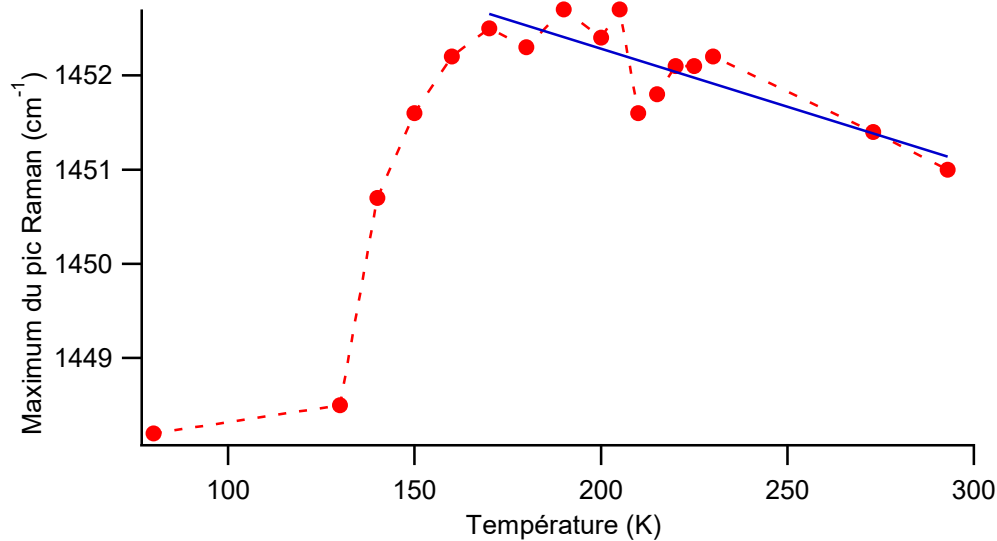


Figure 8. – Suivi du maximum d'intensité du pic Raman à 1450 cm^{-1} .

La figure 8 montre l'évolution du pic Raman situé aux alentours de 1450 cm^{-1} en fonction de la température. La première remarque sur cette figure est la discontinuité de l'évolution. En effet, à partir de 130 K, le pic se déplace abruptement au-dessus de 1450 cm^{-1} pour ensuite lentement diminuer. Ce saut abrupt, comme pour le suivi de la torsion angulaire, peut être associé à la transition de phase. De plus, la tendance du pic entre 160 K et 300 K est un comportement habituel, comme mentionné plus tôt.

Puisque le changement de température permet une transition de phase, il est à supposer que la variation de pression permettrait aussi de reproduire ce changement de structure. De plus, des recherches préliminaires ont montré que la structure changeait de structure lorsqu'elle était soumise à une pression aux alentours de 1,2 kbar. Cela donne donc une deuxième occasion d'observer et de commenter sur les changements de structure.

Cependant, la méthode impose une limitation; l'appareillage utilisé comporte une cellule à enclume de diamant. Or, le diamant absorbe intensément en spectroscopie Raman, qui plus est dans la zone d'un pic étudié. Par conséquent seulement deux pics seront observables par cette méthode, soit la torsion angulaire ainsi que le pic à 1450 cm^{-1} .

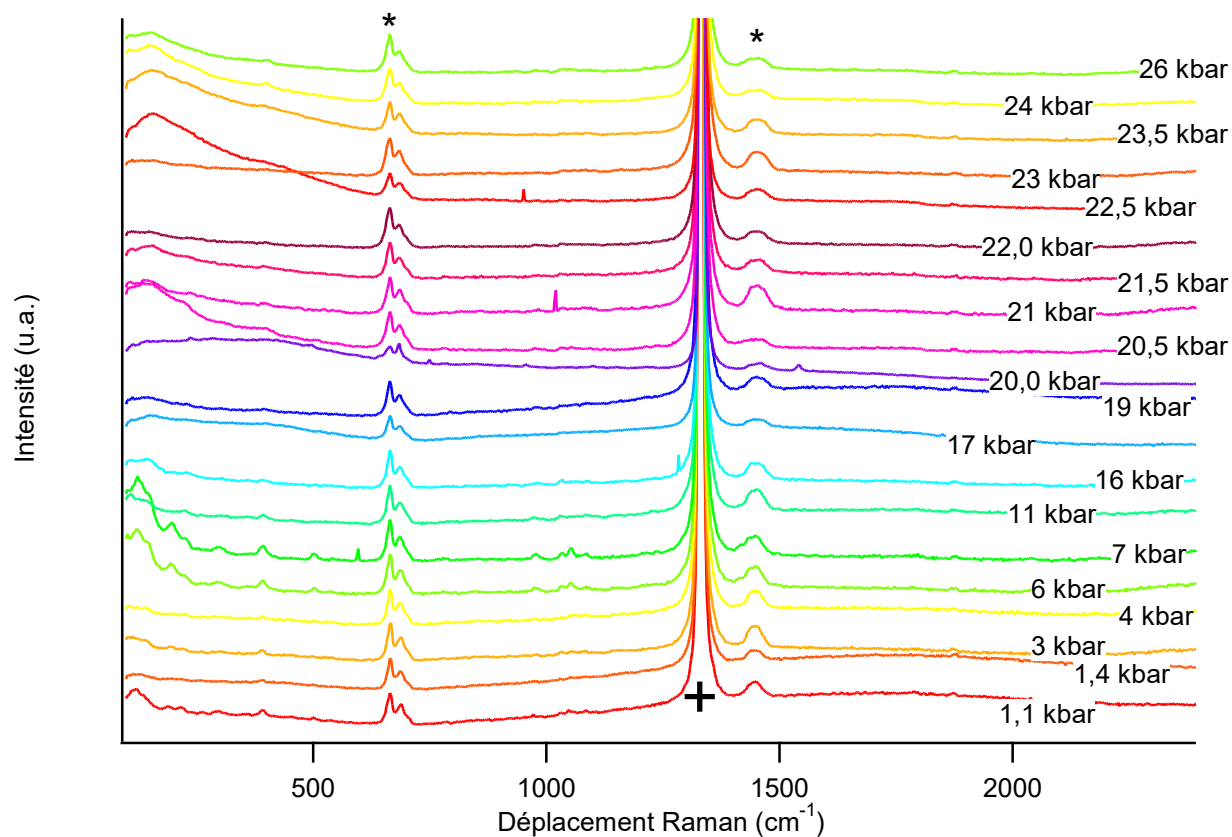


Figure 9. – Compilation des spectres Raman du composé à l'étude lorsque soumis à différentes pressions. Les astérisques représentent les pics d'intérêt; La croix indique la fréquence d'un autre pic d'intérêt, mais invisible par l'absorption du pic du diamant. Les spectres ont été pris avec une source d'excitation de 785 nm.

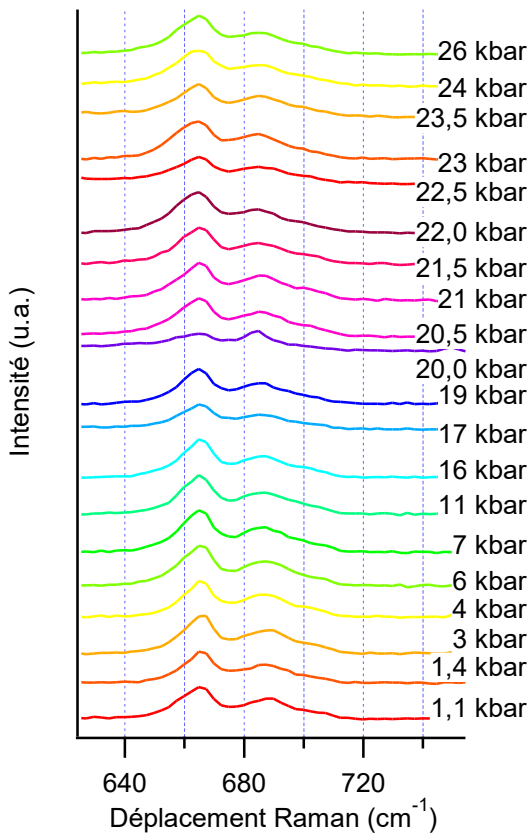


Figure 10. – Agrandissement de la figure 9 centrés sur le pic à 660 cm^{-1} .

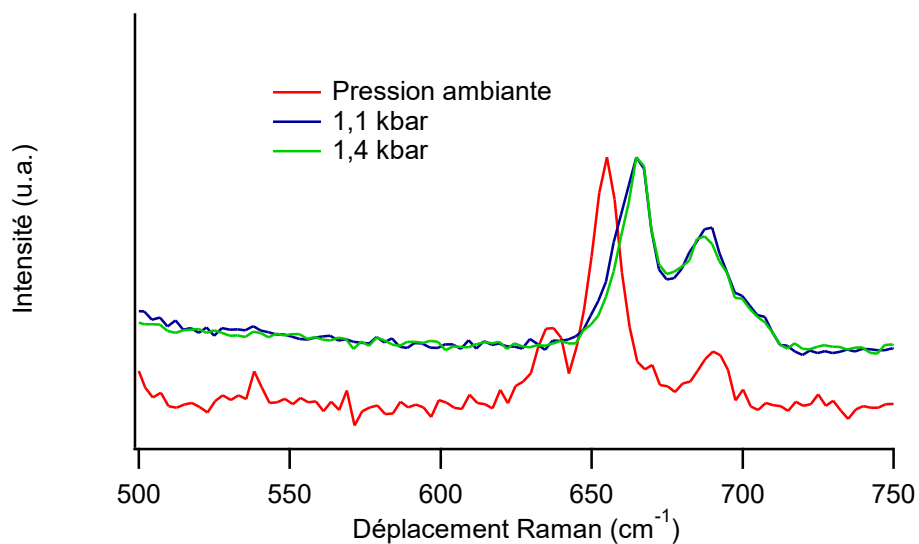


Figure 11. – Comparaison de la fréquence de la torsion angulaire du ligand azoture aux plus basses pressions mesurées avec un spectre à pression ambiante.

Bien que la figure 10 ne semble pas montrer un changement visible, la figure 11 montre nettement un changement dans la structure; la fréquence change subitement en passant de la pression ambiante (1 bar) vers 1,1 kbar. Ce changement abrupt est plus imagé par la figure 12.

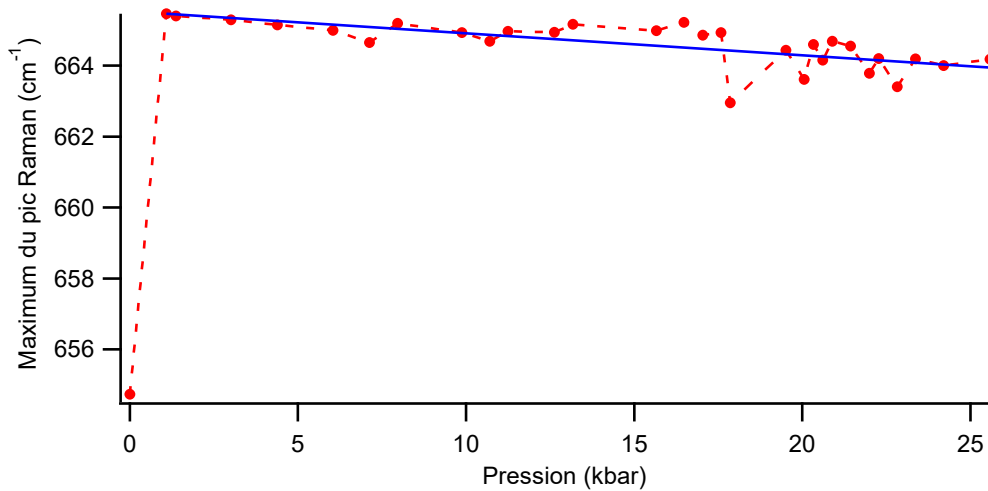


Figure 12. – Suivi du maximum du pic Raman du ligand azoture.

La figure 12 montre bel et bien un changement de structure au niveau du ligand azoture. Cependant, la fréquence varie très peu lorsque la pression augmente au-delà de 1,1 kbar. Ces petites différences sont probablement dues à la limite de précision de l'appareil. Également, la tendance montre une diminution de la fréquence avec l'augmentation de la pression, ce qui est attendu par la relation de Planck-Einstein.

Pour ce qui est de la fréquence de 1450 cm^{-1} , les maxima de la fréquence ne donnent aucune tendance particulière, si ce n'est une augmentation entre 4 kbar et 17 kbar. Ce phénomène est d'autant plus étrange, car une augmentation de la pression, au même titre qu'une diminution de la température, devrait causer une diminution de la fréquence. Il se peut donc que quelque chose de plus complexe soit à l'œuvre, et des recherches supplémentaires permettront de comprendre l'origine de ce comportement.

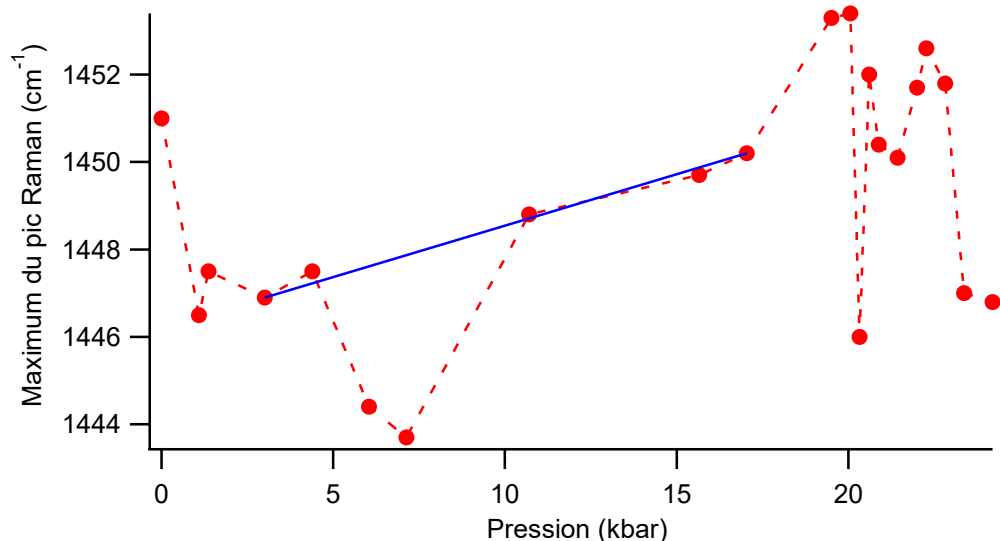


Figure 13. – Suivi du maximum du pic Raman autour de 1450 cm⁻¹.

Tableau 4. – Résumé de l'évolution vibratoire du ligand azoture

Déplacement Raman (cm ⁻¹)	Pente de la droite de régression (cm ⁻¹ K ⁻¹)	Pente de la droite de régression (cm ⁻¹ kbar ⁻¹)	Attribution du pic
660	- 0,013 ± 0,001	-0,062 ± 0,011	Torsion angulaire
1340	0,0011 ± 0,008	—	Élongation symétrique du ligand azoture
1450	- 0,012 ± 0,003	0,235 ± 0,005	---

2.3 Conclusion

En conclusion, le changement de structure du composé a pu être observé par spectroscopie Raman, en plus de montrer certains comportements anormaux lors du changement de températures et de pression. Le ligand azoture s'est révélé être un très bon indicateur de la transition de phase. Le composé montre des changements subtils lors de cette transition de phase, tel que le changement abrupt de la fréquence du ligand azoture lorsqu'il se trouve à basse

température ou à haute pression, tous deux visible par spectroscopie Raman. Cependant, cette technique comporte quand même quelques limitations, notamment en ce qui a trait à l'étude de pressions variables, car le dispositif cache une partie du spectre, pouvant couvrir une zone d'intérêt.

Chapitre 3 – Spectroscopie Raman et de luminescence d'un composé de manganèse(II) ayant une coordinance de sept

3.1 Présentation des objectifs de recherche

Le deuxième cas d'étude est un composé bimétallique de manganèse (II). Une recherche préliminaire a démontré que le composé comportait un changement de susceptibilité magnétique aux alentours de 250 K.^{37,38}

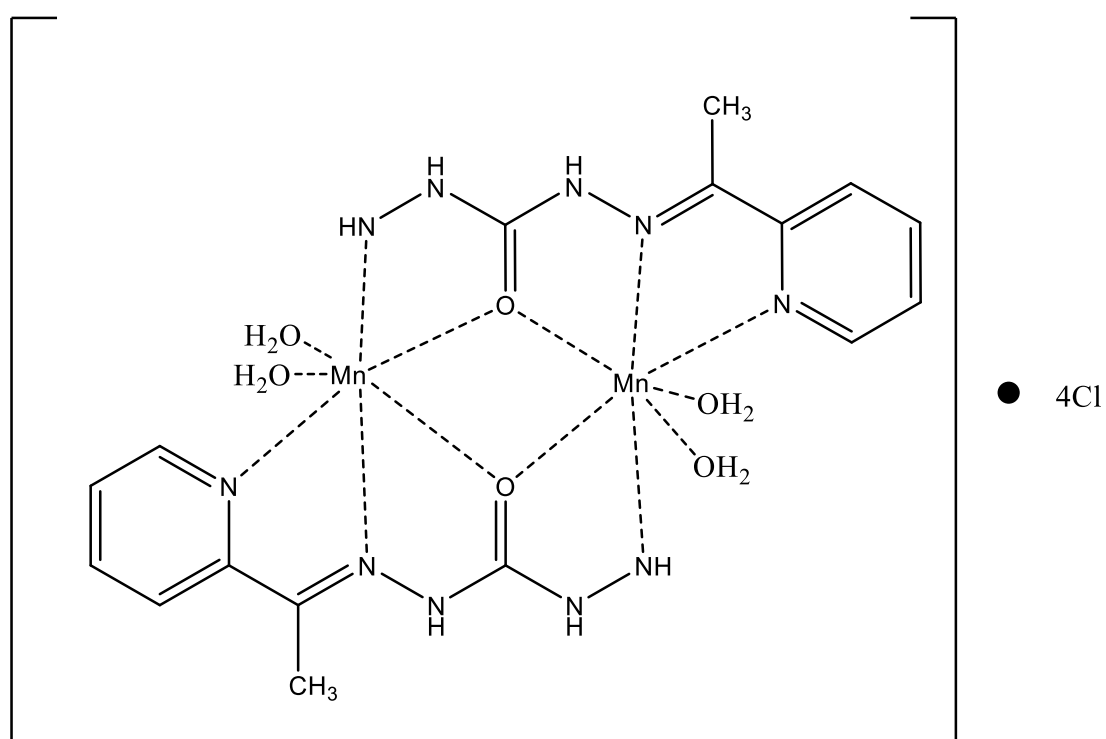


Figure 14. – Structure du composé **2**.

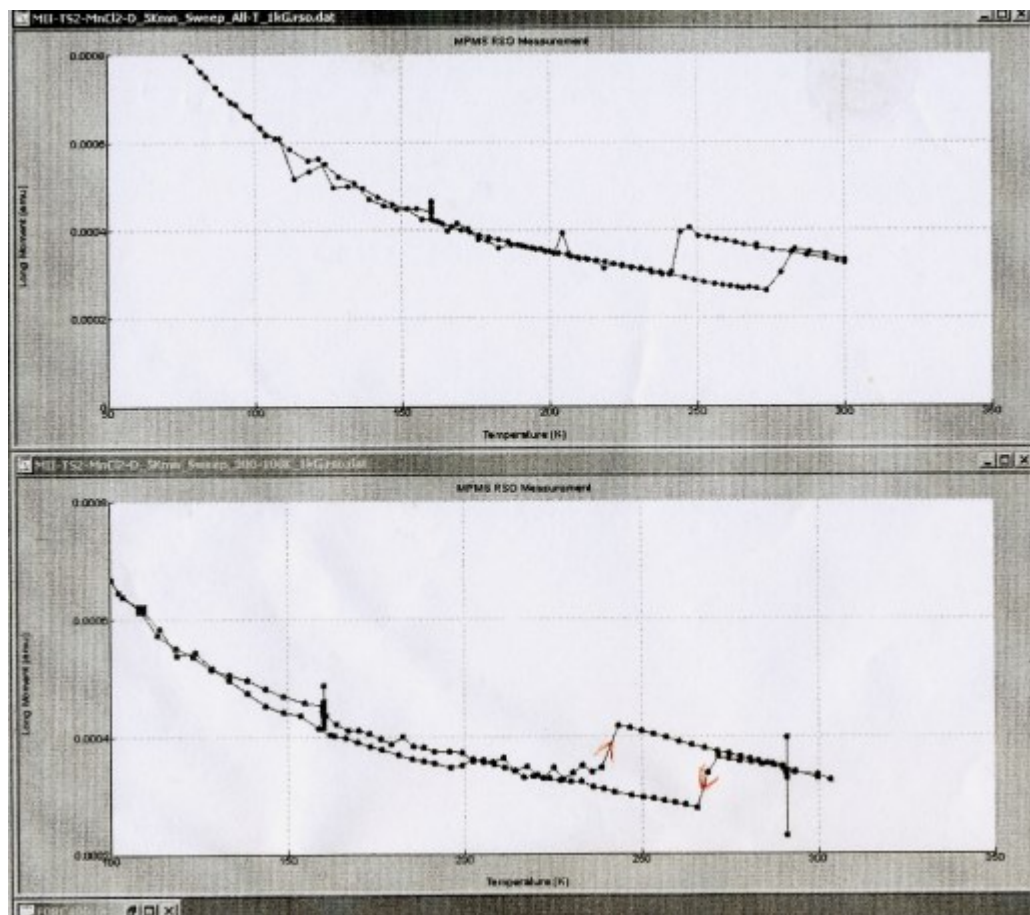


Figure 15. – Impression d'écran des mesures faites durant l'étude préliminaire. Les données observées n'ont pas encore été publiés. Les mesures ont été prises par le groupe de recherche de Dominique Luneau, Université Claude Bernard Lyon 1, Lyon, France.

Ce type de recherche apporte aussi un certain intérêt par le fait que le manganèse(II) est rarement lié à sept ligands, et la recherche sur ce sujet est relativement récente.³⁹⁻⁴⁴ Ce mémoire permet donc d'apporter plus de données sur ce sujet, en plus de porter sur la spectroscopie Raman à température et pression variables. Puisque ce complexe contient plusieurs ligands, il est possible de tirer plusieurs vibrations clés observables par spectroscopie qui pourront faciliter à faire le suivi du changement de structure, bien que les changements physiques exactes n'aient pas encore été mesurés.

Tableau 5. – Vibrations IR et Raman d'intérêt du composé **2**

Fréquence vibrationnelle (cm ⁻¹)	Mode du ligand
1000	Étirement symétrique, pyridine ^{45,46} (Raman)
1146	Étirement symétrique, N-N ³⁷ (IR)
1460-1590	Étirement symétrique, C=C, C=N ³⁷ (IR)
1634	Étirement symétrique, C=N ³⁷ (IR)
1671	Étirement symétrique, C=O ³⁷ (IR)
3080, 3310	Étirement symétrique, N-H ³⁷ (IR)

L'analyse de ce phénomène est donc similaire pour le composé du chapitre précédent, soit une étude du complexe par spectroscopie Raman à température variable, dans le but de pouvoir détecter un changement abrupt dans les déplacements vibrationnels.

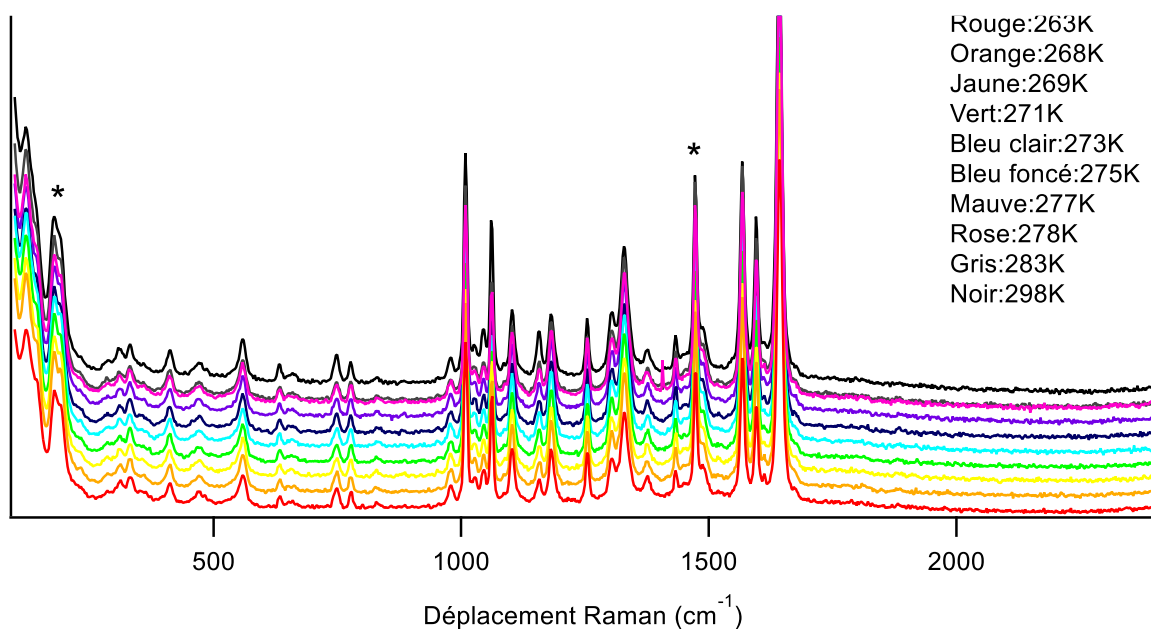


Figure 16. – Compilation des spectres Raman du composé **2** excité à 785 nm. Les astérisques indiquent les fréquences d'intérêt.

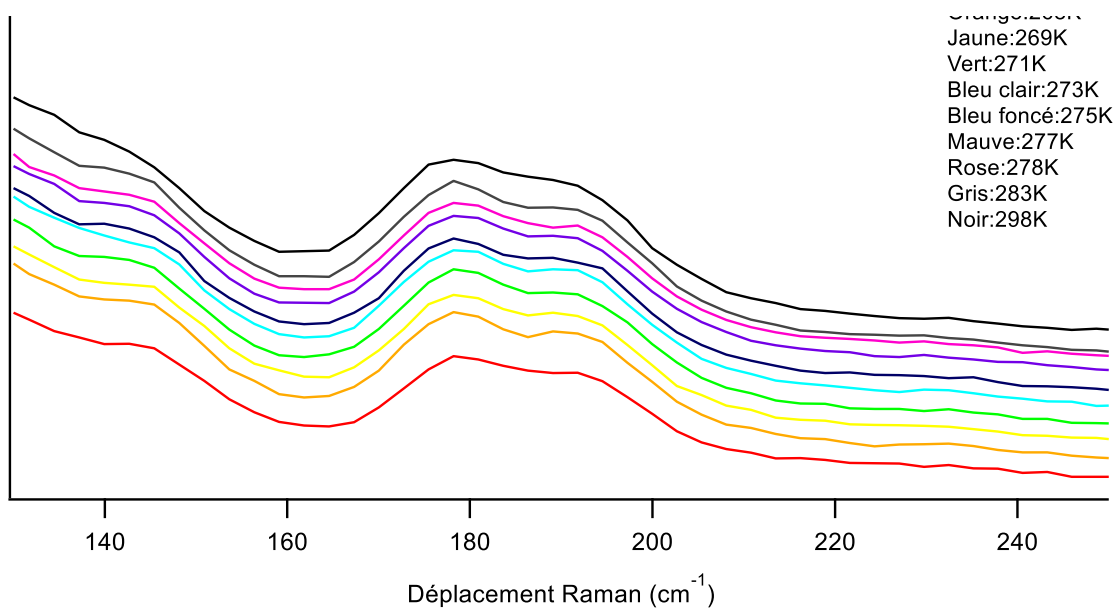


Figure 17. – Rapprochement de la figure 15 dans la région du pic à 180 cm^{-1} . Les spectres ont été mesurés entre 263 K et 298 K.

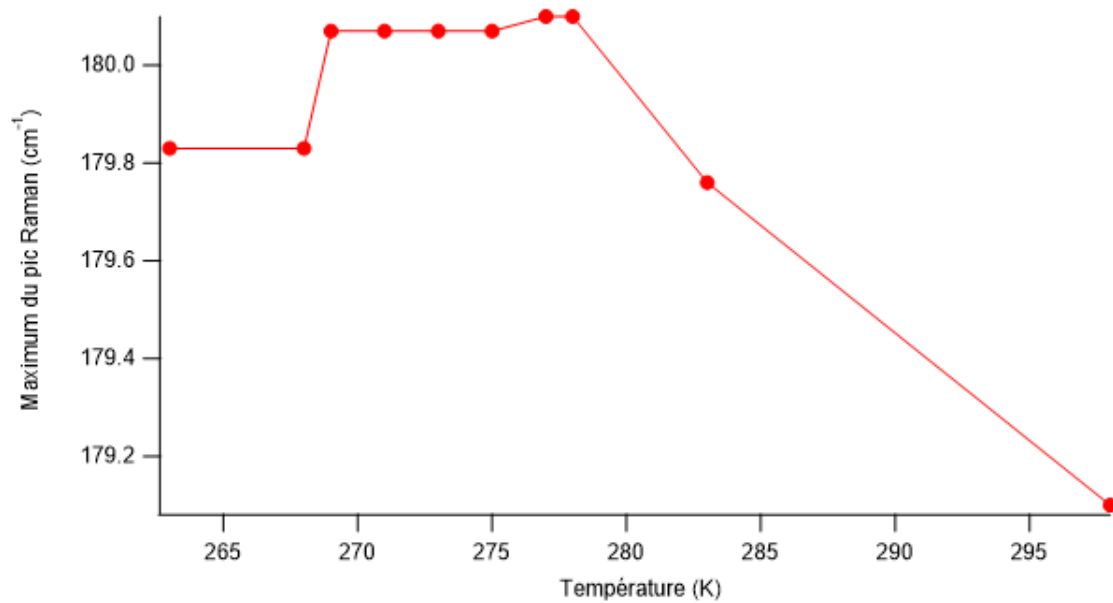


Figure 18. – Suivi du maximum d'intensité du pic Raman à 180 cm^{-1} .

Le pic situé vers 180 cm^{-1} est un très bon point de départ pour sonder les changements de structure, car il s'agit d'un lien avec le centre métallique, qui est très sensible à ce genre de phénomène. Or, lorsqu'on observe l'évolution de la fréquence, il n'y a pas grand changement visible; la fréquence varie sur un intervalle de $0,8 \text{ cm}^{-1}$, ce qui n'est pas très significatif pour démontrer un changement de structure important. De plus, la forme du pic mesuré ne change pas beaucoup non plus. L'observation préliminaire est donc que le changement de structure n'est pas observable par spectroscopie Raman.

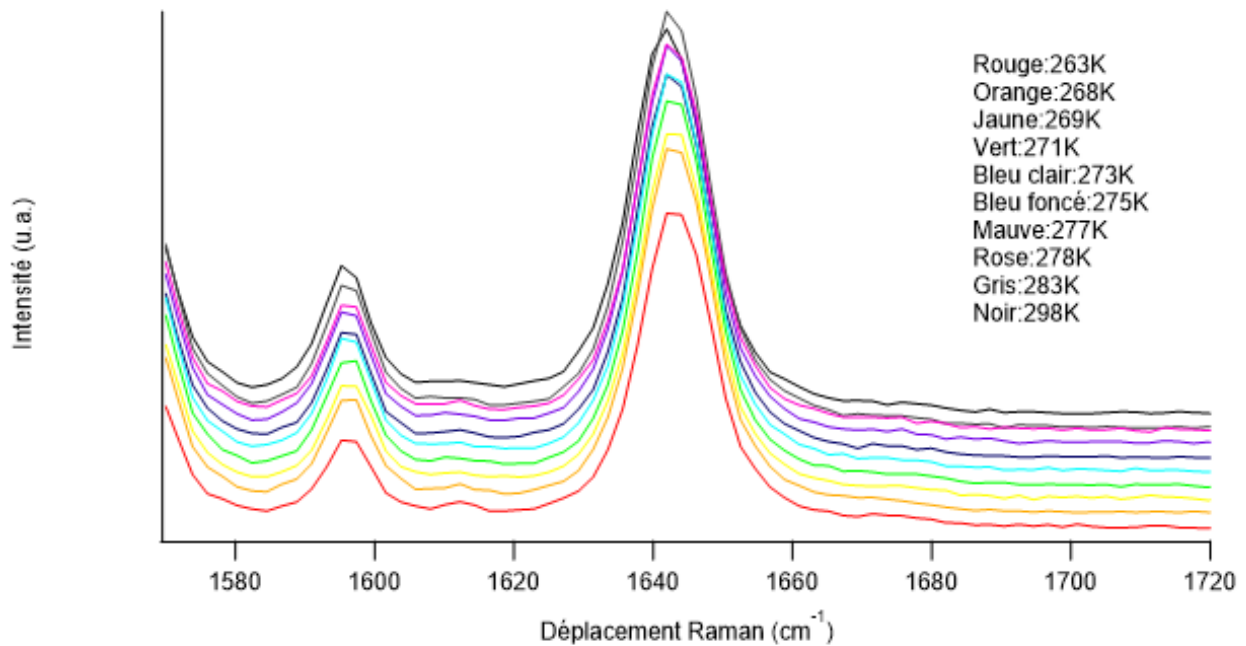


Figure 19. – Rapprochement de la figure 15 dans la région à 1650 cm^{-1} . Les spectres ont été mesurés entre 263 K et 298 K.

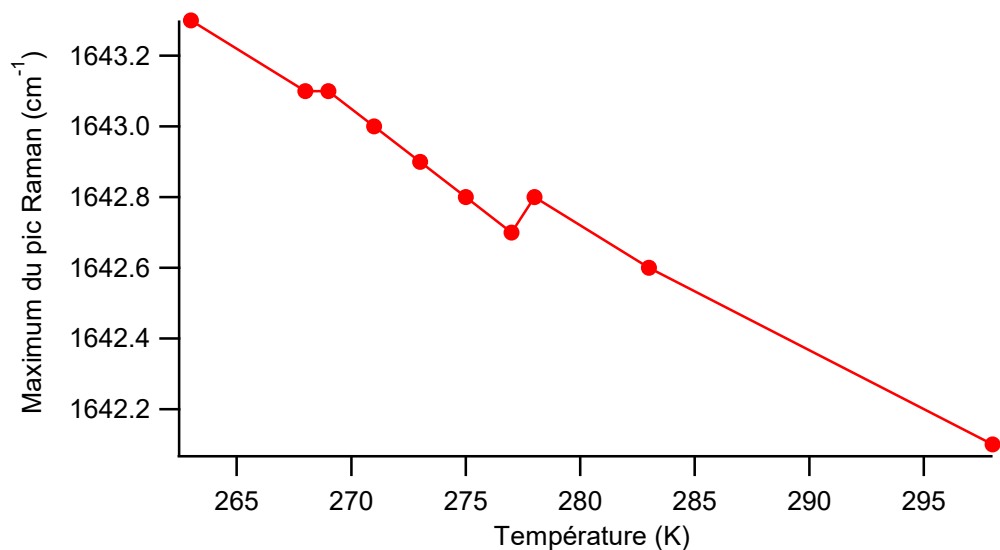


Figure 20. – Suivi du maximum d'intensité du pic Raman à 1650 cm^{-1} .

La fréquence située à 1650 cm^{-1} est aussi un très bon indicateur de changement de structure, car elle est rattachée à l'élongation symétrique du carbonyle, dont l'oxygène est directement coordonné au métal. La tendance de la fréquence est d'augmenter avec la diminution de la température. Ce comportement, déjà observé dans le chapitre précédent, est contraire à ce qui est attendu pour un composé standard. Il est également à souligner que les fréquences varient sur une étendue un peu plus grande que 1 cm^{-1} . À l'instar de la fréquence du métal, cette étendue est trop petite pour pouvoir tirer des conclusions avec certitude. Cependant, on observe une petite cassure d'environ $0,5\text{ cm}^{-1}$ près de la température critique. Bien qu'aucune conclusion ne puisse être émise, cela peut signifier que l'observation de changement de structure par spectroscopie Raman est possible, en étant difficile.

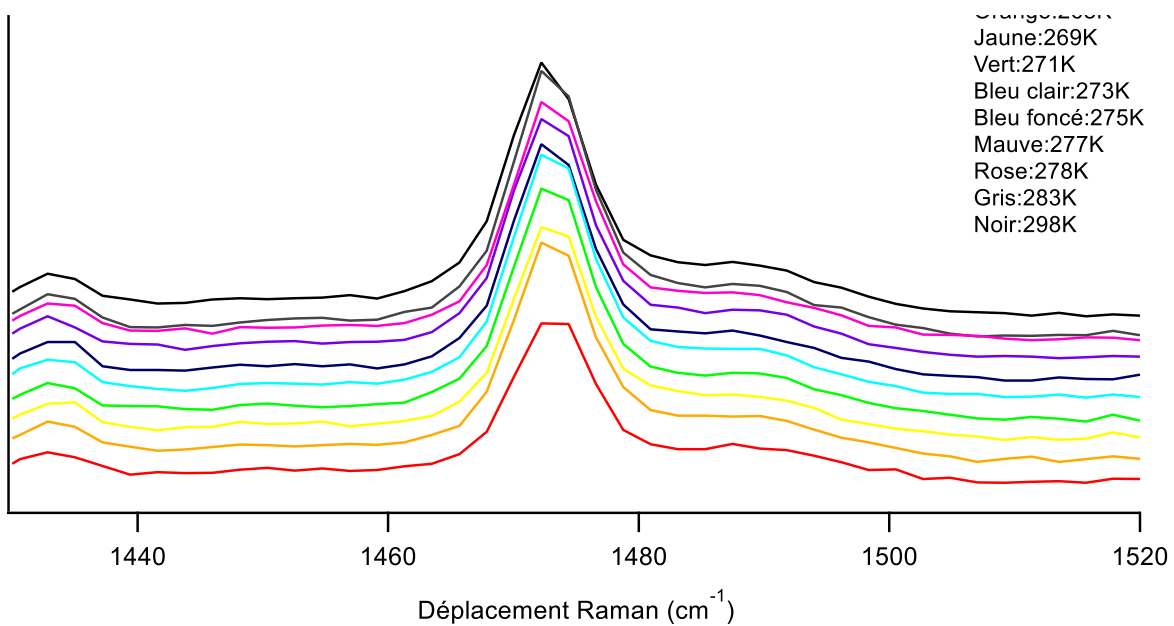


Figure 21. – Rapprochement de la figure 15 dans la région à 1470 cm^{-1} . Les spectres ont été mesurés entre 263 K et 298 K.

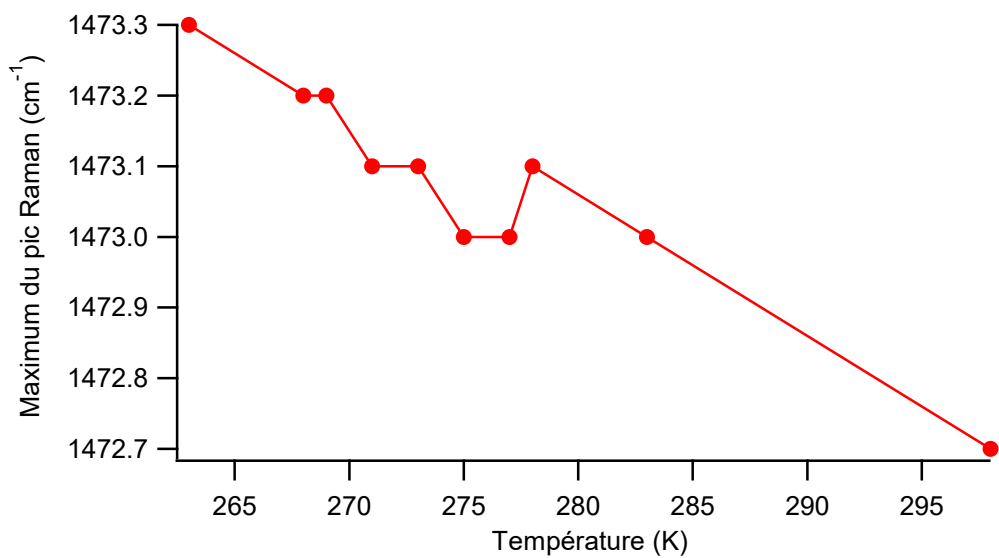


Figure 22. – Suivi du maximum d'intensité du pic Raman à 1470 cm^{-1} .

La fréquence à 1470 cm^{-1} montre aussi une tendance à augmenter avec la diminution de la température, comme pour la fréquence précédente. Cette augmentation s'étale sur une échelle de $0,6\text{ cm}^{-1}$. En revanche, cette fréquence présente une cassure aux alentours de la température critique, donnant même l'impression d'observer deux comportements distincts; le premier allant de 263 K à 275 K , et le deuxième allant de 278 K à 298 K . Cependant, l'étendue du changement n'est pas assez grande pour pouvoir confirmer qu'il est causé par le changement de structure.

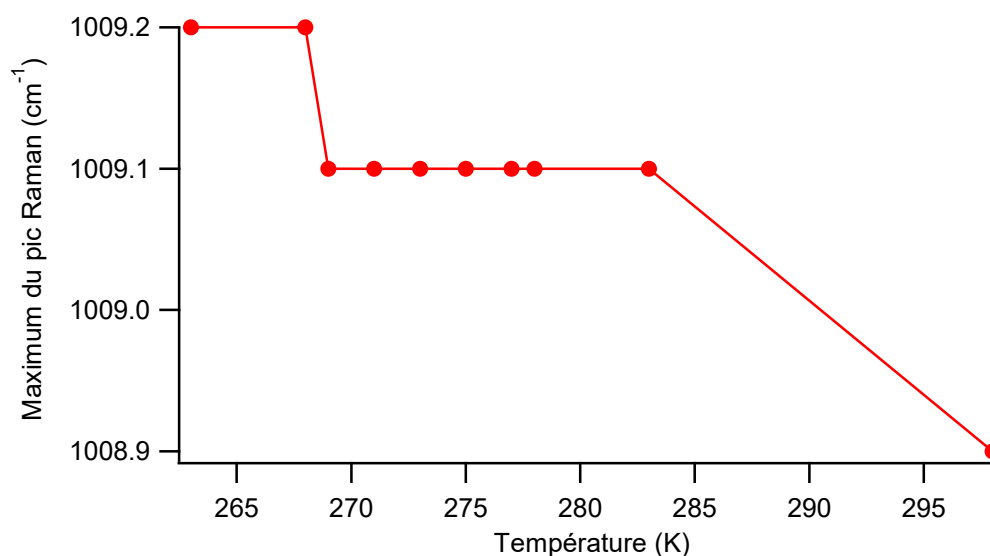


Figure 23. – Suivi du maximum d'intensité du pic Raman à 1000 cm^{-1} .

La fréquence à 1000 cm^{-1} adopte un comportement similaire aux autres fréquences étudiées, soit une augmentation de la fréquence avec une diminution de la température. Cette augmentation s'étend sur $0,3\text{ cm}^{-1}$, soit la moitié de l'étendue de la dernière fréquence étudiée. Dans ce cas-ci, le comportement de la fréquence semble être un palier qui s'étend entre 269 K et 283 K . Une fois de plus, cela ne permet aucune affirmation quant à la structure du complexe.

3.2 Luminescence

Les études préliminaires ont aussi révélé que le complexe avait des propriétés de luminescence. Le suivi de cette propriété peut également servir pour détecter un changement de structure, cela ayant déjà été fait dans la littérature¹⁴⁻⁴⁷.

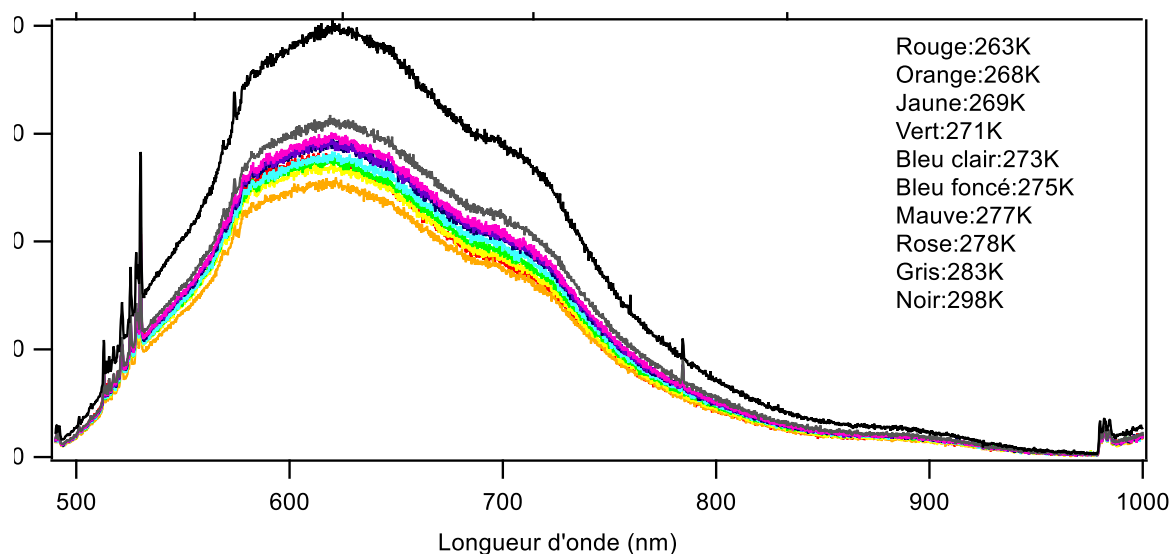


Figure 24. – Compilation des spectres de luminescence du composé **2** excité à 488 nm. Les spectres ont été mesurés entre 263 K et 298 K.

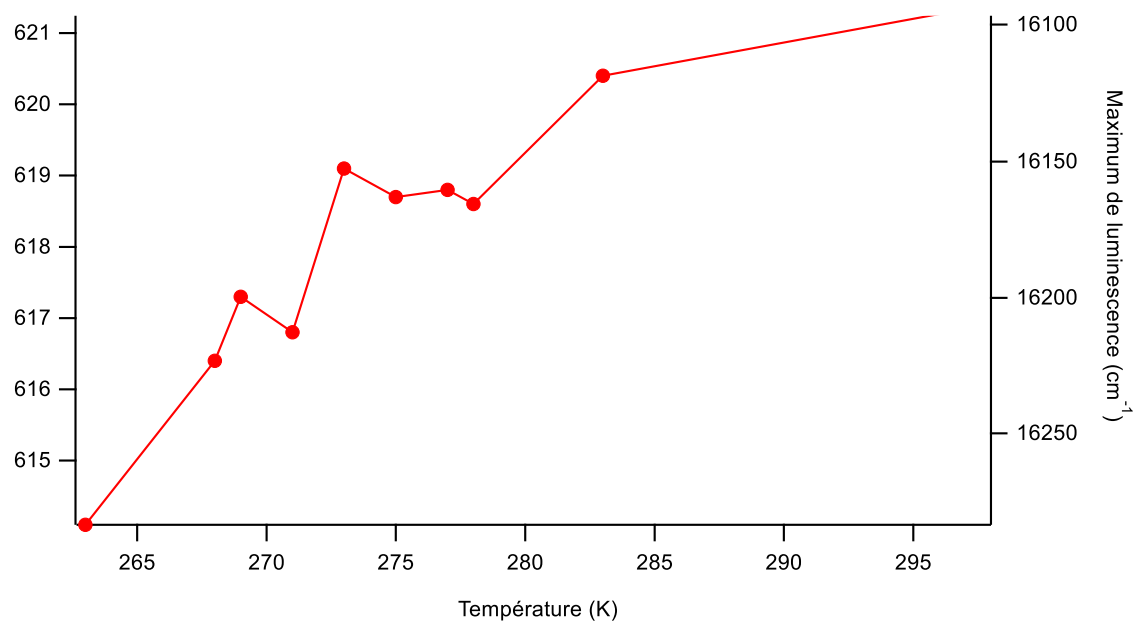


Figure 25. – Suivi du maximum de luminescence.

Le déplacement de la fréquence augmente avec la température, ce qui était attendu. Cependant, on observe une discontinuité dans l'évolution de la fréquence. Cette discontinuité montre tout

de même une sorte de pallier entre 275 K et 278 K; peut-être un signe d'une zone de transition entre deux comportements différents. Également, le changement de fréquence s'effectue sur une plage de plus de 6 cm^{-1} . Cela pourrait être indicateur d'un changement observable.

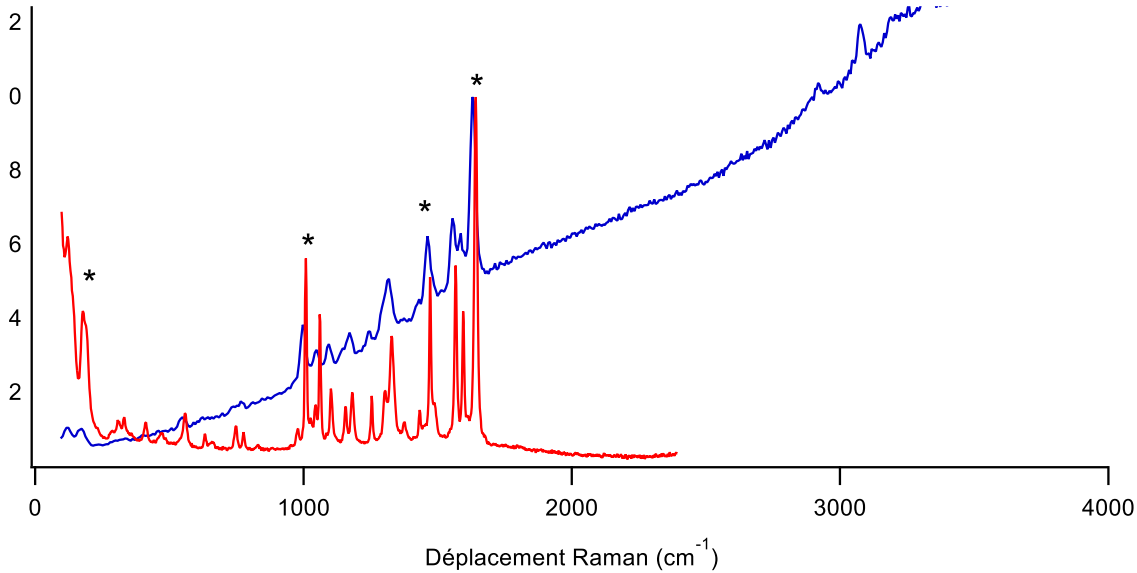


Figure 26. – Superposition du spectres Raman pris avec une longueur d'onde d'excitation de 785 nm (en rouge sur la figure) avec le spectre Raman pris avec une longueur d'onde d'excitation de 488 nm (en bleu sur la figure) du composé à 298 K. Les astérisques représentent les pics d'intérêt.

Le spectre de luminescence utilisant une source laser de 488 nm, il a été possible de voir des déplacements Raman dans ce même spectre. Ainsi, il a été possible de faire un suivi d'une deuxième source de déplacement des fréquences vibrationnelles. Cependant, il est à noter que puisque le source laser utilise une plage d'énergie plus large, les spectres auront moins de précision, et la détection de changement de comportement sera d'autant plus difficile.

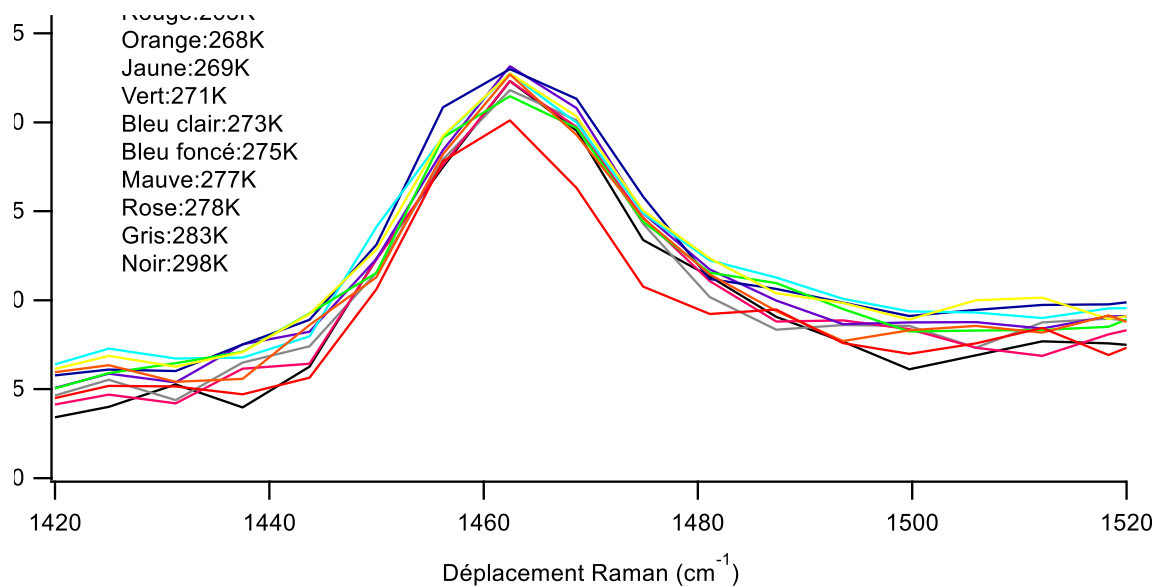


Figure 27. – Agrandissement de la figure 23 sur le pic de 1460 cm^{-1} après conversion de la longueur d’onde vers le déplacement Raman. Les spectres ont été mesurés entre 263 K et 298 K.

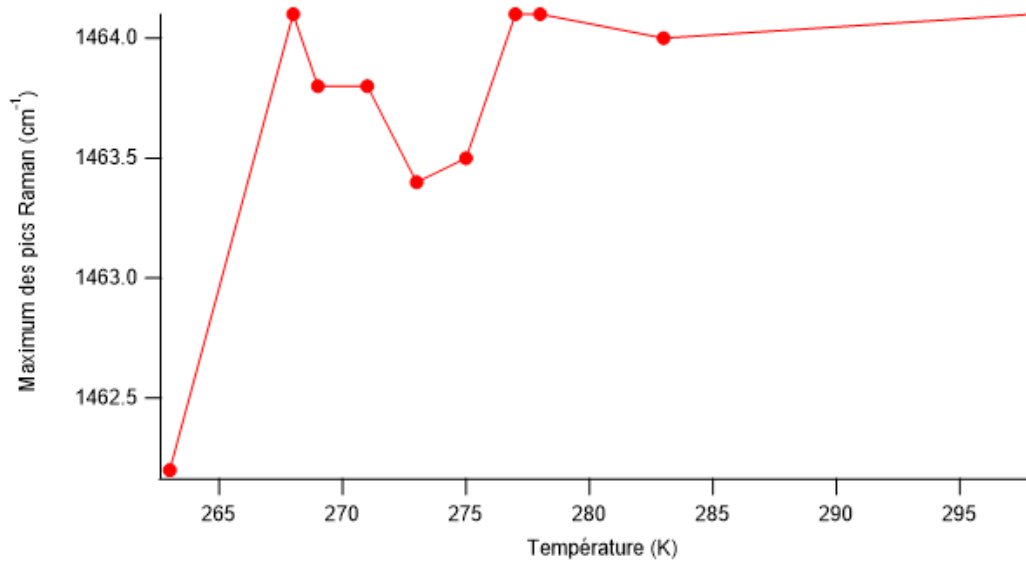


Figure 28. – Suivi du maximum d’intensité du pic Raman à 1460 cm^{-1} à partir du spectre Raman pris avec une longueur d’onde d’excitation de 488 nm.

Le déplacement de fréquence à 1460 cm^{-1} adopte un comportement attendu, soit une diminution de la fréquence avec la température, comme pour le spectre de luminescence. Pour ce qui est de l'allure générale, la zone de transition hypothétique se trouve un peu avant 275 K. Le changement se fait sur une plage d'un peu plus de $1,5\text{ cm}^{-1}$, ce qui est plus grand que pour la première série de fréquences vibrationnelles. Pour rappel, lors des mesures des fréquences vibrationnelles à 785 nm , l'évolution des fréquences étaient dans le sens contraire, avec une cassure à 275 K. Ces deux figures montrent donc deux comportements complètement différents.

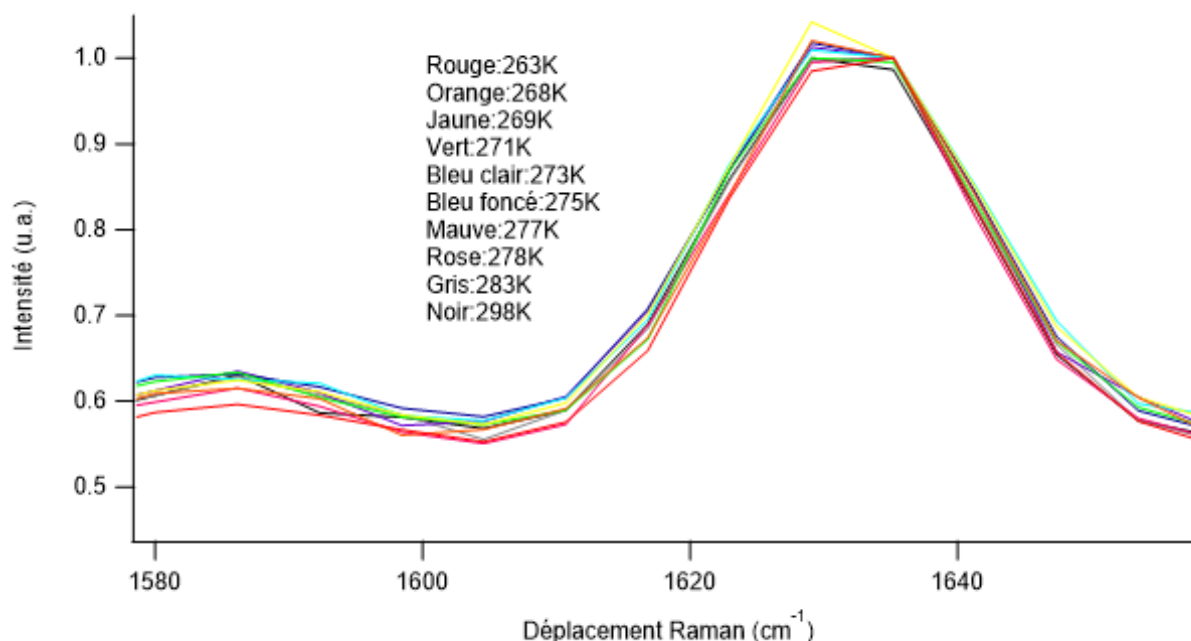


Figure 29. – Agrandissement de la figure 23 sur le pic à 1640 cm^{-1} après conversion de la longueur d'onde vers le déplacement Raman. Les spectres ont été mesurés entre 263 K et 298 K.

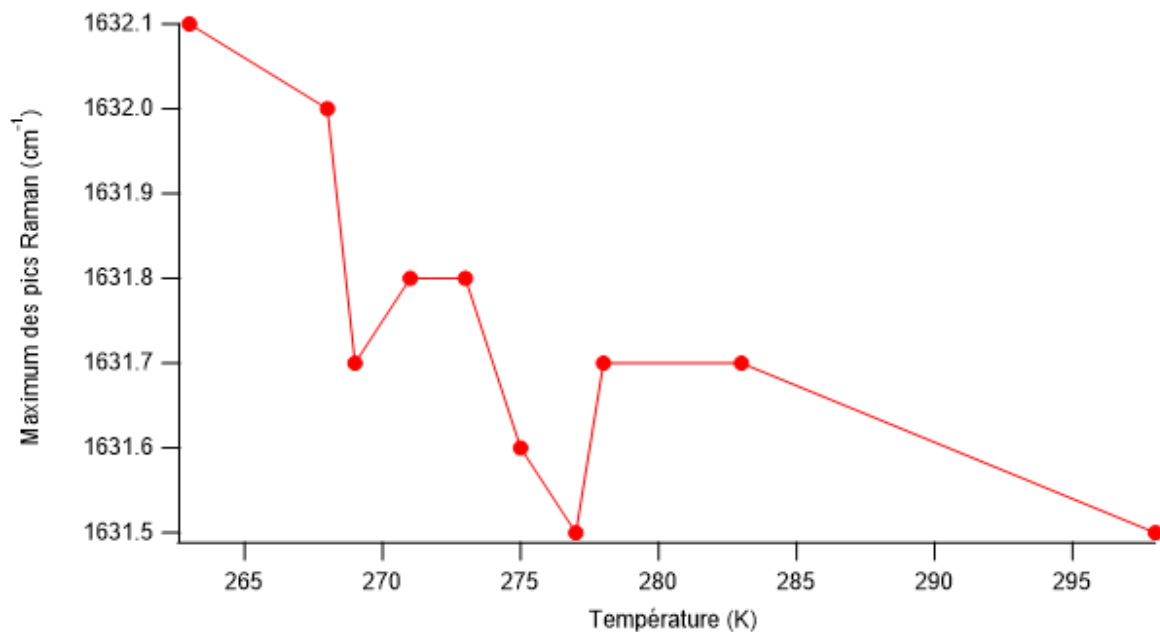


Figure 30. – Suivi du maximum du pic Raman à 1640 cm^{-1} à partir des données montrées à la figure 28.

On remarque déjà un premier changement important; le maximum de la fréquence est à 1630 cm^{-1} plutôt que 1640 cm^{-1} . Le suivi de ces fréquences montre une augmentation des fréquences avec la diminution de la température, ce qui est contraire à la relation de Planck-Einstein. La région des 275 K montre une grande fluctuation de fréquence, qui est maintenant devenu un signe d'un potentiel changement de comportement. Pourtant, une fluctuation similaire est observée autour de 269 K. Les fréquences varient sur une étendue de $0,6\text{ cm}^{-1}$, ce qui donne donc un écart trop petit pour confirmer un de structure. Pour comparer avec la première série de mesures, l'allure générales des fréquences étaient une ligne décroissante avec une cassure à 275 K. Il y a donc une similarité entre ces deux séries de mesures.

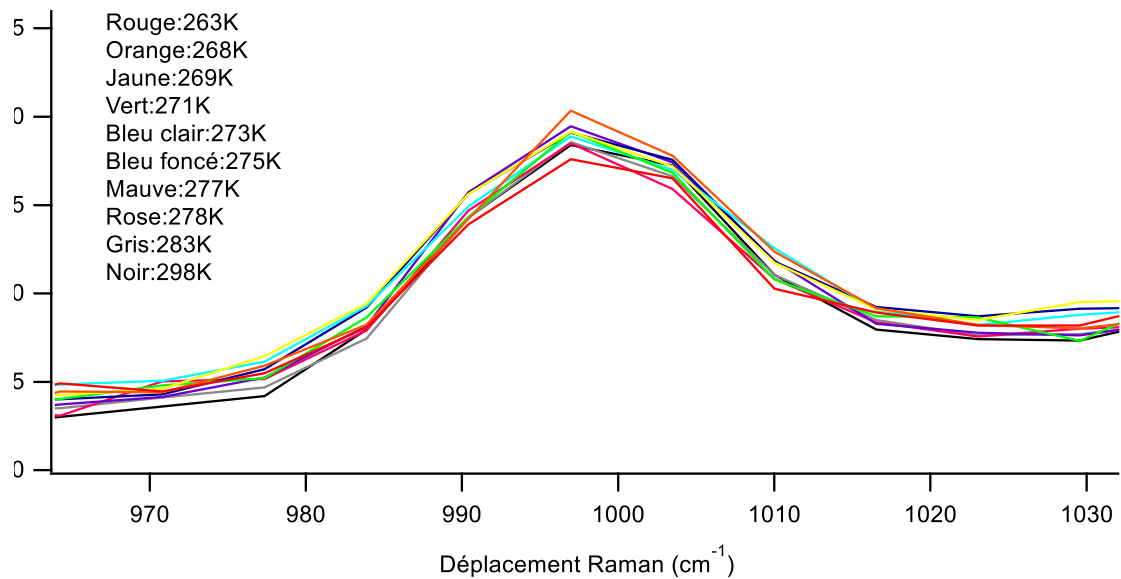


Figure 31. – Agrandissement de la figure 23 sur le pic à 1000 cm^{-1} après conversion de la longueur d’onde vers le déplacement Raman. Les spectres ont été mesurés entre 263 K et 298 K.

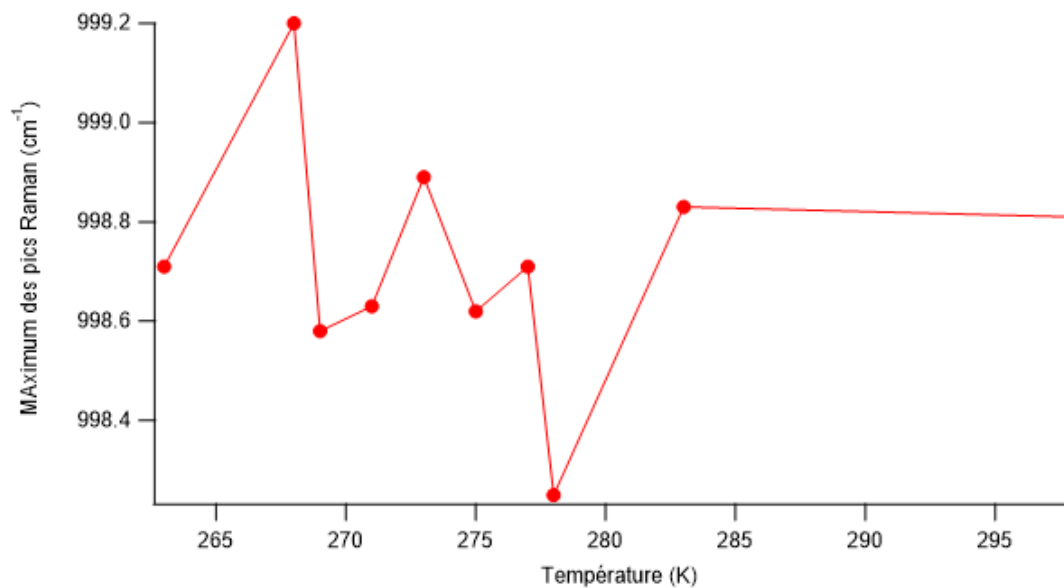


Figure 32. – Suivi du maximum du pic Raman à 1000 cm^{-1} à partir de la figure 30.

Encore une fois la fréquence est légèrement différente de la première série; le maximum est autour de 998 cm^{-1} . Il n’y a pas de tendance claire pour le comportement des fréquences vis-à-vis

de la température, si ce n'est qu'une diminution nette après refroidissement du complexe. En observant la zone de 275 K, aucune conclusion ne peut être tirée, dû à la complète irrégularité des fréquences. L'évolution se fait sur une plage d'environ 1 cm^{-1} , ce qui empêche de confirmer quoi que ce soit. À des fins de comparaison avec la première série de mesure, le premier suivi contenait un long pallier qui s'étendait sur près de 20 K avec une augmentation nette des fréquences avec le refroidissement du complexe. Il serait hasardeux de comparer les deux séries; il s'agit donc là d'un exemple parfait du manque de précision de la source laser à 785 nm mentionné plus tôt.

3.3 Conclusion

Malgré les deux séries de spectres Raman mesurées, il semble qu'il y ait peu de changement au niveau des liaisons. Même les deux séries de spectres montrent des comportements différents. Puisque les spectres mesurés à partir d'une longueur d'onde d'excitation de 488 nm utilise une plage d'énergie plus large, il faut s'attendre à une précision plus petite. Pour la première série de spectres, mesurée à 785 nm, l'apparence générale des bandes est assez similaire durant le refroidissement, bien que la largeur de certains pics diminue légèrement, ce qui est un comportement normal avec la diminution de la température. Pour ce qui est des suivis du maximum des pics, les pics étudiés se déplacent d'environ 1 cm^{-1} , ce qui représente une différence trop petite pour confirmer un changement important dans la structure.

Pour la deuxième série de spectres, mesurée à 488 nm, l'apparence des pics reste assez similaire pendant le refroidissement. Contrairement à la première série, la largeur reste la même sur toute la gamme de température. Cela peut être dû au manque de précision mentionné plus tôt. Pour ce qui est des suivis du maximum des pics, les pics étudiés se déplacent d'environ 1 cm^{-1} , comme pour la première série de mesures. Encore une fois, cette différence n'est pas assez grande pour confirmer une transition de phase importante dans le composé.

Pour conclure, l'exactitude de la spectroscopie Raman permet bel et bien de sonder l'évolution de différentes parties du composé à température variable, mais la précision ne permet pas de pouvoir identifier une transition de phase.

Chapitre 4 – Influence d’une pression externe sur les spectres de luminescence de complexe de platine(II) à l’état cristallin

4.1 Présentation des objectifs de recherche

La luminescence des composés de platine(II) à structure plan-carré est un domaine de recherche qui est très important de nos jours.⁴⁸⁻⁵³ Plus particulièrement, dans le domaine de la chimie des matériaux luminescents, la compréhension des interactions entre le platine(II) et les luminophores, organiques et inorganiques, permet de trouver de nouvelles propriétés. Bien que le platine soit très connu pour ses propriétés en luminescence, des recherches récentes ont montré que certains complexes possédaient aussi une émission dans le proche infra-rouge, leur donnant une application pour la vision de nuit, la communication et la médecine, pour ne nommer que ceux-là.

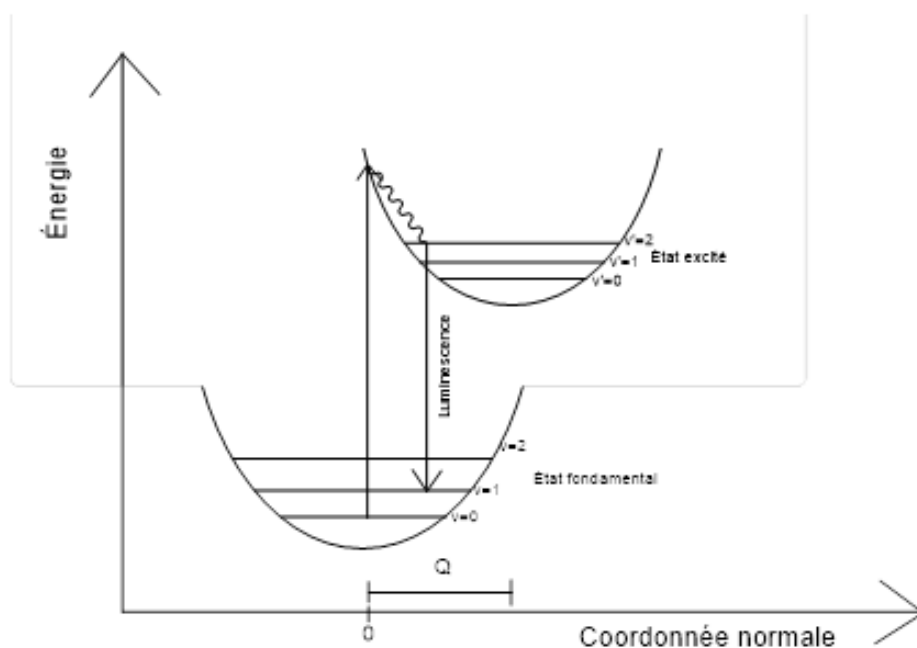


Figure 33. – Schéma de la luminescence. À partir de l'état excité, il y a d'abord une première relaxation vers un niveau d'énergie quantique, puis une relaxation radiative vers l'état fondamental; la luminescence.

Dans ce groupe de recherche, la luminescence ainsi que les interactions Pt-Pt ont été étudiés depuis plusieurs années. En effet, la thèse de Stéphanie Poirier se penche particulièrement sur les métaux de la triade du nickel et l'influence des ligands sur la luminescence à température et à pression variable.⁵⁴ La thèse d'Alexandre Rodrigue-Witchel, un autre étudiant du groupe, porte plus spécifiquement sur des composés de platine(II), avec un regard particulier sur l'influence de la structure sur les états électroniques des complexes à température et pression variable.⁵⁵ Un troisième exemple est la thèse de Nicolas Bélanger-Desmarais, dans laquelle un chapitre est consacré à l'interaction Pt(II)-Pt(II) dans des complexes de platine par spectroscopie de luminescence à température et pression variable.⁵⁶ Cette recherche se veut donc une suite directe de ces résultats, en étudiant d'autres luminophores, ainsi que leur influence sur la luminescence des complexes à différentes températures et pressions.

Une des branches les plus connues de cette recherche concerne les ligands tridentates polycycliques; dans ce cas de figure un ligand monodentate vient compléter la structure plan-carré. Ce ligand peut être changé ou modifié afin d'en comprendre l'influence sur les états électroniques d'importance pour la luminescence. Le quatrième ligand permet surtout de contrôler l'empilement au niveau de la structure cristalline, affinant aussi l'interaction platine-platine. L'étude du changement de la pression sur ces composés permet de modifier légèrement l'empilement, variant ainsi le spectre de luminescence.

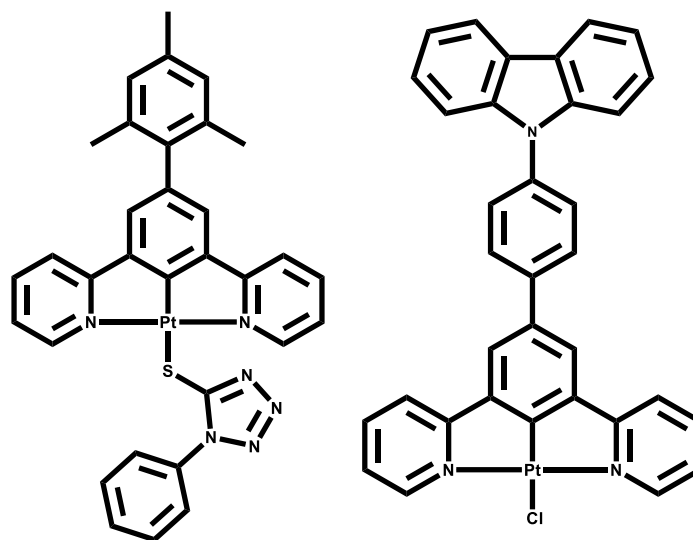


Figure 34. – Structures 2D des deux composés étudiés dans ce chapitre, respectivement les composés **3** et **4**. La synthèse et la caractérisation de ces complexes ont déjà été faites par un groupe de recherche externe.⁵⁷

Cette interaction platine-platine est connue pour exercer une grande influence sur le spectre de luminescence. En effet, dans une recherche du platine ayant le 5-mésityl-1,3-di-(2-pyridyl)benzène comme ligand tridentate, soit le même ligand tridentate que pour le composé **3**, la luminescence du composé Pt-SCN a un maximum à 877 nm, alors que le composé de Pt-Cl a un maximum à 694 nm.⁵⁸ Également, le composé de Pt-SCN montre une distance Pt-Pt de 3,31 Å, et son empilement est tel que l'interaction Pt-Pt est favorisée, soit un chevauchement quasi parfait. Cela permet une interaction Pt(II)-Pt(II) qui est visible dans le spectre de luminescence. Une variation de la pression sur le complexe de Pt-Cl montre une variation du maximum de luminescence quasi nulle, tandis que dans le cas du Pt-SCN le pic subit un déplacement bathochromique de l'ordre de 350 cm⁻¹/kbar. À titre de comparaison, le complexe [Pt(CN)₄]²⁻, qui est un des composés de platine(II) les plus étudiés, montre une distance Pt-Pt entre 3,09 et 3,75 Å; les variations provenant du contre-ion utilisé.

4.2 Présentation des résultats

Dans le cadre de ce mémoire, un nouveau composé tridentate est étudié, soit le composé **3**. L'intérêt est de pouvoir mesurer des spectres de luminescence, et de pouvoir comparer les effets observés. Il est impossible de pouvoir prendre des spectres Raman pour ces composés, car la luminescence est tellement intense que les pics Raman sont submergés par le maximum de luminescence. Ainsi, seuls les spectres de luminescence seront pris.

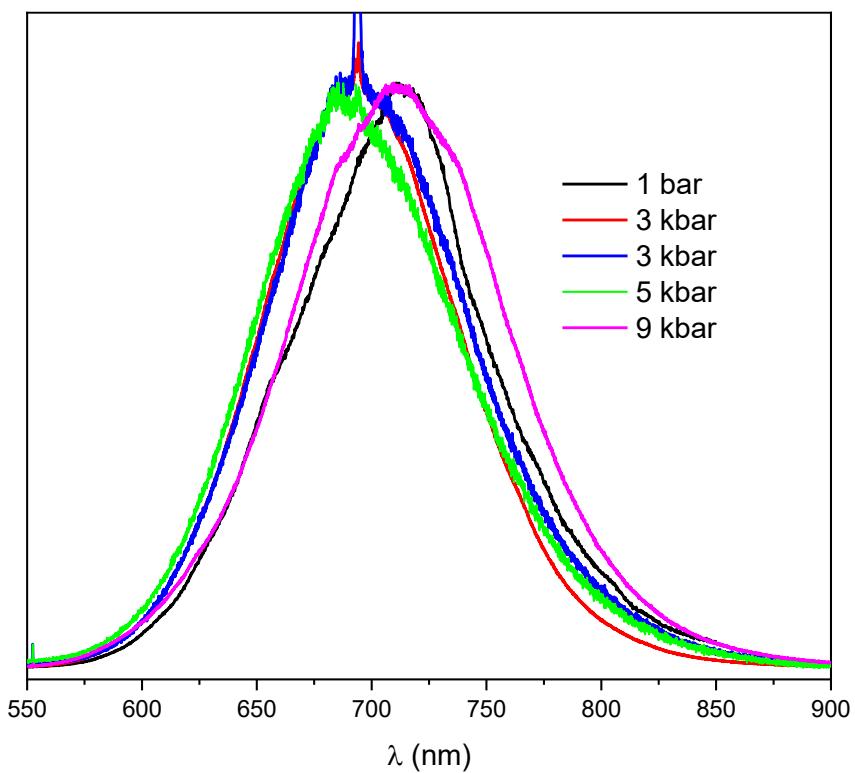
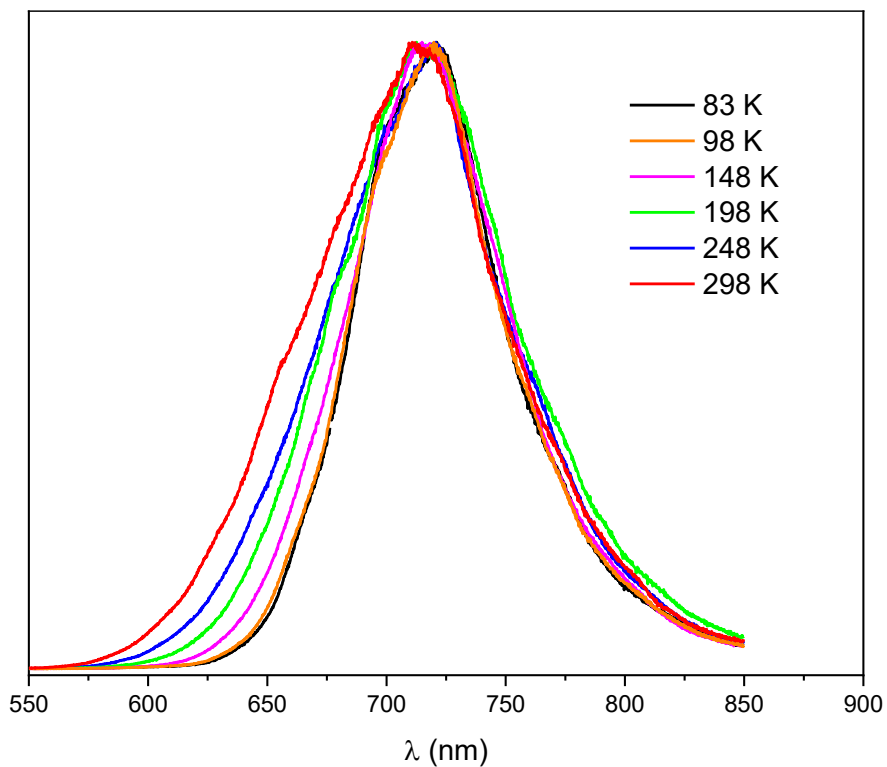


Figure 35. – Spectres de la luminescence du composé **3** en fonction de la température (en haut), et en fonction de la pression (en bas).

Pour ce qui est des mesures à température variable, on observe que la bande ne se déplace pas, mais s'amincit vers les basses températures. Ce type de comportement peut être associé à la dépopulation thermique, ce qui force une seule transition à être visible. Pour ce qui est des mesures à pression variable, la figure 34 montre un changement soudain du maximum de luminescence, passant d'environ 680 nm à 5 kbar à 725 nm à 9 kbar. Ce comportement est causé par l'interaction Pt-Pt. Ces deux comportements vont donc en accord avec ce qui a été observé dans les études antérieures. Ces résultats ressemblent beaucoup au comportement des complexes de platine(II) ayant un ligand chloro comme ligand monodentate, aussi bien pour les mesures de températures que pour les mesures de pression.

Un deuxième type de complexe implique une transition centrée sur le ligand, laissant plusieurs possibilités quant aux comportements observables par spectroscopie de luminescence. Une étude antérieure utilise, entre autre, le ligand tridentate 1,3,5-tri(2-pyridyl)benzène, soit un ligand semblable à celui de **4**, avec un ligand chloro pour compléter la structure plan-carrée.⁵⁹ Cette étude montre quelques transitions vibroniques observables à température ambiante. À 18 kbar, le spectre change : il s'agit d'une seule bande large, similaire aux spectres de la figure 4.2. Pour ce cas précis, aucune pression intermédiaire n'a été mesurée, ce qui permet de douter s'il s'agit d'une transition de phase, ou d'un changement graduel. Cette deuxième partie vise donc à trouver d'autres complexes de platine(II) ayant un comportement similaire, et de faire des mesures spectroscopiques à température et pression variables afin d'approfondir la connaissance sur ce type de composé.

Pour ce mémoire, un nouveau composé de platine(II) montrant un état similaire à température et pression ambiantes a été étudié, dénommé composé **4**, afin de comparer et de comprendre le fonctionnement de cette transition. Comme pour le dernier composé, le maximum de luminescence est tellement intense qu'il rend toutes mesures de spectre Raman inutiles. Seule la spectroscopie de luminescence sera utilisée pour ce complexe.

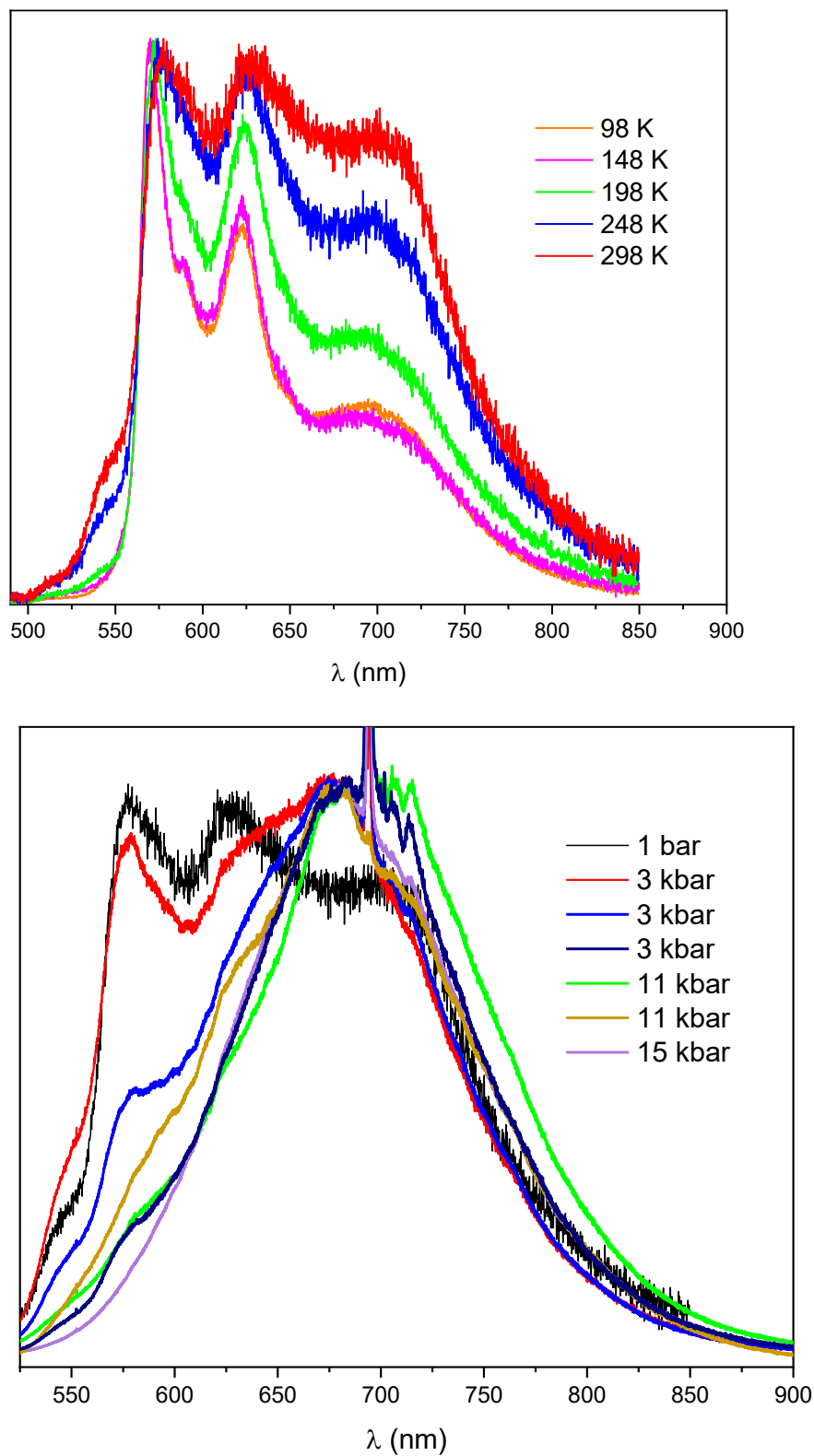


Figure 36. – Spectre de luminescence du composé **4** à température variable (en haut), et à pression variable (en bas).

Les mesures à température variable montrent une diminution de l'intensité du pic à 700 nm de manière graduelle entre 298 K et 98 K. Ce type de comportement est également observé dans la littérature, mais ne donne pas d'informations supplémentaires quant aux changements des états impliqués dans la transition. Ce qui est observé peut simplement s'expliquer par la dépopulation thermique du complexe, donnant ainsi une diminution égale de l'intensité des pics.

Pour ce qui est des mesures à pression variable, il est possible d'observer un changement soudain avec l'augmentation de pression pour les pics situés respectivement à 575 nm et 630 nm. Par comparaison avec la recherche antérieure, ce type de comportement n'a pas pu être observé. Également, pour la transition à 575 nm, il est possible de voir une légère augmentation de l'absorption en continuant l'augmentation de la pression. Ce comportement a déjà été observé dans la recherche antérieure, mais pour des changements de température seulement. Néanmoins, ce type d'observation est une preuve définitive d'un changement structurel graduel du composé, particulièrement l'état initial de l'émission qui est déstabilisé par l'augmentation de pression.

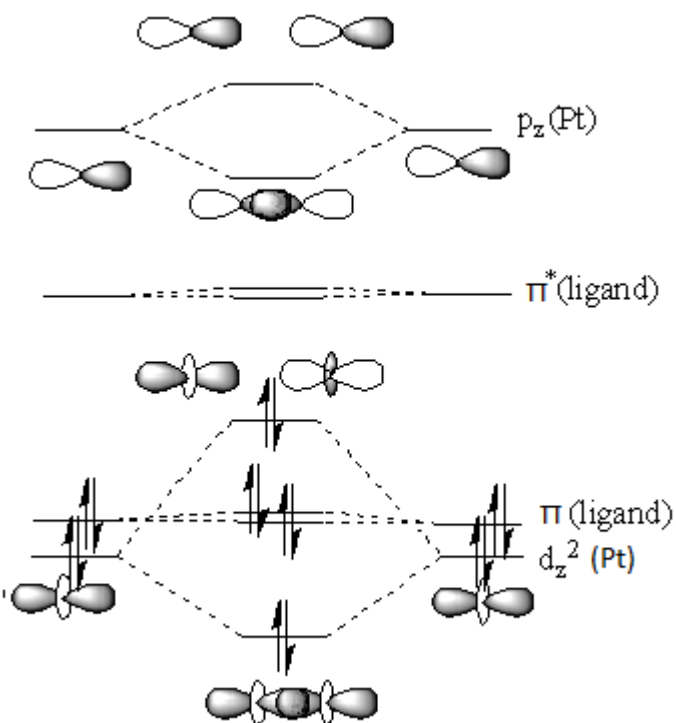


Figure 37. – Schéma des orbitales moléculaires des interactions platine-platine.

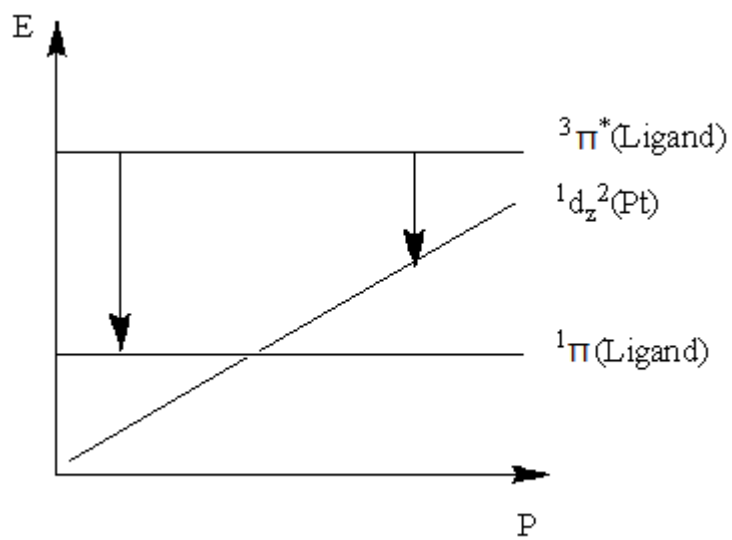


Figure 38. – Schéma du changement de la transition dans le composé de platine 4.

Les figure 4.4 et 4.5 permettent d'expliquer les divers phénomènes observés dans les spectres mesurés pour cette recherche. Lorsque les centres de platine sont assez proches, de nouvelles orbitales moléculaires peuvent se former. Dans le cadre de ces interactions, la HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) est l'orbitale anti-liante de l'interaction Pt-Pt, et la LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) est l'orbitale π^* des ligands. Cela crée donc une nouvelle bande visible par luminescence, qui aura tendance à avoir un déplacement bathochromique avec la pression. Cependant, en augmentant la pression, l'axe z est comprimé, ce qui va déstabiliser toutes les orbitales situés dans cet axe. La transition observée à haute pression part donc de l'orbital π^* des ligands, comme à pression ambiante, mais la transition se fait vers l'orbitale d_{z^2} du platine.

4.3 Conclusion

Toutes ces mesures permettent donc de conclure que le changement important dans le maximum de luminescence du premier type de composé de platine est un effet reproductible et commun à ce type de structure. La diminution de température crée un amincissement du maximum, par dépopulation thermique, alors que l'augmentation de la pression induit un changement soudain du maximum, causé par le rapprochement des noyaux de platine. Pour ce qui est du deuxième type de composé de platine, comportant une série de pics structurés, il est possible de montrer un changement dans l'ordre énergétique des orbitales avec le changement de la pression. Bien que la diminution de la température ne montre qu'une diminution relative des pics, dû à la dépopulation thermique, l'augmentation de la pression montre la disparition d'un maximum ainsi que l'apparition d'un nouveau, ce qui est dû à un changement dans les orbitales du complexe, notamment une déstabilisation des orbitales de l'axe z. Ce changement est graduel, ce qui enlève l'hypothèse d'une transition de phase, reconnaissable par un changement soudain de la structure.

Chapitre 5 – Conclusion

Ce mémoire avait pour but de détecter et d'analyser les transitions de phase à température et pression variable par spectroscopie Raman et de luminescence. Ces deux techniques peuvent donner beaucoup d'informations sur la structure ainsi que sur les états fondamentaux et les états émissifs des composés d'intérêt. Quatre composés ont été analysés dans le cadre de ce mémoire. Le premier a déjà été confirmé comme possédant une transition de phase grâce à une étude de susceptibilité magnétique. Les spectres à température variable ont bel et bien montré une transition de phase aux alentours de 210 K. Les spectres à pression variable ont également montré une transition de phase entre 1 bar et 1,1 kbar. Cette recherche montre bien que la spectroscopie Raman peut être utilisée pour obtenir de l'information structurale. Le deuxième composé à l'étude possède également une transition de phase, à détecter par spectroscopie Raman et par spectroscopie de luminescence. Dans un premier temps, la spectroscopie Raman n'était pas assez précise pour détecter convenablement une transition de phase pour ce composé. La spectroscopie de luminescence n'a pas montré de transition de phase. Cette étude montre donc que la spectroscopie, bien que performante, peut aussi être limitée. Le troisième composé fait partie d'une famille de composés déjà étudiés par ce groupe de recherche pour ses interactions intermétalliques détectable par spectroscopie de luminescence. Cette étude n'a pas pu montrer le comportement attendu, mais démontre quand même des éléments similaires aux autres composés étudiés par ce groupe de recherche. Le quatrième composé s'inscrit dans une famille de composé précédemment étudié par ce groupe de recherche, dont le spectre de luminescence change soudainement à pression variable. Le composé étudié a également montré un changement, mais de manière graduelle, plutôt que soudain.

Ce mémoire montre ainsi plusieurs applications de la spectroscopie, tel que la détection et l'analyse de changement interne des composés organométalliques. Ce type de recherche ouvre la voie vers une utilisation plus vaste de la spectroscopie, dans une multitude de domaine de la chimie et même multidisciplinaire.

Références bibliographiques

1. Meyer, F., Neese, F., *Inorg. Chem.*, **2020**, 59, 13805-13806.
2. Spiro, T. G., *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 10968-10980.
3. Hu, S., Gao, Y., Wu, Y., Guo, X., Ying, W., Wen, Y., Yang, H., *Biosensors and Bioelectronics*, **2019**, 129, 24-28.
4. Downes, A., Elfick, A., *Sensors*, **2010**, 10, 1871-1889.
5. Edwards, H. G. M., Johnson, A. F., Lewis, I. R., *J. Raman Spectrosc.*, **1993**, 24, 475-483.
6. Nakamoto, K., *Infrared Spectra of inorganic and coordination compounds 6th Edition*, Wiley, New York, **2009**, p. 153.
7. El-Sayed, M. A., Kaesz, H.D., *J. Mol. Spectrosc.*, **1962**, 9, 310-316.
8. Portius, P., Bühl, M., George, M. W., Grevels, F. W., Turner, J. J., *Organometallics*, **2019**, 38, 4288-4297.
9. Venäläinen, T., Pakkanen, T., *J. Organomet. Chem.*, **1984**, 266, 269-283.
10. Louis de Broglie. Recherches sur la théorie des Quanta. Physique [physics]. Migration - université en cours d'affectation, 1924. Français.
11. Arndt, M., Nairz, O., Voss-Andreae, J., Keller, J., van der Zouw, G., Zeilinger, A., *Nature*, **1999**, 401, 680-682.
12. Sakaida, S., Otsubo, K., Maesato, M., Kitagawa, H., *Inorg. Chem.*, **2020**, 59, 16819-16823.
13. Anderson, A., Lettress, L. M., *J. Raman Spectrosc.*, **2003**, 34, 684-687.
14. Suffren, Y., Rollet, F.-G., Levasseur-Grenon, O., Reber, C., *Polyhedron*, **2013**, 52, 1081-1089.
15. Barsan, M. M., Butler, I. S., Gilson, D. F. R., *J. Phys. Chem.*, **2006**, 110, 9291-9297.
16. Bosworth, Y. M., Clark, R. J. H., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1975**, 381-385.
17. Clark, R. J. H., Hempleman, A. J., Flint, C. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 518-520.
18. Beaulac, R., Lever, A. B. P., Reber, C., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**. DOI: 10.1002/ejic.200600925.
19. Tutt, L., Zink, J. I., *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 5830-5836.
20. Jones, L. W., *J. Chem. Phys.*, **1956**, 25, 1069-1072.
21. Baer, C., Pike, J., *J. Chem. Educ.*, **2010**, 87, 724-726.
22. Nakamoto, K., *Infrared Spectra of inorganic and coordination compounds 6th Edition*, États-Unis d'Amérique, 2009, p. 122.
23. Suffren, Y., Rollet, F.-G., Reber, C., *Comments on Inorganic Chemistry*, **2011**, 32, 246-276.
24. Rohde, J.-U., von Malottki, B., Preetz, W., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2000**, 626, 905-910.
25. Sartori, C., Preetz, W., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1988**, 565, 23-33.

26. Romane Madoulet, *Rapport de stage : Études magnétiques et spectroscopiques de polymères de coordination hétéroatomiques à base de cobalt(II) et de platine(II) ou palladium(II)*, Université Claude Bernard Lyon 1, **2022**, Lyon, 52 p.
27. Leibelng G., Demeshko, S., Dechert, S., Meyer, F., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44, 7111-7114.
28. Bryant, J. I., *J. Chem. Phys.*, **1964**, 40, 3195-3203.
29. Bryant, J. I., *J. Chem. Phys.*, **1963**, 38, 2845-2854
30. Diana, E., Gatterer, K., Kettle, S. F. A., *Phys. Chem, Chem. Phys.*, **2016**, 18, 414-425.
31. Furer, V. L. et al., *Vibrational Spectroscopy*, **2014**, 75, 1-10.
32. Agrel, I., *Acta Chem. Scand.*, **1971**, 8, 2965-2974.
33. Demeshko, S., Leibelng, G., Dechert, S., Meyer, F., *Dalton Trans.*, **2006**, 3458-3465.
34. Guo, G.-C., Wang, Q.-M., Mak, T. C. W., *J. Chem. Crystallogr.*, **1999**, 29, 561-564.
35. Jiang, J., Zhu, P., Li, D., Chen, Y., Li, M., Wang, X., Liu, B., Cui, Q., Zhu, H., *J. Phys. Chem. B*, **2016**, 120, 12015-12022.
36. Nakamoto, K., *Infrared Spectra of inorganic and coordination compounds 6th Edition*, États-Unis d'Amérique, **2009**, p. 169.
37. Seck, T. M., Sy, A., Lo D., Gaye, P. A., Sall, M. L., Diouf, O., Diaw, M., Gaye, M., *Open J. Inorg. Chem.*, **2019**, 9, 35-52.
38. Recherche non publiée, effectuée par le groupe de recherche de Dominique Luneau, Université Claude Bernard Lyon 1, Lyon, France.
39. Bacciu, D. et al., *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 5328-5834.
40. Ramachandraraja, C. et al., *Spectrochimica Acta Part A*, **2009**, 71, 1634-1637.
41. Lin, S.-H., Yang, C.-I., Kuo, T.-S., Chiang, M.-H., Hsu, K.-C., Lu, K.-L., *Dalton Trans.*, **2012**, 41, 1448-1450.
42. Kheradmandan, S., Fox, T., Schmalte, H. W., Venkatesan, K., Berke, H., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, 3544-3554.
43. Mancilla, N., Caliva, V., D'Antonio, M. C., Gonzalez-Baro, A. C., Baran, E. J., *J. Raman Spectrosc.*, **2009**, 40, 915-920.
44. Maczka, M., Da Silva, T. A., Paraguassu, W., *J. Raman Spectrosc.*, **2018**, 49, 312-316.
45. Pagliai, M., Belucci, L., Muniz-Miranda, M., Cardini, G., Schettino, V., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2006**, 8, 171-178.
46. Corrsin, L., Fax, B. J., Lord, R. C., *J. Chem. Phys.*, **1953**, 21, 1170-1176.
47. Chen, G. et al., *J. Phys. Chem. Solids*, **1994**, 55, 313-316.
48. Patel, M. N., Patel, C. R., Joshi, H. N., Vekariya, P. A., *Appl. Biochem. Biotechnol.*, **2014**, 172, 1846-1858.
49. Wen, H.-M., Wu, Y.-H., Xu, L.-J., Zhang, L.-Y., Chen, C.-N., Chen, Z.-N., *Dalton Trans.*, **2011**, 40, 6929-6938.
50. Krause, M., von der Stück, R., Brünink, D., Buss, S., Doltsinis, N. L., Strassert, C. A., Klein, A., *Inorganica Chimica Acta*, **2021**, 518, 120093-120102.
51. Li, Y., Fei, Y., Sun, H., Yu, S., Liu, J., *Front. Chem.*, **2021**, 8, 622256.

52. Puttock, E. V., Sturala, J., Kistemaker, J. C. M., Williams, J. A. G., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2021**, 335-347.
53. Haque, A., Xu, L., Al-Balushi, R. A., Al-Suti, M. K., Ilmi, R., Guo, Z., Khan, M. S., Wong, W.-Y., Raithby, P. R., *Chem. Soc. Rev.*, **2019**, 48, 5547-5563.
54. Poirier, S. Luminescence de complexes plan-carrés de nickel(II), palladium(II) et platine(II) : une histoire d'interactions intermoléculaires, de pression et de température variable. Thèse de doctorat. Université de Montréal, Montréal, Canada, 2018. DOI : <https://doi.org/1866/20757>
55. Rodrigue-Witchel, A. Spectroscopie de complexes plans carrés de platine (II) et de palladium(II) en fonction de la température et de la pression : structure et énergie. Thèse de doctorat. Université de Montréal, Montréal, Canada, 2011. DOI : <https://doi.org/1866/8428>
56. Bélanger-Desmarais, N. Spectroscopie de matériaux moléculaires cristallins et modélisation par la théorie de la fonctionnelle de densité. Thèse de doctorat. Université de Montréal, Montréal, Canada. 2018. DOI : <https://doi.org/1866/26355>
57. Dragonetti, C., Fagnani, F., Marinotto, D., di Biase, A., Roberto, D., Cocchi, M., Fantacci, S., Colombo, A., *J. Mater. Chem. C*, **2020**, 8, 7873-7881.
58. Suffren Y., Kobayashi, M., Ovens, J. S., Rodrigue-Witchel, A., Genre, C., Sakai, K., Reber, C., Leznoff, D. B., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2017**, 22, 2865-2875.
59. Rodrigue-Witchel, A., Rochester, D. L., Zhao, S.-B., Lavelle, K. B., Gareth Williams, J. A., Wang, S., Connick, W. B., Reber, C., *Polyhedron*, **2016**, 108, 151-155.