

Université de Montréal

**Études spectroscopiques expérimentales et théoriques de complexes de
métaux de transition**

par
Etienne Lanthier

Département de chimie
Faculté des arts et des sciences

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

Décembre, 2009

© Etienne Lanthier, 2009.

Université de Montréal
Faculté des études supérieures

Cette thèse intitulée:

**Études spectroscopiques expérimentales et théoriques de complexes de
métaux de transition**

présentée par:

Etienne Lanthier

a été évaluée par un jury composé des personnes suivantes:

Matthias Ernzerhof,	président-rapporteur
Christian Reber,	directeur de recherche
Tucker Carrington Jr.,	codirecteur
Richard Martel,	membre du jury
Chantal Daniel,	examineur externe
Michel Moisan,	représentant du doyen de la FES

Thèse acceptée le:

RÉSUMÉ

Cette thèse présente une série d'études qui visent la compréhension de la structure électronique de complexes de métaux de transition en employant diverses méthodes de spectroscopie. L'information sur la structure électronique aide à comprendre et développer des nouveaux matériaux, des nouvelles voies de synthèses, ainsi que des nouveaux modèles théoriques. Habituellement, afin d'explorer la structure électronique d'un système qui comporte en son centre un métal de transition, l'information fournie par les spectres d'un seul composé n'est pas suffisante. On étudie une série de composés similaires, qui ont le même métal de transition à un degré d'oxydation donné, ainsi que des ligands qui forment des liaisons de différentes forces et caractéristiques avec le métal. Cependant, ces changements, bien qu'on les désire de faible impact, créent une grande perturbation de la structure électronique visée par les études. Afin d'étudier en profondeur une seule structure électronique, nous employons une stratégie d'analyse moins perturbante. Nous appliquons une pression hydrostatique sur les complexes de métaux de transition. Cette pression perturbe le système suffisamment pour nous livrer davantage d'informations sur la structure électronique, sans la « dénaturer ». Afin d'étudier précisément ces systèmes perturbés, la technique d'application de pression est conjuguée, dans la littérature, aux diverses techniques de spectroscopie d'absorption UV-visible, de luminescence, ainsi que de diffusion Raman. Pour extraire un maximum d'informations de ces expériences, on emploie des techniques de calculs de structure électronique ainsi que de dynamique des noyaux.

Dans cette thèse, on tente de mettre en lumière la structure électronique de composés de molybdène(IV), de platine(II) et palladium(II) à l'aide de la technique de pression couplée aux spectroscopies de luminescence et de diffusion Raman. Dans le chapitre 3, on observe un déplacement de la bande de luminescence de $+12 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ entre la pression ambiante et 25 kbar pour le complexe *trans*-[MoOCl(CN-*t*-Bu)₄]BPh₄, dont le centre métallique

molybdène(IV) est de configuration électronique $4d^2$. Il s'agit de la première variation positive observée pour un complexe de type métal-oxo. À des pressions plus élevées, la tendance s'inverse. Le maximum d'énergie de la bande de luminescence se déplace de $-8 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$. Ce changement de variation présage d'une compétition interne entre les ligands situés sur les différents axes de l'octaèdre. À l'aide de calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, on propose un mécanisme pour expliquer ce phénomène.

Au cours du chapitre 4, on étudie des complexes de palladium(II) et de platine(II) qui ont les mêmes ligands. Un de ces ligands est le 1,4,7-trithiacyclononane (ttcn). On constate qu'à basse pression le ligand est bidentate. Par contre, lorsque la pression augmente, on constate, par exemple à l'aide du complexe $[\text{Pt}(\text{ttcn})\text{Cl}_2]$, qu'une interaction anti-liante supplémentaire se produit entre le ligand ttcn et le métal, ce qui change la nature de l'orbitale HOMO. On observe un déplacement de la bande de luminescence de $-19 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$. Tel que pour le complexe de molybdène(IV), le déplacement de la bande de luminescence dépend de la compétition entre les ligands situés sur les différents axes de l'octaèdre. L'interaction liante entre l'ion platine(II) et l'atome de soufre axial est l'effet le plus plausible qui peut induire un déplacement de la bande de luminescence vers les basses énergies. Ceci nous indique que cette interaction domine. Par contre, pour ce qui est du complexe palladium(II), la compétition est remportée par d'autres effets, car le déplacement de la bande de luminescence est de $+6 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$. Encore une fois, des calculs, basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, aident à explorer les causes de ces observations en suggérant des explications corroborées simultanément par les diverses expériences de spectroscopie.

Lors du chapitre 5, une étude plus exacte de la structure électronique ainsi que de la dynamique des noyaux de complexes de métaux de transition est présentée. En effet, les complexes de palladium(II) et de platine(II), de type $[\text{M}(\text{X})_4]^{2-}$, ont une structure simple, très symétrique. Le premier état excité de ces molécules subit la distorsion Jahn-Teller. On veut établir un protocole de

travail pour les expérimentateurs afin d'analyser des spectres de molécules pour lesquelles l'approximation de Born-Oppenheimer n'est pas valide. On utilise la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps ainsi que le modèle de Heidelberg afin de décrire des effets non adiabatique. On tente d'établir l'influence des effets non adiabatiques sur les spectres de ce type de complexe.

Mots clés : métal de transition, chimie inorganique, théorie, spectroscopie, pression, électronique, vibrationnel, rotationnel, état, théorie de la fonctionnelle de la densité, diabatique, adiabatique.

ABSTRACT

The main goal of this thesis is to study the electronic structure of different transition metal complexes using spectroscopic methods. The detailed knowledge of the electronic structure helps to understand and develop new materials, new synthesis methods as well as new theoretical models. Usually, the information gathered from spectra of a single compound is not sufficient to identify the most important influences determining its electronic structure. Historically, in order to collect more information on transition complexes, series of similar compounds with the same metal center and oxidation state and varying ligands have been explored. This approach allows some trends that are directly related to the electronic structure of the metal center to be identified. The changes induced on the electronic structure by the ligand modifications are often larger than desired. We want to study continuous variations of the electronic structure specific to one compound with an experimental method that only slightly perturbs the structure. Hydrostatic pressure, as reported in the literature, modifies the electronic structure sufficiently to change UV-visible absorption, luminescence and Raman spectra. The changes are revealing electronic information on the compound. In order to analyze these experiments, we are using electronic structure and nuclear dynamics calculations. In this thesis, we explore the electronic structure of molybdenum(IV), platinum(II) and palladium(II) complexes.

In chapter 3, we observe a $+12 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ shift of the luminescence band from *trans*-[MoOCl(CN-*t*-Bu)₄]BPh₄ between ambient pressure and 25 kbar. The molybdenum(IV) metal ion in this complex has a $4d^2$ electronic configuration. It is the first time that a positive pressure-induced shift of the $d-d$ luminescence maximum is recorded for a metal-oxo complex. On the same system, at higher pressure, the sign of the shift changes. This behavior is due to the competition between the different ligands of this six-coordinate compound. Density functional calculations are used to rationalize this phenomenon.

In chapter 4, we study palladium(II) and platinum(II) complexes having the

same ligands. The most important ligand for these complexes is 1,4,7-trithiacyclononane (ttcn). At low pressure, this ligand is bidentate. At high pressure, an additional antibonding interaction between the metal and the axial ttcn sulfur atom in the $[\text{Pt}(\text{ttcn})\text{Cl}_2]$ complex modifies the nature of the HOMO orbital. This is illustrated by the measured red shift of the luminescence band maximum of $-19 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$. As in the molybdenum(IV) complex, the shift illustrates the competition in the electronic structure between all ligands. The platinum(II)-sulfur axial interaction is the most plausible cause of the red shift. On the other hand, the corresponding palladium(II) complex exhibits a blue shift of $+6 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$. In this case, the axial interaction does not appear to dominate the other interactions. Again electronic structure calculations help to establishing a model that explains the observations from different spectroscopic experiments.

Chapter 5 presents a more detailed study of the electronic structure and the nuclear dynamics of palladium(II) and platinum(II) complexes having a simpler structure than the compounds in the previous chapters. The first excited electronic state of these compounds exhibits a Jahn-Teller distortion. We desire to establish a workflow for experimentalists to allow them to analyze spectra in which the Born-Oppenheimer approximation is not valid. Time-dependent density functional theory is combined with the Heidelberg model for nuclear dynamics in order to study the non-adiabatic effects. Our goal is to advance our knowledge of such effects on transition metal complexes.

Keywords transition metal, inorganic chemistry, theory, spectroscopy, pressure, electronic, vibrational, rotational, state, density functional theory, diabatic, adiabatic.

TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ	iii
ABSTRACT	vi
TABLE DES MATIÈRES	viii
LISTE DES TABLEAUX	xi
LISTE DES FIGURES	xii
LISTE DES SIGLES	xxi
CHAPITRE 1 : INTRODUCTION	1
1.1 Structure électronique des complexes des éléments de transition	9
1.2 Plan de la thèse	19
1.2.1 Survol	19
1.2.2 Résumé du chapitre 3	20
1.2.3 Résumé du chapitre 4	24
1.2.4 Résumé du chapitre 5	27
1.3 Bibliographie	32
CHAPITRE 2 : MÉTHODES	36
2.1 Méthodes spectroscopiques	36
2.1.1 Progressions vibroniques simples : principe de Franck-Condon	38
2.1.2 Spectroscopie d'absorption UV-visible	44
2.1.3 Spectroscopie d'émission et de diffusion Raman	46
2.2 Méthodes de calculs théoriques	49
2.2.1 Ressources informatiques	50
2.2.2 Approximation Born-Oppenheimer	55
2.2.3 Méthodes de calculs de structure électronique	62

2.2.4	Calculs de spectres vibroniques dans le cadre de l'approximation Born-Oppenheimer	70
2.2.5	Faible de l'approximation Born-Oppenheimer	80
2.2.6	Modèle diabatique de Heidelberg	83
2.2.7	Exemple du traitement d'un système problématique à l'aide du modèle de Heidelberg.	92
2.3	Bibliographie	106

CHAPITRE 3 : PRESSURE-DEPENDENT LUMINESCENCE SPECTROSCOPY OF MOLYBDENUM(IV) OXO COMPLEXES. 110

3.1	Abstract	110
3.2	Introduction	110
3.3	Experimental Section	113
3.3.1	Synthesis	113
3.3.2	Spectroscopic Techniques	115
3.4	Spectroscopic Results	118
3.5	Discussion	128
3.5.1	Low-temperature Luminescence Spectroscopy	128
3.5.2	Pressure Effects on Raman and Luminescence Spectra of [MoOCl(CN- <i>t</i> -Bu) ₄]BPh ₄	131
3.6	Bibliography	139
3.7	Supplementary Information	143

CHAPITRE 4 : THE INTERACTION OF THIOETHER GROUPS AT THE OPEN COORDINATION SITES OF PALLADIUM(II) AND PLATINUM(II) COMPLEXES PROBED BY LUMINESCENCE SPECTROSCOPY AT VARIABLE PRESSURE. 154

4.1	Abstract	154
4.2	Introduction	155

4.3	Experimental	156
4.3.1	Syntheses	156
4.3.2	Single-crystal X-ray diffraction	157
4.3.3	Spectroscopic measurements	158
4.3.4	DFT calculations	159
4.4	Results	159
4.4.1	Crystal structure of $[\text{Pd}(\text{ttcn})\text{en}](\text{PF}_6)_2$	159
4.4.2	Crystal structure of $[\text{Pt}(\text{ttcn})\text{en}](\text{PF}_6)_2$	161
4.4.3	Pressure-dependent luminescence spectroscopy	162
4.4.4	Pressure-dependent Raman spectroscopy	167
4.5	Discussion	168
4.5.1	Assignment of luminescence transitions	168
4.5.2	Pressure effects	172
4.6	Bibliography	176
4.7	Supporting Information	179

CHAPITRE 5 : VIBRONIC COUPLING IN SQUARE PLANAR		
COMPLEXES OF PALLADIUM(II) AND		
PLATINUM(II).		187
5.1	Abstract	187
5.2	Introduction	187
5.3	Calculations	189
5.4	Results	193
5.4.1	$[\text{Pd}(\text{SCN})_4]^{2-}$ and $[\text{Pt}(\text{SCN})_4]^{2-}$	193
5.4.2	$[\text{Pd},\text{Pt}(\text{Cl}, \text{Br})_4]^{2-}$	197
5.5	Discussion	199
5.6	Conclusion	203
5.7	Bibliography	205
CHAPITRE 6 : CONCLUSION		210

LISTE DES TABLEAUX

3.I Crystallographic data for <i>trans</i> -[MoOF(pyridine) ₄]BPh ₄ · 0.64 CH ₃ OH	115
3.II Selected bond lengths (Å) and angles (°) for <i>trans</i> -[MoOF(pyridine) ₄]BPh ₄ · 0.64 CH ₃ OH	115
3.III Raman frequencies and assignments. All values are given for room temperature. Pressure induced frequency changes are given in parentheses where available.	120
3.IV Parameters used for the calculation of the luminescence spectra in Figures 3.3 and 3.4 using equations (3.1) - (3.3).	129
4.I Crystallographic data for [Pd(ttcn)en](PF ₆) ₂ and [Pt(ttcn)en](PF ₆) ₂ . Estimated standard deviation in the least significant digits are given in parentheses.	160
4.II Selected bond lengths (Å) and angles (°) for [Pd(ttcn)en](PF ₆) ₂ and [Pt(ttcn)en](PF ₆) ₂ . Estimated standard deviation in the least significant digits are given in parentheses.	161
4.III Important intramolecular distances (Å).	162
4.IV Ambient-pressure luminescence parameters.	164
5.I Calculated and experimental (in parentheses) displacements of the excited states.	196
5.II Ground state bond lengths and vibrational wavenumbers from DFT calculations compared to experimental values (in parentheses). Where two experimental values are indicated the experiment is consistent with both.	202
5.III Calculated vertical excitation energies from TD-DFT compared to experimental absorption maxima.	202
5.IV Vibronic constants κ , λ . From left to right the modes are in the same order as in Table 5.II, from top to bottom.	202

LISTE DES FIGURES

1.1	Spectre d'absorption UV-visible d'une solution aqueuse de $[\text{MnO}_4]^-$ à température ambiante. Les nombres au-dessus de la bande centrée à 19000 cm^{-1} représentent l'énergie approximative des intervalles vibroniques.	8
1.2	Spectres d'absorption UV-visible du rubis (trait plein) et d'une solution 0,06 M de $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 3\text{Cl}$ dans l'eau (trait pointillé). . . .	12
1.3	Variation d'une orbitale moléculaire liante (a) et anti-liante (b) sous pression.	19
1.4	Haut : structure de l'ion $[\text{MoOCl}(\text{CN-}t\text{-Bu})_4]^+$ et du ligand isocyanate. Bas : structure de l'ion $[\text{MoOF}(\text{pyridine})_4]^+$ et du ligand pyridine. Les quatre ligands pyridine ont le vecteur normal (associé au plan) perpendiculaire à l'axe O-Mo-F.	21
1.5	Schéma des orbitales d du molybdène(IV) de configuration électronique d^2 dans un champ cristallin octaédrique de symétrie O_h (gauche) et tétragonal de symétrie C_{4v} (droite).	23
1.6	Structure du complexe $[\text{Pd}(\text{ttn})\text{Cl}_2]$ et du ligand 1,4,7-trithiacyclononane (ttn). Le complexe analogue du platine possède une structure similaire.	24
1.7	Schéma des orbitales d du palladium(II) et platine(II) de configuration électronique d^8 dans un champ cristallin octaédrique de symétrie O_h (gauche) et approximativement plan-carré de symétrie C_1 (droite).	25
1.8	Gauche : structure de l'ion $[\text{PdCl}_4]^{2-}$. Droite : structure de l'ion $[\text{Pd}(\text{SCN})_4]^{2-}$. Les complexes analogues du platine(II) possèdent une structure similaire.	27

1.9	Schéma des orbitales d du palladium(II) et platine(II) de configuration électronique d^8 dans un champ cristallin octaédrique de symétrie O_h (gauche) et parfaitement plan-carré de symétrie D_{4h} (droite).	29
1.10	Surfaces d'énergie potentielle pour une configuration électronique dégénérée (haut) et une configuration électronique non dégénérée (bas) selon une coordonnée antisymétrique. Les schémas de croix représentent la variation de géométrie d'une molécule, qui appartient à un groupe de symétrie tétragonale selon la coordonnée antisymétrique. La valeur 0 de la coordonnée correspond à la géométrie de plus haute symétrie du système.	35
2.1	Spectre de luminescence d'un cristal de $[\text{ReO}_2(\text{pyridine})_4]\text{I}$ à trois températures : (haut) 5 K, (milieu) 100 K et (bas) 300 K. Cette figure est inspirée de l'article : Grey <i>et al.</i> , <i>Can. J. Chem.</i> , 82, 1083 (2004).	37
2.2	Facteur Franck-Condon. Recouvrement (forme grise) entre deux fonctions d'onde vibrationnelles appartenant à deux états électroniques différents. (gauche) petite valeur de $\Delta Q = 0,10$ et (droite) grande valeur de $\Delta Q = 0,37$	40
2.3	Facteur Franck-Condon. Spectre électronique (encadré) calculé à partir du recouvrement (surface grise) entre deux fonctions d'onde vibrationnelles qui appartiennent à deux états électroniques différents. (gauche) petite valeur de $\Delta Q = 0,10$ et (droite) grande valeur de $\Delta Q = 0,37$	42
2.4	Schéma d'un spectromètre d'absorption UV-visible. L'appareil réellement utilisé n'emploie pas deux détecteurs, mais à des fins de simplicité, on utilise deux détecteurs identiques dans le schéma. . .	45
2.5	Schéma d'un spectromètre d'émission.	47

- 2.6 Hamiltonien total ($\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$) écrit sous forme de matrice dans la base adiabatique sans approximation lorsque les surfaces d'énergie potentielle sont éloignées. Le ton de gris dans chaque case représente la grandeur de la valeur numérique de l'élément matriciel (du blanc au noir). Les éléments dans le carré gris représentent le système voulu. 59
- 2.7 Hamiltonien total ($\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$) écrit sous forme de matrice dans la base adiabatique après l'approximation Born-Oppenheimer. Le ton de gris dans chaque case représente la grandeur de la valeur numérique de l'élément matriciel (du blanc au noir). Les éléments dans le carré gris représentent le système voulu. 60
- 2.8 Hamiltonien total ($\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$) écrit sous forme de matrice dans la base adiabatique sans approximation lorsqu'il y a croisement de deux surfaces d'énergie potentielle. Le ton de gris dans chaque case représente la grandeur de la valeur numérique de l'élément matriciel (du blanc au noir). Les éléments dans le carré gris représentent le système voulu. 82
- 2.9 Hamiltonien total ($\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$) écrit sous forme de matrice dans la base diabatique sans approximation. Le ton de gris dans chaque case représente la grandeur de la valeur numérique de l'élément matriciel (du blanc au noir). Les éléments dans le carré gris représentent le système voulu. 84
- 2.10 Hamiltonien total ($\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$) écrit sous forme de matrice dans la base diabatique après l'approximation de Heidelberg. Le ton de gris dans chaque case représente la grandeur de la valeur numérique de l'élément matriciel (du blanc au noir). Les éléments dans le carré gris représentent le système voulu. 89
- 2.11 Spectre électronique du système fictif. Gauche : sans couplage vibronique, les traits plain et pointillé représentent respectivement des transitions vers les états ϕ_1 et ϕ_2 . Droite : avec couplage vibronique. 92

2.12	Surfaces d'énergie potentielle adiabatiques excitées du problème modèle. Trait plein : premier état excité. Trait pointillé : deuxième état excité. Rectangle gris : région Franck-Condon. À l'intérieur du rectangle : fonction d'onde vibrationnelle fondamentale de l'état électronique fondamental.	94
3.1	Schematic structures of $[\text{MoOCl}(\text{CN-}t\text{-Bu})_4]^+$ and $[\text{MoOF}(\text{pyridine})_4]^+$	112
3.2	Structure of the cation in <i>trans</i> - $[\text{MoOF}(\text{pyridine})_4]\text{BPh}_4 \cdot 0.64 \text{CH}_3\text{OH}$. The structure was refined with an orientational disorder of the O-Mo-F axis (right) with almost equal population of the two orientations (0.473/0.527) and very similar geometries of ions with the two disordered orientations. Important bond distances and angles are summarized in Table 3.II.	117
3.3	Corrected luminescence spectrum of $[\text{MoOCl}(\text{CN-}t\text{-Bu})_4]\text{BPh}_4$ at 15 K (solid line) and calculated spectrum (dotted line).	118
3.4	Corrected luminescence spectrum of $[\text{MoOF}(\text{pyridine})_4]\text{BPh}_4$ at 80 K (solid line) and calculated spectrum (dotted line).	120
3.5	Pressure-dependent Raman frequency of the Mo-oxo stretching mode at room temperature. (a) $[\text{MoOCl}(\text{CN-}t\text{-Bu})_4]\text{BPh}_4$. Pressures (from bottom trace) : ambient, 12, 13, 16, 18, 21, 25, 29, 31, 35, 40, 52 kbar. (b) $[\text{MoOF}(\text{pyridine})_4]\text{BPh}_4$. Pressures (from bottom trace) : ambient, 12, 19, 23, 26, 30, 33, 36, 39, 43 kbar. Excitation : 633 nm	122

- 3.6 Pressure-dependent luminescence spectra at room temperature. (a) $[\text{MoOF}(\text{pyridine})_4]\text{BPh}_4$. (b) $[\text{MoOCl}(\text{CN-}t\text{-Bu})_4]\text{BPh}_4$. (c) Position of the luminescence band maxima as a function of pressure. Open circles: $[\text{MoOF}(\text{pyridine})_4]\text{BPh}_4$, solid circles: $[\text{MoOCl}(\text{CN-}t\text{-Bu})_4]\text{BPh}_4$. Dotted lines show the variations by $-8 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ and $+12 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ for $[\text{MoOF}(\text{pyridine})_4]\text{BPh}_4$ and $[\text{MoOCl}(\text{CN-}t\text{-Bu})_4]\text{BPh}_4$, respectively. 123
- 3.7 (a) Raman band maxima for the Mo-oxo stretching mode of $[\text{MoOCl}(\text{CN-}t\text{-Bu})_4]\text{BPh}_4$ as a function of pressure. (b) Luminescence band maxima of $[\text{MoOCl}(\text{CN-}t\text{-Bu})_4]\text{BPh}_4$ as a function of pressure. Triangles, squares and circles denote different series of experiments. 124
- 3.8 DFT-calculated molecular orbitals. HOMO (bottom) and LUMO (top) of $[\text{MoOCl}(\text{CN-}t\text{-Bu})_4]^+$. The HOMO is viewed along the Mo-oxo bond (left) and with the Mo-oxo bond vertically oriented (right). The Mo-oxo bond is vertically oriented for both views of the LUMO. 126
- 3.9 DFT-calculated molecular orbitals. HOMO (bottom) and LUMO (top) of $[\text{MoOF}(\text{pyridine})_4]^+$. Views are given along the Mo-oxo bond (left) and with the Mo-oxo bond vertically oriented (right). . . 127
- 3.10 (a) Calculated (DFT) variations of the HOMO (circles) and LUMO (squares) orbital energies as the Mo-Cl distance is shortened from its equilibrium value. (b) Calculated variations of the HOMO and LUMO orbital energies as the Mo-C (CN-*t*-Bu) distance is shortened from its equilibrium value. The energy difference between the orbitals (solid triangles) increases as bonds are shortened. (c,d) Calculated (TD-DFT) variation of the absorption band maximum for the transition to the the lowest triplet excited state. 134
- 3.11 Schematic view of the HOMO and LUMO energies as a function of the O-Mo-C angle α 136

3.12 (a) Calculated (DFT) variations of the HOMO (circles) and LUMO (squares) orbital energies as a function of O-Mo-C (CN- <i>t</i> -Bu) angle α . The vertical line denotes the experimental angle at ambient pressure. The energy difference between these two orbitals decreases with decreasing (solid triangles) (b) Calculated (TD-DFT) energy of the lowest-energy absorption transition as a function of the angle α	137
S3.1 Spectres corrigés de luminescence (à gauche) et d'absorption (à droite) de [MoOCl(CN- <i>t</i> -Bu) ₄]BPh ₄ à 15 K.	144
S3.2 Temps de vie à différentes températures de [MoOCl(CN- <i>t</i> -Bu) ₄]BPh ₄ à des énergies d'observation de 10750 (losange), 11270 (triangle), 11780 (carré) et 12730 cm ⁻¹	145
S3.3 Spectres Raman de [MoOCl(CN- <i>t</i> -Bu) ₄]BPh ₄ à différentes pressions (gauche) et maximum des bandes de vibration (droite) associées aux modes (a) Mo-C, (b) C-N et (c) BPh ₄ à (de bas en haut) 1 bar, 1, 12, 13, 16, 18, 21, 25, 29, 31, 35 et 40 kbar. Excitation 633 nm. . .	146
S3.4 Spectroscopie de [MoOF(py) ₄]BPh ₄ sous pression : (a) Maxima de la bande Raman pour l'élongation Mo-oxo. (b) Maximum de la bande de luminescence (-8,0 cm ⁻¹ /kbar).	148
S3.5 Forme des orbitales moléculaires de [MoOCl(CN- <i>t</i> -Bu) ₄] ⁺ (a) HOMO, gauche : vue selon la liaison Mo-oxo, droite : liaison Mo-oxo verticale, et (b) LUMO, liaison Mo-oxo verticale dans les deux vues.	149
S3.6 Forme des orbitales moléculaires de [MoOF(pyridine) ₄] ⁺ (a) HOMO, gauche : vue selon la liaison Mo-oxo, droite : liaison Mo-oxo verticale, et (b) LUMO, gauche : liaison Mo-oxo verticale, droite : vue selon la liaison Mo-oxo.	150

S3.7	Spectre de luminescence à différentes température du [MoOCl(CN- <i>t</i> -Bu) ₄]BPh ₄ . (b) Spectre Raman à différentes température du [MoOCl(CN- <i>t</i> -Bu) ₄]BPh ₄ . De haut en bas : 15, 60, 120, 150, 180, 270 K.	152
S3.8	Spectre Raman hors-résonance de [MoOCl(CN- <i>t</i> -Bu) ₄]BPh ₄ avec une longueur d'onde d'excitation de 9766 cm ⁻¹	153
S3.9	(a) Fréquence d'élongation Mo-oxo de [MoOCl(CN- <i>t</i> -Bu) ₄] ⁺ en fonction de la longueur de la liaison Mo-Cl. (b) Longueur calculée de la liaison Mo-oxo en fonction de la longueur de liaison Mo-Cl dans [MoOCl(CN- <i>t</i> -Bu) ₄] ⁺ . Les calculs DFT ont été effectués tels qu'ils sont décrits dans le texte. Le point le plus à droite sur l'axe Mo-Cl correspond à la géométrie à l'équilibre de la structure optimisée sans imposer une longueur spécifique à la liaison Mo-Cl. .	153
4.1	View of two crystallographically inequivalent [Pt(ttcn)en] ²⁺ ions in [Pt(ttcn)en](PF ₆) ₂ showing the labelling scheme. Thermal ellipsoids are shown at the 30 % level.	155
4.2	Representative pressure-dependent luminescence spectra for [Pd(ttcn)Cl ₂] at 4 kbar (bottom), 17, 21, 24, 27 and 31 kbar (top). The spectra are normalized and drawn with an offset along the vertical axis for clarity. A Raman peak is visible at approximately 16500 cm ⁻¹ and denoted by the asterisk.	163
4.3	Representative pressure-dependent luminescence spectra for a) [Pt(ttcn)Cl ₂] at 3 kbar (bottom), 15, 25, and 30 kbar (top) and b) [Pt(ttcn)en](PF ₆) ₂ at 3 kbar (bottom), 17 and 22 kbar (top). The spectra are normalized and drawn with an offset along the vertical axis for clarity. The sharp peaks denoted by the asterisk in a) are ruby luminescence.	165

- 4.4 Pressure-induced variation of luminescence band maxima E_{\max} : a) [Pd(ttcn)Cl₂], b) [Pt(ttcn)Cl₂] (squares) and [Pt(ttcn)en](PF₆)₂ (circles). The solid lines represent linear least-squares fits and are shown as a guide for the eye to illustrate the trends. 166
- 4.5 a) Pressure-dependent Raman spectra of [Pd(ttcn)Cl₂] at 3 kbar (bottom), 9, 12, 14, 16, 19, 21 and 23 kbar (top). b) Temperature-dependent Raman spectra of [Pd(ttcn)Cl₂] at 80 K (top), 105, 130, 155, 180, 205, 230, 255, 280 and 289 K (bottom). 169
- 4.6 a) Calculated frontier molecular orbitals for [Pt(ttcn)Cl₂] (lefthand column) and [Pd(ttcn)Cl₂] (rightand column) The LUMO (top row) have identical $d_{x^2-y^2}$ character, but the d -orbital contributions to the HOMO (bottom row) are different : d_{z^2} for [Pt(ttcn)Cl₂] and d_{xy} for [Pd(ttcn)Cl₂]. 171
- 4.7 a) Calculated HOMO-1, HOMO and LUMO molecular orbital energies for [Pd(ttcn)Cl₂] (left) and [Pt(ttcn)Cl₂] (right). The character of the main contributing metal d -orbital is indicated. b) Angular overlap calculations illustrating the effect of the out-of-plane distance of the metal ion, represented by the angle α , on the HOMO-1, HOMO and LUMO molecular orbital energies for a square-planar complex with four identical ligands. Solid lines are calculated for an e_{π}/e_{σ} ratio of 0.3, dotted line for a ratio of 0. . . . 173
- 4.8 a) Experimental and calculated metal-S distances. Experimental values for [Pd(ttcn)Cl₂] are from the pressure-dependent structures in ref. [4] and are shown as solid circles. Experimental values for [Pt(ttcn)Cl₂] at ambient pressure are shown as solid squares. Calculated values using the SIESTA program for [Pd(ttcn)Cl₂] and [Pt(ttcn)Cl₂] are denoted by open circles and squares, respectively. b) Calculated LUMO-HOMO energy differences for [Pd(ttcn)Cl₂] (circles) and [Pt(ttcn)Cl₂] (squares). 174

S4.1	View of a molecule of $[\text{Pd}(\text{ttn})\text{en}](\text{PF}_6)_2$ showing the labelling scheme. Thermal ellipsoids are shown at the 30 % probability level and hydrogen atoms are omitted for clarity.	179
S4.2	Pressure-dependent Raman spectra of $[\text{Pt}(\text{ttn})\text{Cl}_2]$ at 19 kbar (bottom), 26, 28, 31 and 33 kbar (top).	180
S4.3	Pressure-dependent Raman spectra of $[\text{Pt}(\text{ttn})\text{en}](\text{PF}_6)_2$ at 12 kbar (bottom), 20, 25, 25 and 30 kbar (top).	181
S4.4	Temperature-dependent Raman spectra of $[\text{Pd}(\text{ttn})\text{en}](\text{PF}_6)_2$	182
S4.5	Luminescence spectra of $[\text{Pd}(\text{ttn})\text{en}](\text{PF}_6)_2$ at room temperature and at 80 K, ambient pressure.	183
S4.6	Solution absorption spectrum $[\text{Pt}(\text{ttn})\text{en}](\text{PF}_6)_2$ in acetonitrile (concentration: 3.13×10^{-3} mol L ⁻¹).	184
S4.7	Comparison of calculated (solid lines) and experimental (dotted traces) Raman spectra of a) $[\text{Pt}(\text{ttn})\text{Cl}_2]$ and b) $[\text{Pd}(\text{ttn})\text{Cl}_2]$	185
S4.8	Orbitales calculées par DFT. (Gauche) ligand ttn : 1,4,7-trithiocyclononane. (Droite) ligand dth : 1,3-dithiocyclohexane.	186
5.1	Schematic structures of the complexes studied. M: Pd(II) or Pt(II). a) $[\text{MX}_4]^{2-}$ complexes, X ⁻ represents Cl ⁻ or Br ⁻ . b) $[\text{M}(\text{SCN})_4]^{2-}$	189
5.2	Calculated absorption spectrum for the $[\text{Pd}(\text{SCN})_4]^{2-}$ complex.	194
5.3	Calculated absorption spectrum for the $[\text{Pt}(\text{SCN})_4]^{2-}$ complex.	195
5.4	Calculated absorption spectrum for the $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ complex.	198
5.5	Calculated absorption spectrum for the $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ complex.	199
5.6	Calculated absorption spectrum for the $[\text{PdBr}_4]^{2-}$ complex.	200
5.7	Calculated absorption spectrum for the $[\text{PtBr}_4]^{2-}$ complex.	201
6.1	Schéma sommaire du chapitre 3.	211
6.2	Schéma sommaire du chapitre 4.	213

LISTE DES SIGLES

AOM	Angular Overlap Model
BO	Born-Oppenheimer
DFT	Density Functional Theory
FC	Franck-Condon
FFC	Facteur Franck-Condon
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
LVC	Linear Vibronic Coupling Model
py	pyridine
TD-DFT	Time-Dependent Density Functional Theory
ttn	1,4,7-trithiacyclononane

CHAPITRE 1

INTRODUCTION

Quand on pense aux technologies modernes, il est facile de s'émerveiller devant le savoir et les réalisations des humains. On a qu'à songer aux ordinateurs, aux médicaments, au monde qu'a ouvert l'arrivée des polymères synthétiques, tels les plastiques et les matériaux ultra-résistants et légers. Les chimistes ont un rôle primordial dans tout ce développement spectaculaire. Tous les matériaux existent en raison des interactions et liaisons chimiques qui unissent les atomes. Il existe une très grande variété de structures chimiques malgré le nombre limité d'éléments chimiques différents. Deux groupements constitués des mêmes atomes peuvent posséder des liaisons chimiques différentes, alors ils ne forment pas le même matériau.

Les propriétés de la matière découlent, dans la plupart des cas, de la nature de ces liaisons. Des systèmes de toute taille sont régis par ces principes. Un exemple simple et frappant qui illustre cette réalité est l'eau (H_2O) liquide. Si on compare sa température d'ébullition à celle d'autres molécules de même taille (NH_3 , H_2S , CH_4 , HF), on voit qu'elle est de l'ordre de 100 degrés Celsius plus élevée. Pourtant, les atomes qui forment ces molécules ne sont pas très différents. Comme on le sait, l'eau forme des liaisons spéciales (ponts hydrogène) qui existent dans très peu d'ensembles moléculaires. Ces liaisons sont plus fortes d'un ordre de grandeur que les liaisons intermoléculaires standards, ce qui confère à l'assemblage des molécules d'eau dans le liquide une très grande cohésion. La température d'ébullition dépend de cette cohésion, plus elle est forte, plus on doit fournir de l'énergie pour transformer le liquide en gaz. Ceci explique la température d'ébullition hors de l'ordinaire de l'eau liquide, un ensemble formé de petites molécules.

On parle couramment dans les nouvelles de catalyseurs pour diminuer la pollution engendrée par les voitures. Une catalyse implique un cycle entre le

catalyseur et l'intermédiaire qui ne dégrade pas ou très peu de catalyseur après chaque itération. Durant ce cycle le catalyseur se lie au substrat afin de faciliter et de diriger la réaction. En raison de ce cycle, peu de catalyseur est nécessaire pour transformer les réactifs. La catalyse est possible en raison de la présence d'un ou plusieurs intermédiaires spéciaux qui se brisent et se créent de manière efficace et précise.

D'autres propriétés d'un composé dépendent de plusieurs ou de l'ensemble des liaisons chimiques, de l'arrangement moléculaire. Par exemple, le magnétisme est une propriété d'un matériau. Cependant, il est impossible de prédire si un matériau est magnétique en regardant seulement les atomes. Fondamentalement, le magnétisme est une propriété atomique; un atome est soit paramagnétique ou diamagnétique. Par contre, il se manifeste toujours sous forme moléculaire; on observe un regroupement d'atomes, l'influence de plusieurs atomes magnétiques entre eux. Un oxyde de fer(II) présente du magnétisme, tandis qu'un autre complexe de fer(II) peut voir son magnétisme désactivé par l'absence d'alignement des moments magnétiques individuels.[1, chap. 11] Souvent, on décrit l'influence totale de toutes les liaisons d'un système à partir du concept de structure géométrique. Connaître cette structure est essentiel pour le développement de produits. Comment trouver la structure d'un solide? Si le système est non cristallin, amorphe, désorganisé, déterminer sa structure est extrêmement ardu. De l'autre côté, s'il est cristallin, la caractérisation est possible. La principale technique qui le permet est la diffraction des rayons X. Elle est presque universelle quant aux systèmes cristallins dont elle permet l'étude. Aussi, il existe plusieurs autres méthodes très puissantes, mais limitées à des molécules qui ont des propriétés spécifiques. On peut nommer la microscopie à effet tunnel à titre d'exemple. Elle permet de mesurer la structure des atomes à la surface (seulement) de matériaux conducteurs uniquement. Aussi, une méthode quotidiennement employée en chimie organique afin de vérifier le résultat de réactions chimiques est la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN). Elle permet même, en combinant expériences et calculs théoriques, de

déterminer la structure de très grandes molécules telles les protéines.

La structure géométrique moléculaire constitue seulement une partie de l'information importante à connaître dans la plupart des cas à l'étude. Plusieurs systèmes ont des structures similaires, mais des propriétés totalement différentes. La diffraction des rayons X permet de mesurer indirectement la position moyenne des noyaux. Dans la plupart des cas, cette position est équivalente à la structure à l'équilibre. Par contre, il est connu que les atomes des molécules tournent et vibrent, qu'un système n'est pas statique. De plus, il y a le mouvement des électrons qui joue un rôle important dans la dynamique d'un système. Par exemple, ce dernier effet est responsable des propriétés optiques des matériaux et on ne peut pas l'étudier uniquement en utilisant la diffraction des rayons X. Pour sonder le mouvement des noyaux, on utilise les méthodes de spectroscopie vibrationnelle, telles les spectroscopies d'absorption infrarouge et de diffusion Raman.

Les techniques de spectroscopie permettent de sonder, entre autres, la structure électronique. La lumière du spectre UV-visible (longueur d'onde d'environ 200 à 400 nm pour l'UV et 400 à 800 nm pour le visible) est absorbée par la matière, elle provoque des changements d'état électronique. Chaque état électronique est caractérisé par un comportement différent des électrons. Le cas le plus simple pour aborder ces principes est celui de l'atome d'hydrogène. Ce système est unique, car il possède seulement deux corps, un noyau et un électron. Pour cette raison, il est possible de solutionner exactement l'équation de Schrödinger, l'équation théorique à la base de toute description de propriétés à l'échelle des atomes et des molécules. En effet, on ne peut pas connaître l'évolution exacte (sous forme analytique) de tout système constitué de plus de deux corps qui interagissent. En chimie quantique, tout système de plus de deux électrons possède une solution exacte qui se présente sous une série infinie de termes en raison de la répulsion électronique. Comme on ne peut pas travailler avec une quantité infinie, on doit approximer la solution. Ceci est possible, car un nombre limité de termes de la série est nécessaire pour obtenir la solution de

l'équation de Schrödinger dans une précision équivalente à celle des expériences. Dans le cas de l'atome d'hydrogène, la solution exacte s'écrit à l'aide d'un seul terme, car il n'y a aucune répulsion électronique. La notion d'orbitale vient de ce système. Une orbitale est la fonction qui décrit, exactement, l'ensemble des propriétés d'un système ayant un seul électron. Lorsque l'on regarde un système à plusieurs électrons, on ne parle plus d'orbitale, mais d'états électroniques. Les états sont analogues aux orbitales pour un système à plusieurs électrons. Il est impossible de connaître exactement les états de ces systèmes, car la solution de l'équation de Schrödinger ne peut pas être connue exactement lorsqu'il y a plus d'un électrons. Par contre, cette contrainte n'empêche pas d'obtenir une solution approximative très précise à l'équation de Schrödinger. Les méthodes qui servent à résoudre l'équation de Schrödinger pour les systèmes à corps multiples sont approximatives.

En mécanique quantique, un système est identifié par une énergie et une fonction d'onde. Ces deux quantités sont trouvées en résolvant l'équation de Schrödinger. Pour un même système, on trouve plusieurs états différents caractérisés par une fonction d'onde différente et dans la plupart des cas, une énergie différente (état non dégénéré par opposition à état dégénéré). Un système stable (dans le temps) peut seulement se trouver dans un état donné par l'équation de Schrödinger, nommé état propre. Lorsque l'on fournit de l'énergie à une molécule, il n'est pas assuré qu'elle l'absorbe. Pour qu'un atome ou une molécule absorbe de l'énergie, ce qui implique un changement d'état (habituellement en un autre état propre), on doit donner une quantité qui correspond à la différence d'énergie entre deux états propres. Les différents états propres représentent des comportements différents du système. Par exemple, dans un état donné une molécule peut avoir une très grande densité électronique près des noyaux et très peu de densité dans les régions éloignées des noyaux. Par contre, dans un autre état, à une énergie différente, la densité électronique pourrait être plus grande dans une région éloignées des noyaux. Ceci influence grandement les comportements chimiques et physiques du système.

Néanmoins, il est pertinent d'utiliser les fonctions d'onde d'un système à un électron pour comprendre un système à plusieurs électrons. Le concept d'orbitales est très utile dans la compréhension des états. On n'en obtient pas tous les éléments présents dans un système à plusieurs électrons, mais un ensemble d'idées de départ pour traiter ; dans un langage destiné à la compréhension, on parle souvent des états comme étant des combinaisons d'orbitales. Les orbitales (atomiques) sont les solutions de l'équation de Schrödinger pour l'atome d'hydrogène. Lorsque l'atome d'hydrogène possède l'énergie pour se trouver dans sa première orbitale (solution de l'équation de Schrödinger pour l'atome d'hydrogène), nommée $1s$, l'électron possède une probabilité de présence (carré de la fonction d'onde) sphérique autour du noyau. Par contre, si on fournit suffisamment d'énergie à l'atome pour qu'il effectue une transition vers la troisième orbitale, $2p$, alors la probabilité de présence de l'électron est décrite par une autre fonction. Il y a maintenant une contrainte angulaire dans son mouvement. Ce qui fait que la densité électronique est très faible dans un espace de volume très petit autour du noyau. L'électron n'a plus accès à ce volume, ce qui n'est pas le cas pour l'orbitale $1s$. Alors, après la transition, le comportement de l'électron est grandement modifié. Pour ce qui est des molécules, les effets sont similaires, mais beaucoup plus compliqués en raison du grand nombre de particules qui interagissent les unes avec les autres, et ce même lorsque l'on traite une seule molécule. En plus, si on parle de matériaux, on doit tenir compte de tous les effets intermoléculaires (les particules de deux molécules différentes qui interagissent), ce qui augmente rapidement la difficulté du problème à résoudre.

Connaître la structure électronique est primordial dans la compréhension des phénomènes chimiques et physiques. L'analyse de la structure électronique est réalisée par la spectroscopie. On envoie un faisceau lumineux sur l'échantillon, il y a des interactions lumière-matière lorsque la lumière a une énergie qui correspond à la différence d'énergie entre deux états propres du système. Ces expériences produisent un spectre, soit l'intensité d'un signal lumineux en fonction de la longueur d'onde de la lumière détectée ; il existe plusieurs types de spectroscopie dans lesquelles on veut détecter différents types de photons pour mesurer le

spectre. À partir d'un spectre obtenu par une méthode de spectroscopie électronique (exemple : absorption UV-visible), on possède une quantité d'information sur la structure électronique. Par contre, ce n'est pas trivial de l'extraire des données expérimentales, car l'information sur la structure électronique est « cachée » dans le spectre. En effet, un spectre d'absorption classique montre simplement l'intensité de la lumière absorbée par les molécules à une longueur d'onde d'excitation donnée, et ce sur une plage de longueurs d'onde¹ (figure 1.1). À l'aide de cette information, il est possible de trouver la différence d'énergie entre deux états. Cependant, on ne sait pas, à première vue, s'il y a plusieurs états qui absorbent aux mêmes longueurs d'onde. Ou bien, on ne connaît pas la nature des états électroniques impliqués dans les transitions.

La spectroscopie n'offre pas une étude des niveaux d'énergie directement. En fait, on mesure des transitions entre ces niveaux (le système passe de l'état initial à l'état final suite à l'absorption de la lumière), alors les points initial et final définissent l'allure du spectre. Pour bien caractériser un niveau donné, il est souvent nécessaire d'effectuer plusieurs expériences de nature différente afin d'obtenir de l'information sur les niveaux initial et final; on veut réaliser des expériences qui fournissent de l'information sur une partie précise du système, et non sur l'ensemble, car il devient trop difficile de l'analyser en raison d'un trop grand nombre de variables. Tel que l'on voit sur la figure 1.1, un spectre peut être très compliqué. Ce spectre vibronique (des informations électroniques et vibrationnelles combinées) du permanganate de potassium comporte plusieurs systèmes de bande (entre 19000 et 32000 cm^{-1}) et aussi de la résolution qui montre les progressions vibroniques (série de bandes séparées par environ 700 cm^{-1} autour de 19000 cm^{-1}). On voit bien à l'oeil ces caractéristiques. Par contre, il faut des modèles théoriques pour extraire un sens physique du spectre; sans modèle, il est difficile d'en dire davantage, si ce n'est que l'échantillon

¹Le nombre d'onde sera utilisé comme variable indépendante pour les spectres. Bien que les appareils puissent seulement séparer la lumière selon sa longueur d'onde (et non selon l'énergie), les nombres d'onde étant proportionnels à l'énergie, il est alors plus simple de représenter un spectre selon cette quantité dont les unités sont cm^{-1} .

absorbe fortement à 19000 cm^{-1} et très peu à 24000 cm^{-1} .

Les études dans le domaine des spectroscopies expérimentales sont très importantes et présentent un haut niveau de difficulté, car toute l'information voulue n'est pas dévoilée simplement en regardant un spectre. Pour aider les spectroscopistes, les théoriciens ont développé des méthodes de simulation de spectres à partir des principes fondamentaux. À l'aide de leurs modèles, il est possible de relier des caractéristiques de la structure électronique à des aspects compliqués du spectre, soit la position en énergie des bandes, absolue ou bien des unes par rapport aux autres, l'intensité relative ou absolue des bandes, des patrons spéciaux. De plus, la théorie donne accès directement aux niveaux d'énergie, pas seulement aux transitions, ce qui est un atout majeur.

Il existe deux grandes classes de modèles théoriques. Dans la première catégorie, on retrouve les modèles qui sont purement *ab initio*. Pour la plupart, ils découlent de l'équation de Schrödinger dépendante ou indépendante du temps. Ils sont soit exacts, telle la méthode d'interactions de configurations complètes (Configuration Interaction, IC), soit ils contiennent des approximations plus ou moins sévères, telles la théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory, DFT), la méthode de Hartree-Fock (HF) et la théorie des perturbations de Møller-Plesset de deuxième ordre (Møller-Plesset perturbation theory second order, MP2). Ces dernières méthodes appartiennent au monde de la chimie quantique (les calculs de la structure électronique).[2] L'autre classe de modèles théoriques dérivent aussi des équations fondamentales, mais ces modèles sont modifiés à l'aide d'approximations afin de contenir directement des paramètres ayant un sens physique. Les approximations sont fondées sur la nature chimique et physique du problème. L'équation à résoudre étant générale, il est possible de l'adapter (restreindre la généralité) au problème traité. Par exemple, si à l'aide de données expérimentales, on déduit que notre système a une structure très rigide, on peut restreindre l'espace du système comme approximation, ce qui rend l'équation générale particulière au problème. Il existe aussi des approximations de nature mathématique qui visent à éliminer des termes de

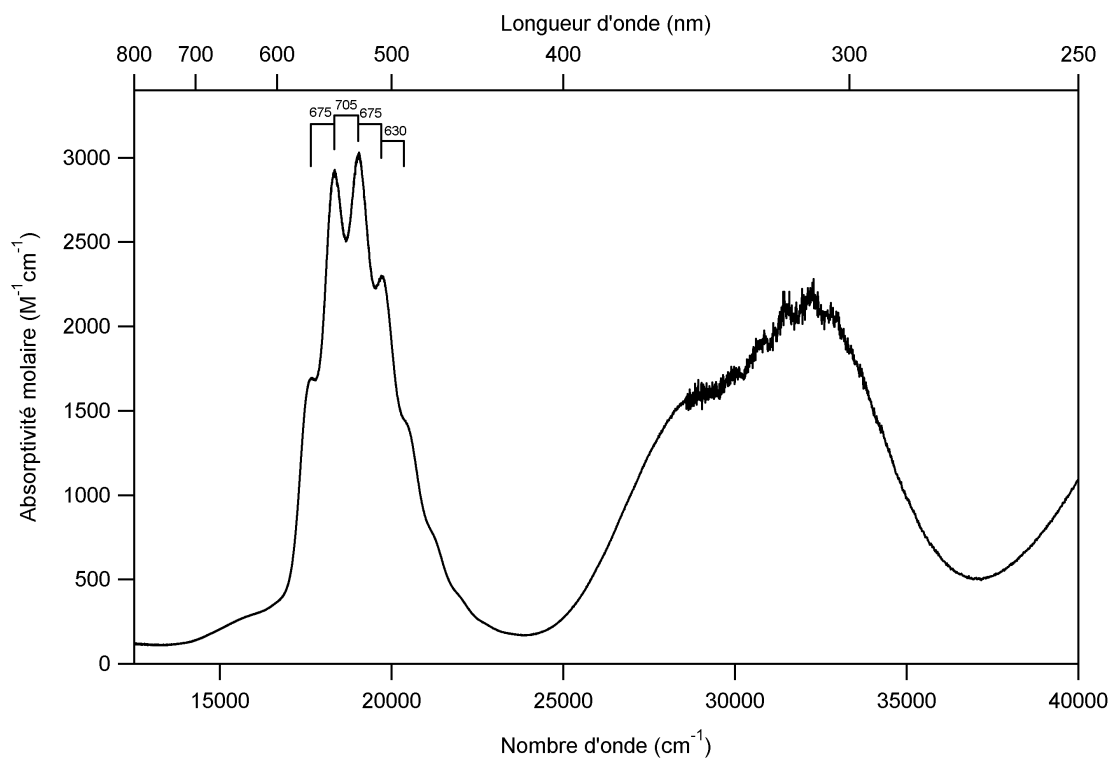


Figure 1.1 – Spectre d'absorption UV-visible d'une solution aqueuse de $[\text{MnO}_4]^-$ à température ambiante. Les nombres au-dessus de la bande centrée à 19000 cm^{-1} représentent l'énergie approximative des intervalles vibroniques.

l'équation, difficiles à calculer, en raison de leur petite valeur par rapport à d'autres termes. Ceci diminue l'exactitude globale du calcul. Cependant, si l'approximation est bonne, la précision que l'on désire est atteinte avec ou sans le terme petit. Dans cette catégorie, on retrouve, par exemple, le modèle du recouvrement angulaire (Angular Overlap Model, AOM) qui est purement électronique et empirique. On ajuste alors les paramètres du modèle de manière à représenter le mieux possible les données expérimentales. Ainsi, tout en étant conscient des approximations du modèle et de leur effet sur la vraie solution, on peut déduire des paramètres physiques indirectement en ajustant le modèle sur les données expérimentales. On peut ultimement identifier les états que l'on a étudié en spectroscopie et par le fait même, comprendre, assigner le spectre. Souvent les modèles de la première classe apportent des résultats plus précis et permettent davantage de prédictions, mais ces méthodes sont très difficiles à appliquer, et ce même à des systèmes de cinq à dix atomes. La deuxième catégorie de méthodes présente un niveau d'approximation souvent très élevé, mais est plus facilement utilisable, voire la seule alternative envisageable dans la plupart des cas. Des approximations très efficaces, dont on connaît très bien les limites, existent, telle l'approximation de Born-Oppenheimer. Chaque système présente un degré de difficulté différent quant à sa caractérisation. Pour notre étude, on utilise, entre autres, le modèle théorique du recouvrement angulaire qui est une reformulation de la théorie du champ cristallin, ainsi que la théorie de la fonctionnelle de la densité.

1.1 Structure électronique des complexes des éléments de transition

L'étude des complexes inorganiques est très intéressante pour plusieurs raisons. D'abord, un nombre important de technologies fonctionne à l'aide de ces complexes. Plusieurs lasers couramment utilisés sont basés sur les métaux de transition. Par exemple, le laser à rubis est utilisé en médecine. Il permet, entre autres, de modifier la cornée de l'oeil pour améliorer la vue d'un patient qui nécessite des verres et

d'effacer les tatouages permanents.

Les complexes inorganiques ont des interactions particulières entre eux. Il est possible de décortiquer les matériaux à base de métaux de transition en sous unités qui ne contiennent qu'un seul ou quelques atomes métalliques. Souvent, ces unités sont directement responsables des propriétés des matériaux. Par contre, dans d'autres cas, on doit absolument regarder l'ensemble, traiter les interactions entre les sous-unités qui forment le tout.

Les études spectroscopiques et théoriques détaillées, même sur des petits systèmes, sont difficiles à réaliser. Tel que mentionné au paragraphe précédent, lorsque l'on étudie un grand système dans lequel on peut découpler un ou plusieurs degré de liberté en effectuant des approximations mineures, on doit saisir cette opportunité. En effet, le coût d'étudier le grand système est trop élevé, voire irréalisable. Même dans les cas pour lesquels les approximations nécessaires afin de subdiviser le problème sont sévères, il s'avère qu'étudier quand même le système découpé est crucial afin de développer une stratégie pour caractériser le système global. Cette approche permet de cerner davantage le problème global.

Par exemple, le rôle des contre-ions dans les complexes de métaux de transition est souvent négligé dans les études spectroscopiques et théoriques de base. Étant donné qu'ils ont un effet très souvent négligeable sur la structure électronique des complexes, en première approximation, on ne les inclut pas dans l'analyse. À la lumière des premiers résultats, on juge si on doit les inclure dans le traitement ou continuer sans eux. Les contre-ions jouent assurément un rôle dans la manifestation des propriétés physiques, comment peut-on vérifier leur impact? On peut assez simplement remplacer un contre-ion par un autre très différent afin de vérifier s'il a un impact réel dans les spectres ou tout autre expérience. Dans certains cas, ils sont spectateurs, c'est-à-dire qu'ils équilibrent principalement les charges électrostatiques afin d'avoir un matériau neutre. Dans ces cas, on s'aperçoit en modifiant le contre-ion que la structure électronique et les propriétés physiques sont très peu modifiées. Pour d'autres systèmes, le contre-ion peut participer, par exemple, à diriger l'empilement cristallin. Un matériau peut ainsi acquérir un haut

degré de symétrie globale. Certaines propriétés physiques et chimiques dépendent des caractéristiques de la maille élémentaire du matériau. Alors, en modifiant la maille élémentaire à l'aide de différents contre-ions, on peut affecter ces propriétés.

Les contre-ions peuvent contrôler le type de liaisons intermoléculaires et intramoléculaires effectuées par les ligands. Un exemple de base dans lequel ce phénomène intervient est la modification de la structure des complexes créés avec le ligand thiocyanate (SCN^-) selon le contre-ion utilisé. Le SCN^- peut se lier au métal par l'atome de soufre ou par celui d'azote. Dépendant du contre-ion utilisé, il est possible que le ligand thiocyanate adopte une configuration ou l'autre. Cette forme d'isomérisation d'enchaînement est contrôlée par l'affinité entre l'atome de soufre ou d'azote avec le contre-ion.[3]

La première analyse des données expérimentales sur les matériaux inorganiques est conduite en considérant le complexe isolé. On procède ainsi, car tel que mentionné plus haut, les propriétés physiques de ces matériaux proviennent principalement de celles du complexe isolé. Pour vérifier si en effet le complexe présente les mêmes propriétés que le matériau (solide), on compare la structure électronique d'une solution diluée du complexe et celle du solide. La solution permet d'isoler les molécules afin de les avoir sous forme de sous-unités. Les effets du solvant peuvent être corrigés en effectuant la mesure dans plusieurs solvants différents, ce qui permet d'établir, en quelque sorte, à quel point cette technique « d'isolation » des complexes est justifiée. Le concept est illustré par une comparaison des spectres d'absorption UV-visible du rubis (un solide d'oxyde d'aluminium dopé au chrome(III)) [4] et d'une solution du complexe hexaaquo du chrome(III) ($[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$) [5, p. 480, figure 20] qui illustre à quel point les environnements concentrés (propices aux interactions intermoléculaires) et les environnements dilués peuvent être similaires dans le cas des métaux de transition. Dans les deux systèmes, la géométrie immédiate autour du chrome est octaédrique. Les atomes les plus près du métal sont des oxygènes dans les deux cas, mais les atomes liés aux atomes d'oxygène sont différents. On voit sur la figure 1.2 que, hormis un décalage global d'environ 2500 cm^{-1} du système de

bandes, les spectres d'absorption du solide et de la solution diluée sont très similaires, et ce bien que l'environnement soit différent. Le décalage peut être causé par la différence entre les ligands dans les deux complexes ainsi que par la présence de solvant dans la solution. Par après, on compare les études de structure électronique, effectuées par spectroscopie d'absorbance UV-visible sur le solide et sur la solution afin de réellement savoir s'il est juste de traiter le système en sous-unités. Par exemple, les couleurs vives (le permanganate de potassium est mauve, figure 1.1) qui sont caractéristiques des complexes inorganiques, sont souvent créées par la somme de complexes individuels absorbant aux mêmes longueurs d'onde. Il suffit donc de comprendre les transitions électroniques dans le domaine du visible d'une unité de complexe isolé pour déduire la couleur du matériau contenant plusieurs molécules.

Les premières transitions électroniques des complexes de métaux de

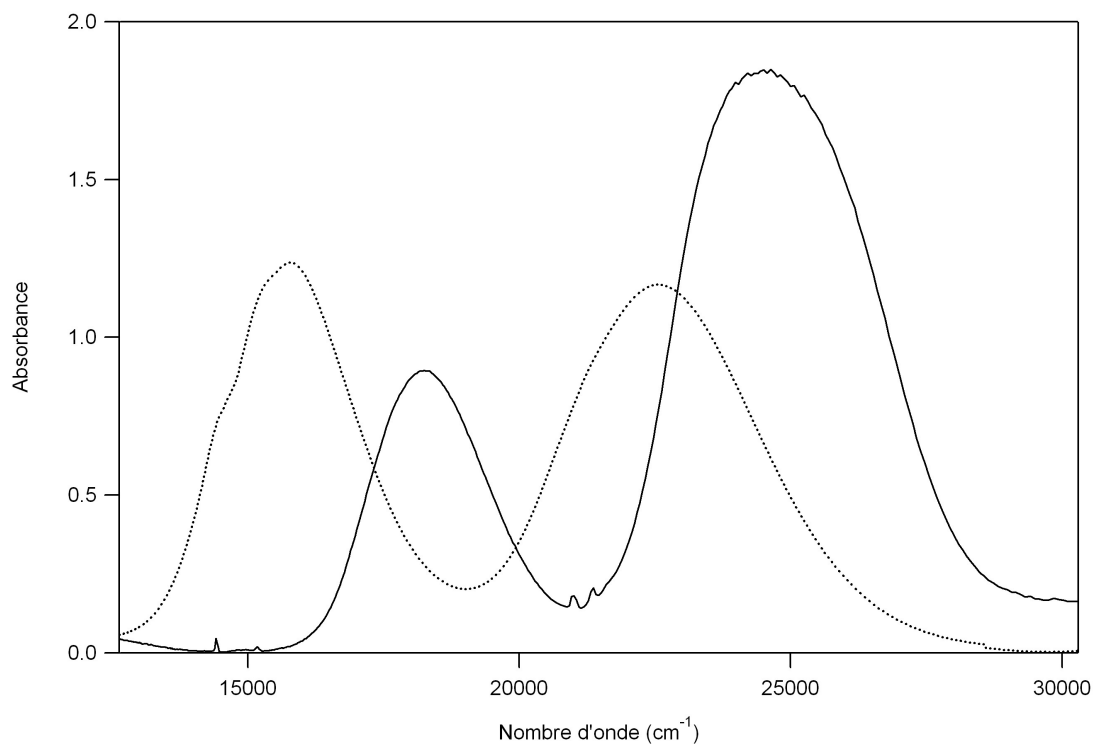


Figure 1.2 – Spectres d'absorption UV-visible du rubis (trait plein) et d'une solution 0,06 M de $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6].3\text{Cl}$ dans l'eau (trait pointillé).

transitions (des trois rangées du tableau périodique) sont, généralement, dans le proche-infrarouge ou dans le visible. Ceci est d'intérêt pour l'humain étant donné que sa vision est optimisée pour ce domaine. L'habileté de l'oeil à détecter ces photons découle directement de la plage d'émission lumineuse du soleil. Sachant que le soleil émet très intensément dans le visible, on peut développer des matériaux qui absorbent fortement cette gamme d'énergie. L'utilisation de l'énergie solaire par les humains est très importante. De leur côté, les plantes possèdent des dispositifs moléculaires capables, par le processus de photosynthèse, de transformer l'énergie de la lumière visible (du soleil) en d'autres formes d'énergie. Elles emmagasinent l'énergie de la lumière sous forme de glucides qui, pour survivre, sont ingérés par la grande majorité des gros organismes (comme les mammifères). On cherche alors à créer des dispositifs moléculaires qui peuvent transformer la lumière en énergie autre, mais pas nécessairement en imitant la nature. À titre de source non polluante et inépuisable, l'énergie solaire constitue une bonne alternative aux sources telles le charbon, l'huile et le nucléaire. Le silicium domine le monde des capteurs d'énergie solaire. Le rendement maximal de conversion de la lumière en énergie est relativement bas pour les systèmes de silicium. Par contre, des complexes inorganiques à base de ruthénium(II) présentent des caractéristiques très intéressantes pour la construction de capteurs.[6, chap. 5, p. 165] Leur principal atout est une forte absorption de la lumière du visible et une bonne aptitude à transférer l'énergie ainsi accumulée dans des circuits électriques. Cependant, la recherche dans ce domaine est encore jeune et n'arrive pas à atteindre la qualité du silicium.[7]

Les transitions électroniques dans le domaine du visible des métaux de transition impliquent des états localisés sur les orbitales d centrées sur le métal. Considérant le caractère d seulement, il est possible d'effectuer une bonne première analyse des expériences. On peut ensuite inclure les effets d'échange et de corrélation électroniques, ainsi que le couplage spin-orbite pour obtenir une bonne description des états. Or, ces corrections sont très difficiles à obtenir précisément et il est essentiel d'étudier une version simplifiée du système si on

désire effectuer une analyse très poussée. En ayant une idée générale, des propriétés du système, on peut ensuite développer plus adéquatement des approximations aux effets difficiles à modéliser.

Plusieurs complexes inorganiques qui présentent des propriétés intéressantes ont une structure très simple. On voit souvent des complexes pour lesquels seuls les atomes liés directement au métal influencent les premières transitions. Alors, la structure effective du complexe comporte peu d'atomes, même si la structure réelle est très grande. Il est aussi possible de recréer l'effet électronique d'un très gros ligand en utilisant un plus petit ligand au cours des expériences, ce qui rend les résultats expérimentaux plus simple à analyser.

Dans une situation idéale, les complexes présentent un haut degré de symétrie. Ceci permet d'assigner facilement, à l'aide de la théorie des groupes, un ensemble de propriétés mathématiques spécifiques aux états vibrationnels et électroniques (ou vibroniques dans les cas plus compliqués), ce qui facilite l'assignation, donc la compréhension des spectres. Par exemple, on peut prédire qu'un mode de vibration appartenant à une représentation irréductible de symétrie totale n'engendre pas l'effet Jahn-Teller.

En bref, lorsque l'on s'intéresse aux principes fondamentaux, on doit sacrifier l'étude précise des systèmes trop compliqués. Par contre, lorsque l'on se penche vers les matériaux inorganiques, en raison de la nature électronique du métal, le sacrifice est moins grand, car la portée des interactions est moins grande, la structure moins compliquée et la symétrie plus élevée.

Au niveau de la structure électronique des complexes de métaux de transition, l'état fondamental est isolé des autres, alors l'approximation de Born-Oppenheimer (BO) est très bonne. Comme il sera expliqué plus loin dans la section 2.2, l'approximation BO est au coeur de presque toutes les études théoriques. De plus, notre compréhension sous forme de surface d'énergie potentielle en découle. Elle permet de regrouper les états électroniques à différentes coordonnées des noyaux selon leur énergie. Elle repose, selon une vision simplifiée, sur le fait que les électrons sont beaucoup plus légers que les noyaux.

Alors leur mouvement ne s'effectue pas sur la même échelle de temps, ce qui permet de les découpler, soit les traiter en deux étapes plus simples au lieu d'une seule étape de calculs plus compliquée. L'approximation n'est pas valide lorsque l'énergie de deux surfaces est similaire. Dépendant de la nature du croisement défini par la force du couplage entre les états et la position spatiale du croisement, l'approximation peut être encore valide dans la région de l'espace qui est d'intérêt pour nos études. Ce ne sont pas toutes les surfaces qui engendrent une brisure plus ou moins importante de l'approximation BO. Le couplage entre certains états électroniques est strictement nul, le croisement des surfaces est permis. On peut le déterminer à l'aide de la théorie des groupes.

Dans la plupart des systèmes, l'état fondamental, autour de la structure d'équilibre est isolé des états excités. Les états qui peuvent le croiser sont à plus hautes énergies. Ces états ont des configurations électroniques dominantes différentes de celles de l'état fondamental, ce qui entraîne, en général, une importante différence d'énergie. Les électrons étant très légers, les états électroniques sont, habituellement, grandement séparés en énergie, tel que nous apprend l'approximation de la particule dans une boîte. Par contre, certaines molécules, telles NO_2 [8, p. 184] et les complexes inorganiques du cuivre(II) tels $[\text{CuF}_6]^{4-}$ octaédrique [9, 10], ne se comportent pas comme la majorité. On ne peut pas décrire leur état fondamental avec l'approximation BO. On doit absolument inclure le couplage entre les électrons et les noyaux (couplage vibronique). Ces analyses sont beaucoup plus compliquées. On doit aussi examiner l'état excité. Il existe des complexes dont la densité d'états (excités) à basse énergie, celle de la première transition électronique, est très faible. Dans certains cas, on peut même dire que l'état excité est isolé des autres états, ces derniers étant à plus haute énergie. Pour un tel état, l'approximation BO est juste. Ceci doit être pris en considération lors du choix des systèmes à étudier, car des états à proximité mènent souvent à l'invalidité de l'approximation BO, ce qui rend l'analyse détaillée beaucoup plus difficile à effectuer.

Pour un système réel, il est commun que la géométrie du complexe ne soit

pas idéale, c'est-à-dire un peu déformée par rapport à la structure idéale de haute symétrie. Souvent ces complexes sont déformés par l'environnement, le reste du système, car les complexes ne sont pas réellement isolés. Traditionnellement, on tentait de créer une série de complexes, dont la structure électronique autour du métal est peu perturbée, en modifiant les ligands. Ainsi, si les modifications sont assez faibles, on peut extraire la réponse du centre métallique à ces changements dans le but d'obtenir des propriétés physiques sur le métal que l'on ne peut pas avoir à partir d'une seule substance. Par contre, substituer les ligands peut bouleverser la structure électronique de maintes façons, telles qu'en altérant le caractère des liaisons, en oxydant ou réduisant le métal, et même en changeant le nombre de ligands coordonnés au métal. Il est donc très difficile d'obtenir une série de systèmes qui offre une bonne similitude avec le problème cible, alors la tendance qu'on croit observer n'est pas caractéristique du métal, car la perturbation est trop importante.

En variant les conditions expérimentales, il est possible de modifier la structure d'un composé. Des expériences montrent qu'en abaissant la température les transitions électroniques sont affectées.[11] Cependant, les changements structuraux induits sont très mineurs.

Une autre méthode expérimentale a été développée afin de modifier légèrement un système, soit l'application d'une pression hydrostatique sur le composé.[12] On place la substance, entre deux diamants, dans un trou de 200 μm de diamètre percé sur une feuille d'acier. La substance est cloîtrée entre l'acier et les diamants. On introduit dans la cellule de l'huile minérale chimiquement inerte, le Nujol, un ensemble de longs alcanes, afin de transmettre la pression uniformément. C'est en fait le Nujol qui est comprimé linéairement par les diamants. Comme l'huile est liquide, elle redistribue la pression dans toutes les directions, ce qui permet au complexe inorganique de ne pas être modifié préférentiellement selon un axe donné. La pression est appliquée mécaniquement sur les diamants au moyen d'une presse métallique. On peut atteindre plusieurs milliers de fois la pression atmosphérique en utilisant cette presse à diamants. Traditionnellement, on se situe entre 1 bar et 50 kbar ($10^5 \text{ Pa} = 1 \text{ bar}$) durant les expériences. Pour connaître la pression interne

transmise par l'huile, on emploie une sonde à l'intérieur de la cellule. Étant donnée la fine taille du trou, on opte pour une sonde moléculaire, soit le rubis. L'émission rouge du rubis, que l'on voit sur le spectre de la figure 1.2 (trait plein) à 14400 cm^{-1} , varie de manière connue en fonction de la pression hydrostatique :

$$p \text{ (kbar)} = 3808 \left[\left(\frac{\lambda \text{ (nm)}}{694,2 \text{ nm}} \right)^5 - 1 \right]. \quad (1.1)$$

L'étalonnage a été conduit sur une grande plage de pression.[13] Il suffit d'enregistrer, sur une courte plage d'énergie, le spectre d'émission du rubis à chaque pression désirée, et à partir de la position du maximum de la bande, on détermine la pression. La quantité de rubis utilisée doit être suffisante pour permettre sa détection, mais pas trop grande pour ne pas masquer le signal de l'échantillon.

On couple la pression, principalement, avec les techniques de spectroscopies Raman et de luminescence. Étant donné que les deux techniques impliquent la détection de photons dirigés dans toutes les directions, provenant de l'échantillon, il suffit d'utiliser un microscope afin de recueillir un maximum de lumière. Ici, aucun alignement précis n'est requis. Par contre, lorsque l'on veut effectuer de la spectroscopie d'absorption, on doit placer de manière colinéaire le détecteur, la source et l'échantillon. En effet, étant donné que l'on désire mesurer la diminution en intensité, selon certaines longueurs d'onde, d'un faisceau incident, alors, les trois éléments du spectromètre (échantillon, détecteur et source) doivent être alignés afin que la lumière incidente traversant l'échantillon, y soit modifiée et ensuite détectée. Certains groupes de recherche utilisent un système de pression analogue adapté à la diffraction des rayons X. Il est possible de suivre les changements structuraux de complexes à différentes pressions.[14]

Contrairement à la température, la pression engendre des modifications de structure significatives.[15] Il est donc possible de déformer des complexes depuis leur forme idéale jusqu'à un point où ils ressemblent davantage à la forme réelle que l'on désire étudier. Si on n'arrive pas précisément à cette structure réelle, on

obtient tout de même des tendances qui indiquent à quel point le matériau est sensible aux déformations ainsi que leurs conséquences. Les perturbations entraînées par la pression sont bien visibles en spectroscopie, elles affectent considérablement le spectre.

Normalement, l'énergie des transitions augmente ou diminue suite à l'application de la pression. On sait que les deux états impliqués au cours de la transition sont affectés différemment par la pression. Le changement d'énergie potentielle engendré par la pression altère les états électroniques. On peut voir la pression externe comme une énergie potentielle additionnelle qui modifie celle de la molécule. Alors, la structure à l'équilibre change ainsi que la forme de l'ouverture de la surface d'énergie potentielle. Par exemple, si dans un état excité, la molécule possède une liaison plus longue qu'à l'état fondamental, l'application de la pression frustre cette élongation et déstabilise cet état, l'énergie augmente. Si pour le même système, l'état fondamental ne présente aucune particularité de ce type par rapport à la pression, son énergie varie peu. La transition qui en résulte est déplacée à une plus haute énergie. Il est donc possible de déterminer, en partie, la nature des états impliqués, ce qui est plus dur, voire impossible à partir seulement du spectre à pression ambiante. D'éminents chercheurs dans le domaine de la physique et de la chimie de la matière condensée ont publié un article très intéressant sur les concepts de l'application de grandes pressions sur des systèmes chimiques.[16] Ils énoncent des « règles » fondamentales pour la compréhension des phénomènes chimiques qui existent à hautes pressions. En général, on constate que les orbitales à caractère liant sont stabilisées (figure 1.3a) et celles à caractère anti-liant, déstabilisées avec l'augmentation de pression (figure 1.3b). C'est un bon point de départ pour interpréter des études de pression. Dans certains cas, le portrait se complexifie. L'état excité peut changer de nature, en raison du rapprochement d'un deuxième état excité voisin, à plus haute pression. On assiste alors à un changement radical de l'allure de la bande d'émission.

En bref, en appliquant un très grande pression sur un système, on y induit des

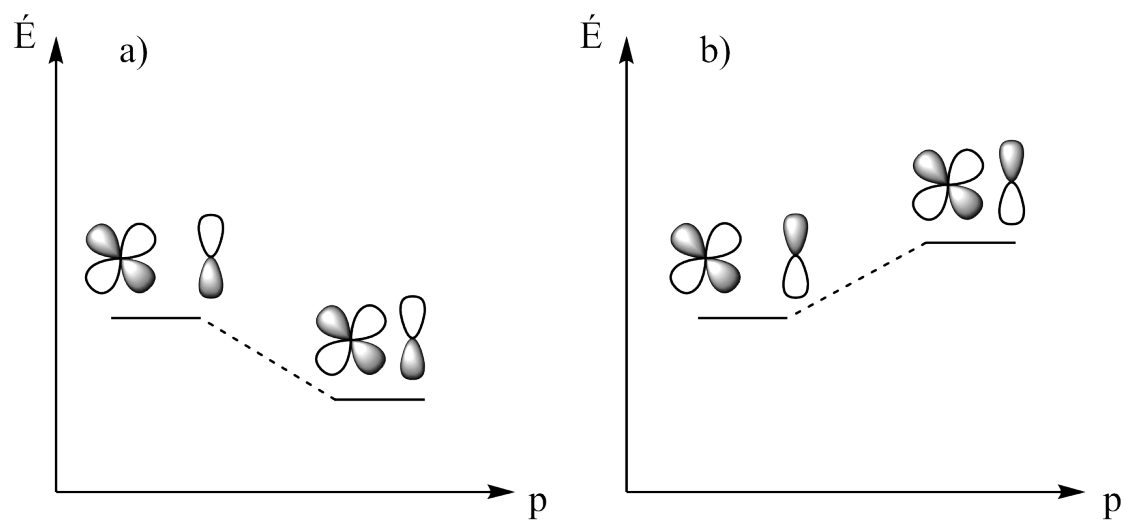


Figure 1.3 – Variation d’une orbitale moléculaire liante (a) et anti-liante (b) sous pression.

modifications significatives au niveaux chimiques. À l’aide de cet effet, on étudie les déformations des molécules. Les changements mesurés dans les spectres, en réponse à la pression, dépendent de la nature des états en jeu. Cette information est difficilement accessible sans effectuer une séquence de petits changements structuraux. La variation de température n’est pas suffisante et les changements chimiques, nouveaux ligands, sont souvent trop drastiques et dénaturent le sujet d’étude. Contrairement à ces méthodes, l’application de pression permet d’effectuer des petites modifications, qui conservent l’essentiel du système, pour ainsi étudier directement la réponse aux perturbations.

1.2 Plan de la thèse

1.2.1 Survol

Le thème central de ma thèse est la spectroscopie, tant expérimentale que théorique. En fait, notre but est d’étoffer la compréhension de la spectroscopie expérimentale à l’aide de calculs théoriques. Lorsque l’on exécute ce type d’analyse, on ne doit jamais oublier que le « vrai » résultat provient de l’expérience. On doit être bien averti lorsque l’on met en doute un résultat

expérimental à partir de considérations théoriques toutes aussi bonnes peuvent-elles être. Nous avons principalement étudié des complexes de métaux de transition.

Les études traitées dans les chapitres 3, 4 et 5 visent un même but général. On désire étendre la compréhension sur la nature électronique des ligands ainsi que leurs interactions. Plusieurs composés différents présentent des spectres électroniques très similaires, bien que ces composés soient très différents structurellement. La pression est utilisée afin de « déranger » la structure du complexe étudié. De cette manière, il m'est possible, par la réaction du complexe à la faible perturbation induite par la pression, d'obtenir de l'information supplémentaire sur la nature des ligands qui est inaccessible par des méthodes conventionnelles.

1.2.2 Résumé du chapitre 3

Le complexe $[\text{MoOCl}(\text{CN-}t\text{-Bu})_4]\text{BPh}_4$ est choisi comme sujet d'étude pour plusieurs raisons qui ont été énoncées indirectement tout au long des paragraphes précédents. L'ion $[\text{MoOCl}(\text{CN-}t\text{-Bu})_4]^+$ possède une liaison très forte, Mo-O, située sur le même axe (z) qu'une plus faible, Mo-Cl. Par contre, la nature électronique de ces deux fragments est similaire. Les deux sont des électro-donneurs, mais le chlorure est simplement moins fort que l'oxo. La liaison Mo-oxo ($1,758 \text{ \AA}$) est particulièrement forte (une des plus fortes liaisons métal-ligand qui existe) tel qu'en fait foi sa fréquence vibrationnelle d'environ 950 cm^{-1} , par rapport à environ 400 cm^{-1} pour les liaisons Mo-carbone ($2,178 \text{ \AA}$) et 200 cm^{-1} pour la liaison Mo-chloro ($2,410 \text{ \AA}$). Les ligands dans le plan xy présentent un caractère global métal-ligand π liant en raison du caractère accepteur- π des ligands isocyanates. Il y a un couplage entre les orbitales π^* vides du CN-R qui permet un partage des électrons π^* des liaisons Mo-CN. Ceci a pour effet de renforcer les liaisons Mo-CN, car les orbitales anti-liantes sont moins remplies. Cet effet est communément appelé rétro-donation. Le système présente donc différents types d'interactions. L'utilisation de ligands accepteur- π dans le plan équatorial est peu documentée pour des complexes de ce type. Des travaux

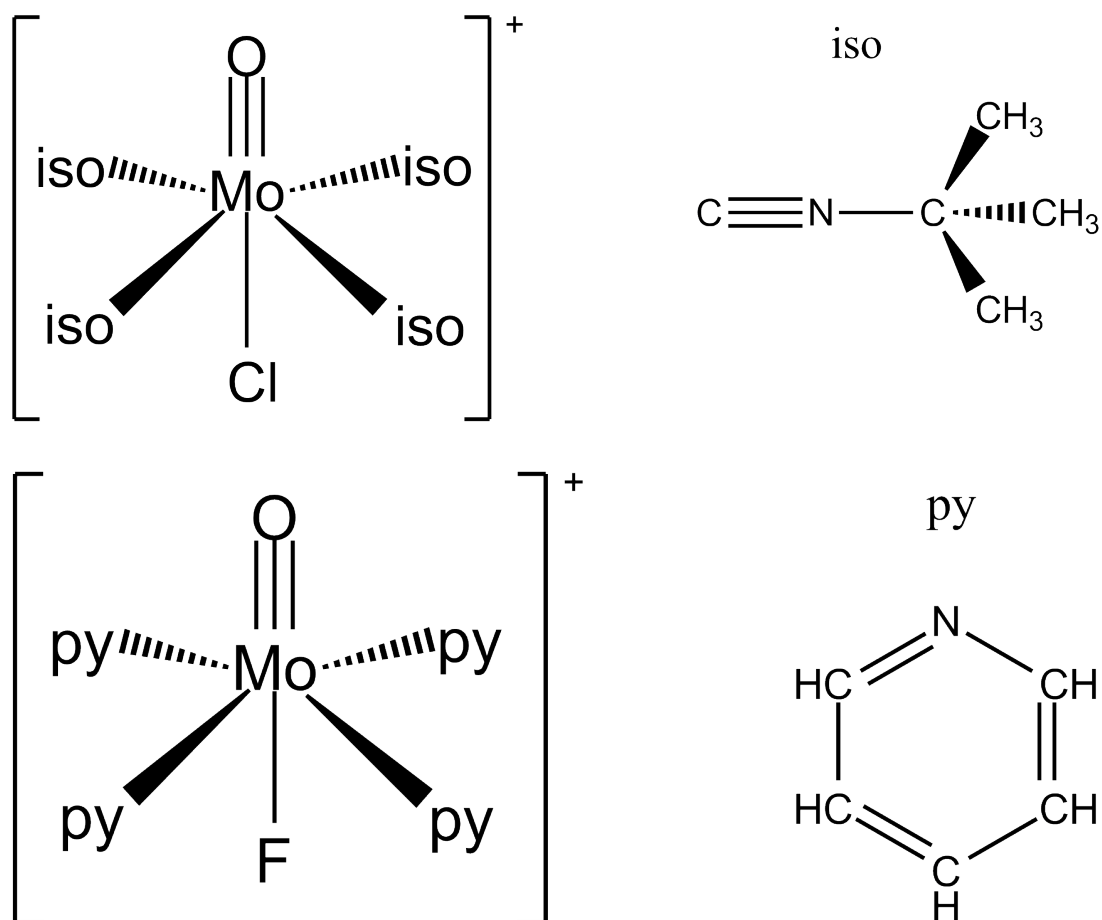


Figure 1.4 – Haut : structure de l'ion $[\text{MoOCl}(\text{CN-}t\text{-Bu})_4]^+$ et du ligand isocyanate. Bas : structure de l'ion $[\text{MoOF}(\text{pyridine})_4]^+$ et du ligand pyridine. Les quatre ligands pyridine ont le vecteur normal (associé au plan) perpendiculaire à l'axe O-Mo-F.

antérieurs démontrent que l'effet de la pression, sur différents complexes de rhénium(V), soit $[\text{ReOXL}_4]^n$ et $[\text{ReO}_2\text{L}_4]^m$ avec L, un ligand électro-donneur et X, un halogène, est important et influence la structure électronique.[17, 18] Notre étude est effectuée sur des complexes de la deuxième période des éléments de transition (4d). Il s'agit des premières études de pression conduites sur un complexe d'élément de transition 4d.

Y a-t-il d'autres raisons qui justifient le choix du complexe $[\text{MoOCl}(\text{CN-}t\text{-Bu})_4]\text{BPh}_4$? Dans ce complexe, le molybdène est de degré d'oxydation (IV), donc de configuration électronique d^2 . La structure de la

molécule étudiée est un octaèdre déformé, ce que la cristallographie confirme.[19] Au niveau électronique, le champ cristallin d'un octaèdre parfait (figure 1.5) sépare les cinq orbitales $4d$ de l'ion Mo^{4+} en deux groupes, les t_{2g} (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) et les e_g ($d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}). Les orbitales moléculaires formées par les t_{2g} sont de caractère π (ou π^*) faible. Pour ce qui est de celles formées par e_g , leur nature est σ^* . Dans le cas de la molécule étudiée, la contribution du ligand oxo, sur l'axe z (par définition), est très grande, par rapport à celle des ligands *t*-butyle-isocyanate, au niveau de leur contribution aux orbitales moléculaires Mo-ligand. Habituellement, lorsque les ligands sur l'axe z sont différents de ceux situés dans le plan xy , il y a une levée de dégénérescence des orbitales d_{xy} et du couple d_{xz} et d_{yz} , car l'axe z n'est plus équivalent aux axes x et y . Pour un octaèdre parfait, les orbitales d_{xy} , d_{xz} et d_{yz} sont dégénérées, car les axes x , y et z sont équivalents. Lorsque l'on modifie les ligands sur l'axe z , les axes x et y demeurent équivalents, mais pas z . Alors, les orbitales ayant une composante z sont affectées davantage par rapport à la d_{xy} . Dans la grande proportion des complexes qui ont les orbitales d_{xy} , d_{xz} et d_{yz} non dégénérées, la scission est si faible que l'on ne peut pas l'observer par spectroscopie d'émission. Par contre, dans le cas du ligand oxo, l'écart est important, soit environ 14000 cm^{-1} . Il est suffisamment grand pour que l'on puisse observer de l'émission, ce que nous recherchons pour nos études de pression. En fait, l'orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie (HOMO, Highest Occupied Molecular Orbital) a un fort caractère d_{xy} . Tandis que l'orbitale moléculaire de plus basse énergie inoccupée (LUMO, Lowest Unoccupied Molecular Orbital) est doublement dégénérée et de nature d_{xz}, d_{yz} (figure 1.5). Contrairement aux complexes octaédriques conventionnels, la première transition électronique des complexes oxo se produit entre deux états qui ont une forte contribution d'orbitales moléculaires de nature π , et non entre des états ayant une forte contribution orbitalaire π et σ . Ce fait est très important, car le caractère des états initial et final de la transition est de même nature, ainsi les effets énergétiques qu'ils subissent les affectent presque également. Une orbitale de nature σ est beaucoup plus perturbée par la pression qu'une de nature π , car la

variation du recouvrement orbitalaire dans une interaction σ est plus grand. On peut alors étudier les interactions entre les ligands du plan xy et ceux de l'axe z . La séparation des orbitales entraîne une autre importante conséquence. Étant donné que le métal est de configuration d^2 , l'état fondamental n'est pas dégénéré (singulet de spin et singulet orbitalaire), car sa configuration électronique présente une couche pleine. C'est un gros avantage quant à la simplification de la spectroscopie d'émission, car il y a un seul état électronique final possible.

Dans les années soixante, des études de pression sur une multitude de complexes octaédriques parfaits ont été conduites.[20, 21] Elles montrent toutes un déplacement vers le bleu (hautes énergies) de leur bande d'absorption $d-d$ lorsque la pression est appliquée de l'ordre de $+10$ à $+20$ $\text{cm}^{-1}/\text{kbar}$. Ceci est

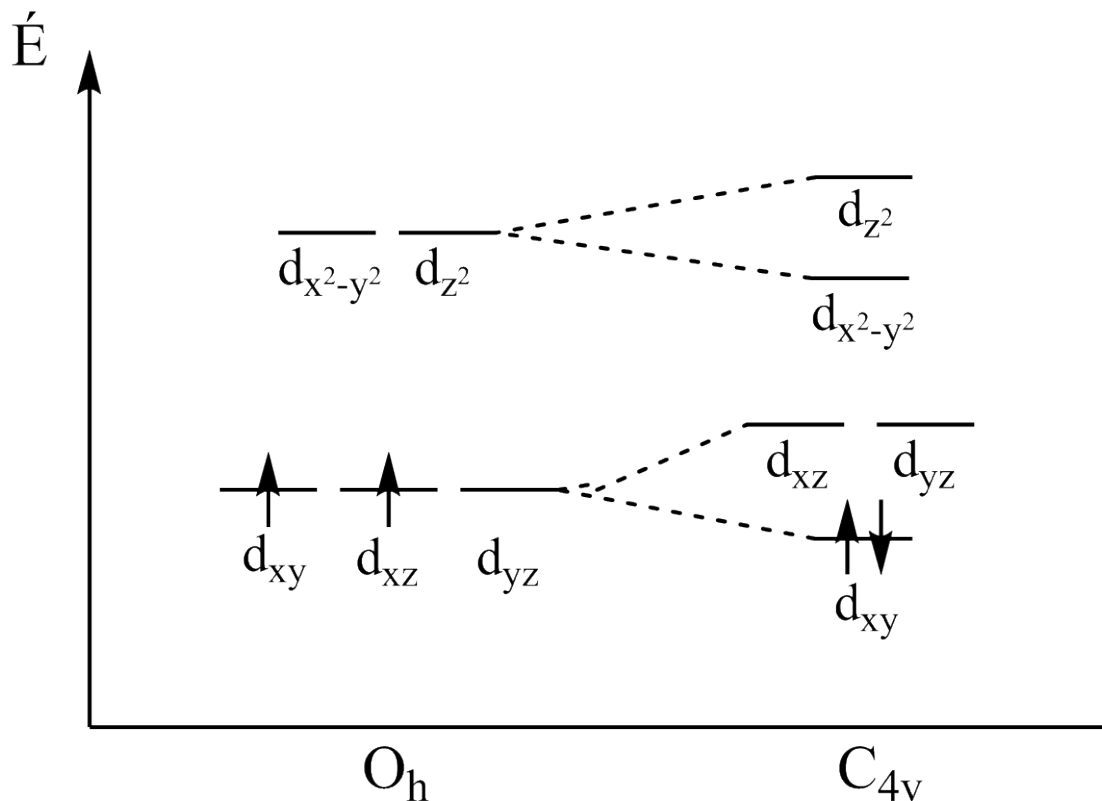


Figure 1.5 – Schéma des orbitales d du molybdène(IV) de configuration électronique d^2 dans un champ cristallin octaédrique de symétrie O_h (gauche) et tétragonal de symétrie C_{4v} (droite).

compréhensible, car la HOMO est de caractère non liant et la LUMO est σ anti-liante. Tel que mentionné auparavant, la LUMO, de par sa nature, est beaucoup plus déstabilisée que la HOMO par les perturbations. À l'aide de ces systèmes, il est impossible de déterminer la nature de HOMO précisément, car c'est la variation de LUMO qui domine les résultats expérimentaux. Dans le cas étudié, HOMO et LUMO sont de nature π . Étant donnée l'amplitude similaire des variations énergétiques des deux orbitales, on peut déterminer le signe de la variation en énergie de chaque orbitale en fonction de la pression. Le signe indique si leur caractère est liant ou anti-liant.

1.2.3 Résumé du chapitre 4

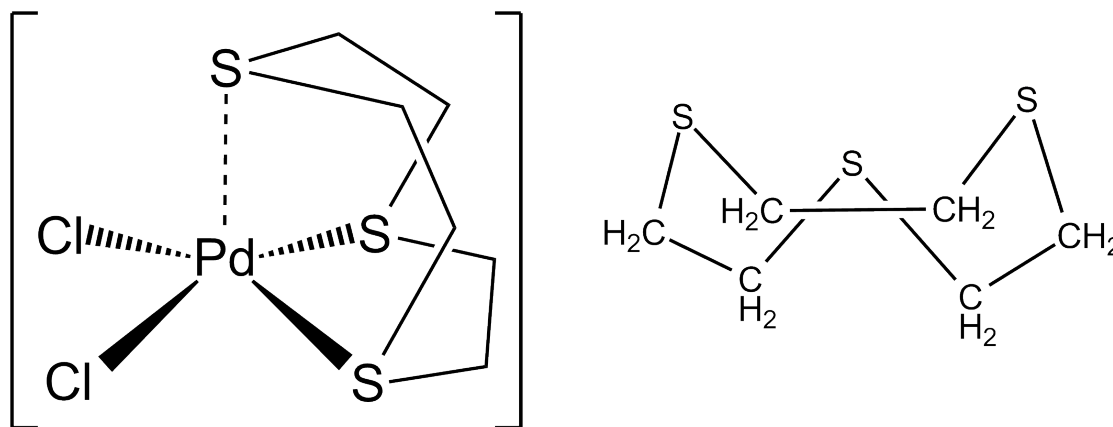


Figure 1.6 – Structure du complexe [Pd(ttcn)Cl₂] et du ligand 1,4,7-trithiacyclononane (ttcn). Le complexe analogue du platine possède une structure similaire.

Nos résultats intéressants obtenus au cours des recherches sur les complexes de molybdène(IV) nous ont amené à considérer des complexes ayant des ligands plus faibles sur l'axe z . Le fort ligand oxo induit une distorsion du champ octaédrique très différente de celle induite par un champ de type plan-carré. Dans ce chapitre, l'étude de systèmes plus près du plan-carré permet d'élargir la vision sur les interactions entre les différents ligands, que nous avons commencé à explorer à l'aide des études sur le molybdène(IV). Des résultats expérimentaux surprenants sur la spectroscopie sous pression de complexes de palladium(II) et platine(II) sont à l'origine de l'étude

décrite dans le chapitre 4.

En effet, la spectroscopie d'émission sous pression des complexes de $[M(1,4,7\text{-trithiacyclononane})Cl_2]$, où M est le palladium(II) ou le platine(II), montre un décalage de la première transition vers le bleu dans le cas du palladium(II) ($+6\text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$), et vers le rouge dans le cas du platine(II) ($-19\text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$) avec des ligands identiques. Le ligand 1,4,7-trithiacyclononane (9S3) est un cycle à neuf atomes qui effectue trois liaisons de coordination par les atomes de soufre. Dans le cas de ces complexes, le plan xy contient deux liaisons *cis* métal-chlore et deux liaisons *cis* métal-9S3. Le troisième atome de soufre se situe au-dessus du métal, sur l'axe z , et ne forme pas de liaison proprement dite avec le métal. Par contre, lorsque l'on applique de la pression, il se produit une

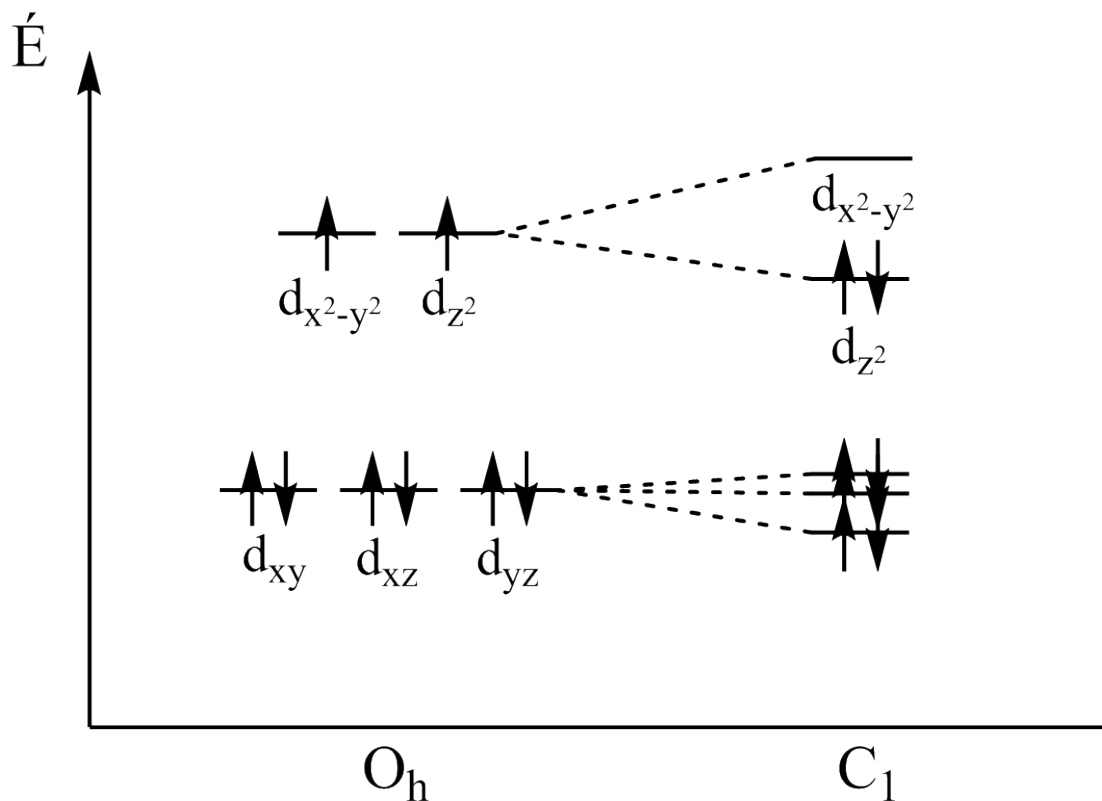


Figure 1.7 – Schéma des orbitales d du palladium(II) et platine(II) de configuration électronique d^8 dans un champ cristallin octaédrique de symétrie O_h (gauche) et approximativement plan-carré de symétrie C_1 (droite).

interaction anti-liante sur l'axe z entre l'orbitale d_{z^2} du métal et une orbitale moléculaire non identifiée du ligand. Une diminution de $0,1 \text{ \AA}$ de la distance entre le métal à l'atome de soufre sur l'axe z (soufre axial ou apical) entre 1 bar et 30 kbar a été mesurée par diffraction des rayons X sous pression. Par opposition, les autres liaisons métal-soufre (soufres équatoriaux) diminuent d'environ $0,01 \text{ \AA}$ à la même pression. Alors, l'interaction anti-liante en z , malgré qu'elle soit de faible intensité, gagne de l'amplitude lorsque l'on augmente la pression.

Les analyses dérivées des expériences, entre autres celles de pression, supportées par les calculs DFT, nous montre que HOMO est d_{z^2} et que LUMO est $d_{x^2-y^2}$. Pour les ligands donneurs- π , tels le 9S3 et les chlorure, on sait par les expériences de pression sur les octaèdres parfaits, que l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ (presque identique dans nos complexes) monte en énergie avec la pression. *A priori*, on s'attend à ce que l'orbitale d_{z^2} monte très peu en énergie avec la pression en raison de la petite amplitude de l'interaction anti-liante sur l'axe z . C'est exactement ce comportement que l'on observe pour les complexes de $[\text{Pd}(\text{9S3})\text{Cl}_2]$ et $[\text{Pd}(\text{9S3})(\text{ethylenediamine})]^{2-}$. On attribue ceci à la plus grande augmentation de l'énergie de LUMO par rapport à celle de LUMO sous pression. Par contre, le déplacement vers le rouge de la bande de luminescence du complexe $[\text{Pt}(\text{9S3})\text{Cl}_2]$, implique un scénario différent. Au niveau de l'orbitale LUMO ($d_{x^2-y^2}$), on s'attend à très peu de différences par rapport au comportement observé pour le complexe analogue de palladium. Pour observer un tel comportement, l'énergie de HOMO doit augmenter plus rapidement que celle de LUMO. Nous croyons alors qu'il y a une plus forte interaction anti-liante sur l'axe z dans le complexe de platine(II) que dans ceux de palladium(II). Cette interaction est suffisamment forte, en combinaison avec la grande diminution de la distance Pt-S sur l'axe z , pour déstabiliser HOMO davantage que LUMO et induire un déplacement vers le rouge. Des calculs DFT, que l'on a effectué, montre qu'une telle interaction est possible. Donc, à l'aide des expériences de pression et des analyses théoriques, nous avons pu déceler une différence entre l'interaction selon l'axe z de complexes de métaux de transition, dont on attendait, *a priori*, un comportement similaire

en raison des ligands identiques qui les composent.

1.2.4 Résumé du chapitre 5

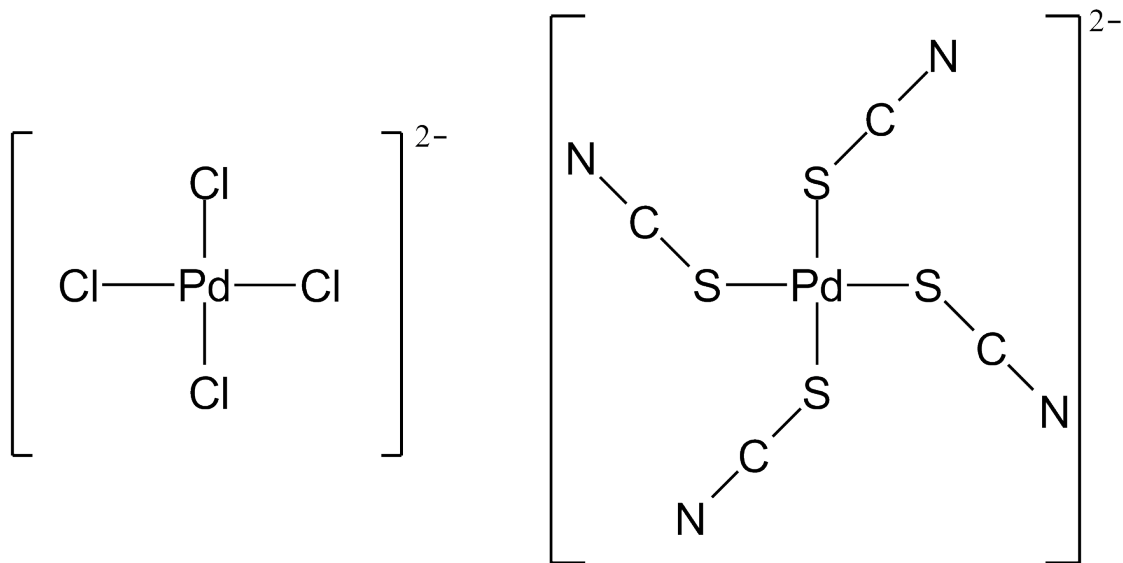


Figure 1.8 – Gauche : structure de l'ion $[\text{PdCl}_4]^{2-}$. Droite : structure de l'ion $[\text{Pd}(\text{SCN})_4]^{2-}$. Les complexes analogues du platine(II) possèdent une structure similaire.

Les complexes étudiés lors du chapitre 4 ont un état électronique fondamental « simple », car il n'est pas dégénéré. Ainsi, on peut employer les outils de calculs conventionnels de structure électronique afin de calculer l'état fondamental. C'est aussi le cas pour les complexes plan-carré parfait du palladium(II) et du platine(II). Dans le chapitre 4, une étude sur des complexes qui présentent une symétrie près du plan-carré est présentée. Les travaux ont été publiés dans la référence [22]. Dans le projet du molybdène(IV), la présence d'un ligand très fort, l'oxo, crée une divergence de configuration électronique entre ce complexe et un plan-carré. Une telle interaction est très intéressante, car elle isole bien un des axes, par contre elle est limitée aux ligands oxo et nitrido (N). Dans ce dernier chapitre, on étudie des complexes plans-carré ayant une structure géométrique simple. La symétrie plan-carré est très commune pour les métaux de coordination qui ont plusieurs électrons *d*. Il est alors pertinent d'étudier ses fondements. On a

calculé les spectres d'absorption UV-visible théoriques à l'aide du modèle de Heidelberg des complexes d^8 de palladium(II) et de platine(II) plans-carré. Ce modèle, tel que mentionné auparavant, permet d'inclure les effets non adiabatiques. Ces effets sont visibles et mesurables, on doit donc les inclure afin de comprendre en profondeur le système.[23] Les systèmes ont été réduits au plus simple en utilisant des ligands très petits, ce qui permet d'atteindre un haut niveau de symétrie afin de mieux analyser les résultats des calculs. Ces structures constituent un bon point de départ, car la voie que nous empruntons est nouvelle ; l'application du modèle de Heidelberg n'a pas été tentée sur des complexes de métaux de transition. En tout, quatre complexes dont les spectres d'absorption expérimentaux sont connus ont été étudiés, soit les $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, $[\text{PtCl}_4]^{2-}$, $[\text{Pd}(\text{SCN})_4]^{2-}$ et $[\text{Pt}(\text{SCN})_4]^{2-}$.

La HOMO est doublement dégénérée, soit d_{xz} et d_{yz} . Quant à la LUMO, elle est non dégénérée, $d_{x^2-y^2}$. La distorsion entraînée par des ligands en plan-carré ne sépare pas toujours les orbitales de cette manière. Il se peut que la HOMO soit l'orbitale d_{z^2} et non dégénérée. Comment différencier ces deux configurations ? Les spectres de luminescence à basse température montrent des progressions vibroniques selon des coordonnées antisymétriques. Or, seul un état manifestant l'effet Jahn-Teller peut engendrer ce type de progressions vibroniques. Sans cet effet, deux états électroniques différents ont leur minimum d'énergie potentielle à la même géométrie selon les coordonnées antisymétriques. On voit sur la figure 1.10 (bas) qu'un état électronique, lorsque non dégénéré, possède son minimum à la géométrie ayant la plus haute symétrie du système, ici, la croix parfaite. La présence des deux possibilités de configurations électroniques pour les états dégénérés rend les axes x et y non équivalents, d'où la perte de symétrie. C'est l'effet Jahn-Teller. Pour ce type d'états, l'effet est toujours présent, mais on peut difficilement prédire son amplitude.

En suivant ces considérations, la configuration électronique de l'état fondamental est deux électrons en paire dans la HOMO, ce qui n'entraîne aucune dégénérescence, ni électronique ni de spin. La figure 1.10 montre la différence,

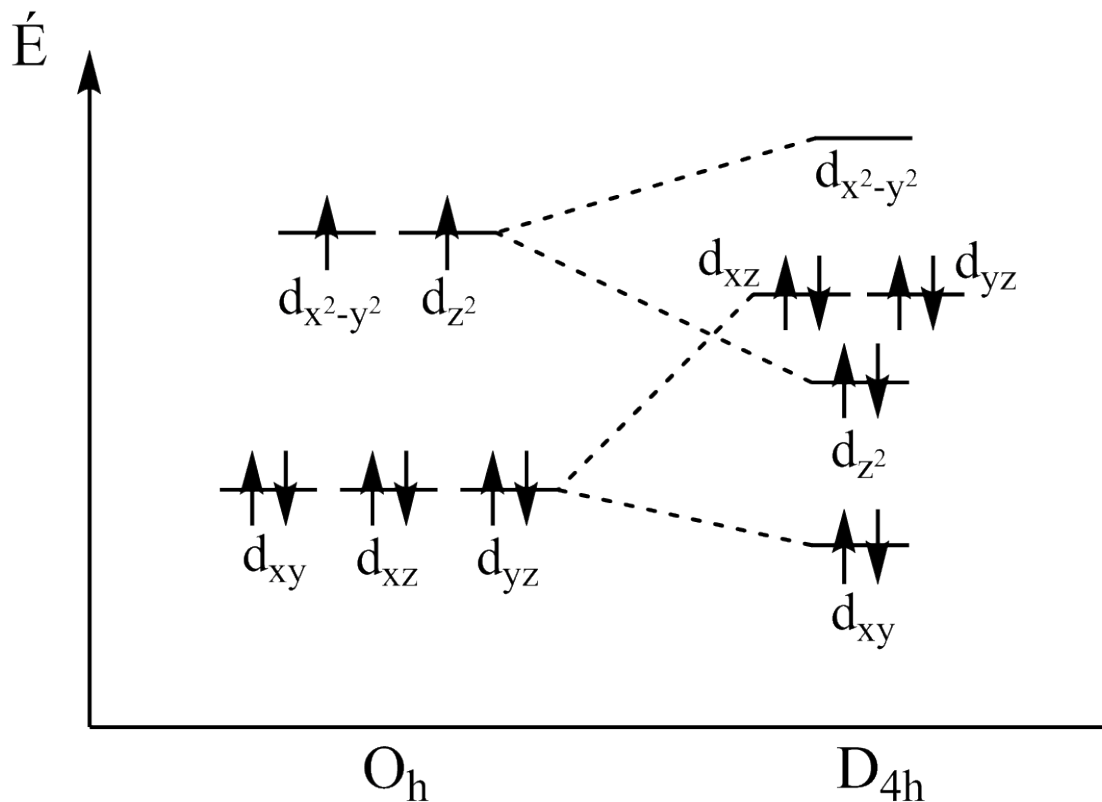


Figure 1.9 – Schéma des orbitales d du palladium(II) et platine(II) de configuration électronique d^8 dans un champ cristallin octaédrique de symétrie O_h (gauche) et parfaitement plan-carré de symétrie D_{4h} (droite).

selon une coordonnée antisymétrique, du minimum d'énergie potentielle d'un système de deux états dégénérés par rapport à un système constitué d'un seul état non dégénéré. En ce qui a trait au premier état électronique excité, la configuration orbitalaire est HOMO¹LUMO¹. Étant donné que LUMO est doublement dégénérée, les deux configurations orbitales possibles sont $d_{xz}^2 d_{yz}^1 d_{x^2-y^2}^1$ et $d_{xz}^1 d_{yz}^2 d_{x^2-y^2}^1$. Dans la première configuration, l'orbitale moléculaire étant anti-liante, les liaisons selon l'axe x sont plus déstabilisées que celles selon l'axe y . La situation inverse se produit pour la deuxième configuration électronique. Les deux configurations différentes génèrent les deux courbes d'énergie potentielle de la figure 1.10 (haut). Dans un cristal idéal, les deux configurations entraînent des déformations d'amplitude égale. Alors, lorsque l'on

oublie le concept d'axes, toutes les molécules sont déformées également ; les distances interatomiques, entre les quatre ligands identiques et le métal, ne sont plus égales. Les deux géométries déformées, provenant des deux configurations électroniques dégénérées, sont équivalentes lorsque l'on effectue une rotation de 90° . Le mode de vibration antisymétrique qui cause cette déformation couple les deux surfaces d'énergie potentielle dégénérées, on ne peut plus les considérer isolées. On voit bien sur la figure 1.10 (haut) un croisement des surfaces à l'origine pour les états dégénérés. Le croisement est systématique, c'est-à-dire qu'il se produit toujours lorsqu'il existe des états dégénérés et une coordonnées antisymétrique dans un système. Pour le cas d'un état non dégénéré, afin d'avoir un croisement, il doit y avoir un deuxième état à proximité en énergie qui provient d'une autre configuration électronique. Dans ce deuxième cas, il s'agit d'un croisement accidentel qui dépend uniquement de la nature du système. Tel que mentionné, l'approximation Born-Oppenheimer n'est plus valide dans une région où deux courbes d'énergie potentielle se croisent. L'approximation BO repose sur le fait que les états électroniques sont indépendants les uns des autres, que l'on effectue la dynamique nucléaire sur un seul état bien défini. Par contre, lorsque les courbes s'approchent, la dynamique peut se produire sur les deux états simultanément. Ce couplage engendre les ratées de l'approximation BO, car dans cette approximation, on néglige les termes qui prennent en considération l'interaction entre les états. On utilise alors le modèle diabatique de Heidelberg pour traiter le couplage entre les états. La distorsion Jahn-Teller est toujours présente pour les états dégénérés. Par contre, l'amplitude de la distorsion dépend du ratio entre les forces en jeu, soit celles de l'effet Jahn-Teller par rapport aux autres forces qui contrent la distorsion, celles qui luttent pour conserver la symétrie de la structure élevée. Par exemple, dans notre cas, les orbitales moléculaires dégénérées sont de nature π^* , ce qui est très faible par rapport aux autres orbitales σ qui forment l'état excité. Dans notre cas, on s'attend à ce que le squelette de l'état excité, sous l'influence de l'effet Jahn-Teller, soit peu déformé, car la distorsion est de nature π , et non σ . La rigidité de la structure

vient d'abord des orbitales remplies de type σ .

Un grand effet Jahn-Teller ne détruit pas systématiquement l'approximation Born-Oppenheimer. Afin de le savoir, on doit évaluer le couplage vibronique entre les deux surfaces d'énergie potentielle dégénérée. Sans le calculer, le couplage vibronique est très difficile à évaluer. Si le couplage est très grand, il peut éloigner les surfaces d'énergie potentielle adiabatiques à un point tel que l'approximation est toujours valide. Le croisement est évité. Ces surfaces sont très déformées et difficile à obtenir sous forme fonctionnelle à partir des calculs de structure électronique. Malgré tout cela, le calcul dans l'approximation BO est possible, mais les surfaces ne ressemblent plus à la forme connue, une approximation de l'oscillateur de Morse. Par contre, si le couplage est faible, les courbes demeurent proches en énergie et l'approximation BO tombe. L'effet du couplage entre deux états électroniques peut modifier grandement un spectre très résolu. Lorsque l'on cherche de l'information sur la structure fine, il est important d'inclure tous les effets possibles, tel le couplage et voire même abandonner l'approximation BO. La structure n'est pas synonyme de détails qui présentent peu d'importance, de l'information extrêmement précieuse sur le système peut s'y « cacher ». Au niveau des molécules organiques, les effets du couplage peuvent être spectaculaires, car les orbitales moléculaires en jeu sont beaucoup plus énergétiques que dans le cas des complexes de métaux de transition dans lesquels, l'effet Jahn-Teller a un impact visible, mais moins grand. Par contre, pour ces derniers, bien que l'on puisse les mesurer, les effets du couplage demeurent très peu étudiés théoriquement. Nous avons alors choisi ce sujet d'étude afin de possiblement amorcer un nouveau domaine de recherche dans la chimie inorganique théorique.

1.3 Bibliographie

- [1] Russell S. Drago. *Physical Methods for Chemists. Second Edition.* Saunders College Publishing, 1992.
- [2] Attila Szabo et Neil S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry. Introduction to Advanced Electronic Structure Theory.* Dover Publications, Inc., New York, 1996.
- [3] James E. Huheey, Ellen A. Keiter et Richard L. Keiter. *Chimie Inorganique.* De Boeck Université, Paris, 1996.
- [4] Satoru Sugano, Yukito Tanabe et Hiroshi Kamimura. *Multiplets of Transition-Metal Ions in Crystals.*, page 118. Academic Press, New York, 1970.
- [5] Donald S. McClure. Electronic Spectra of Molecules and Ions in Crystals. Part II. Spectra of Ions in Crystals. *Solid State Physics*, 9:399, 1959.
- [6] D. M. Roundhill. *Photochemistry and Photophysics of Metal Complexes.* Plenum Press, New York, 1994.
- [7] Robert F. Service. Solar Energy : Can the Upstarts Top Silicon ? *Science*, 319: 718, 2008.
- [8] H. Köppel, W. Domcke et L. S. Cederbaum. Multimode Molecular Dynamics Beyond the Born-Oppenheimer Approximation. *Advan. Chem. Phys.*, 57:59, 1984.
- [9] Kim Finnie, Lucjan Dubicki, Elmars R. Krausz et Mark J. Riley. Spectroscopic Verification of a Tetragonal Compression in an Octahedral Copper(II) Compound. *Inorg. Chem.*, 29:3908, 1990.
- [10] Mark J. Riley. Geometric and Electronic Information from the Spectroscopy of Six-Coordinate Copper(II) Compounds. *Top. Curr. Chem.*, 214:57, 2001.
- [11] J. Ferguson. *Progr. Inorg. Chem.*, 12:159, 1970.

- [12] H. G. Drickamer. Pressure Tuning Spectroscopy. *Acc. Chem. Res.*, 19:329, 1986.
- [13] G. J. Piermarini, S. Block, J. D. Barnett et R. A. Forman. Calibration of the Pressure Dependence of the R_1 Ruby Fluorescence Line to 195 kbar. *J. Appl. Phys.*, 46:2774, 1975.
- [14] David R. Allan, Alexander J. Blake, Deguang Huang, Timothy J. Prior et Martin Schröder. High Pressure Co-ordination Chemistry of a Palladium Thioether Complex : Pressure *versus* electrons. *Chem. Commun.*, 39:4081, 2006.
- [15] Guillermo M. Espallargas, Lee Brammer, David R. Allan, Colin R. Pulham, Neil Robertson et John E. Warren. Noncovalent Interactions under Extreme Conditions : High-Pressure and Low-Temperature Diffraction Studies of the Isostructural Metal-Organic Networks (4-Chloropyridinium)₂ [CoX₄] (X = Cl, Br). *J. Am. Chem. Soc.*, 130:9058, 2008.
- [16] Wojciech Grochala, Roald Hoffmann, Ji Feng et Neil W. Ashcroft. The Chemical Imagination at Work in Very Tight Places. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46:3620, 2007.
- [17] John K. Grey, Ian S. Butler et Christian Reber. Effect of Pressure on Coupled Electronic Ground and Excited States Determined from Luminescence Spectra of trans-dioxo Rhenium(V) Complexes. *J. Am. Chem. Soc.*, 124:9384, 2002.
- [18] John K. Grey, Ian S. Butler et Christian Reber. Temperature- and Pressure-Dependent Luminescence Spectroscopy on the trans-[ReO₂(pyridine)₄]⁺ Complex : Analysis of Vibronic Structure, Luminescence Energies, and Bonding Characteristics. *Can J. Chem.*, 82:1083, 2004.
- [19] Ryan E. Da Re et Michael D. Hopkins. Electronic Spectra and Structures of d^2 Molybdenum-Oxo Complexes. Effects of Structural Distortions on Orbital

- Energies, Two-Electron Terms, and the Mixing of Singlet and Triplet States. *Inorg. Chem.*, 41:6973, 2002.
- [20] D. R. Stephens et H. G. Drickamer. Effect of Pressure on the Spectra of Five Nickel Complexes. *J. Chem. Phys.*, 34:937, 1961.
- [21] J. C. Zahner et H. G. Drickamer. Effect of Pressure on Crystal-Field Energy and Covalency in Octahedral Complexes of Ni^{2+} , Co^{2+} , and Mn^{2+} . *J. Chem. Phys.*, 35:1483, 1961.
- [22] Etienne Lanthier, Christian Reber et Tucker Carrington Jr. Vibronic coupling in square planar complexes of palladium (II) and platinum (II). *Chem. Phys.*, 34:12, 2006.
- [23] Claus E. Schäffer, Christian Anthon et Jesper Bendix. Kohn-Sham DFT results projected on ligand-field models : Using DFT to supplement ligand-field descriptions and to supply ligand-field parameters. *Coord. Chem. Rev.*, 253:575, 2009.

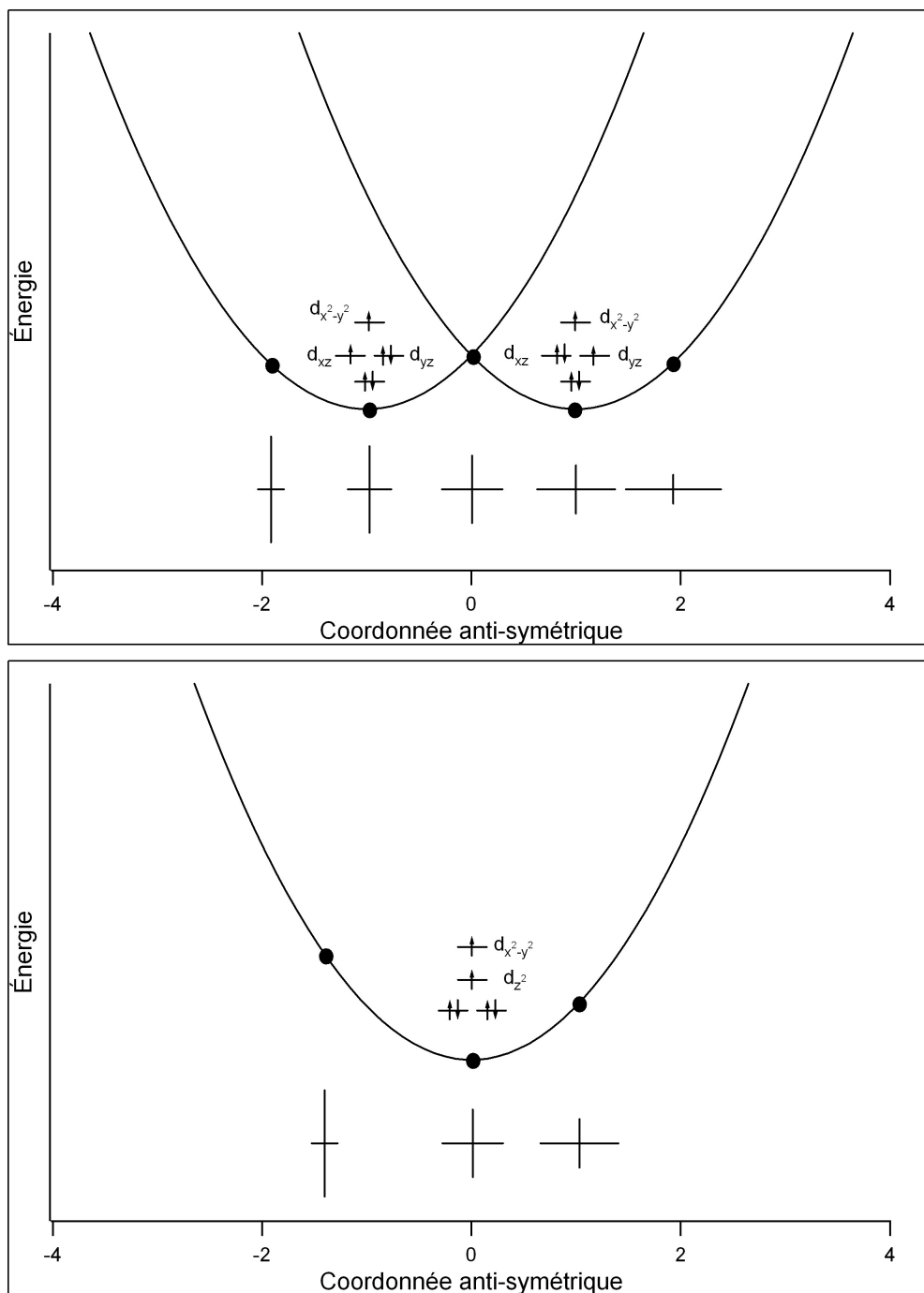


Figure 1.10 – Surfaces d'énergie potentielle pour une configuration électronique dégénérée (haut) et une configuration électronique non dégénérée (bas) selon une coordonnée antisymétrique. Les schémas de croix représentent la variation de géométrie d'une molécule, qui appartient à un groupe de symétrie tétragonale selon la coordonnée antisymétrique. La valeur 0 de la coordonnée correspond à la géométrie de plus haute symétrie du système.

CHAPITRE 2

MÉTHODES

L'étude de la matière par spectroscopie est depuis toujours un mariage d'expériences et de théories. Dans ce chapitre, on introduit les concepts importants pour comprendre l'information recherchée dans les spectres mesurés. On effectue une brève description, aux niveaux expérimental et théorie, des types de spectroscopie employées. La partie la plus détaillée du chapitre porte sur la description, en mots et en équations, des techniques théoriques que l'on a employées afin d'extraire l'information « cachée » dans les spectres.

2.1 Méthodes spectroscopiques

Afin de bien connaître nos composés, on a effectué diverses expériences de spectroscopie. Parmi elles, on a employé la spectroscopie de luminescence afin d'étudier les systèmes en fonction de la pression. Comme précédemment mentionné, pour bien caractériser une transition, il faut connaître ses états initial et final. On désire maximiser la résolution de nos expériences, car plus elle est élevée, plus il est possible de tirer des informations des spectres. En spectroscopie de l'état solide, on travaille à basse température pour y arriver, ainsi qu'avec des cristaux si possible.

On maintient la température de l'échantillon à 5 K pour que le moins d'états possibles soient peuplés par échange de chaleur. Suivant la loi de Boltzmann, on sait que non seulement l'état fondamental est peuplé ($n_0 \gg n_k$), mais qu'à une température supérieure à 0 K, les états excités (énergie E_k plus grande que celle de l'état fondamentale E_0) le sont aussi par transferts d'énergie thermique. Ceci signifie que dans un échantillon à une température donnée, il existe des molécules dans plusieurs états rotationnels, vibrationnels et électroniques différents.

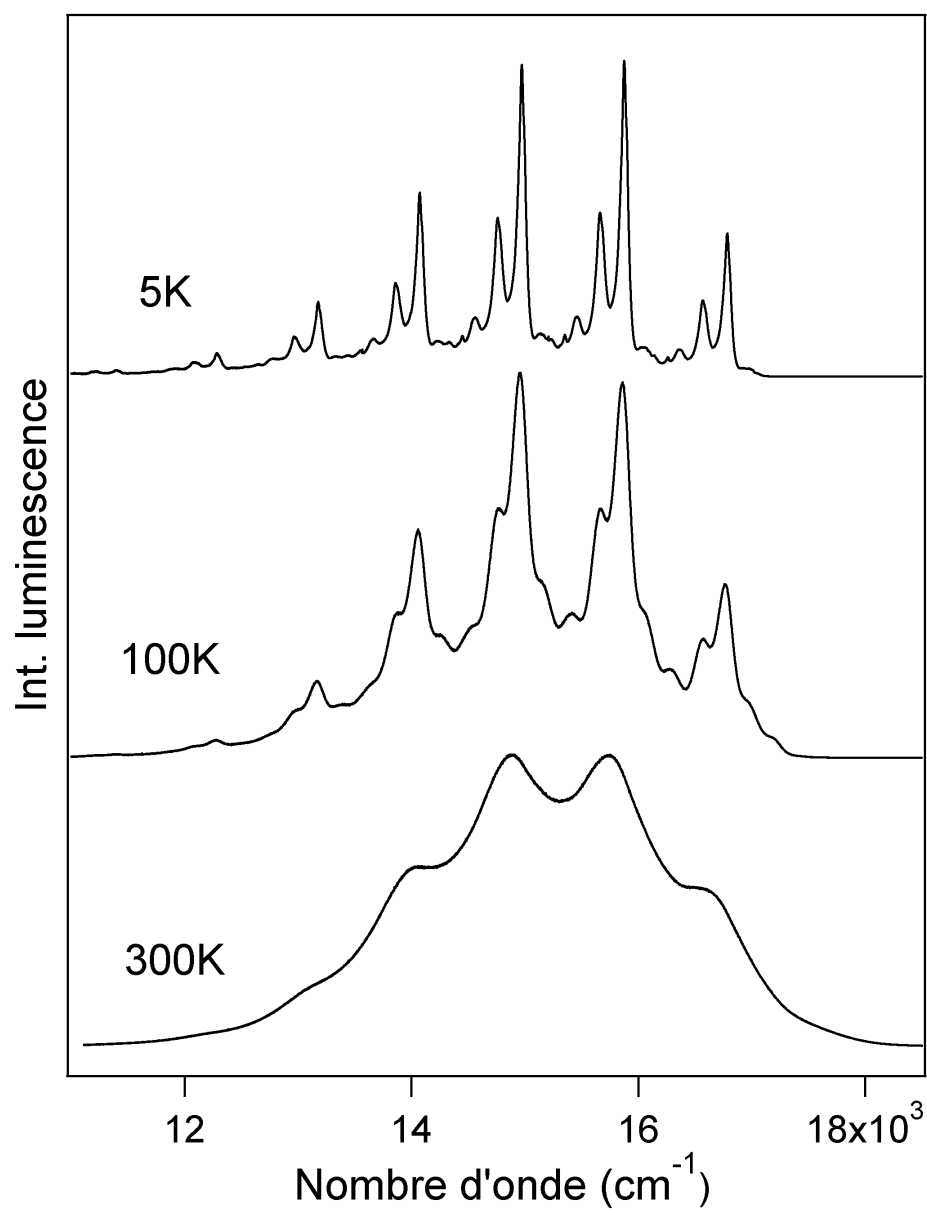


Figure 2.1 – Spectre de luminescence d'un cristal de $[\text{ReO}_2(\text{pyridine})_4]\text{I}$ à trois températures : (haut) 5 K, (milieu) 100 K et (bas) 300 K. Cette figure est inspirée de l'article : Grey *et al.*, *Can. J. Chem.*, 82, 1083 (2004).

$$\frac{n_k}{n_0} = \frac{g_k}{g_0} e^{-(E_k - E_0)/kT} \quad (2.1)$$

Il en résulte un concept simple, mais souvent oublié : pour qu'une transition soit possible, le premier élément à vérifier est que l'état initial soit peuplé. On garde la température basse pour éviter d'avoir plusieurs états initiaux, peuplés, différents dans notre échantillon, car ceci masque la structure fine du spectre, car il y a trop d'information superposée. La figure 2.1 illustre un système pour lequel un abaissement de la température se traduit en gain important de résolution dans le spectre. En spectroscopie UV-visible, les effets thermiques peuplent plusieurs niveaux rotationnels, car ils sont très bas en énergie et de haut degré de dégénérescence ($g_k > 1$). Par contre, ceci n'affecte pas réellement le spectre vibrationnel ou électronique, car il y a d'autres phénomènes de plus grande amplitude qui masquent les détails. Dans le cas d'un solide, il est fort probable que toutes les molécules n'aient pas exactement le même environnement chimique, ce qui entraîne des niveaux électroniques (et vibroniques) initial et final un peu différents pour chaque molécule. Ces molécules présentent donc un spectre légèrement différent les unes des autres, suffisamment différent pour que certains détails importants soient masqués par le chevauchement des différents spectres, tels les progressions vibroniques. Souvent, il s'agit d'un coup de chance lorsque l'échantillon présente beaucoup d'informations fines.

2.1.1 Progressions vibroniques simples : principe de Franck-Condon

Une partie essentielle de l'information électronique est dissimulée dans les progressions vibroniques. Elles sont la manifestation du principe Franck-Condon (FC).[1, chap. 5][2, chap. 11][3, chap. 7] Ce principe repose sur l'approximation Born-Oppenheimer. Lors d'une transition électronique, selon l'approximation, la configuration des noyaux ne change pas, seulement celle des électrons. Alors, à l'instant suivant la transition électronique, la molécule se trouve dans l'état électronique final dans la même géométrie qu'elle était dans la l'état initial avant

la transition. Il s'en suit une dynamique nucléaire à l'état excité, sur une surface d'énergie potentielle différente, avant la désexcitation radiative (ou par une autre voie). À l'aide de cette approximation, on obtient une donnée importante, le facteur Franck-Condon (FFC).[1, p. 331]

$$I \propto \left| \underbrace{\int dr \phi_{init}^*(r; R_0) \mu_e \phi_{fin}(r; R_0)}_{\text{approximation FC : } R_0 \text{ paramètre}} \int dR \chi_{init}^*(R) \chi_{fin}(R) \right|^2 = (cte)(FCC) \quad (2.2)$$

$$FCC = \left| \int dR \chi_{init}^*(R) \chi_{fin}(R) \right|^2 \quad (2.3)$$

Le FFC est en fait le recouvrement entre les fonctions d'onde vibrationnelles ($\chi(R)$) des deux états vibroniques ($\phi(r; R_0)$) impliqués dans la transition (figure 2.2). L'implication des électrons est cachée par l'approximation BO. En effet, les fonctions d'onde vibrationnelles dépendent de la surface électronique sur laquelle elles évoluent. Connaître les fonctions d'onde vibrationnelles des deux états électroniques nous renseigne ainsi sur la nature de ces derniers. De plus, si les deux états sont liants, il est possible que leur géométrie d'équilibre ne soit pas la même, ce qui se traduit en une bande plus ou moins large dans le spectre selon le FFC. Lorsqu'on désire comparer l'intensité de transitions n'ayant pas les mêmes niveaux électroniques initial et final, on doit considérer le moment de transition électronique (μ_e) en plus du FFC. Les conséquences de négliger le moment de transition électronique sont telles que les transitions vibroniques entre un même état initial et des états électroniques finaux différents auraient la même intensité. Or, par exemple, nous savons quand les transitions singulet-triplet sont interdites (intensité faible) et que les transitions singulet-singulet sont permises (intensité plus forte). En considérant le moment de transition électronique, nous obtenons le bon comportement. Lorsque les spectres contiennent plusieurs systèmes de bandes, on doit prendre en considération le moment de transition électronique de chaque système de bande si on désire comparer leurs intensités

relatives. Par contre, lorsqu'on a seulement deux états électroniques impliqués, le moment de transition électronique est le même pour chaque transition dans l'approximation FC.

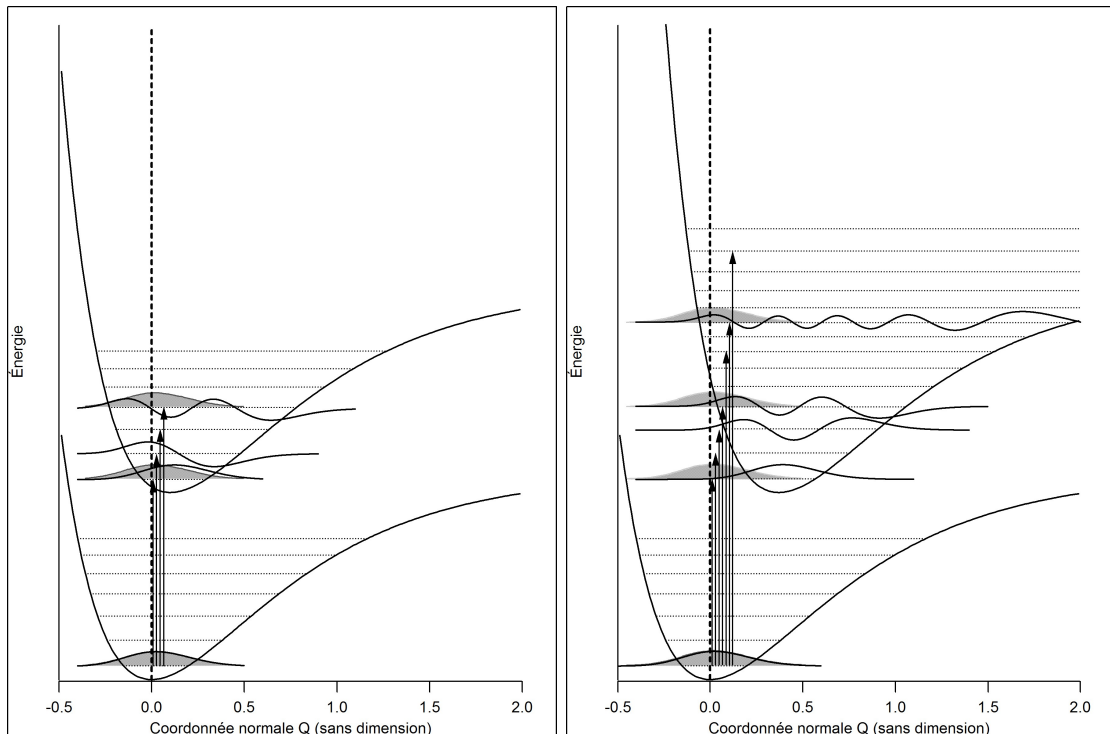


Figure 2.2 – Facteur Franck-Condon. Recouvrement (forme grise) entre deux fonctions d'onde vibrationnelles appartenant à deux états électroniques différents. (gauche) petite valeur de $\Delta Q = 0,10$ et (droite) grande valeur de $\Delta Q = 0,37$.

Quelles informations peut-on extraire d'un spectre électronique (d'absorption ou d'émission) dont le système suit l'approximation FC? Dans la figure 2.3, on voit un spectre qui présente un système de transitions vibroniques entre deux états électroniques. Chaque bande possède le même état vibronique (vibrationnel et électronique) initial, soit l'état fondamental du système, car on est à très basse température. La différence d'énergie entre chaque paire de bandes provient du fait que l'état vibronique final de chaque transition est différent (la partie vibrationnelle), il n'est pas à la même énergie dans chaque cas. Dans la situation d'un système idéalisé ayant une seule coordonnée vibrationnelle, les niveaux

finaux sont voisins les uns des autres. On obtient alors la différence d'énergie entre deux niveaux vibrationnels de l'état électronique excité en mesurant la différence d'énergie entre deux bandes successives. Il existe cependant un cas pour lequel la symétrie des fonctions d'onde interdit l'accès à des niveaux finaux. Dans ce cas, la différence entre deux bandes ne correspond pas à la différence d'énergie entre deux niveaux vibrationnels. Ce cas est peu commun, et il ne sera pas davantage traité. Dans la figure 2.3 (gauche), on voit que la bande la plus intense est la première du système. En combinant cette observation et le FFC, on déduit que la géométrie à l'équilibre de l'état initial et celle de l'état final est très similaire. Pourquoi? Les fonctions d'onde vibrationnelles de basse énergie ont davantage d'amplitude autour d'une géométrie précise, celle correspondant au minimum de la surface d'énergie potentielle, soit la géométrie d'équilibre de l'état électronique. Plus on monte en énergie, plus l'amplitude des fonctions se trouve loin de la géométrie d'équilibre. On sait que l'approximation FC relie le recouvrement des fonctions d'onde vibrationnelles à l'intensité des bandes. La fonction d'onde vibrationnelle de l'état initial est la plus basse en énergie, alors son amplitude est concentrée à la géométrie d'équilibre de l'état électronique fondamental. Dans le spectre, la première bande est la plus intense, alors le recouvrement des fonctions d'onde vibrationnelles est le meilleur pour ces deux niveaux vibroniques. On sait que lors d'une transition électronique, les noyaux ne bougent presque pas selon le principe FC. Il en découle que la géométrie d'équilibre de l'état excité est similaire à celle de l'état fondamental. Dans un exemple illustré par la figure 2.3 (droite), on voit que la troisième bande est la plus intense du spectre. Alors, selon le principe FC, le plus grand recouvrement (le plus grand FFC) est entre le troisième état vibrationnel de l'état électronique excité et l'état initial de la transition. Étant donné que pour les états vibrationnels excités, l'amplitude de la fonction d'onde vibrationnelle est localisée loin de la géométrie d'équilibre de l'état électronique, alors la géométrie d'équilibre doit être différente entre les deux états électroniques. C'est la situation qui m'intéresse, car elle est très commune dans les molécules polyatomiques.

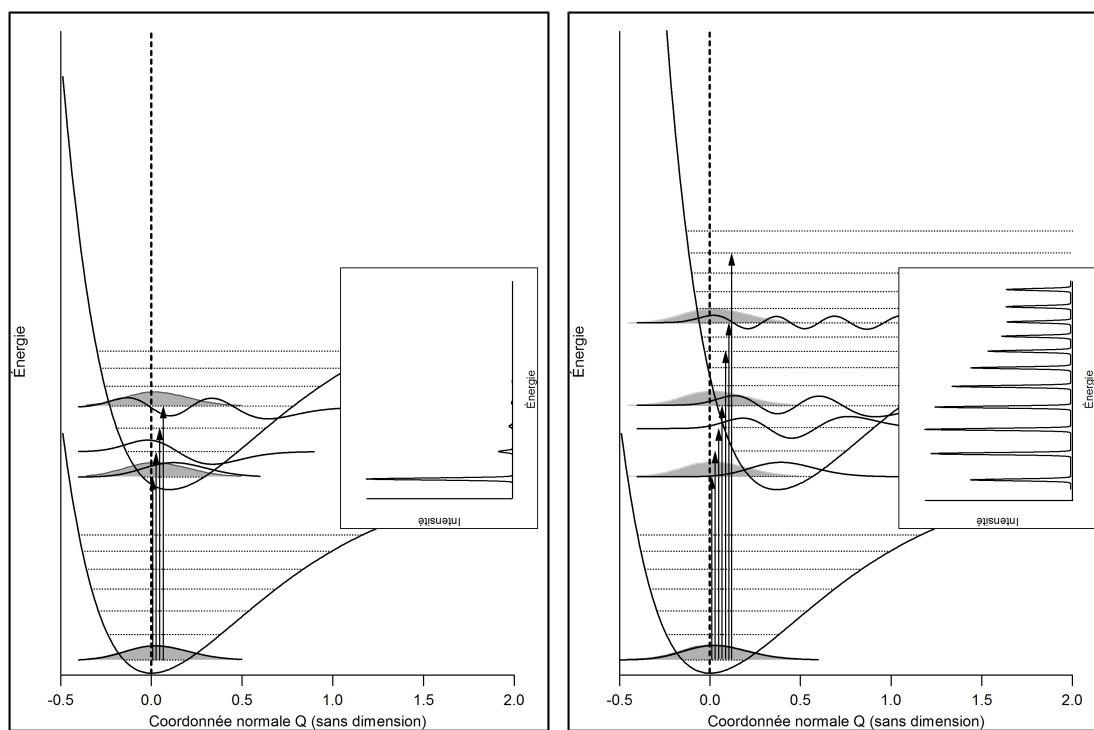


Figure 2.3 – Facteur Franck-Condon. Spectre électronique (encadré) calculé à partir du recouvrement (surface grise) entre deux fonctions d’onde vibrationnelles qui appartiennent à deux états électroniques différents. (gauche) petite valeur de $\Delta Q = 0,10$ et (droite) grande valeur de $\Delta Q = 0,37$.

L'information structurale obtenue est très intéressante. Elle permet de comprendre la nature électronique des états. Par exemple, si les analyses mènent à la conclusion qu'après une excitation, la longueur de liaison augmente (variation de la géométrie d'équilibre entre les deux états électroniques), on peut alors en déduire que l'état électronique excité a du caractère anti-liant par rapport à cette liaison (on ne peut rien déduire pour les autres liaisons). Ainsi, en le peuplant, la liaison s'affaiblit. Comment déterminer si la structure est devenue plus compacte et plus étendue? On cherche à déterminer dans quelle section du puits de l'état électronique excité se trouve la région Franck-Condon (région de la transition verticale). Ce qui correspond à trouver si la fonction se recouvre bien avec la partie correspondant à une géométrie plus compacte ($\Delta Q_{\text{eq}} < 0$) ou bien l'autre partie, une géométrie plus étendue ($\Delta Q_{\text{eq}} > 0$). Plus tôt, il a été mentionné qu'on pouvait obtenir la différence d'énergie entre deux niveaux vibrationnels. Cette quantité est reliée à l'analogie en mécanique quantique de la constante de rappel du ressort classique (lorsqu'on considère la liaison comme étant harmonique). Généralement, plus la liaison est forte, plus la différence d'énergie entre les niveaux vibrationnels est grande. À partir de cette mesure, on a une valeur pour la force des liaisons à l'état électronique excité, car en spectroscopie d'absorption, on mesure la différence d'énergie entre deux niveaux vibrationnels de l'état électronique excité. On peut obtenir la quantité équivalente pour l'état électronique fondamental en employant principalement deux méthodes simples. On peut procéder par spectroscopie de luminescence de manière analogue à la spectroscopie d'absorption tout juste discutée. Contrairement à la spectroscopie d'absorption, ici, l'état électronique final de la transition est l'état fondamental et l'état initial, est un état excité. Les progressions vibroniques décrivent toujours les niveaux vibrationnels de l'état final, soit l'état électronique fondamental en spectroscopie d'émission. Par opposition à l'absorption, l'émission n'est pas assurée d'être détectable. En effet, lorsque des molécules sont excitées, il existe plusieurs voies de retour vers l'état fondamental, la voie radiative (qui implique l'émission de lumière) en fait partie. Ce type de désactivation est en compétition

avec des voies non radiatives, telles la dissipation d'énergie vibrationnelle dans un solvant. Si ces dernières dominent, l'émission peut être très faible, voire absente. On peut aussi effectuer de la spectroscopie d'absorption infrarouge (IR). À l'aide de cette technique, on mesure directement la différence d'énergie, à l'intérieur de l'état électronique fondamental, soit entre l'état vibrationnel fondamental et le premier état vibrationnel excité. La spectroscopie IR permet plus difficilement d'obtenir la différence entre les différents états vibrationnels excités (comme la spectroscopie d'émission le permet) en raison de la faible intensité des transitions correspondantes. Connaître la différence d'énergie entre plusieurs niveaux vibrationnels d'un même état électronique permet d'estimer la courbure de la surface d'énergie potentielle. En général, plus la courbure est grande, plus l'énergie potentielle varie rapidement lors d'un changement de structure, plus il est difficile de s'éloigner de la géométrie d'équilibre en suivant cette coordonnée. On peut ainsi déterminer si la surface a un caractère harmonique ou au contraire si elle est anharmonique. En ayant un nombre suffisant de différences d'énergie entre des niveaux successifs, on détermine la barrière de dissociation, c'est-à-dire l'énergie à laquelle la liaison se brise. De plus, une idée de la courbure d'une surface d'énergie potentielle renseigne sur la force de la liaison. Plus la courbure est étroite, plus la liaison est forte. En comparant la surface d'états électroniques impliqués dans une transition, on détermine de quelle façon la force de la liaison change au cours de la transition. Ainsi, on peut déterminer si la molécule, lorsqu'elle change d'état électronique, s'étend ou si elle se comprime. On connaît alors une partie de la nature de l'état, soit liant, soit anti-liant.

2.1.2 Spectroscopie d'absorption UV-visible

On effectue les mesures d'absorption UV-visible à l'aide l'appareil illustré à la figure 2.4. La source est une lampe qui émet à toutes les longueurs d'onde dans le visible (et plus). Une longueur d'onde de lampe est sélectionnée par le monochromateur. Le faisceau est séparé en deux, une partie qui traverse la cellule de l'échantillon et une autre partie qui traverse la cellule du blanc (référence pour

éliminer des effets atmosphériques et de solvant). La quantité de lumière transmise résiduelle (absorbée) après le passage dans les cellules est détectée; on nomme I l'intensité de lumière reçue par le détecteur de l'échantillon et I_0 l'intensité reçue par le détecteur du blanc. L'absorbance (A) est donnée par la relation suivante :

$$A = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right) \quad . \quad (2.4)$$

Lorsque l'échantillon n'absorbe pas à une longueur d'onde donnée, $I = I_0$, alors $A = 0$. Par contre, si l'échantillon absorbe beaucoup, $I < I_0$, alors $A > 0$. Si l'échantillon absorbe trop, le détecteur ne peut plus bien compter les photons, alors la mesure est erronée, cette contrainte est présente en spectroscopie à l'état solide.

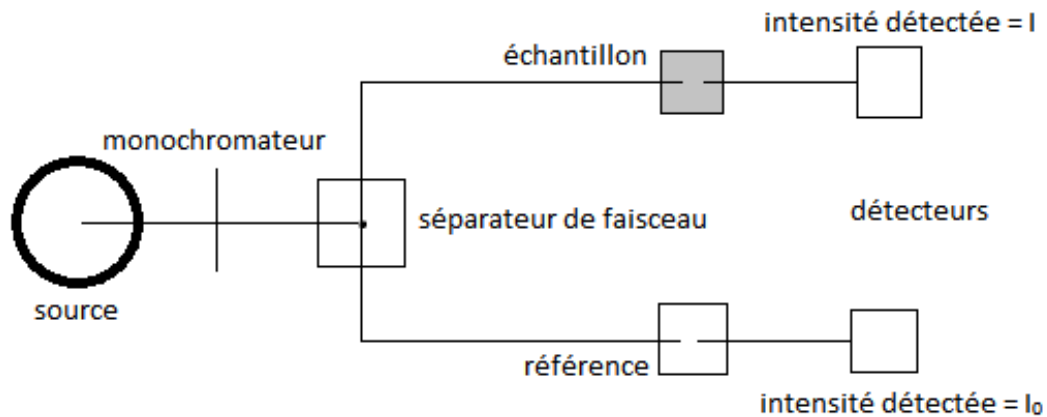


Figure 2.4 – Schéma d'un spectromètre d'absorption UV-visible. L'appareil réellement utilisé n'emploie pas deux détecteurs, mais à des fins de simplicité, on utilise deux détecteurs identiques dans le schéma.

Une fois la nature des états connue, l'étude par spectroscopie de luminescence sous haute pression est l'étape suivante pour approfondir davantage l'analyse. L'outillage pour effectuer de telles expériences est simple, mais physiquement contraignant.[4] La fenêtre par laquelle la lumière passe a un diamètre d'environ $200 \mu\text{m}$. Il faut un système de lentilles, possiblement couplé avec des fibres optiques pour diriger la lumière incidente et sortante, afin de travailler avec une

quantité de lumière suffisante. On pourrait utiliser une cellule ayant une fenêtre plus large, mais les pressions possibles sont beaucoup plus basses, car la surface de contact des diamants devient plus grande. L'utilisation d'un laser trop puissant est proscrite, car il y a possibilité de craquer les diamants lorsqu'ils sont sous tension, en plus de risquer de détériorer l'échantillon. Effectuer des expériences d'absorption sous pression est une tâche très difficile. En absorption, la totalité de la lumière incidente qui traverse la cellule doit aussi traverser l'échantillon. Lorsqu'un peu de lumière passe à travers la cellule sans toucher l'échantillon, le détecteur peut être aveuglé et aussi, l'absorbance est mesurée incorrectement. De plus, l'absorbance est proportionnelle à la concentration, et comme il n'y a pas une grande quantité d'échantillon, le signal pourrait être masqué par le bruit électronique de l'appareil. Finalement, l'alignement de la lumière incidente doit être parfait à l'intérieur de la cellule, car on récolte le rayonnement transmis de l'autre côté selon le même axe.

2.1.3 Spectroscopie d'émission et de diffusion Raman

La spectroscopie d'émission n'éprouve pas les mêmes problèmes quant à l'utilisation de la cellule à diamants. Au cours de l'absorption, le détecteur reçoit seulement les photons qui n'ont pas été absorbés. Il doit donc être en mesure de déterminer combien ont été absorbés. Si ce nombre est trop faible ou trop élevé, on ne peut pas déterminer l'absorbance. Contrairement à la spectroscopie d'absorption, il suffit, en spectroscopie d'émission, d'envoyer de la lumière focalisée sur l'échantillon, entre les diamants, à l'aide de lentilles. La même lentille sert à la collecte de la lumière émise (habituellement dans toutes les directions) afin de l'envoyer au détecteur. L'émission est intrinsèquement plus sensible que l'absorption, car le détecteur reçoit uniquement les photons pertinents, ainsi la lumière incidente résiduelle est éliminée par le positionnement du détecteur. En revanche, tel que mentionné plus haut, il se peut que l'émission soit désactivée par des processus non-radiatifs. Le spectre de luminescence à pression ambiante révèle s'il est pertinent d'effectuer des études en fonction de la pression, car s'il n'y a pas

d'émission à pression ambiante, il est peu probable qu'il y en ait à haute pression.

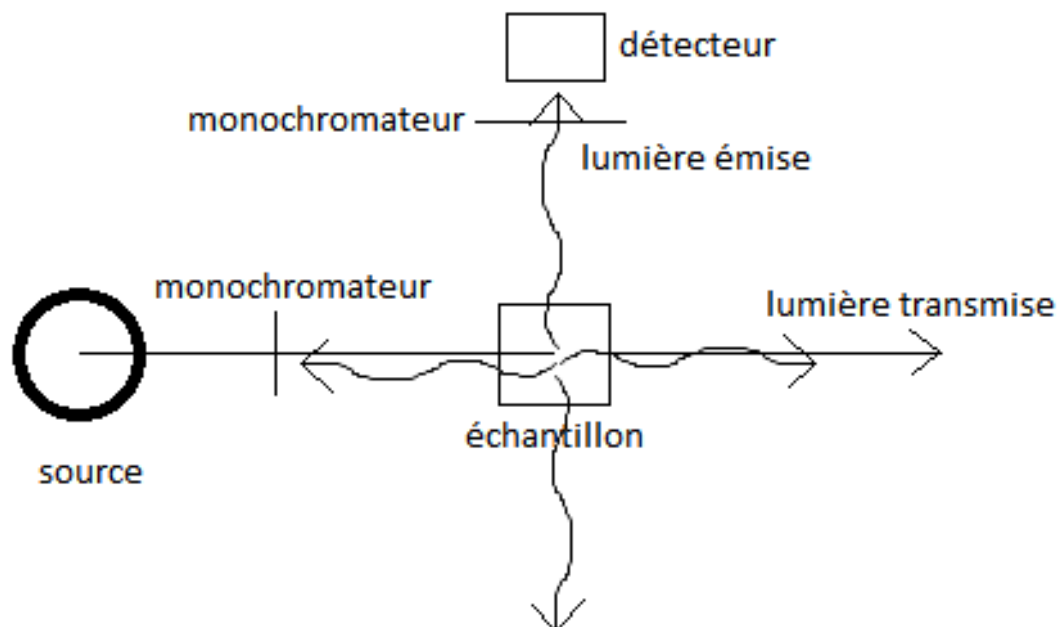


Figure 2.5 – Schéma d'un spectromètre d'émission.

Pour nos expériences, on utilise un microscope pour focaliser la lumière directement sur une petite partie de l'échantillon. L'instrument est en fait un spectromètre Raman couplé à un microscope. Il est également possible de l'employer pour détecter la luminescence, car les deux phénomènes impliquent l'émission d'un rayonnement, dans la même gamme d'énergie, et dans toutes les directions. Étant donné que l'instrument est conçu pour effectuer de la spectroscopie Raman, j'en ai profité pour simultanément mesurer les spectres Raman et de luminescence sous pression. Le résultat de la spectroscopie Raman est similaire à celui obtenu par spectroscopie d'absorption infrarouge (sans la contrainte de l'absorption sous pression), seule l'énergie des rayonnements incident et détecté change. En spectroscopie Raman, on envoie des photons dans la gamme UV-visible. Une très petite quantité de photons, un sur un million environ, diffusent sur l'échantillon en lui échangeant de l'énergie. On détecte ces

photons diffusés et on calcule la différence de leur énergie par rapport à celle des photons incidents (source fixe) pour obtenir la quantité d'énergie absorbée par le système. À l'aide de la théorie des perturbations dépendante du temps, on note que l'intensité du rayonnement émis dépend du recouvrement entre les fonctions d'onde vibrationnelles initiale et celle de l'état transitoire (état atteint pendant la diffusion) et aussi du recouvrement entre cette même fonction d'onde vibrationnelle transitoire et celle de l'état final. La diffusion se produit très rapidement, alors il n'y a pas de dynamique des noyaux au cours du phénomène Raman standard (hors résonance); l'état transitoire, souvent appelé virtuel, est presque identique à l'état initial. Le système est à l'équilibre dans l'état virtuel, car il possède la même géométrie à l'équilibre que l'état fondamental électronique. Alors pour avoir une bonne intensité, une transition doit s'effectuer entre deux états électroniques qui ont des fonctions d'onde vibrationnelles très similaires. C'est pourquoi la diffusion inélastique est très rare. Les états initial et intermédiaire étant presque identiques, l'état final doit aussi leur ressembler pour engendrer un maximum d'intensité. Alors, lorsqu'il y a collision, le transfert élastique, un changement de direction sans perte d'énergie, est ce qui arrive le plus fréquemment. Dans le cas d'une collision inélastique (effet Raman), les états initial et final ne sont pas identiques. L'état initial peut être plus bas (Stokes) ou plus haut (anti-Stokes) en énergie que l'état final. Au cours du Raman Stokes, celui qui m'intéresse, on détecte des photons ayant moins d'énergie que les photons incidents. Les molécules excitées par la diffusion inélastique se retrouvent dans le premier état vibrationnel excité de l'état fondamental, on obtient donc la différence d'énergie entre ces deux niveaux, tout comme en spectroscopie d'absorption IR. La nature des interactions lumière-matière est différente entre les spectroscopies Raman et IR. Le phénomène Raman est plus probable quand les molécules sont très polarisables, lorsque le moment dipolaire induit par le rayonnement incident varie beaucoup en fonction de déplacement des noyaux. Dans son côté, l'absorption IR est favorisée lorsque le mouvement des noyaux induit un grand changement du moment dipolaire. Par exemple, la molécule de

N_2 est invisible en absorption IR, car le mouvement des noyaux ne modifie pas le moment dipolaire, il demeure nul. Par contre, en spectroscopie Raman, la variation de la distance entre les deux atomes d'azote affecte la distribution électronique, ce qui modifie le moment dipolaire induit par le rayonnement incident. Cette différence confère des règles de sélections différentes aux deux techniques. Certaines bandes sont visibles en Raman et ne le sont pas en IR. L'utilisation du microscope facilite beaucoup les manipulations. Il est possible de mettre le laser très précisément au focus sur une partie de l'échantillon. Il est possible d'atteindre principalement le rubis lorsqu'on veut connaître la pression. On peut aussi viser un endroit dans lequel il n'y a pas de rubis, si ce dernier masque l'émission du composé. Au niveau expérimental, la diffusion Raman et la luminescence sont détectées de manière similaire, seulement le phénomène Raman se produit plus rapidement après l'impacte de la lumière incidente. Par contre, dans les deux cas, on doit détecter des photons qui proviennent de l'échantillon tout en éliminant le faisceau incident.

Une fois les expériences terminées, on a en mains une série de spectres dans des conditions expérimentales différentes. On doit les combiner afin de vérifier si les phénomènes sont visibles à l'aide de plusieurs méthodes expérimentales. Lorsque deux types d'expériences différentes confirment la présence d'un même effet, on s'assure que l'on n'est pas sur une mauvaise piste, et que l'on caractérise correctement cet effet.

2.2 Méthodes de calculs théoriques

Pour extraire l'information des spectres expérimentaux, on doit employer des modèles théoriques. Précédemment, on a cité les approximations Born-Oppenheimer [5, p. 28] et Franck-Condon [3, p. 137] qui sont au coeur de la compréhension de la spectroscopie électronique. Par contre, elles ne constituent qu'un cadre de travail, elles ne donnent pas directement la solution à l'équation de Schrödinger, mais elles la simplifient. Tel que mentionné auparavant, il revient

au chercheur de choisir le niveau de théorie nécessaire pour analyser ses données, pour simuler plus ou moins exactement ses spectres. Les efforts sont majeurs dans le domaine de la spectroscopie théorique exacte.[6] Plus on est exact, plus les calculs sont lourds et plus ils demandent des grandes ressources informatiques (ordinateurs à mémoire partagée).

Cette section est divisée selon l'approche globale suivante. Le début est une courte introduction au calcul numérique. Ensuite, une description des problèmes théoriques est présentée selon leur ordre d'apparition dans les chapitres suivants de la thèse. On ne doit pas oublier que le but premier est le calcul et la compréhension de spectres vibroniques. Tout d'abord, on discute de l'approximation de Born-Oppenheimer, car elle est le cadre de travail de la grande majorité des travaux théoriques. Ensuite, les méthodes théoriques de calcul de structure électronique sont décrites, car elles sont le point d'origine du calcul de spectres. Suit un exemple d'une méthode semi-empirique simple de calcul de spectres vibroniques lorsque l'approximation Born-Oppenheimer est bonne. Cette méthode est souvent le point de départ des analyses lorsqu'on travaille sur un nouveau système. L'ensemble des techniques décrites constitue l'essentiel nécessaire à la compréhension de l'approche théorique employée dans les chapitres 3 et 4.

Finalement, le reste de cette section est consacré aux problèmes pour lesquels l'approximation Born-Oppenheimer n'est plus bonne. Ces problèmes sont rarement traités dans la littérature, car leurs études sont très compliquées. On propose l'utilisation du modèle diabatique de Heidelberg pour étudier ce type de problème. On décrit le modèle pour ensuite donner un exemple simple, mais utile comme point de départ, de son utilisation.

2.2.1 Ressources informatiques

Au cours des dernières années, les microprocesseurs à multiple coeurs ont été développés. Cette approche a permis aux grands centres de calculs d'augmenter grandement le nombre d'unités de calcul sans avoir à augmenter énormément l'espace physique requis. De plus, la concentration des ressources est très utile

pour les applications à mémoire partagée; le circuit que doit parcourir l'information pour changer d'unité de mémoire est plus court, donc tout est plus rapide. Les calculs de niveaux d'énergie et de spectres rovibroniques requièrent une énorme quantité de mémoire, voire plusieurs dizaines de gigaoctets (Go) de mémoire vive (très onéreuse). Pour illustrer ce que représente, en science, cette quantité de mémoire vive, voici quelques chiffres. Pour un ordinateur, un nombre réel ayant une précision de 15 chiffres significatifs requiert 8 octets de mémoire. Pour résoudre un problème de dynamique des noyaux, obtenir les énergies des états vibrationnels, d'une molécule à quatre ou cinq atomes, on travaille sur des systèmes de l'ordre du milliard d'équations et d'inconnus. En effet, on peut estimer dix le nombre de fonctions de base requise pour représenter la fonction d'onde selon une coordonnée vibrationnelle. Un système qui contient cinq atomes possède neuf coordonnées vibrationnelles. La taille de la base de ce système n'est pas simplement 90 fonctions qui dépendent d'une seule coordonnée. Si on désire une base qui couvre tout l'espace, on doit avoir des fonctions à plusieurs dimensions, sans quoi le couplage ne peut pas être représenté. Pour construire systématiquement la base, on génère, pour chaque coordonnée, un ensemble de 10 fonctions qui sont les solutions d'hamiltoniens 1D. Ensuite, pour générer la base de travail, on effectue un produit direct de tous les ensembles 1D. Un produit direct crée un ensemble de fonctions qui est la somme des produits de toutes les combinaisons de fonctions 1D ($f_j^{(z)}(R_z)$ pour la coordonnée z) multipliée par un coefficient (c_j) :

$$\chi^{(j)}(R_1, R_2, \dots, R_9) = \sum_{k_1}^{10} \sum_{k_2}^{10} \dots \sum_{k_9}^{10} c_{k_1, k_2, \dots, k_9}^{(j)} f_{k_1}^{(1)}(R_1) f_{k_2}^{(2)}(R_2) \dots f_{k_9}^{(9)}(R_9). \quad (2.5)$$

La taille de la base obtenue est le produit du nombre de fonctions contenues dans chaque ensemble. Par exemple, pour le système de neuf coordonnées, on estime à 10^9 la taille de la base. Ce système s'écrit sous forme d'une matrice un milliard par un milliard. Chaque colonne de la matrice est composée d'un milliard de

nombres réels, soit 8 octets par case pour un total d'environ 8 Go par colonne (1024^3 octets = 1 gigaoctet). Il existe des bases plus efficaces quant au nombre de termes requis pour réaliser le calcul. Cependant, la base en produit direct demeure la formulation la plus simple et systématique pour une base utilisée pour un calcul exact. Pour un problème plus grand (plus d'atomes), le nombre d'équations augmente à la puissance du nombre de degrés de liberté. Pour un atome de plus, on ajoute trois degrés de liberté, une colonne de la matrice est donc 1000 fois plus grande, soit 8000 Go. Obtenir cette quantité de mémoire est inimaginable de nos jours compte tenu du fait que les superordinateurs à mémoire partagée possèdent environ des centaines de gigaoctets de mémoire vive au maximum. Il y a des astuces pour amoindrir cette augmentation, c'est le sujet d'études de la dynamique quantique des noyaux.[7] Chaque unité de calculs ne possède que quelques Go (entre 4 et 8 Go actuellement) de mémoire vive. Par un processus de « virtualisation », cette unité a accès à la mémoire vive des autres unités voisines par un réseau très rapide. Plus les unités sont éloignées, plus l'information prend de temps à voyager, plus les calculs sont lents. La nature des équations à résoudre rend l'emploi de la parallélisation possible. Plusieurs microprocesseurs travaillent sur des instructions différentes et complémentaires, du code, au même moment. Par exemple, pour obtenir très exactement (à $0,1 \text{ cm}^{-1}$ près), pour une surface d'énergie potentielle donnée, les énergies vibrationnelles de la molécule CH_4 (méthane) ayant neuf degrés de liberté vibrationnels, on doit disposer d'un ordinateur à mémoire partagée doté d'environ 80 Go de mémoire vive, 64 microprocesseurs. Le calcul prend plusieurs jours.[8] L'ajout d'un nouvel atome augmente de trois le nombre de degrés de liberté. On voit alors que ces calculs sont très rapidement trop ardues pour des grandes molécules. La tâche est tout aussi grande pour les calculs de structure électronique qui donnent les surfaces d'énergie potentielle. Lorsque les systèmes sont trop grands, on doit sacrifier une partie de l'exactitude des calculs. Ainsi, pourquoi calcule-t-on des niveaux d'énergie vibrationnels quand on sait que la surface d'énergie potentielle utilisée pour les obtenir n'est pas très précise? On

remarque tout de suite que l'erreur sur les surfaces se transpose sur la détermination des niveaux vibrationnels. Cependant, les sources erreurs des calculs électronique et vibrationnel ne sont pas additives. Une erreur de 10% au niveau électronique ne se transpose en une indétermination totale sur les niveaux vibrationnels. En fait, souvent, l'erreur du calcul électronique est environ la même pour chaque niveau vibrationnel. Alors si on compare la différence d'énergie entre les niveaux vibrationnels, le résultat est bon, car l'erreur de la partie électronique s'annule lors de la soustraction. On observe le même effet lorsqu'on calcule des niveaux rotationnels, par rapport à l'erreur sur les niveaux vibrationnels.

Le calcul de quantités physiques, telle l'intensité des transitions d'un spectre, à partir du calcul des fonctions d'onde exactes, n'est souvent pas simple. Une fonction d'onde (ψ_k) est représentée par un gigantesque vecteur lors d'un calcul numérique, par ordinateur. Ce vecteur contient les valeurs de tous les coefficients $c_k^{(j)}$ du développement de l'équation 2.5. Les observables physiques (O) sont calculées par des équations non triviales. Par exemple, l'intensité d'une transition d'absorption électronique entre les états ψ_n et ψ_m , solution de l'équation de Schrödinger, d'une molécule est donnée par la relation :

$$I_{nm} \propto \omega |\langle \psi_m | \hat{M} | \psi_n \rangle|^2. \quad (2.6)$$

Ceci représente une intégration de fonctions multidimensionnelles très compliquées qui sont modifiées par l'opérateur \hat{M} , l'opérateur de moments électrique et magnétique de la molécule (la contribution du moment magnétique à l'intensité d'une transition peut être négligée lorsque la contribution du moment électrique est non nulle).[p. 457][9] De plus, pour modéliser un seul spectre, on doit calculer beaucoup de transitions à des énergies (ω) différentes. Les fonctions d'onde sont stockées dans la mémoire sous forme de vecteurs qui contiennent des coefficients d'une combinaison linéaire de fonctions connues. Appliquer des opérations mathématiques, telles la dérivée ou l'intégration, n'est pas simple, pas directe, car on doit souvent manipuler les coefficients et les fonctions connues du

développement de manière numérique. Alors, parfois, obtenir des observables physiques, à partir des solutions de l'équation de Schrödinger, est du même ordre de grandeur en difficulté que de solutionner l'équation elle-même.

Par opposition aux calculs très coûteux, il existe des modèles approximatifs. Ils ont la caractéristique d'être plus simples, voire même analytiques. Les ressources informatiques nécessaires pour résoudre ces problèmes sont moindres. Souvent, un simple ordinateur de bureau est suffisant. Par contre, il arrive que l'approximation au coeur d'un modèle soit si drastique, qu'il n'est pas quantitatif. Malgré cela, certains éléments, tels les tendances physiques, sont bien représentés. Ceci est important pour la compréhension initiale d'un système compliqué. Dans certains cas, par exemple lorsqu'on cherche seulement une tendance ou bien que nous avons un système simple, un calcul approximatif est suffisant. Dans d'autres cas, lorsque le calcul ne fournit pas suffisamment d'informations ou bien lorsqu'il est faux (approximation inadéquate), on doit procéder à des nouveaux calculs plus poussés. Les modèles approximatifs sont construits de telle façon qu'ils contiennent des paramètres physiques, et d'autres non-physiques que l'on ajuste pour reproduire le mieux possible l'expérience. Il est ainsi possible d'estimer leur exactitude en comparant les valeurs ajustées des paramètres physiques par rapport à des valeurs connues pour des systèmes similaires. D'un autre côté, les modèles plus précis emploient des approximations afin d'obtenir un opérateur hamiltonien effectif, plus simple que le vrai hamiltonien, dont on doit trouver les valeurs et fonctions propres. Le modèle « Rigid-Bender Hamiltonian » en est un exemple utilisé lorsqu'une molécule à trois atomes possède un mode de vibration de très grande amplitude par rapport aux autres modes.[9] D'autres modèles plus approximatifs se présentent sous forme d'une équation analytique qui donne directement les énergies des états. Il n'est plus question de solutionner un système d'équations différentielles. À l'aide d'approximations, on a trouvé une équation de Schrödinger modifiée que l'on peut solutionner analytiquement. La forme analytique de l'énergie contient des paramètres physiques que l'on ajuste à partir de données expérimentales. Je vais décrire un tel modèle, au cours de la présente

section, utilisé pour analyser les progressions vibroniques et en extraire la variation de la géométrie d'équilibre entre les deux états électroniques de la transition. Dans les deux cas, si le calcul représente bien l'expérience, des paramètres physiques du modèle ont une réelle signification dans le domaine de validité des approximations employées. Ces calculs sont réalisables sur des ordinateurs de bureau.

L'importance de disposer de ressources informatiques considérables est grande. Souvent, en conjuguant des calculs de courtes et de longues durées, il est plus facile de bien étudier un système.

2.2.2 Approximation Born-Oppenheimer

Lors des études conduites, tous les calculs effectués visent à solutionner l'équation de Schrödinger. Cependant, comme cette équation est très compliquée à résoudre sans approximation, l'emploi d'approximations est obligatoire. Ces dernières rendent les résultats moins exacts. Par contre, le degré d'exactitude voulu d'un calcul n'est pas constant pour tous les systèmes. On désire toujours comparer les résultats théoriques par rapport aux résultats expérimentaux. Étant donné que les expériences ont une précision limitée, certains calculs théoriques, malgré leur nature approximative, sont exacts par rapport à l'exactitude expérimentale. Le cadre de travail, « l'approximation-mère » de presque tous les travaux théoriques, est l'approximation de Born-Oppenheimer.[5, 10] Voici une description plus détaillée du cadre de travail Born-Oppenheimer, car il est utilisé dans tous les projets de cette thèse. Cette approximation est vraiment à la base de toute la compréhension de la chimie. Le terme « cadre de travail » est utilisé, car pour la grande majorité des méthodes de calculs, l'erreur engendrée par l'approximation BO ne peut pas être améliorée. Cette erreur est intrinsèque à plusieurs idées, concepts en chimie. Les modèles (ensemble d'approximations données) sont construits sur la base, dans le cadre, de l'approximation BO. On veut les solutions de l'équation de Schrödinger totale. L'hamiltonien total contient les termes d'énergie cinétique pour tous les N noyaux et les n électrons du

système, ainsi que la répulsion électrostatique entre toutes les charges positives et négatives ¹ :

$$\hat{H}_{\text{tot}} = \underbrace{-\sum_k^N \frac{1}{2M_k} \frac{\partial^2}{\partial R_k^2}}_{\hat{T}_N} - \underbrace{\frac{1}{2} \sum_k^n \frac{\partial^2}{\partial r_k^2}}_{\hat{T}_e} - \underbrace{\sum_{jk}^{nN} \frac{Z_k}{|r_j - R_k|}}_{\hat{V}_{eN}} + \underbrace{\sum_{j<k}^{NN} \frac{Z_j Z_k}{|R_j - R_k|}}_{\hat{V}_{NN}} + \underbrace{\sum_{j<k}^{nn} \frac{1}{|r_j - r_k|}}_{\hat{V}_{ee}}. \quad (2.7)$$

Dans l'équation 2.7, r_j est la position de l'électron j et R_k est la position de noyau k par rapport à l'origine. Z_k est la charge électrostatique et M_k la masse du noyau k .

On résout le système d'équations différentielles pour trouver l'énergie de l'état k , $E_{\text{tot},k}$ et sa fonction d'onde, $\Psi_k(r, R)$ où r et R représentent l'ensemble des coordonnées électroniques et nucléaires respectivement :

$$\hat{H}_{\text{tot}} \Psi_k(r, R) = E_{\text{tot},k} \Psi_k(r, R). \quad (2.8)$$

On note que l'hamiltonien dépend de manière similaire des noyaux et des électrons. Dans un système comme le benzène, il y a 12 noyaux et 42 électrons, c'est un très grand nombre de degrés de liberté quand on sait que résoudre exactement l'équation de Schrödinger pour un système ayant six coordonnées est un grand défi.[8]

En raison de la grande différence (de l'ordre de 1000) entre la masse des électrons et des noyaux, on sait que leur dynamique ne se produit pas sur la même échelle de temps, les noyaux sont plus « lents » que les électrons. En utilisant cette intuition de mécanique classique, on peut comprendre l'essentiel de l'approximation de Born-Oppenheimer qui sépare le mouvement des électrons et des noyaux. La nature du système étant quantique, l'effet de différence de dynamique ne décrit pas complètement le scénario, car les mouvements des électrons et des noyaux ne sont pas toujours séparables, bien que les masses soient constantes. En tentant de résoudre l'équation de Schrödinger (équation 2.8), en

¹Les équations sont décrites en unités atomiques. L'unité d'énergie est le Hartree.

utilisant la méthode variationnelle,[2, p. 178] on peut expliquer les fondements de l'approximation BO. Le but est d'écrire l'opérateur \hat{H}_{tot} sous forme matricielle, soit dans une base. Il faut exprimer $\Psi_k(r, \mathbf{R})$ par une somme de produits d'une fonction inconnue et d'une fonction connue. L'ensemble des fonctions connues est appelé « base ». On sait comment l'hamiltonien agit sur les fonctions connues. Généralement, on choisit ces fonctions de manière à ce que l'effet de l'hamiltonien sur elles soit simple. Souvent, les « fonctions inconnues » sont choisies comme constantes, on est alors dans le domaine de la méthode variationnelle linéaire ; on sait comment l'hamiltonien agit sur des constantes.

$$\Psi_m = \sum_j c_j^{(m)} \phi_j \quad (2.9)$$

Dans ce cas précis, on diagonalise une matrice pour trouver la valeur numérique des coefficients $(c_j^{(m)})$. À l'opposé, la base employée lors des calculs utilisant l'approximation de Born-Oppenheimer comporte des fonctions qui dépendent uniquement de \mathbf{R} à titre de fonctions inconnues. Les fonctions connues sont les solutions \hat{H}_{tot} en fixant les coordonnées des noyaux \mathbf{R} . Cet opérateur est appelé hamiltonien électronique (\hat{H}_{elec}),

$$\hat{H}_{\text{elec}} = \hat{H}_{\text{tot}} - \hat{T}_N = \hat{T}_e + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{ee}. \quad (2.10)$$

Le développement de la fonction d'onde est le suivant :

$$\Psi_m(r, \mathbf{R}) = \sum_j \chi_j^{(m)}(\mathbf{R}) \phi_j(r; \mathbf{R}). \quad (2.11)$$

\hat{H}_{elec} dépend des coordonnées des électrons r . On voit aussi une dépendance en \mathbf{R} dans les opérateurs \hat{V}_{eN} et \hat{V}_{NN} . Par contre, comme \hat{H}_{elec} commute avec \mathbf{R} (il ne contient pas d'opérateur différentiel selon \mathbf{R}), on peut traiter \mathbf{R} comme des paramètres constants. Il y a un hamiltonien électronique pour chaque valeur de \mathbf{R} différente. On calcule les effets électroniques moyens (intégrales sur l'espace exploré par les électrons) pour des géométries nucléaires fixes. Les fonctions propres de

\hat{H}_{elec} dépendent de r et paramétriquement de R . Alors, on n'obtient jamais la forme fonctionnelle des fonctions propres par rapport à R et ce, bien qu'elles en dépendent. On sait seulement que leur dépendance par rapport à r n'est pas la même pour différentes valeurs de R . De plus, comme il y a un \hat{H}_{elec} différent pour chaque R , les valeurs propres dépendent aussi paramétriquement de R . Étant donné que \hat{H}_{elec} est réel, on impose que ε_k et ϕ_k soit réelles,

$$\hat{H}_{\text{elec}}\phi_k(r;R) = \varepsilon_k(R)\phi_k(r;R). \quad (2.12)$$

Au lieu d'intégrer par rapport à R pour solutionner \hat{H}_{elec} , on choisit simplement des valeurs R , pertinentes pour définir l'espace du système, pour lesquelles on veut la solution. On effectue un calcul différent pour chacune des valeurs de R . Ceci correspond à résoudre un système de dimensions inférieures plusieurs fois par rapport à résoudre une fois un système de dimension plus élevée. Si on désire connaître la forme fonctionnelle de ε_k par rapport à R , on doit exécuter plusieurs calculs à différentes valeurs de R et ensuite ajuster une fonction de R afin de reproduire les valeurs calculées aux géométries choisies. La fonction $k * R^2$ (harmonique) est une forme approximative de $\varepsilon_k(R)$ couramment utilisée pour effectuer des analyses préliminaires sur un nouveau problème. $\varepsilon_k(R)$ est connue sous le nom de surface d'énergie potentielle électronique. C'est un concept central dans tous les domaines de la chimie.[11, chap. 14]

Maintenant, on veut résoudre l'équation de Schrödinger dans la base adiabatique (base dans laquelle est décrite l'approximation de Born-Oppenheimer). On utilise la méthode variationnelle traditionnelle en appliquant \hat{H}_{tot} sur la fonction d'essai (équation 2.11) et en évaluant les éléments matricielles (fonctions de R) selon les coordonnées électroniques (multiplier par $\chi_a(R)$ et intégrer selon r). À première vue, on obtient une équation ne qui ne présente aucun avantage particulier :

$$(\hat{T}_N + \varepsilon_a(R) - E_{\text{tot}})\chi_a(R) - \left(\sum_i \int dr \phi_a(r;R) [\hat{T}_N, \phi_i(r;R)] \chi_i(R) \right) = 0. \quad (2.13)$$

Voici la représentation matricielle schématique de l'hamiltonien dans la base adiabatique :

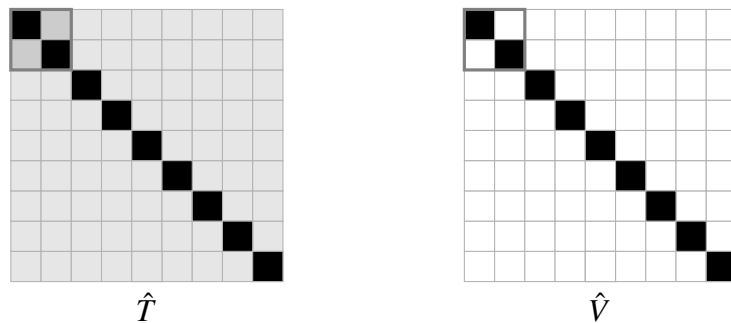


Figure 2.6 – Hamiltonien total ($\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$) écrit sous forme de matrice dans la *base adiabatique sans approximation lorsque les surfaces d'énergie potentielle sont éloignées*. Le ton de gris dans chaque case représente la grandeur de la valeur numérique de l'élément matriciel (du blanc au noir). Les éléments dans le carré gris représentent le système voulu.

On doit examiner l'équation 2.13 en profondeur pour y découvrir des termes négligeables. On voit tout de suite que les solutions ($\chi_k(\mathbf{R})$) du système d'équations sont couplées entre elles. On doit connaître l'ensemble de tous les $\chi(\mathbf{R})$ afin de trouver $\chi_k(\mathbf{R})$. L'approximation Born-Oppenheimer consiste à négliger les termes de couplage entre les fonctions d'onde électroniques. Étant donné que la variation du positionnement des électrons est généralement très peu affectée par le déplacement des noyaux, la probabilité d'un changement d'état électronique (couplage) induit par un déplacement des noyaux est négligeable. De ce fait, on suppose que les intégrales de l'opérateur de quantité de mouvement des noyaux (équation 2.14) peuvent être négligées sous certaines conditions à déterminer.

$$\int dr \phi_a(r; \mathbf{R}) \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} \phi_k(r; \mathbf{R}) \quad (2.14)$$

En négligeant tous les termes de couplage dans l'énergie cinétique, on obtient l'équation de Schrödinger pour les noyaux (hamiltonien moléculaire) décrit par l'équation 2.16 qui est complètement découplée telle qu'en fait foi la représentation matricielle de l'hamiltonien :

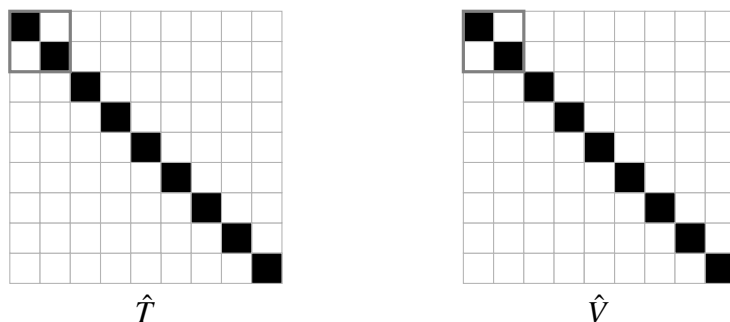


Figure 2.7 – Hamiltonien total ($\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$) écrit sous forme de matrice dans la *base adiabatique après l'approximation Born-Oppenheimer*. Le ton de gris dans chaque case représente la grandeur de la valeur numérique de l'élément matriciel (du blanc au noir). Les éléments dans le carré gris représentent le système voulu.

Cette équation est très importante en chimie, car elle permet de calculer E_{tot} plus simplement qu'avec l'équation de Schrödinger exacte (équation 2.8). En effet, on résout l'équation de Schrödinger électronique dans un premier temps pour plusieurs géométries des noyaux différentes ; cette opération est effectuée dans les projets à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité.[12] Ensuite, on génère une surface d'énergie potentielle en reliant les valeurs de $\epsilon_k(\mathbf{R})$ ayant le même k pour tous les \mathbf{R} choisis ; on trie les $\epsilon(\mathbf{R})$ par ordre croissant d'énergie, $k = 1$ est l'énergie la plus basse. Donc, en reliant les points $\epsilon_1(\mathbf{R}_1)$, $\epsilon_1(\mathbf{R}_2)$, jusqu'à $\epsilon_1(\mathbf{R}_N)$, on obtient des énergies associées à la surface d'énergie potentielle fondamentale. Les différentes surfaces d'énergie sont classées selon l'ordre énergétique (selon l'indice k choisi pour les générer). Les techniques d'ajustement de fonctions pour obtenir la meilleure surface possible font partie d'un domaine important. Maîtriser ces techniques n'est pas trivial, il faut y consacrer beaucoup de temps pour être certain d'obtenir le meilleur résultat possible. En connaissant les $\epsilon_k(\mathbf{R})$ pour deux états électroniques (deux valeurs de k différentes), à la géométrie d'équilibre de l'état électronique fondamental, on peut obtenir une bonne approximation sur l'énergie des transitions électroniques mesurées en spectroscopie d'absorption UV-visible et ce, malgré le fait que l'on considère les noyaux fixes. En général, le mouvement des noyaux engendre des énergies d'un ordre inférieur aux énergies électroniques. Alors, le système de bandes vibroniques se crée à une énergie similaire à celle de la transition purement

électronique, lorsque les \mathbf{R} sont fixes. Donc, connaître les énergies électroniques permet de déterminer si un large système de bandes d'un spectre provient d'une ou plusieurs transitions électroniques. Si le calcul de structure électronique montre que l'état électronique excité visé est isolé des autres états excités, on peut en déduire que la large bande provient d'une transition entre deux états électroniques ayant une grande différence de géométrie à l'équilibre.[1]

Étant donné qu'il n'y a aucun couplage entre les fonctions de base dans l'approximation BO, on peut reformuler la fonction d'essai comme suit :

$$\Psi_k(r, \mathbf{R}) = \chi_k(\mathbf{R})\phi_k(r; \mathbf{R}). \quad (2.15)$$

Chaque état électronique est indépendant des autres, d'où la disparition de la somme sur tous les états k . Pour trouver la fonction d'onde totale, on doit connaître $\phi_k(r; \mathbf{R})$ ainsi que les $\chi_k(\mathbf{R})$. Tel que montré dans les paragraphes précédents, les calculs effectués pour déterminer ϕ_k sont utilisés pour trouver χ_k .

En examinant l'équation 2.16, on voit qu'elle est une équation aux valeurs propres, tout comme l'équation de Schrödinger totale. Il y a un hamiltonien moléculaire (\hat{H}_{BO}) pour chaque état électronique k . Il est composé de \hat{T}_N , l'opérateur d'énergie cinétique et de $\varepsilon_k(\mathbf{R})$, la surface d'énergie potentielle de l'état k . Cette équation décrit le mouvement des noyaux sur une surface d'énergie potentielle unique, qui elle est définie par la réaction moyenne des électrons par rapport à la position des noyaux.

$$\hat{H}_{\text{BO}}\chi_k(\mathbf{R}) = (\hat{T}_N + \varepsilon_k(\mathbf{R}))\chi_k(\mathbf{R}) = E_{\text{tot},k}\chi_k(\mathbf{R}) \quad (2.16)$$

où \hat{H}_{BO} est l'hamiltonien obtenu en effectuant l'approximation Born-Oppenheimer sur l'hamiltonien total afin de trouver l'énergie totale des états, $\chi_k(\mathbf{R})$ est la fonction d'onde qui dépend des mouvements des noyaux selon les coordonnées nucléaires \mathbf{R} . \hat{T}_N est l'opérateur d'énergie cinétique pour les noyaux et $\varepsilon_k(\mathbf{R})$ est une surface d'énergie potentielle obtenue en solutionnant l'équation de Schrödinger électronique (noyaux fixés à une géométrie).

Habituellement, on utilise un autre système de coordonnées que les coordonnées cartésiennes R ; cette approche est décrite dans les prochains paragraphes. Par contre, les idées sont développées en utilisant les coordonnées cartésiennes R afin de ne pas générer une quantité excessive de symboles dans le texte. Le choix des coordonnées ne gêne en aucun cas la généralité de ma démarche, il affecte cependant grandement la complexité numérique du calcul.

2.2.3 Méthodes de calculs de structure électronique

2.2.3.1 Modèle AOM

On décrit ici décrire un modèle très approximatif au sens théorique, mais très utile au niveau expérimental en spectroscopie des composés des éléments de transition qui solutionne l'équation de Schrödinger électronique (équation 2.10), soit le modèle du recouvrement angulaire (AOM).[13, chap. 2.35, p. 439] Le but du modèle est de calculer qualitativement l'énergie des états électroniques d'un complexe de métal de transition, lorsque l'ion métallique subit l'influence des ligands. Ce modèle est une formulation différente de la théorie du champ des ligands, en voici une brève description. Le métal est représenté par les cinq orbitales atomiques d . Les ligands sont considérés comme des atomes ayant des orbitales s , et p le cas échéant. Dans le modèle, on considère exactement (tous les termes de l'hamiltonien) de l'ion métallique. On néglige la répulsion électrostatique entre les électrons du métal et ceux des ligands. On définit l'influence des ligands par un opérateur d'énergie potentielle qui dépend de la distance et de l'angle entre les ligands et le métal. La nature de cet opérateur représente le caractère s et p des électrons sur le ligand. On calcule analytiquement le recouvrement angulaire entre les orbitales du métal et des ligands. La partie radiale est ajustée paramétriquement par l'utilisateur. En réalité, comme le ligand n'est pas une charge ponctuelle, il est donc difficile de donner une valeur de distance entre les orbitales sans ajustement. La partie angulaire quant à elle, dépend uniquement des angles entre les orbitales. Que

doit-on fournir comme paramètres pour effectuer un calcul AOM ? Les entrées du modèle sont les angles entre les ligands situés dans le plan xy et ceux situés selon l'axe z , l'énergie de chaque liaison selon leur type, σ ou π , la force de la répulsion électronique (paramètre qui décrit l'énergie électrostatique des électrons d), l'énergie du couplage spin-orbite (on ajoute cet opérateur dans l'hamiltonien) et le nombre d'électrons d sur le métal. À partir de ces paramètres, on calcule l'énergie des états, leur symétrie, ainsi que leur multiplicité. On doit donc comparer les énergies calculées et l'ordre énergétique des états avec les données expérimentales, pour ensuite recommencer le calcul en ajustant les paramètres d'entrée pour avoir la meilleure concordance possible tout en conservant des valeurs physiquement possibles pour ces paramètres. Les valeurs énergétiques ne sont pas quantitativement justes. Par contre, la symétrie des états et l'ordre énergétique sont souvent bien représentés, ce qui permet d'identifier la nature des transitions observées expérimentalement. Aussi, on peut étudier des tendances. Par exemple, est-ce que la nature de la première transition change si on a des ligands π très fort au lieu des ligands sans caractère π . Aussi, est-ce que d'augmenter l'angle entre deux ligands tend à diminuer ou à augmenter l'énergie de la première transition (ce qui est très utile à titre de première analyse d'études de pression). Le modèle AOM n'inclut pas le mouvement des noyaux, il est purement électronique. Les calculs de dynamique nucléaire renseignent sur la structure moléculaire, les longueurs de liaisons, ce qui n'est pas le cas du modèle AOM. Beaucoup de concepts généraux dans le domaine de la chimie physique inorganique sont basés sur le AOM, car plusieurs caractéristiques des complexes de métaux de transitions proviennent presque uniquement des électrons d . Les orbitales d étant de très « courte portée », les interactions les électrons des ligands et du métal sont généralement faibles.[14]

2.2.3.2 DFT

L'approximation AOM, présentée précédemment, est très utile afin d'obtenir des tendances énergétiques pour les complexes d'éléments de transition. Par

contre, lorsqu'on désire des résultats quantitatifs, lorsqu'on travaille sur des systèmes non métalliques, ou bien, lorsqu'on veut calculer une surface d'énergie potentielle, on doit employer d'autres méthodes de calculs pour solutionner approximativement \hat{H}_{elec} . Parmi les méthodes destinées à cette fin, telles Hartree-Fock, Møller-Plesset, interactions de configurations et « coupled-cluster » [15, chap. 3 et 6][16], une se distingue par sa simplicité d'utilisation et sa précision acceptable, soit la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, Density Functional Theory).[12, 17] Elle consiste à décrire les observables désirées, telles l'énergie, en fonction de la densité électronique du système. Ainsi, on utilise une quantité qui comporte trois dimensions, la densité ($\rho(r)$), au lieu de la fonction d'onde, quantité contenant $3N$ dimensions où N est le nombre d'électrons. Peu importe la taille du système, la densité conserve la même complexité (3D). Pour sa part, la complexité de la fonction d'onde s'accroît grandement lorsqu'on augmente le nombre d'électrons. Un exemple important d'une quantité fonctionnelle de la densité est l'énergie ($E[\rho(r)]$), sans elle, on ne peut rien effectuer. Le terme fonctionnelle signifie fonction (l'énergie) d'une autre fonction (la densité, une fonction de la coordonnée r).

Les bases de la DFT ont été établies dans les années soixante, par Walter Kohn. En 1964, un premier article énonce deux théorèmes (Hohenberg-Kohn) liant de manière unique la densité électronique de l'état électronique fondamental et l'opérateur hamiltonien, ainsi que le développement du principe variationnel dans le cadre de la DFT.[18] Le deuxième article présente la méthode de Kohn-Sham qui permet de calculer la densité et l'énergie de l'état fondamental en utilisant le concept de DFT.[19] Lors du développement sur les concept de la DFT, on utilise toujours la variante Kohn-Sham (KS) de la DFT, alors l'expression DFT doit être interprétée comme « Kohn-Sham-DFT ». Par rapport à la DFT pure et dure, le cadre de KS n'exclut pas complètement la notion de fonction d'onde.

On veut solutionner l'hamiltonien électronique à l'aide de la DFT. Il contient deux types d'opérateurs. Du premier type, on retrouve \hat{T}_{elec} et \hat{V}_{extee} qui ne dépendent pas de la nature de la molécule, mais seulement du nombre d'électrons

qu'elle contient (voir les définitions de ces opérateurs dans l'équation 2.7). L'opérateur \hat{V}_{eN} , quant à lui, dépend de la nature de la molécule, car il dépend de la position des noyaux. Il n'est pas universel pour un système qui contient N électrons, comme le sont les deux premiers opérateurs discutés. Le terme \hat{V}_{NN} est constant dans l'équation de Schrödinger électronique lorsqu'on la solutionne dans le cadre BO. Dans le langage de la DFT, l'opérateur \hat{V}_{eN} , appelé un « potentiel externe ». Selon le premier théorème de Hohenberg-Kohn (généralisé plus tard pour les états dégénérés et des densités moins contraignantes [20]), il existe une relation un-pour-un entre la densité électronique et le potentiel externe d'un système. Considérant plusieurs systèmes ayant N électrons, le potentiel externe différencie à lui seul l'hamiltonien des systèmes. Alors, si le potentiel externe change, les énergies et les fonctions d'onde aussi changent. C'est ce qui arrive lorsqu'on calcule différentes molécules qui comportent N électrons. Il est trivial de calculer la densité à partir de la fonction d'onde :

$$\rho(r_1) = \int dr_2 \int dr_3 \cdots \int dr_N \psi^*(r_1, r_2, r_3, \cdots, r_N) \psi(r_1, r_2, r_3, \cdots, r_N). \quad (2.17)$$

Le théorème de Hohenberg-Kohn montre, par le biais du potentiel externe, qu'une seule fonction d'onde est associée à une densité donnée. Ce résultat est intéressant, car il démontre une relation unique entre une quantité ayant trois dimensions et une ayant plus de dimensions. Maintenant, comment trouver la densité qui représente un des états du système étudié? On sait comment y parvenir de manière systématique dans les méthodes qui impliquent la fonction d'onde en employant la méthode variationnelle linéaire. Le théorème variationnel nous dit que l'énergie calculée à partir d'une fonction d'onde d'essai est toujours plus grande que l'énergie de l'état fondamental (il existe une généralisation pour les autres états). La méthode variationnelle linéaire, basé sur le théorème variationnel, permet de systématique améliorer l'énergie calculée en ajoutant des fonctions de base au calcul. La méthode d'interactions de configurations est

construite sur ces idées. Pour la DFT, c'est le deuxième théorème de Hohenberg-Kohn qui fixe une borne inférieure à l'énergie calculée à partir de densité d'essai. Il stipule, que la densité qui minimise la fonctionnelle de l'énergie correspond à la densité de l'état fondamental électronique. Lorsqu'on parle d'une méthode DFT quelconque, on doit utiliser les multiplicateurs de Lagrange pour forcer une contrainte, soit la densité recherchée doit toujours avoir le même nombre N d'électrons. Par contre, pour ce qui est de la KS-DFT, cette contrainte apparaît naturellement lorsqu'on définit les équations de Kohn-Sham; ces équations dépendent du nombre d'électrons, c'est de cette manière qu'on conserve le nombre d'électrons constant pour les différentes densités essayées au cours du calcul. C'est la normalisation de la densité. On n'a pas d'information sur les états excités. À l'aide de la « Levy Constrain Search » [20], on trouve la fonctionnelle de l'énergie :

$$E[\rho] = T_e[\rho] + V_{eN}[\rho] + V_{ee}[\rho], \quad (2.18)$$

où les fonctionnelles ($A[\rho]$) sont définies comme :

$$A[\rho] = \langle \psi[\rho] | \hat{A} | \psi[\rho] \rangle. \quad (2.19)$$

La fonctionnelle du potentiel (énergie potentielle) externe $V_{eN}[\rho]$ s'écrit :

$$V_{eN}[\rho] = \int dr_1 \int dr_2 \cdots \int dr_N \psi^*(r_1, r_2, \cdots, r_N) \psi(r_1, r_2, \cdots, r_N) \hat{V}_{eN}(r_1, r_2, \cdots, r_N; \mathbf{R}) \quad (2.20)$$

$$= \int dr_1 v_{\text{ext}}(r_1) \rho(r_1). \quad (2.21)$$

Pour trouver l'énergie de l'état fondamental, on doit être en mesure d'écrire la forme fonctionnelle de l'énergie. Un problème survient. L'opérateur d'énergie cinétique ne peut pas être évalué facilement en utilisant la densité comme variable. L'énergie cinétique dépend de la phase, du signe de la fonction d'onde.

En employant la densité, on perd cette information, car par sa définition, la densité est un carré d'une fonction, donc les signes disparaissent. La KS-DFT propose une solution *a priori* exacte pour contourner ce problème. Le but premier de cette technique est de créer un nouvel hamiltonien constitué de deux opérateurs mono-électroniques, soit un d'énergie cinétique et d'énergie potentielle effective locale :

$$\hat{H}^{\text{KS}}(r_1) = -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial r_1^2} + \hat{V}^{\text{KS}}(r_1) \quad (2.22)$$

$$\hat{H}^{\text{KS}}(r_1)\phi_i^{\text{KS}}(r_1) = \varepsilon_i\phi_i^{\text{KS}}(r_1) \quad (2.23)$$

L'état fondamental de ce système fictif possède la même densité que l'état fondamental du système initial ayant les opérateurs poly-électroniques. On se sert uniquement de ce système fictif pour en obtenir la densité. En trouvant les fonctions propres ($\phi_i^{\text{KS}}(r_1)$) de l'équation 2.23, on obtient l'ensemble des orbitales Kohn-Sham. Afin d'obtenir la densité du système KS, on doit peupler doublement les orbitales spatiales KS avec les N électrons du système et calculer :

$$\rho(r_1) = \sum_{i=1}^{\# \text{ orb. occ.}} \left| \phi_i^{\text{KS}}(r_1) \right|^2. \quad (2.24)$$

En analysant la composition de l'opérateur $\hat{V}^{\text{KS}}(r_1)$, on remarque qu'on peut l'écrire facilement en fonction de la densité. Cette même densité est la quantité recherchée par ces calculs. On est alors en présence d'un système de type champ auto-cohérent (SCF, Self-Consistent Field), telle la méthode Hartree-Fock.

$$\hat{V}^{\text{KS}}(r_1) = v_{\text{ext}}(r_1) + \int dr \frac{\rho(r_1)}{|r - r_1|} + \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho]}{\delta \rho(r_1)} \quad (2.25)$$

Dans l'équation 2.25, les deuxième et troisième termes dépendent de la densité. Le seul terme indéfini est la fonction d'énergie d'échange-corrélation (E_{xc}). En fait, on ne connaît pas cette fonctionnelle. On sait seulement qu'elle représente les

contributions non classiques de la répulsion électronique et la correction entre la vraie fonctionnelle d'énergie cinétique et celle sans interaction de Kohn-Sham ($T^{\text{KS}}[\rho]$, souvent appelée $T_s[\rho]$). Les effets non classiques sont responsables des concepts d'échange et de corrélation. Le terme d'interaction classique électronique (deuxième de l'équation 2.25) représente la répulsion électronique de la densité avec elle-même. Étant donné que la densité contient tous les électrons, il y a une contribution non physique provenant de la répulsion d'un électron par lui-même. Habituellement, dans les méthodes telles Hartree-Fock, ce terme est annulé par la contribution de l'énergie d'échange. En bref, il est nécessaire de trouver une bonne fonction pour E_{xc} , car sa contribution est primordiale aux calculs de propriétés chimiques. Certains effets, tels la séparation de charges sont mal estimés par les bonnes approximations existantes de E_{xc} .

Il existe plusieurs approximations à E_{xc} . Parmi les plus importantes, on note les méthodes LDA (Local Density Approximation), B3LYP et PBE. Les fonctionnelles LDA et PBE sont utilisées pour tous nos projets. Les détails de ces approximations sont beaucoup trop ardues pour le spectre de ma thèse, mais ils sont bien présentés dans [17]. Plusieurs articles de références dans le chapitre 5 sont en accord pour l'utilisation de la DFT pour décrire des complexes de métaux de transition lorsqu'on ne traite pas de transfert de charge.

Une fois l'approximation pour E_{xc} choisie, on peut construire l'opérateur hamiltonien KS à partir d'une densité de départ ayant les bonnes conditions limites, telles une norme positive et N électrons. On résout l'hamiltonien KS par la méthode variationnelle linéaire à l'aide d'une base prédéterminée. On doit alors diagonaliser une matrice. À l'aide des « solveurs » itératifs pour les systèmes aux valeurs propres (on utilise de tels outils dans le chapitre 5), on peut obtenir une croissance linéaire de la complexité du problème en fonction du nombre d'électrons à traiter. Ensuite, lorsqu'on obtient la densité de la l'état fondamental du système sans interaction (KS), on est en possession d'une densité approximative (qui provient de E_{xc}), de la densité de l'état fondamental du système voulu avec interactions. Il faut déterminer la fonction de l'énergie pour ce

système. À cette étape, nous connaissons déjà une forme fonctionnelle donnée par l'équation 2.18. Il est plus utile de reformuler cette fonctionnelle selon les termes employés pour solutionner le système sans interaction, soit la densité et l'énergie d'échange-corrélation (il faut noter que E_{xc} est choisie la même pour les systèmes avec et sans interactions) :

$$E[\rho] = T^{\text{KS}} + \int dr \rho(r) v_{\text{ext}}(r) + U[\rho] + E_{xc} \quad (2.26)$$

$$T^{\text{KS}} = \langle \Phi^{\text{KS}} | \hat{T}_e | \Phi^{\text{KS}} \rangle \quad (2.27)$$

$$U[\rho] = \frac{1}{2} \int dr \int dr' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|}, \quad (2.28)$$

où Φ^{KS} est le déterminant de Slater [2, p. 220] formé par les orbitales KS (ϕ_i^{KS}) obtenues au cours du calcul de la solution de \hat{H}^{KS} (équation 2.23).

On a aussi employé la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps pour calculer l'énergie électronique entre l'état fondamental et le premier état excité (TD-DFT, Time-Dependent-DFT).[17, p. 116][21] Il s'agit d'une généralisation du formalisme Kohn-Sham en utilisant l'équation de Schrödinger dépendante du temps, et donc aussi des théorèmes Hohenberg-Kohn. Pour obtenir les énergies de transition, on doit étudier comment la densité électronique évolue quand le potentiel externe change. L'état excité ne doit, en général, pas être différent de plus d'une excitation électronique simple par rapport à l'état fondamental, car on désire décrire l'état excité en fonction d'une petite perturbation de l'état fondamental. Lorsqu'on demeure au premier ordre de la théorie des perturbations, on ne doit pas évaluer la perturbations dans les états excités.[22] Afin de trouver les énergies des états excités, les programmes de calcul utilisent la théorie de la réponse linéaire couplée avec les équations de Kohn-Sham. On introduit une perturbation de premier ordre au potentiel externe. Cette perturbation induit une variation au premier ordre de la densité. On trouve une expression qui a des pôles aux énergies qui correspondent à l'énergie des états

excités. Ceci correspond à l'énergie de deuxième ordre selon la théorie des perturbations dans laquelle on voit apparaître ces pôles. Ici s'arrête la description de la DFT et TD-DFT, car les subtilités de leur fonctionnement dépassent largement l'étendue de cette thèse. Elles constituent un énorme champ de recherche à elles seules.

De manière pratique pour les projets de cette thèse, il est nécessaire que la TD-DFT produise des erreurs constantes pour différentes géométries de la molécule, on utilise la dérivée selon certaines coordonnées des surfaces excitées. La valeur absolue très précise n'est pas particulièrement intéressante.

Voici la fin d'un bref survol qualitatif d'une puissante méthode de calcul de structure électronique qui présente un bon rapport rapidité-exactitude. D'autres méthodes de calculs auraient pu être employées, cependant cela aurait nécessité un temps incroyable afin de les comprendre et de les utiliser. De plus, un résultat meilleur n'est pas garanti pour des systèmes de la taille des complexes de métaux de transition étudiés. L'utilisation d'une méthode simple à employer avait pour but de développer un protocole de travail pour permettre à un expérimentateur, qui n'est pas maître des concepts théoriques, d'analyser ses résultats à un plus bas niveau, en utilisant des meilleures approximations que celles en place en chimie des éléments de transition.

2.2.4 Calculs de spectres vibroniques dans le cadre de l'approximation Born-Oppenheimer

Souvent, en spectroscopie dans le domaine UV-visible des composés de métaux de transition, les transitions électroniques ont une largeur (en énergie) non négligeables. Ce ne sont pas simplement des raies très minces à une seule valeur d'énergie, telles que obtenues par le AOM ou les autres calculs de structure électronique capables de modéliser les états électroniques excités. On a plutôt un simple groupe de raies rapprochées les unes des autres, appelé une bande vibronique. Des modèles simples permettent de grossièrement reproduire la bande vibronique. Il est fréquent que les expériences ne soient pas suffisamment résolues,

par la volonté de l'expérimentateur ou par des phénomènes physiques diverses, pour distinguer les « sous-raies » qui forment les bandes. Dans ce cas, un calcul plus grossier peut être suffisant pour extraire toute l'information que le spectre contient. Un meilleur modèle, qui calcule très précisément la position de chaque raie, ne permet pas d'obtenir davantage d'information, car le spectre lui-même n'en possède tout simplement pas davantage. Tel que mentionné dans la section décrivant la spectroscopie expérimentale (section 2.1), la largeur d'une bande qui provient d'une transition électronique dans un système moléculaire indique le changement de géométrie à l'équilibre de la molécule entre les états électroniques initial et final. Sans la présence de progressions vibroniques, on ne peut pas quantifier le changement de structure à l'équilibre, on peut seulement déduire s'il est substantiel ou non. Par contre, lorsque la résolution permet d'observer les progressions vibroniques, on peut utiliser la théorie de Franck-Condon couplée à une méthode de résolution de l'équation de Schrödinger pour extraire les valeurs du changement de géométrie. La théorie FC est basée sur l'approximation Born-Oppenheimer, alors cette dernière doit être valide pour le système. On doit calculer le recouvrement entre les fonctions d'onde vibrationnelles des états initial et final de la transition. Plusieurs états finaux vibroniques sont accessibles, alors on observe un système de raies (bandes résolues) entre les deux mêmes états électroniques. Afin d'obtenir les énergies exactes (E_{tot}) et les fonctions d'onde vibrationnelles, il faut solutionner l'équation de Schrödinger pour les noyaux (équation 2.16).

2.2.4.1 Systèmes de coordonnées des noyaux

La majorité du travail théorique présenté dans ma thèse consiste à résoudre cet hamiltonien pour différents systèmes en employant diverses approximations. Les fonctions propres de \hat{H}_{BO} sont les $\chi(\mathbf{R})$. Elles décrivent la dynamique des noyaux dans l'état électronique k . Le comportement des noyaux est généralement différent dans chaque état électronique. Sous la forme $\chi_k(\mathbf{R})$, la fonction d'onde représente des mouvements compliqués des noyaux selon $3N$ coordonnées

cartésiennes R (N est le nombre d'atomes). On doit alors modifier le système de coordonnées afin d'en obtenir une qui décrit mieux les mouvements du système, d'une molécule.[23] On sait que les molécules vibrent et tournent. Par exemple, un système décrit dans des coordonnées qui représentent directement des mouvements de vibration, déplacements relatifs des atomes, constitue généralement un meilleur système de coordonnées (problème plus simple à résoudre) que les cartésiennes pour résoudre l'hamiltonien moléculaire. En écrivant l'hamiltonien moléculaire dans un nouveau système de coordonnées relatives au centre de masse de la molécule, on sépare les trois degrés de translation (x, y, z) du centre de masse de la molécule des $3N - 3$ autres degrés de liberté. Ces derniers préservent la position du centre de masse, ils sont nommés mouvements internes. Les techniques de spectroscopie rovibrationnelle sondent ces mouvements et sont indépendants de la translation.

Il est possible de séparer les mouvements internes en mouvements de rotation (3) et modes de vibration ($3N - 6$). La séparation complète n'est pas possible, il y a toujours un léger couplage qui demeure (les mouvements vibrationnels incluent toujours du mouvement rotationnel). Ce couplage dépend du choix du système d'axes utilisé pour décrire la rotation, système qui décrit le lien entre les coordonnées rotationnelles et vibrationnelles. Voici une description succincte de la procédure à suivre pour générer le système de coordonnées idéal pour effectuer un calcul exact de l'hamiltonien moléculaire, dans le cadre BO. Le but d'un système de coordonnées est de fournir un bon équilibre entre la grandeur du couplage entre les fonctions de base engendré par l'opérateur l'énergie cinétique et celui créé par l'opérateur d'énergie potentielle. Étant donné que l'opérateur d'énergie cinétique est mathématiquement plus compliqué que celui d'énergie potentielle (opérateur différentiel par rapport à un opérateur non différentiel), il est davantage intéressant que le système de coordonnées engendre un opérateur d'énergie cinétique simple. L'utilisation de terme « plus compliqué » pour l'opérateur d'énergie cinétique n'est pas exacte. En effet, il existe des bases dans lesquelles cet opérateur est très simple. Par contre, comme il est très rare de

connaître la forme analytique de l'opérateur d'énergie potentielle, pour solutionner ce problème, on emploie toujours une transformation entre la base de travail et la base qui diagonalise l'opérateur d'énergie potentielle (DVR, Discrete Variable Representation) au cours des calculs.[24] Alors, il est pertinent de trouver une bonne base pour l'opérateur d'énergie cinétique sachant que l'on utilise presque systématiquement une sous-base pour l'énergie potentielle. Aussi, dans différents systèmes de coordonnées, les opérateurs contiennent un nombre différents de termes. On désire obtenir un bon ratio entre la grandeur du couplage et le nombre de termes de l'opérateur hamiltonien. Par exemple, le modèle de Eckart minimise le couplage rotation-vibration, mais \hat{T}_N n'a pas une forme simple.[25] En général, comme on sait qu'une molécule non linéaire (le cas linéaire n'est pas pertinent pour cette thèse) qui a N atomes possède trois modes de mouvements translationnels, trois modes de mouvements rotationnels et $3N - 6$ modes de mouvements vibrationnels. On désire trouver un système de coordonnées pour bien représenter la nature de ces coordonnées. On fixe l'origine du système de coordonnées cartésiennes de molécule X, Y, Z sur le centre de masse de la molécule (pour la translation). On fixe un système de coordonnées x, y, z sur un autre référentiel (pour la rotation). Par la suite, on définit les trois angles d'Euler (α, β, γ) entre ces deux systèmes (pour la rotation). Finalement, on définit les $3N - 6$ coordonnées de vibration; on choisit les coordonnées orthogonales de Jacobi. Les coordonnées de Jacobi sont définies par un vecteur (1) entre deux atomes et un vecteur (2) entre le centre de masse des deux premiers atomes et un troisième atome. Un angle polaire entre les deux vecteurs vient compléter le système de coordonnées vibrationnelles (pour un système à trois atomes). Dans le cas pour lequel la molécule à plus de trois atomes, on trace un troisième vecteur (3) entre le centre de masse des trois premiers atomes et le quatrième atome. On définit un angle polaire entre les vecteurs (2) et (3) ainsi qu'un angle dièdre entre le plan décrit par les deux premiers vecteurs et le troisième. On poursuit de la même manière pour un système qui a plus d'atomes.

Le système de coordonnées x, y, z est fixé sur la molécule, il bouge, il tourne

avec elle. On se doit d'attacher un système de coordonnées sur la molécule pour en décrire la rotation dans l'espace. De cette manière, on connaît son orientation en comparant les angles (Euler) entre les systèmes X, Y, Z et x, y, z . On choisit d'aligner le premier vecteur des coordonnées de Jacobi avec l'axe z et de placer l'axe x de manière à ce que les deux vecteurs de Jacobi soient dans le plan xz . [23, chap. 3, p. 91] Ensuite, on trouve la relation entre les coordonnées cartésiennes initiales et les nouvelles coordonnées (de Jacobi). À l'aide de la règle de chaîne, on transforme tous les opérateurs différentiels cartésiens en opérateurs différentiels dans les nouvelles coordonnées. On obtient ainsi l'hamiltonien moléculaire dans un système de coordonnées qui décrit la translation, la rotation et la vibration. En effet, si on ne tient pas compte du couplage, une variation selon l'une de ces coordonnées décrit un mouvement précis relié soit à une translation, soit une rotation ou soit une vibration. Par opposition, lorsqu'on utilise les coordonnées cartésiennes, on doit combiner un grand nombre de déplacements selon des coordonnées pour obtenir un effet de rotation. On peut comparer ce changement de coordonnées à l'utilisation de coordonnées polaires au lieu des cartésiennes pour décrire le mouvement d'un pendule. Si la corde du pendule est rigide, une variable selon l'angle polaire décrit tout mouvement possible du pendule. Par contre, pour le même système, mais traité en coordonnées cartésiennes, on doit varier les deux coordonnées même si la corde est rigide, pour décrire le mouvement. Les coordonnées sont couplées. Ceci permet de visualiser les états rovibrationnels en termes de ces types de mouvements. Plus important encore, l'utilisation des coordonnées adaptées à la physique du système (ex. : coordonnées polaires pour un pendule) permet de réduire l'amplitude des termes de couplage dans l'hamiltonien tout en conservant une partie majeure de la simplicité de l'opérateur. Il existe de très bon systèmes de coordonnées qui réduisent une partie importante du couplage à un point tel, qu'on peut le négliger. Cependant, on doit être prudent, car si l'opérateur hamiltonien devient très compliqué, lorsqu'il est écrit dans ce système de coordonnées, c'est-à-dire qu'il contient beaucoup de termes, le gain d'efficacité obtenu par la diminution du couplage est annulé par la

complexité accrue des autres termes de l'hamiltonien.

En utilisant cette approche pour définir le système de coordonnées, le couplage rotation-vibration n'est pas minimal, mais l'opérateur d'énergie cinétique est plus simple. Lorsque l'hamiltonien est constitué de peu de termes, le système d'équations se résout plus rapidement. De plus, ces coordonnées sont idéales pour traiter les mouvements de grandes amplitudes, car elles décrivent avec un minimum de couplage ce type de mouvement. Dans ce type de molécules, le couplage rotation-vibration est généralement fort, car les niveaux d'énergie liés au mode de grande amplitude ont une énergie comparable à celle des états rotationnels des autres modes vibrationnels. Alors, selon la théorie des perturbations, plus des états ont une énergie similaire, plus le couplage entre eux est fort. On peut aussi rationaliser la force du couplage en raison de la similitude entre un mouvement de grande amplitude et une rotation. Dans la vibration de grande amplitude, l'atome fait des « révolutions » autour du reste de la molécule. Les mouvements similaires sont plus fortement couplés, car ils ont des énergies similaires.

Dans le cas d'une molécule rigide, l'approche décrite plus haut n'est pas nécessaire. Par contre, même si elle est idéale pour les molécules molles, elle demeure simple au niveau de l'implémentation pour le calcul. On peut l'utiliser en négligeant la rotation pour une molécule rigide lorsque notre calcul a pour but de reproduire une expérience à basse résolution. En effet, la fine résolution requise pour voir les progressions rotationnelles d'un spectre est très difficile à atteindre expérimentalement. Dans la plupart des cas, on doit être sous forme gazeuse et à très basse température. Or, les grosses molécules sont difficiles à vaporiser sans les briser. Pour la plupart des molécules rigides, la comparaison entre l'expérience à la théorie peut être faite en négligeant la rotation. De plus, il est souvent plus simple d'utiliser les coordonnées normales pour un calcul approximatif purement vibrationnel. Ces coordonnées éliminent pratiquement le couplage vibrationnel lorsque la surface d'énergie potentielle est harmonique selon toutes les coordonnées.[25, chap. 2] Il demeure une partie de couplage de nature Coriolis

qui est très souvent négligé pour les calculs inexacts.[26, chap. 3] Étant donné que la fonction harmonique décrit généralement bien la surface d'énergie potentielle autour du minimum, elle n'est que bonne pour les molécules rigides. Alors, de ce fait, les coordonnées normales sont bonnes uniquement pour les molécules rigides. Il est très important de noter que le choix d'un système de coordonnées adéquat est primordial pour résoudre tous les problèmes, approximation de Born-Oppenheimer valide ou non. Une fois l'opérateur hamiltonien écrit, soit un système de coordonnées choisi, on peut soit solutionner l'équation de Schrödinger directement dans la cadre BO, soit l'équation 2.16 (solution dite exacte), soit ajouter un deuxième niveau d'approximations et ainsi obtenir une réponse approximative (erreur additionnelle à celle de l'approximation BO).

Pour les petites molécules (cinq atomes et moins), on peut résoudre exactement l'équation 2.16 en incluant tous les degrés de liberté rotationnels et vibrationnels du système. Si on assume l'erreur engendrée par l'approximation BO très petite, l'erreur du calcul est uniquement imputée aux défauts de la surface d'énergie potentielle adiabatique ($\epsilon_1(\mathbf{R})$). On nomme ce type de calcul, un « calcul exact ». Par contre, pour nos projets, les molécules traitées sont très grandes, soit plus de cinq atomes. Afin d'obtenir les niveaux d'énergie de grandes molécules, il est nécessaire de sacrifier de l'exactitude, on doit choisir une ou plusieurs approximations appropriées. Ces approximations constituent un deuxième niveau au-dessus de l'approximation BO. Par exemple, pour simuler le spectre vibrationnel d'une grande molécule, en raison du trop grand nombre de degrés de liberté, on peut employer l'approximation usuelle de ne pas inclure certains mouvements des atomes afin de rendre possible un calcul approximatif, mais tout de même précis, des autres modes du système jugés importants. Pour déterminer ces degrés de liberté importants, on utilise des concepts physiques tels l'importance de l'interaction entre la molécule et son environnement. Par exemple, un spectre en solution concentrée de molécules ayant un groupement acide carboxylique peut être différent du spectre de la même molécule en phase

gazeuse (phase très diluée) en raison des liaisons hydrogène présentes en solution.[27, p. 29] Dans le cas de la solution, il est important de prendre en compte ces liaisons en traitant le système comme un dimère (ou plus), soit deux molécules liées par le pont hydrogène. Alors, la taille du problème augmente considérablement. Par contre, en phase gazeuse, il est possible que la liaison hydrogène soit très faible, que les molécules ne soient plus en corrélation par le biais de cette liaison. Dans ce cas, on peut reproduire le spectre à partir du calcul de la molécule sous forme monomère. En fait, ne pas inclure tous les degrés de liberté est équivalent à négliger le couplage entre ces modes et le reste du système. L'inclusion de mouvements découplés du reste du système ne complexifie pas le problème, car on peut les calculer séparément.[28, p. 158][22, p. 199] Dans un cas extrême pour lequel il n'y a pas de couplage, on peut résoudre le système total en combinant les solutions des systèmes découplés individuels. On résout un petit système pour chacune des coordonnées découplées. Tel que mentionné auparavant, on doit résoudre un système de l'ordre du milliard d'inconnues et d'équations (1×10^9 , où N est le nombre de degrés de liberté) pour trouver les énergies rovibrationnelles d'une molécule ayant cinq atomes ($N = 9$). Si on traite le même système en négligeant le couplage, nous avons neuf systèmes de dix équations et inconnues à résoudre ($N \times 10^1$). C'est le couplage qui engendre « l'explosion » et la complexité d'un calcul.

Un chercheur qui vise le développement de méthodes de calculs veut toujours obtenir le meilleur rendement pour sa méthode. Par contre, lorsque son but est d'appliquer les méthodes, souvent compliquées, afin d'aider directement des expérimentateurs à comprendre leurs résultats, le rendement est moins important. En effet, si la méthode est très bonne, mais seulement applicable pour un système de moins de cinq atomes et que l'expérience requiert le traitement d'une dizaine d'atomes, on doit abandonner ou modifier cette méthode. On doit adapter notre désir de tout calculer exactement aux besoins de l'expérimentateur, ainsi qu'aux quantités qu'il mesure durant de son expérience. Les méthodes semi-empiriques utilisent des données expérimentales afin d'obtenir plus ou moins exactement des

valeurs théoriques trop difficiles à calculer, ce qui rend le calcul moins lourd, voire possible, mais moins exact. C'est un choix que le chercheur doit effectuer en toute conscience des conséquences.

2.2.4.2 Méthodes semi-empiriques rudimentaires de calcul d'un spectre vibronique

Tel que mentionné auparavant, l'équation de Schrödinger (électronique et vibrationnelle) est très difficile à résoudre exactement. On doit employer des modèles approximatifs pour le faire. Par exemple, pour analyser les spectres UV-visible des grosses molécules du projet sur le molybdène (chapitre 3), on a utilisé des modèles approximatifs, semi-empiriques, de l'équation de Schrödinger. Cette famille de modèles solutionne l'équation de Schrödinger dépendante du temps pour les noyaux.[29, chap. 11, sect. 7][30] Pour tous ces modèles la solution est approximative, voire analytique. Une description, de ce qu'un utilisateur doit fournir au modèle le plus simple de cette famille pour obtenir un spectre électronique calculé, suit.

$$I(\omega) = C\omega^3 \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega t} e^{-\sum_k^N \left(\frac{\Lambda_k^2}{2} (1 - e^{-i\omega_k t}) - \frac{i\omega_k t}{2} \right) - iE_{00}t - \Gamma^2 t^2} dt \quad . \quad (2.29)$$

Dans un premier temps, le nombre de degrés de liberté (N) traités est déterminé par l'utilisateur. L'opérateur d'énergie potentielle est réduit à la forme la plus simple pour une molécule, soit l'opérateur d'énergie potentielle du système oscillateur harmonique ayant une fréquence (ω_k en cm^{-1} , ne pas confondre avec ω qui est l'énergie pour laquelle on calcule l'intensité I) que l'on donne en paramètre d'entrée. Cette fréquence est obtenue par la spectroscopie vibrationnelle ou par inspection des progressions vibroniques. La valeur de la fréquence correspond environ à la différence d'énergie entre deux transitions de la progression. Dans ces modèles, il n'y a aucun traitement de couplage entre les modes vibrationnels, ni entre les états électroniques. L'approximation harmonique ainsi que l'absence du traitement du couplage rend l'équation à résoudre

analytique, soit une simple formule mathématique que l'on solutionne à l'aide d'une calculatrice. Il est important de noter qu'aucune équation analytique ne permet de tout calculer, elle contient forcément une approximation. Aussi, comme autre paramètre, on fournit l'énergie de l'origine électronique (E_{00} en cm^{-1}). La valeur de cette énergie se déduit, environ, du spectre. Elle correspond à l'énergie de la transition entre les niveaux vibrationnels fondamentaux des deux états électroniques; cette transition est souvent peu intense, interdite, lorsque la différence de géométrie à l'équilibre entre les états est grande. Le dernier paramètre à entrer est celui que l'on cherche vraiment, il est le seul que l'on ne peut pas deviner approximativement en regardant les spectres expérimentaux, c'est la valeur numérique de la variation de géométrie entre les deux états électroniques selon les coordonnées vibrationnelles utilisées dans le calcul (Δ_k en unité sans dimension). Finalement, afin de reproduire l'élargissement des bandes, on utilise le paramètre Γ (en cm^{-1}). On résout l'équation en y introduisant tous les paramètres, on réitère le processus jusqu'à ce que le spectre calculé (énergies et intensités) corresponde le mieux possible au spectre expérimental et ce, tout en conservant une valeur physiquement réaliste pour les paramètres ajustables. Si l'accord de l'ajustement est bon, alors les paramètres physiques sont possiblement très près des vraies valeurs physiques et deviennent d'une grande utilité pour quantifier le système. Par contre, il faut être bien conscient des approximations utilisées. Par exemple, le fait d'employer l'approximation harmonique empêche de déterminer si la différence de structure à l'équilibre est positive ou négative. Il faut travailler avec un modèle anharmonique (plus compliqué, plus de paramètres à ajuster) pour déterminer le signe du changement. Si l'accord entre le calcul et l'expérience n'est pas bon, on peut, toujours en utilisant les mêmes approximations, ajouter des degrés de liberté au calcul, ce qui améliore la qualité. Il faut par contre se méfier, car l'influence de certains degrés de liberté est visible sur le spectre, on voit clairement les progressions vibroniques. Par contre, d'autres degrés de liberté ont un effet indirect, seul un modèle pour le dévoiler. On doit donc être prudent lorsqu'on ajoute ce type de modes de vibration afin de ne pas

entacher le calcul par des fausses données seulement pour que l'accord soit mieux. Il est facile d'ajouter un mode, qui s'avère non physique, en tentant de corriger une différence qui provient de l'approximation harmonique, plutôt que du manque d'un degré de liberté. Les paramètres calculés perdent alors tout leur sens physique. Un modèle sans paramètre physique n'est pas utile. Il est possible d'améliorer ce modèle en abandonnant l'approximation harmonique, ou bien en traitant le couplage entre les modes vibrationnels. On perd alors l'équation analytique et on voit le nombre de paramètres à ajuster augmenter. Si le modèle simple ne fonctionne pas, diminuer le niveau d'approximation est souvent l'étape suivante avant de penser à effectuer un calcul de type *ab initio* plus exact, mais plus compliqué. Dans ce cas, utiliser une surface d'énergie potentielle anharmonique conserve la faisabilité du calcul. Il devient plus long, mais les ordinateurs actuels parviennent facilement à surpasser ce problème. On a ici parlé de modèles basés sur l'équation de Schrödinger dépendante du temps, car notre groupe de recherche possède plusieurs programmes qui la solutionnent à différents niveaux d'approximations. Il est important de noter que l'on peut obtenir les mêmes résultats à partir de l'équation de Schrödinger indépendante du temps.

2.2.5 Faille de l'approximation Born-Oppenheimer

Jusqu'à présent, on a parlé de l'application de modèles « simples » semi-empiriques (conjugaison expérience et théorie) afin d'extraire de l'information dissimulée dans les spectres. Les systèmes qui ne respectent pas l'approximation de Born-Oppenheimer n'ont pas encore été invoqués, approximation intrinsèquement nécessaire à la grande majorité des modèles approximatifs et exacts qui ont été développés au fil des ans. Cette approximation est vraiment au coeur de la chimie théorique. La mention n'a pas été faite, car pour nos études de spectroscopie expérimentale, les spectres obtenus sont bien représentés par le modèle simple des états électroniques de forme harmonique non couplés. Par contre, a priori, dans le projet qui traite sur les molécules qui ont un ligand axial faible (chapitre 5), la structure électronique prédite pour le premier

état excité, soit un état électronique excité dégénéré deux fois, prédispose à la brisure de l'approximation BO. Une molécule dans cet état électronique subit la distorsion Jahn-Teller; la molécule adopte toujours une géométrie de symétrie plus basse que le plus haut degré de symétrie qu'elle peut atteindre. Ceci est engendré par les états électroniques dégénérés selon des coordonnées non symétriques. De plus, ce type d'états se croisent (sont à la même énergie) systématiquement à une géométrie donnée. En tant que tel, l'effet Jahn-Teller n'invalide pas l'approximation BO. Cependant, le croisement des surfaces d'énergie potentielle peut rendre cette approximation inutilisable.

Regardons ce que cause le croisement de surfaces d'énergie potentielle électroniques. Pour une molécule diatomique (un seul mode de vibration), l'approximation BO est systématiquement brisée dans la région autour du croisement de deux états de même symétrie. Dans le cas d'une molécule polyatomique, le bris n'est pas assuré, car il y a plusieurs degrés de liberté qui permettent d'éviter le point de croisement. Si on regarde pour les états électroniques k et j , le terme négligé en effectuant l'approximation de Born-Oppenheimer (à gauche) s'écrit comme suit en fonction de l'énergie potentielle (à droite) ² :

$$\langle \phi_k(r; \mathbf{R}) | \hat{P}_R | \phi_j(r; \mathbf{R}) \rangle = i \frac{\langle \phi_k(r; \mathbf{R}) | \frac{d}{d\mathbf{R}} \hat{H}_{\text{elec}} | \phi_j(r; \mathbf{R}) \rangle}{\varepsilon_j(\mathbf{R}) - \varepsilon_k(\mathbf{R})}, \quad (2.30)$$

où \hat{P}_R est l'opérateur de quantité de mouvement selon \mathbf{R} , les coordonnées des noyaux. Les $\phi(r; \mathbf{R})$ sont les fonctions d'onde électroniques qui dépendent des coordonnées des électrons (r) et paramétriquement des coordonnées (\mathbf{R}) des noyaux. Ces fonctions sont les fonctions propres de l'opérateur \hat{H}_{elec} , l'hamiltonien total moins l'énergie cinétique des noyaux, c'est-à-dire en fixant les noyaux à une position donnée. Étant donné que \hat{H}_{elec} commute avec \hat{R} , on peut solutionner une équation de Schrödinger électronique avec des valeurs de \mathbf{R} fixes sans effectuer d'approximation. Les $\varepsilon(\mathbf{R})$ sont les valeurs propres de \hat{H}_{elec} , communément

²Les équations sont décrites en unités atomiques. L'unité d'énergie est le Hartree.

appelées surfaces d'énergie potentielle. Alors, on voit que le dénominateur devient très petit lorsque les états s'approchent en énergie, ce qui augmente la valeur du terme de l'équation 2.30.

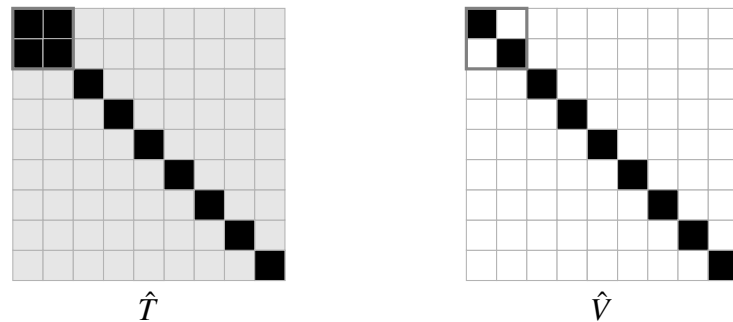


Figure 2.8 – Hamiltonien total ($\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$) écrit sous forme de matrice dans la *base adiabatique sans approximation* lorsqu'il y a croisement de deux surfaces d'énergie potentielle. Le ton de gris dans chaque case représente la grandeur de la valeur numérique de l'élément matriciel (du blanc au noir). Les éléments dans le carré gris représentent le système voulu.

Par contre, selon certaines coordonnées R , le numérateur peut être strictement zéro. On utilise la théorie des groupes pour prédire si le numérateur est strictement zéro. Dans ce cas, l'approximation demeure bonne même si les courbes viennent en contact ; bien que les surfaces d'énergie potentielle électroniques se croisent, elles ne sont pas couplées par l'opérateur d'énergie cinétique des noyaux, ce qui les rend « invisibles » l'une envers l'autre, les deux demeurent indépendantes. La force du couplage est une donnée importante afin de mesurer à quel point l'approximation BO est erronée. Souvent, on s'en aperçoit lorsque nos calculs exacts sont différents des résultats expérimentaux. On peut alors soupçonner une faille de l'approximation BO. Dans le cas où elle est fautive, on établit un cadre de travail non-BO, ou non-adiabatique, qui permet de calculer l'énergie des niveaux, et si possible, les fonctions d'onde du système sans l'approximation Born-Oppenheimer.

2.2.6 Modèle diabatique de Heidelberg

2.2.6.1 Base diabatique

Afin d'étudier les possibles effets non adiabatiques [10], on a utilisé le cadre non adiabatique développé par le groupe de recherche de L. S. Cederbaum à l'Université de Heidelberg en Allemagne au début des années 80.[31] Ils ont appliqué un type de modèle diabatique dans le but de calculer le spectre électronique d'un système dont on ne peut pas conduire l'analyse exacte en considérant l'approximation BO valide. L'idée générale des bases diabatiques a été introduite pour la première fois par Smith en 1969.[32] Le groupe de Heidelberg a développé un type précis de base diabatique. La représentation d'un système dans une base diabatique a pour but de rendre quasiment nulle la valeur des éléments de matrice qui proviennent des opérateurs différentiels des coordonnées des noyaux. Ce sont ces termes qui divergent dans la base adiabatique (BO). Les fonctions de base diabatiques varient très peu en fonction de petits déplacements des noyaux sur toute la plage d'intérêt pour le problème. En se déplaçant sur une surface d'énergie potentielle diabatique, on suit un chemin sur lequel la fonction d'onde électronique varie progressivement et lentement, sans changer brusquement d'identité. Par opposition, lorsqu'on suit une surface d'énergie potentielle adiabatique, la caractéristique commune à la fonction d'onde électronique à chaque point est que l'ordre énergétique doit être conservé. Ceci n'assure en rien que la nature de la fonction est conservée d'un point à l'autre, car deux fonctions totalement différentes peuvent avoir des valeurs propres, des énergies, équivalentes. Par exemple, la première surface (la plus basse en énergie, la fondamentale) relie toutes les valeurs propres les plus basses de l'équation de Schrödinger électronique à leur géométrie donnée. On solutionne \hat{H}_{elec} à plusieurs valeurs \mathbf{R} différentes. On obtient une séquence de $\varepsilon_k(\mathbf{R})$ pour chaque valeur de \mathbf{R} . Pour construire la surface d'énergie potentielle fondamentale de ce système, on relie chaque $\varepsilon_1(\mathbf{R})$ obtenu pour les différentes valeurs de \mathbf{R} . Si on désire construire la cinquième surface d'énergie potentielle du même système, on relie toutes les cinquièmes valeurs d'énergie ($\varepsilon_5(\mathbf{R})$), rien n'est connu sur la forme de la fonction

d'onde électronique entre chaque point. Alors, suivant la discussion au paragraphe précédent, autour d'une géométrie de croisement, les fonctions d'onde électroniques adiabatiques peuvent changer complètement de nature, tout en conservant l'ordre énergétique de la surface d'énergie potentielle. Ces variations brusques ont pour effet de rendre très compliquées les surfaces (dérivée discontinues) autour d'un croisement, ce qui entraîne l'invalidité l'approximation BO.

Les chercheurs de Heidelberg ont créé un modèle, soit une nouvelle base dans laquelle on suppose tous les termes analogues à l'équation 2.30 nuls. Il a été démontré qu'il est impossible de définir une base dans laquelle les éléments matriciels hors-diagonaux de l'opérateur d'énergie cinétique sont tous simultanément nuls pour une molécule ayant trois atomes ou plus.[33] Par contre, certains éléments de couplage, dépendant du système, sont plus problématiques que d'autres, alors on peut travailler à les diminuer davantage. On appelle base diabatique, une base qui atteint presque totalement le but d'éliminer des termes de couplage de l'opérateur d'énergie cinétique. Comme il est impossible d'avoir une base exactement, strictement diabatique, il existe plusieurs versions de la base diabatique pour un même système. Certaines sont meilleures que d'autres, car elles diminuent davantage les termes problématiques. Voici un exemple schématique de l'opérateur hamiltonien écrit dans une représentation diabatique :

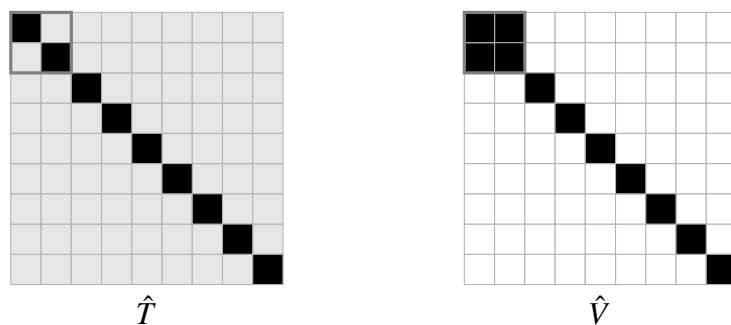


Figure 2.9 – Hamiltonien total ($\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$) écrit sous forme de matrice dans la *base diabatique sans approximation*. Le ton de gris dans chaque case représente la grandeur de la valeur numérique de l'élément matriciel (du blanc au noir). Les éléments dans le carré gris représentent le système voulu.

Contrairement à la base adiabatique qui provient de la solution unique de

\hat{H}_{elec} , on ne peut pas définir une base diabatique de manière univoque, car, tel que mentionné au paragraphe précédent, il existe plusieurs bases qui minimisent le couplage de type énergie cinétique. On doit alors commencer dans une représentation connue et effectuer une transformation, une « diabatisation », pour obtenir un type de base diabatique. Il existe plusieurs méthodes de « diabatisation ».[34, 35] L'approche qui consiste à écrire l'opérateur hamiltonien dans une première base (primitive) pour ensuite effectuer une transformation vers une base diabatique n'est pas utilisée dans le modèle Heidelberg. En résumé, le modèle définit une base diabatique parfaite, ce qui entache systématiquement tous les calculs d'une erreur (la base parfaite n'existe pas), mais qui les facilite. Leur base n'a pas de forme fonctionnelle connue lors de sa définition, on sait seulement que cette base élimine tout couplage dans la matrice d'énergie cinétique. Pour construire la base diabatique, on profite de la transformation simple et unique qui existe de la base diabatique vers la base adiabatique (pas le chemin inverse). Donc, à partir de calculs de structure électronique standard, on crée la base diabatique. Par créer, on entend donner une forme connue à chaque case de la matrice hamiltonienne dans la base diabatique. On utilise le lien entre diabatique et adiabatique pour employer les solutions de \hat{H}_{elec} afin de générer la forme de la base diabatique. Une fois cette étape terminée, on diagonalise la matrice pour trouver les énergies et les fonctions d'onde « exactes » du système. Les résultats ne sont pas exacts, car lorsqu'on suppose une base diabatique parfaite au départ, on introduit une erreur. Selon tous les travaux du groupe de Heidelberg, il s'avère que cette erreur n'est pas la source principale de différences entre les calculs et l'expérience. L'omission volontaire de certains types de couplages et de degré de liberté semble avoir un plus grand impact. Malgré tout, on peut évaluer les termes que l'on a posé nuls, car à la fin du calcul, on peut obtenir la base diabatique. Par contre, il est difficile d'effectuer ce calcul, construire les fonctions d'onde électroniques diabatiques n'est pas simple. On doit utiliser les fonctions d'onde électroniques adiabatiques ainsi que la matrice de transformation entre les deux bases pour y arriver. Alors, il est plus facile

d'estimer l'erreur en comparant les résultats du calcul par rapport à l'expérience. Par contre, on doit être vigilant, car, par exemple, si on néglige la rotation ou si on tronque trop de termes des développements en série, on a des erreurs additionnelles qui s'ajoutent à l'erreur de la base diabatique parfaite. À l'aide de la méthode diabatique de Heidelberg, on peut calculer des propriétés de systèmes pour lesquels l'approximation Born-Oppenheimer n'est pas bonne. Pour bien comprendre le modèle, il est nécessaire de maîtriser les concepts de bases adiabatique et diabatique. On doit changer d'approche pour résoudre les problèmes pour lesquels l'approximation BO n'est pas bonne.

Afin de contourner le problème causé par les termes très grands, lorsque deux surfaces d'énergie potentielle se croisent dans une base adiabatique, on utilise une autre base. L'objectif de cette nouvelle base est de minimiser le couplage dans l'opérateur d'énergie cinétique, les termes qui divergent dans la base adiabatique.

$$\begin{aligned} \left\langle \tilde{\phi}_k(r, \mathbf{R}) \left| \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} \right| \tilde{\phi}_m(r, \mathbf{R}) \right\rangle &\rightarrow 0 \\ \left\langle \tilde{\phi}_k(r, \mathbf{R}) \left| \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}^2} \right| \tilde{\phi}_m(r, \mathbf{R}) \right\rangle &\rightarrow 0 \end{aligned} \quad (2.31)$$

On a mentionné précédemment qu'on ne peut pas trouver des fonctions $\phi(r, \mathbf{R})$ qui rendent nuls tous les termes de couplage pour toutes les coordonnées \mathbf{R} du système. Construire une base qui rend l'opérateur d'énergie cinétique diagonal n'est pas possible par une simple diagonalisation. En effet, on désire modifier la dépendance selon \mathbf{R} des fonctions de base électronique (une simple combinaison linéaire par diagonalisation ne règle pas le problème). On doit donc utiliser une matrice de transformation ($\mathbf{S}(\mathbf{R})$) de la base adiabatique vers la base diabatique qui dépend des coordonnées \mathbf{R} . Étant donné que $[\hat{T}_N, \hat{\mathbf{R}}] \neq 0$, alors $[\hat{T}_N, \mathbf{S}(\mathbf{R})] \neq 0$, on ne peut pas se servir de l'idée de diagonalisation. On doit résoudre un système d'équations différentielles pour trouver les bonnes fonctions d'onde électroniques qui éliminent le couplage. C'est ce système d'équations qui n'a pas de solution

annulant totalement le couplage. Il existe une solution triviale à ce système, on l'appelle « crude adiabatic ».[29] Elle consiste à poser des fonctions d'onde électroniques indépendantes de R . Ce sont les mêmes fonctions employées dans le cadre BO, mais on fixe R à une valeur donnée pour le calcul de E_{tot} . Les noyaux n'évoluent plus sur une surface d'énergie potentielle, elle est remplacée par une constante. Cependant, on sait que les fonctions d'onde électroniques exactes dépendent de R , alors il faut un très grand nombre de fonctions « crude adiabatic » pour obtenir une bonne base électronique. Lorsqu'on utilise un grand nombre fonctions « crude adiabatic » couplées dans la base, on compense pour le fait qu'elles ne dépendent pas de R . De plus, le couplage n'est plus de nature divergente. Cette base est simple à utiliser, alors elle constitue un point de départ intéressant pour guider des calculs plus poussés qui impliquent des bases plus efficaces, mais plus difficiles à obtenir. Par contre, on doit souvent considérer un grand nombre de fonctions de base électroniques pour obtenir un résultat convenable. Si l'on considère une infinité de fonctions dans la base « crude adiabatic », on obtient une base complète qui décrit la dépendance en R exactement. Ce n'est évidemment pas utile pour effectuer des calculs numériques. On cherche une base électronique qui converge bien. On sait que pour les problèmes pour lesquels l'approximation BO fonctionne bien, une seule fonction de base adiabatique décrit bien le système. On veut donc une base du même ordre d'efficacité, on ne veut pas plus de deux ou trois états électroniques couplés. Les différents processus de « diabatization » tentent de minimiser les effets du couplage en résolvant le système d'équations 2.31 en fonction des propriétés physiques du système. Chaque voie de « diabatization » mène à une solution non triviale plus ou moins près de la base diabatique parfaite. Par contre, cette approche est ardue pour modéliser une première fois un nouveau système, car on doit connaître beaucoup d'aspects du système pour créer une base efficace.

L'approche des chercheurs de Heidelberg évite l'étape de « diabatization ». Ils misent plutôt sur le lien simple qui permet d'aller de la base diabatique à la base adiabatique (on a décrit le chemin opposé, auparavant, comme étant difficile à

déterminer). En effet, comme $[\hat{V}, \hat{R}] = 0$, l'opération qui rend l'opérateur d'énergie potentielle diagonal écrit dans une base donnée est équivalente à une diagonalisation classique.

2.2.6.2 Plan de méthode de Heidelberg

1. On suppose une base diabatique parfaite dont on ne connaît pas la forme fonctionnelle. On l'obtient à la fin du processus, si désiré.
2. Les éléments matricielles de l'opérateur hamiltonien écrit dans la base diabatique sont écrits en développement de Taylor selon une origine donnée.
3. On applique la théorie des groupes afin d'éliminer les éléments strictement nuls, car on connaît la symétrie des fonctions d'onde électroniques impliquées ainsi que celle des modes de vibration.
4. On diagonalise la matrice de l'opérateur d'énergie potentielle. Ceci nous transporte dans la base adiabatique (base dans laquelle l'opérateur d'énergie potentielle est diagonal).
5. Les valeurs propres de l'opérateur hamiltonien électronique (valeurs diagonales de l'opérateur d'énergie potentielle écrit dans la base adiabatique) sont écrites en fonction des coefficients du développement de Taylor (élément 2).
6. On calcule, à l'aide de méthodes de structure électronique, les surfaces d'énergie potentielle adiabatiques. Souvent, seules des dérivées selon des coordonnées spécifiques sont requises. On effectue un ajustement à l'aide des paramètres adiabatiques calculés pour déterminer les coefficients du développement de Taylor.
7. En connaissant les coefficients du développement de Taylor (élément 2), on construit les éléments de la matrice de l'opérateur hamiltonien dans la base diabatique.

8. On diagonalise de la matrice de l'opérateur hamiltonien dans la base diabatique pour obtenir les énergies et les fonctions d'ondes du système total pour lequel l'approximation de Born-Oppenheimer n'est pas bonne.

2.2.6.3 Détail de la méthode de Heidelberg

L'idée de base du modèle de Heidelberg a déjà été énoncée au début de cette section. On suppose l'existence de la base diabatique électronique, non triviale, qui peut rendre le couplage de type énergie cinétique nul.

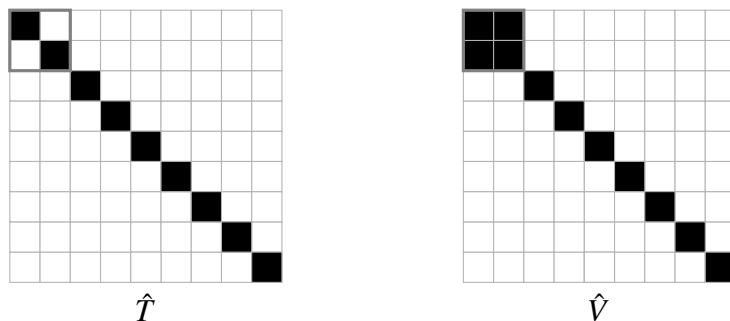


Figure 2.10 – Hamiltonien total ($\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$) écrit sous forme de matrice dans la *base diabatique après l'approximation de Heidelberg*. Le ton de gris dans chaque case représente la grandeur de la valeur numérique de l'élément matriciel (du blanc au noir). Les éléments dans le carré gris représentent le système voulu.

La fonction d'essai possède la même forme que celle employée pour l'approche adiabatique (équation 2.11), soit un produit d'une fonction inconnue, différente du cas adiabatique, dépendante des coordonnées nucléaires R ($\tilde{\chi}$) et d'une fonction connue ($\tilde{\phi}$) dépendante des coordonnées nucléaires et électroniques r . Les fonctions $\tilde{\phi}$ ne sont pas des fonctions propres de \hat{H}_{elec} . Les fonctions d'onde électroniques diabatiques varient très lentement selon R , c'est pourquoi elles diminuent au maximum le couplage de type énergie cinétique,

$$\Psi_k(r, R) = \sum_j \tilde{\chi}_j^{(k)}(R) \tilde{\phi}_j(r, R). \quad (2.32)$$

On évalue les éléments matriciels de \hat{H}_{tot} dans la base diabatique (on multiplie à gauche par $\tilde{\phi}_a$ et on intègre sur les coordonnées r). À cette étape du processus,

on sait uniquement que la matrice de \hat{H}_{tot} dans la base diabatique ne possède pas de couplage dans l'énergie cinétique, rien de plus :

$$\begin{aligned} \int dr \tilde{\phi}_a(r, \mathbf{R}) \hat{H}_{\text{tot}} \sum_j \tilde{\chi}_j^{(k)}(\mathbf{R}) \tilde{\phi}_j(r, \mathbf{R}) &= \\ &= \hat{T}_N \tilde{\chi}_a^{(k)}(\mathbf{R}) + \sum_j \tilde{\chi}_j^{(k)}(\mathbf{R}) \tilde{\Lambda}_{aj}(\mathbf{R}) = E_{\text{tot}} \tilde{\chi}_a^{(k)}(\mathbf{R}) \end{aligned} \quad (2.33)$$

où

$$\tilde{\Lambda}_{aj}(\mathbf{R}) = \int dr \tilde{\phi}_a(r, \mathbf{R}) \hat{H}_{\text{elec}} \tilde{\phi}_j(r, \mathbf{R}). \quad (2.34)$$

L'opérateur $\tilde{\Lambda}_{aj}(\mathbf{R})$ est l'énergie potentielle du système. Il contient des termes non diagonaux, de couplage. Donc, dans la base diabatique de Heidelberg, pour un système ayant deux états électroniques couplés (à fin de compréhension, le couplages entre ces deux états et les autres est nul), on peut écrire les éléments de matrice comme suit :

$$\mathbf{H}_{\text{tot}} = \begin{pmatrix} \hat{T}_N & 0 \\ 0 & \hat{T}_N \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \tilde{\Lambda}_{11}(\mathbf{R}) & \tilde{\Lambda}_{12}(\mathbf{R}) \\ \tilde{\Lambda}_{12}(\mathbf{R}) & \tilde{\Lambda}_{22}(\mathbf{R}) \end{pmatrix}. \quad (2.35)$$

Jusqu'à maintenant, l'équation 2.35 ne peut pas être davantage spécifiée, on ne connaît pas les fonctions $\tilde{\Lambda}_{ij}(\mathbf{R})$. En diagonalisant la partie de la matrice liée à l'énergie potentielle, on obtient une matrice de transformation (\mathbf{M}) vers la base adiabatique. On sait très bien calculer les éléments de type énergie potentielle dans la base adiabatique. Des dizaines de logiciels, dont la seule tâche est de solutionner l'équation de Schrödinger électronique, existent déjà et sont très performants.

Ensuite suit l'autre étape critique de la méthode de Heidelberg. Elle consiste à effectuer un développement en série de Taylor des opérateurs $\tilde{\Lambda}_{ij}(\mathbf{R})$ selon \mathbf{R} . Ils emploient les coordonnées normales \mathbf{Q} de l'état électronique fondamental au lieu des coordonnées cartésiennes \mathbf{R} pour effectuer leurs calculs. En effet, on s'attend à ce que le développement converge rapidement, car, par définition, les fonctions de

base électroniques adiabatiques varient lentement selon \mathbf{Q} . Une série d'ordre moins élevé (beaucoup de termes négligeables) est suffisante pour bien décrire un comportement simple, variant lentement. Le procédé est décrit amplement dans les publications du groupe de Heidelberg, en voici les idées principales.[31, 36] Le but premier est d'écrire les opérateurs $\tilde{\Lambda}_{ij}(\mathbf{Q})$ sous forme de série de Taylor selon les coordonnées \mathbf{Q} autour d'une géométrie importante pour la description des phénomènes que l'on veut calculer (exemple : la région Franck-Condon pour la spectroscopie électronique). On ne connaît pas les valeurs numériques des coefficients du développement, on les cherche. Ensuite, on diagonalise la matrice des Λ . Il en résulte la matrice de l'opérateur d'énergie potentielle écrit dans la base adiabatique. Les valeurs diagonales correspondent aux surfaces d'énergie potentielle adiabatiques, les solutions de \hat{H}_{elec} . En ajustant les coefficients des développements de Taylor afin de reproduire les calculs de structure électronique, on détermine les coefficients des développements de Taylor. Ainsi, on calcule la forme analytique des opérateurs $\tilde{\Lambda}_{ij}(\mathbf{Q})$. On connaît maintenant de manière approximative l'action de \hat{H}_{tot} sur les fonctions de base diabatique. Plus la série de Taylor est précise, plus on obtient une base diabatique optimale (minimise le couplage de type énergie cinétique). On peut aussi calculer la matrice de transformation $\mathbf{M}(\mathbf{Q})$ qui dépend des coefficients des séries. L'erreur introduite par l'approximation de Taylor s'ajoute à l'erreur engendrée par l'approximation d'une base diabatique parfaite. Pour évaluer la première erreur, on peut augmenter la qualité des séries de Taylor. Par contre, on augmente le nombre de coefficients à déterminer. Pour le deuxième type d'erreur, on utilise les fonctions d'onde électroniques adiabatiques (obtenues à partir des coefficients du développement) pour calculer les termes de couplage de nature cinétique. Ce type d'erreur est plus difficile à contrôler, car en utilisant des séries de Taylor infinies, on ne peut pas rendre le modèle parfait, car la base diabatique parfaite n'existe pas. Si l'erreur calculée, en utilisant des développements de Taylor très grands, est grande, alors le modèle de Heidelberg n'est pas bon pour étudier le système. Il faut employer une autre voie de « diabatization ».

2.2.7 Exemple du traitement d'un système problématique à l'aide du modèle de Heidelberg.

Comment choisit-on la qualité des séries de Taylor nécessaires pour un problème donné? Premièrement, on a le choix d'abrégé une série à un ordre donné. Généralement, plus l'ordre est élevé, plus la série est bonne. Aussi, on peut éliminer des termes, faisant partie de l'ordre conservé, dont on suppose que leur contribution à la série, soit que leur coefficient est très petit. À titre pédagogique, on simule une analyse du spectre électronique d'un système fictif. Toutes les données sont fictives, mais la description afin de les obtenir comporte les vraies méthodes. On suppose connaître les spectres d'absorption électronique expérimentaux (figure 2.11 (droite)).

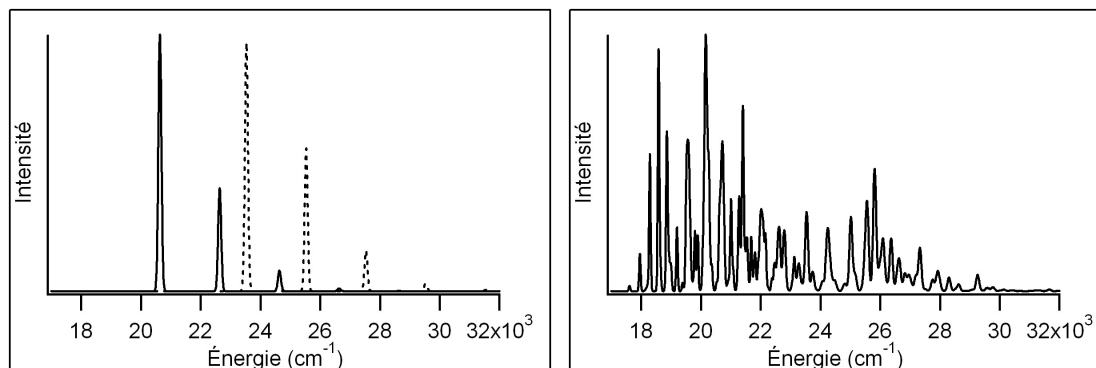


Figure 2.11 – Spectre électronique du système fictif. Gauche : sans couplage vibronique, les traits plain et pointillé représentent respectivement des transitions vers les états ϕ_1 et ϕ_2 . Droite : avec couplage vibronique.

À partir de l'hamiltonien moléculaire, on assigne au système un groupe de symétrie (S) ayant deux représentations irréductibles, soit A (symétrique) et B (antisymétrique). L'état électronique fondamental est non dégénéré, isolé et de symétrie A. Les deux premiers états électroniques excités non dégénérés sont de symétrie, A (ϕ_1) pour le premier et B (ϕ_2) pour le second. Sans couplage entre les états, on devrait trouver un patron propre à chacun des états dans le spectre (figure 2.11 (gauche)). Les surfaces d'énergie potentielle fictives, créées pour l'exemple (figure 2.12), sont dans la réalité obtenues à l'aide d'un calcul de

structure électronique très précis. On suppose que le système possède des coordonnées vibrationnelles (coordonnées normales Q qui remplacent les coordonnées générales R) de symétrie A et B. Pour le calcul d'un spectre, on doit avoir l'énergie et l'intensité des transitions. L'énergie des transitions se trouve en calculant l'énergie des niveaux initial et final, donc les valeurs propres de l'hamiltonien. Déterminer l'intensité nécessite la connaissance des fonctions d'onde vibrationnelles des niveaux impliqués dans chaque transition. On décide pour un premier calcul que seuls deux modes de vibration sont importants, un de symétrie A (Q_A) et un de symétrie B (Q_B), car on voit des progressions vibroniques dans le spectre électronique que l'on attribue *a priori* à ces modes. Suivant les résultats des calculs, on décide si davantage de degrés de liberté doivent être considérés. L'hamiltonien à résoudre est donné par l'équation 2.35.

Le spectre expérimental du système fictif présente un patron de bandes irrégulier que l'on n'arrive pas à comprendre à l'aide de modèles de surfaces d'énergie potentielle harmoniques et anharmoniques simples. De plus, lorsque l'on fait un calcul exact en utilisant l'approximation Born-Oppenheimer, on obtient le spectre montré à la figure 2.11 (gauche). En le comparant au spectre expérimental, montré à la figure 2.11 (droite), on s'aperçoit aisément que le calcul n'est pas bon, voire totalement faux. Le patron, le nombre de bandes, la distribution de l'intensité, la plage d'énergie couverte, tout est différent. Le calcul qui utilise l'approximation Born-Oppenheimer est basé sur les surfaces d'énergie potentielle montrées dans la figure 2.12. Étant donné que les surfaces sont près en énergie, l'ajustement des valeurs propres de \hat{H}_{elec} pour obtenir ces surfaces est très difficile en raison de leur forme peu lisse et ce, particulièrement autour de la géométrie $Q_A = -0,8$, $Q_B = 0,0$. On ne peut pas facilement employer des fonctions qui ont un sens physique, telles la fonction de Morse ou l'oscillateur harmonique pour effectuer l'ajustement. Ceci rend l'obtention d'un ajustement de haute qualité, en employant peu de valeurs *ab initio*, presque impossible. Malgré cela, bien que notre ajustement soit de haute qualité, notre calcul dans la base adiabatique ne réussit pas à représenter l'expérience. En analysant les surfaces

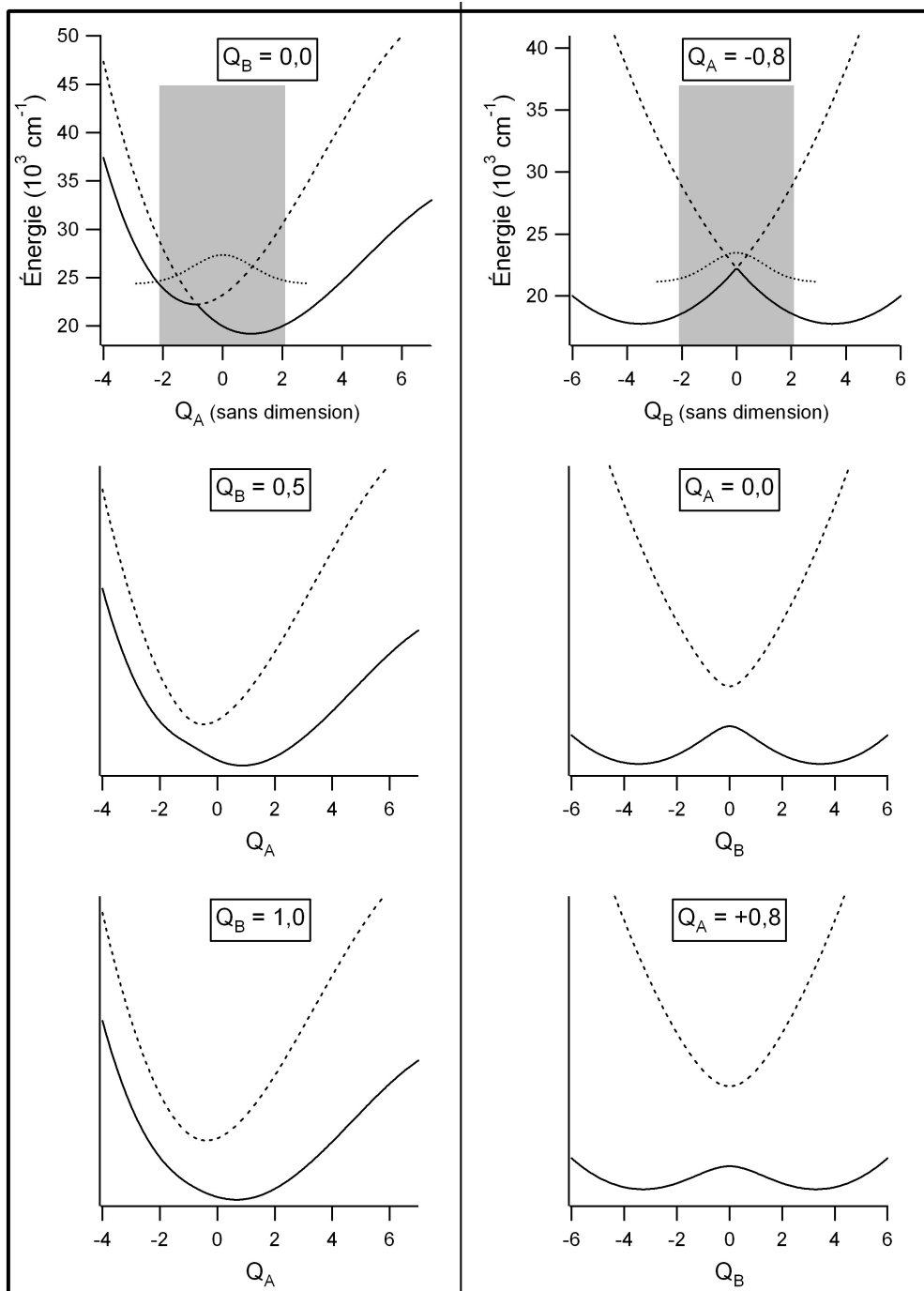


Figure 2.12 – Surfaces d'énergie potentielle adiabatiques excitées du problème modèle. Trait plein : premier état excité. Trait pointillé : deuxième état excité. Rectangle gris : région Franck-Condon. À l'intérieur du rectangle : fonction d'onde vibrationnelle fondamentale de l'état électronique fondamental.

d'énergie potentielle électroniques adiabatiques, on réalise qu'elles sont très près en énergie, même qu'elles se croisent exactement à la géométrie ($Q_A = -0,8$ et $Q_B = 0,0$), ce qui se trouve dans la région Franck-Condon (zone grise de la figure 2.12). Un point de croisement (intersection conique) dans la région Franck-Condon est un signe précurseur que l'approximation BO pourrait ne pas être valide pour le calcul d'un spectre électronique. Par contre, un croisement n'empêche pas systématiquement d'utiliser l'approximation BO. En effet, tel que mentionné dans la section 2.2.2, lorsque deux surfaces d'énergie potentielle sont près l'une de l'autre, le dénominateur de l'équation 2.30 tend vers zéro, alors le terme ne peut plus être représenté numériquement, et encore moins être négligé. Cependant, à la même géométrie que le croisement, le numérateur peut aussi être nul et ainsi préserver la validité de l'approximation BO. Cette condition peut être systématique ou accidentelle. Étant donné que pour mon problème fictif, le croisement des surfaces est dans la région Franck-Condon, et qu'il n'y a aucun raison que le numérateur soit petit, il est alors de considérer un changement de base afin de diminuer ces termes de couplage très grands. Le modèle diabatique de Heidelberg propose une base diabatique qui permet d'utiliser les résultats des calculs *ab initio* de structure électronique de manière systématique, tout en réduisant la force du couplage afin de pouvoir le traiter numériquement.

2.2.7.1 Définition de l'opérateur hamiltonien dans la base diabatique

Afin d'utiliser le modèle de Heidelberg, il faut établir les développements en série de Taylor des termes diagonaux $\tilde{\Lambda}_{11}(Q)$ et $\tilde{\Lambda}_{22}(Q)$ ainsi que celui du terme non diagonal $\tilde{\Lambda}_{12}(Q)$. [9, p. 114] Pour simplifier les séries, soit d'en éliminer des termes systématiquement avant le calcul numérique, il est important de connaître la symétrie selon Q de $\tilde{\Lambda}_{ij}(Q)$. Chaque terme du développement doit avoir la même symétrie que la fonction originale, sans quoi son coefficient doit être nul. On retrouve ce phénomène dans les développement en série de Taylor bien connu des fonctions $\sin(x)$ et $\cos(x)$. Le sinus est de parité négative : $\sin(-x) = -\sin(x)$.

Quand à elle, la fonction cosinus est de parité positive : $\cos(-x) = \cos(x)$. Alors, chaque terme du développement en série de ces fonctions doit avoir la même parité que la fonction. Dans le cas du sinus, on a seulement des puissances impaires de x dans le développement, car $(-x)^{n \in \text{impair}} = -(x^n)$. On calcule le contraire dans le développement du cosinus, tous les coefficients devant des puissances impaires de x sont nuls, car ces fonctions de x n'ont pas la même symétrie que la fonction cosinus. On applique les opérations du groupe de symétrie S sur chaque $\tilde{\Lambda}_{ij}$ afin de déterminer leur représentation irréductible. Le concept de « vanishing rule » pour les intégrales ne peut pas être utilisé sur $\tilde{\Lambda}_{ij}$, car la valeur de l'intégrale est une fonction et non une constante.[9, p. 114] Ainsi, dans un groupe de symétrie possédant seulement deux représentations irréductibles, on s'aperçoit que $\tilde{\Lambda}_{ij}$ est symétrique pour $i = j$ et antisymétrique pour $i \neq j$. Ceci a pour effet d'éliminer pour $i = j$ tous les termes de puissance impaire selon Q_B et pour $i \neq j$, tous les termes de puissance paire selon Q_B . Dans le cas d'un groupe de plus haute symétrie, on peut effectuer une meilleure sélection, car il existe plus de représentations irréductibles différentes. Certains termes établis comme n'étant pas systématiquement nuls dans un groupe de basse symétrie peuvent, si le système admet une plus haute symétrie, être désignés nuls dans un groupe de symétrie plus élevée. Pour être non-nul dans le développement de $\tilde{\Lambda}_{ij}$, un terme doit suivre la règle de symétrie suivante :

$$\Gamma_{\phi_i} \times \Gamma_{\phi_j} \times \left(\prod_k \Gamma_{Q_k} \right) \supset \Gamma_A. \quad (2.36)$$

Bien que l'on ne connaisse pas les fonctions $\tilde{\Lambda}_{ij}$, il est possible de déterminer leur représentation irréductible. Afin d'établir cette représentation irréductible, on applique les opérateurs de symétrie du groupe sur les fonctions à intégrer (équation 2.34). Bien que l'on ne connaisse pas la symétrie selon Q des fonctions d'onde électroniques, on arrive à déterminer la symétrie de l'intégrale dans son entier. Le terme $\tilde{\Lambda}_{11}(Q)$ s'écrit de manière générale (développement en série de Taylor) :

$$\tilde{\Lambda}_{11} = a + bQ_A + cQ_B + dQ_A^2 + eQ_B^2 + fQ_AQ_B + \text{ordres plus hauts} \quad (2.37)$$

Les coefficients de la série de Taylor a , b , c , d , e et f sont à déterminer. Premièrement, certains sont systématiquement nuls, on veut les déterminer avant d'entreprendre le calcul numérique afin d'économiser du temps de calcul. Il y a deux opérations de symétrie dans un groupe ayant deux représentations irréductibles, une est l'identité (E), elle ne modifie pas le système et une autre (P), qui conserve le signe des fonctions symétriques et qui inverse le signe des fonctions antisymétriques.

$$EQ_A = (+1)Q_A \quad EQ_B = (+1)Q_B \quad (2.38)$$

$$PQ_A = (+1)Q_A \quad PQ_B = (-1)Q_B \quad (2.39)$$

Ensuite, on applique l'opération P sur les formes série de Taylor et intégrale de $\tilde{\Lambda}_{11}(Q)$, pour trouve les termes systématiquement nuls. Il est important de noter que l'hamiltonien électronique est totalement symétrique, car une opération de symétrie ne modifie pas l'énergie du système étant donné que tous les atomes de même élément et les électrons sont indiscernables. En fait, on attribue un groupe de symétrie à un système afin que l'hamiltonien soit totalement symétrique.

$$\begin{aligned} P\tilde{\Lambda}_{11} &= P \int dr \phi_1 H_{\text{elec}} \phi_1 \\ &= \int dr (P\phi_1) (PH_{\text{elec}}) P(\phi_1) \end{aligned} \quad (2.40)$$

$$\begin{aligned} &= \int dr (+1)\phi_1 (+1)H_{\text{elec}}(+1)\phi_1 \\ &= (+1)\tilde{\Lambda}_{11} \end{aligned} \quad (2.41)$$

$$\begin{aligned}
P\tilde{\Lambda}_{11} &= Pa + PbQ_A + PcQ_B + PdQ_A^2 + PeQ_B^2 + PfQ_AQ_B \\
&= a + bQ_A - cQ_B + dQ_A^2 + eQ_B^2 - fQ_AQ_B
\end{aligned} \tag{2.42}$$

En combinant les équations 2.41 et 2.42, on obtient (on néglige les termes supérieurs à l'ordre 2) :

$$P\tilde{\Lambda}_{11} = \tilde{\Lambda}_{11} \tag{2.43}$$

$$\begin{aligned}
a + bQ_A - cQ_B + dQ_A^2 + eQ_B^2 - fQ_AQ_B \\
= a + bQ_A + cQ_B + dQ_A^2 + eQ_B^2 + fQ_AQ_B
\end{aligned} \tag{2.44}$$

Les coefficients c et f doivent être nuls pour satisfaire l'équation 2.44. On voit alors que tous les termes de puissance impaire selon Q_B sont nuls. En faisant le même exercice pour $\tilde{\Lambda}_{12}$, on trouve que tous les termes de puissance paire selon Q_B sont nuls. Le résultat de l'application de la théorie des groupe est qu'à l'ordre 2, la matrice hamiltonienne est composée des termes suivants :

$$\tilde{\Lambda}_{11} = a + bQ_A + dQ_A^2 + eQ_B^2 \tag{2.45}$$

$$\tilde{\Lambda}_{22} = a' + b'Q_A + d'Q_A^2 + e'Q_B^2 \tag{2.46}$$

$$\tilde{\Lambda}_{12} = c''Q_B + f''Q_AQ_B \tag{2.47}$$

On doit maintenant déterminer la valeur des coefficients des développements. Pour la simplicité de l'exemple, on veut considérer, au maximum, les termes d'ordre 2 sans couplage pour les éléments diagonaux et les termes linéaires pour les termes non diagonaux ($f'' = 0$). Cette approximation considère donc les surfaces d'énergie potentielle comme étant des oscillateurs harmoniques, déplacés de l'origine par le terme linéaire Q_A . Le couplage entre les états électronique est linéaire. C'est une bonne approximation de départ en raison de sa simplicité. La géométrie de référence

joue un rôle très important dans la qualité des développements en série. Ces derniers doivent être très bons dans la zone d'intérêt pour le problème. Si la zone est très grande, il est possible que l'on doive conserver davantage de termes au niveau des développements.

Le mode de vibration Q_B est celui qui couple les deux états électroniques. Le mode de vibration Q_A affecte indirectement la force du couplage. Dans ce problème, la meilleure géométrie de référence Q_0 pour les séries de Taylor est la géométrie d'équilibre ($Q_0 : Q_A = 0$ et $Q_B = 0$) de l'état fondamental, car elle est au centre de la région Franck-Condon. Selon la notation de Heidelberg, les éléments de matrices dans la base diabatique sont :

$$\tilde{\Lambda}_{11} = E_1 + \kappa_1 Q_A + V_0^{(1)} \quad (2.48)$$

$$\tilde{\Lambda}_{22} = E_2 + \kappa_2 Q_A + V_0^{(2)} \quad (2.49)$$

$$\tilde{\Lambda}_{12} = \lambda Q_B \quad (2.50)$$

où

$$V_0^{(1)} = \frac{1}{2} \left(\omega_A^{(1)} Q_A^2 + \omega_B^{(1)} Q_B^2 \right) \quad (2.51)$$

$$V_0^{(2)} = \frac{1}{2} \left(\omega_A^{(2)} Q_A^2 + \omega_B^{(2)} Q_B^2 \right) \quad (2.52)$$

2.2.7.2 Utilisation de la base adiabatique afin de construire la base diabatique

L'avantage clef du modèle est qu'il est possible de calculer E_1 , E_2 , κ_1 , κ_2 , $\omega_A^{(1)}$, $\omega_B^{(1)}$, $\omega_A^{(2)}$, $\omega_B^{(2)}$ et λ à partir des solutions de l'hamiltonien électronique qu'on sait très bien résoudre. Pour le problème décrit, la correspondance entre ces coefficients et les courbes d'énergie potentielle adiabatiques est unique. On doit simplement choisir la géométrie de référence pour le développement en série. Si on

veut être plus précis et conserver plus de termes des développements, ou bien ajouter d'autres états électroniques, la correspondance entre les coefficients et les calculs adiabatiques n'est plus directe. On doit alors procéder à l'aide de méthodes d'ajustements, par exemple les moindres carrés afin d'obtenir le meilleur ajustement possible.[37] On sait que trouver la matrice de transformation, dépendante des coordonnées nucléaires, qui permet de diagonaliser la représentation matricielle de l'opérateur d'énergie potentielle, nous donne la matrice de transformation vers la base adiabatique. Alors, connaissant la forme fonctionnelle des éléments de matrice de l'opérateur d'énergie potentielle dans ma base diabatique (équation 2.50), on effectue la diagonalisation de la matrice 2 par 2. On obtient des vecteurs et valeurs propres de forme fonctionnelle, non numérique. On procède à d'autres manipulations pour déterminer les valeurs numériques. La diagonalisation est simple, car la matrice de transformation $\mathbf{M}(\mathcal{Q})$ commute avec la matrice à diagonaliser (elle ne contient pas d'opérateur différentiel selon les coordonnées nucléaires).

$$\mathbf{M}^\dagger(\mathcal{Q}) \begin{pmatrix} \tilde{\Lambda}_{11}(\mathcal{Q}) & \tilde{\Lambda}_{12}(\mathcal{Q}) \\ \tilde{\Lambda}_{12}(\mathcal{Q}) & \tilde{\Lambda}_{22}(\mathcal{Q}) \end{pmatrix} \mathbf{M}(\mathcal{Q}) = \begin{pmatrix} \varepsilon_-(\mathcal{Q}) & 0 \\ 0 & \varepsilon_+(\mathcal{Q}) \end{pmatrix} \quad (2.53)$$

Les valeurs diagonales de la matrice d'énergie potentielle dans la base adiabatique sont les surfaces d'énergie potentielle telles que l'on les calcule à l'aide des logiciels de structure électronique conventionnels. Lorsque l'on inclut deux états diabatiques, on obtient deux états adiabatiques après la diagonalisation, soit $\varepsilon_-(\mathcal{Q})$ et $\varepsilon_+(\mathcal{Q})$.

$$\varepsilon_{\mp}(\mathcal{Q}) = \frac{V_0^{(1)} + V_0^{(2)}}{2} + \frac{E_1 + E_2}{2} + \frac{\kappa_1 + \kappa_2}{2} Q_A \quad (2.54)$$

$$\mp \left[\left(\frac{V_0^{(2)} - V_0^{(1)}}{2} + \frac{E_2 - E_1}{2} + \frac{\kappa_2 - \kappa_1}{2} Q_A \right)^2 + (\lambda Q_B)^2 \right]^{1/2} \quad (2.55)$$

Ensuite, on isole les coefficients du développement dans la base diabatique en

fonction de $\varepsilon_{\mp}(Q)$. Lorsque l'on met $Q = 0$ dans l'équation 2.54, on obtient :

$$\varepsilon_{\mp}(0) = \frac{E_1 + E_2}{2} \mp \frac{E_2 - E_1}{2} \quad (2.56)$$

Donc, $\varepsilon_-(0)$ donne E_1 et $\varepsilon_+(0)$, E_2 . Pour trouver les κ_i , on dérive numériquement, par différences finies, chacune des surfaces d'énergie potentielle adiabatiques selon Q_A pour ensuite évaluer le résultat à $Q = 0$. Lorsque l'on effectue ces opérations sur $\varepsilon_-(Q)$, on obtient κ_2 . On calcule κ_1 à partir de $\varepsilon_+(Q)$.

$$\kappa_1 = \left(\frac{\partial \varepsilon_-(Q)}{\partial Q_A} \right)_{Q=0} \quad (2.57)$$

$$\kappa_2 = \left(\frac{\partial \varepsilon_+(Q)}{\partial Q_A} \right)_{Q=0} \quad (2.58)$$

On emploie la même procédure, cette fois en utilisant des dérivées secondes selon les coordonnées nucléaires, pour obtenir les $\omega_A^{(m)}$. Ces coefficients sont en fait les fréquences de vibration harmoniques que l'on peut obtenir directement du logiciel de calculs de structure électronique :

$$\omega_A^{(1)} = \left(\frac{\partial^2 \varepsilon_-(Q)}{\partial Q_A^2} \right)_{Q=0} \quad (2.59)$$

$$\omega_A^{(2)} = \left(\frac{\partial^2 \varepsilon_+(Q)}{\partial Q_A^2} \right)_{Q=0} . \quad (2.60)$$

Lorsque l'on procède à l'aide des dérivées par rapport à la coordonnée antisymétrique, on obtient les relations suivantes pour déterminer les $\omega_B^{(m)}$ et λ :

$$\left(\frac{\partial^2 \varepsilon_-(Q)}{\partial Q_B^2} \right)_{Q=0} = \omega_2^{(1)} - \frac{2\lambda}{E_2 - E_1} \quad (2.61)$$

$$\left(\frac{\partial^2 \varepsilon_+(Q)}{\partial Q_B^2} \right)_{Q=0} = \omega_2^{(2)} + \frac{2\lambda}{E_2 - E_1} . \quad (2.62)$$

À l'aide de ces équations, on complète les paramètres à calculer pour obtenir la correspondance entre les bases diabatique et adiabatique. Pour certains systèmes, ces équations ne sont pas valides. Lorsque $E_2 - E_1 = 0$, ce qui est le cas pour les systèmes Jahn-Teller, on doit procéder différemment.[31] Afin de simplifier les relations, on estime égaux les deux $\omega_A^{(m)}$, et on utilise directement la valeur de la fréquence harmonique obtenue des courbes adiabatiques. On fait la même approximation pour les $\omega_B^{(m)}$. [38] Le système peut être décrit par deux surfaces d'énergie potentielle diabatiques qui sont des approximations harmoniques des surfaces adiabatiques couplées à partir du terme λQ_B .

À partir des coefficients obtenus précédemment, on donne une valeur numérique aux opérateurs $\tilde{\Lambda}_{ij}(Q)$ qui définissent la matrice d'énergie potentielle dans la base diabatique (équation 2.35). Il ne reste plus qu'à solutionner les systèmes d'équations différentielles couplées pour trouver les $\tilde{\chi}_k$:

$$\begin{pmatrix} \hat{T}_N + \tilde{\Lambda}_{11} & \tilde{\Lambda}_{12} \\ \tilde{\Lambda}_{12} & \hat{T}_N + \tilde{\Lambda}_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tilde{\chi}_1 \\ \tilde{\chi}_2 \end{pmatrix} = E_{\text{tot}} \begin{pmatrix} \tilde{\chi}_1 \\ \tilde{\chi}_2 \end{pmatrix}. \quad (2.63)$$

Un système matriciel tel que celui donné par l'équation 2.63, n'est pas commun. Habituellement, on rencontre un opérateur que l'on exprime dans une base sous forme de matrice. Chacune des cases de cette dernière matrice est un nombre. Dans le cas présent, chaque case est un opérateur selon les coordonnées des noyaux (Q). Pour résoudre le système, on utilise la méthode variationnelle linéaire. On exprime chaque $\tilde{\chi}_k$ sous forme de combinaison linéaire :

$$\tilde{\chi}_k(Q) = \sum_j c_j^{(k)} f_j(Q). \quad (2.64)$$

Pour notre part, on a utilisé des fonctions oscillateurs harmoniques à titre de base (les $f_k(Q)$). On évalue les opérateurs \hat{T}_N et $\tilde{\Lambda}_{ij}$ dans cette base. Chaque case devient donc une matrice. La matrice 2 par 2 originale devient une grande matrice qui contient des nombres. En diagonalisant la matrice, on trouve les énergies totales ainsi que les coefficients de développement $c_j^{(k)}$ qui permettent de construire les

fonctions d'onde vibrationnelles.

La précision des résultats obtenus dépend de la qualité des calculs de structure électronique, de la qualité des développements en série des $\tilde{\Lambda}_{ij}(\mathcal{Q})$, du nombre de coordonnées considérées et de l'erreur introduite en négligeant les éléments de couplage de l'énergie cinétique dans la base électronique diabatique (équation 2.31). Les trois premières sources d'erreurs s'évaluent en solutionnant de nouveau le même problème, soit en utilisant des meilleurs calculs de structure électronique, soit en ajoutant des coordonnées pertinentes, et/ou, soit en conservant davantage de termes au cours du développement en série de $\tilde{\Lambda}_{ij}(\mathcal{Q})$. Pour un type de calcul de structure électronique donné, si le développement en série est complet, on connaît alors exactement les éléments matriciels de \hat{H}_{tot} dans la base diabatique électronique, car on a les meilleures fonctions $\tilde{\Lambda}_{ij}(\mathcal{Q})$ possibles. Ces fonctions représentent l'opérateur d'énergie potentielle dans la base diabatique. En utilisant la matrice de transformation \mathbf{M} (transformation de la base diabatique vers la base adiabatique), que l'on construit à partir des coefficients de développement des $\tilde{\Lambda}_{ij}(\mathcal{Q})$ et des fonctions d'onde électronique adiabatiques, on calcule les fonctions d'onde électroniques diabatiques.

$$\tilde{\phi} = \mathbf{M}^\dagger \phi \quad (2.65)$$

2.2.7.3 Résumé

Au début, le seul élément connu à propos des fonctions $\tilde{\phi}_k(r, \mathcal{Q})$ est qu'elles rendent nulles l'équation 2.31. Maintenant, on connaît la forme exacte des fonctions. On peut évaluer la grandeur du couplage dans l'énergie cinétique qui a été initialement définie comme nulle. Souvent l'étape de l'évaluation de cette erreur n'est pas faite. En effet, il est plus facile d'évaluer la qualité globale d'un calcul en le comparant avec l'expérience. Étant donné que la méthode de Heidelberg est un chemin « simple » à suivre qui permet de résoudre les problèmes pour lesquels l'approximation BO ne fonctionne pas, l'erreur systématique inhérente à la méthode entraînée en négligeant les éléments de

couplage cinétique n'est souvent pas assez grande pour considérer une autre méthode de « diabatisation ». En effet, la construction d'une autre base diabatique, moins simple à obtenir, pourrait être entachée d'erreurs plus grandes en raison de sa complexité. Il serait possible que l'on doive effectuer des approximations majeures à une autre étape afin d'alléger le calcul. La méthode de Heidelberg est une bonne manière de débiter l'étude de la spectroscopie d'une molécule pour laquelle l'approximation BO n'est pas bonne, car on peut directement améliorer sa performance en ajoutant des termes de développement ou carrément des états électroniques jugés pertinents. Par contre, les calculs deviennent rapidement un grand défi en raison de la taille de la matrice, même pour les superordinateurs modernes. On doit bien choisir les termes nécessaires tout en considérant la puissance de calcul disponible. Considérer davantage de termes dans les développements de Taylor entraîne une augmentation de la difficulté au moment d'établir le lien entre les coefficients et les courbes d'énergie potentielle adiabatiques. Tandis qu'augmenter le nombre d'états électroniques et le nombre de coordonnées nucléaires rend la diagonalisation finale (habituellement l'étape limitant le calcul) plus difficile à réaliser ; la grandeur de la matrice finale augmente par un facteur important, 1000 et plus.

Lorsqu'on étudie la spectroscopie UV-visible, il est rare que plus de deux états soient couplés dans la région Franck-Condon. En effet, plus on augmente en énergie, plus il y a un grand nombre d'états. Les transitions UV-visible sont assez basses en énergie pour que, souvent, au maximum deux états soient couplés, ce qui facilite le travail. Le nombre de degrés de liberté vibrationnels est aussi critique au niveau de la complexité des calculs. Au sujet de l'analyse des complexes des éléments de transition, malgré le fait que les molécules puissent être grandes, les premières transitions électroniques sont généralement centrées sur le métal ; la variation de densité électronique au cours de la transition est localisée sur le métal (transition $d - d$). Alors, il est possible que peu de modes vibrations contribuent au couplage vibronique. De plus, généralement la densité des états augmente avec l'énergie. À basse énergie, il n'est pas rare d'avoir un

croisement entre deux états. Le modèle de Heidelberg est à propos pour traiter ces problèmes. On espère traiter des systèmes de type Jahn-Teller (communs dans les complexes des éléments de transition) correctement avec ce modèle.

2.3 Bibliographie

- [1] Daniel C. Harris et Michael D. Bertolucci. *Symmetry and Spectroscopy. An Introduction to Vibrational and Electronic Spectroscopy*. Dover Publications, Inc., New York, 1989.
- [2] P. W. Atkins et R. S. Friedman. *Molecular Quantum Mechanics. Third Edition*. Oxford University Press, Oxford, 1997.
- [3] Walter S. Struve. *Fundamentals of Molecular Spectroscopy*. A Wiley-Interscience Publication, New York, 1989.
- [4] Kevin L. Bray. High Pressure Probes of Electronic Structure and Luminescence Properties of Transition Metal and Lanthanide Systems. *Top. Curr. Chem.*, 213: 1, 2001.
- [5] Susan B. Piepho et Paul N. Schatz. *Group Theory in Spectroscopy : With applications to Magnetic Circular Dichroism*. Wiley, New York, 1983.
- [6] Joel Bowman, Tucker Carrington Jr. et Hans-Dieter Meyer. Quantum approaches for computing vibrational spectra of polyatomic molecules. *Mol. Phys.*, 106:2145, 2008.
- [7] Tucker Carrington Jr. Methods for Calculating Vibrational Energy Levels. *Can. J. Chem.*, 82:900, 2009.
- [8] Xiaogang Wang et Tucker Carrington Jr. Contracted Basis Lanczos Methods for Computing Numerically Exact Rovibrational Levels of Methane. *J. Chem. Phys.*, 121:2937, 2004.
- [9] Philip R. Bunker et Per Jensen. *Molecular Symmetry and Spectroscopy. Second Edition*. NRC Research Press, Ottawa, 1998.
- [10] Gad Fischer. *Vibronic Coupling - The Interaction between the Electronic and Nuclear Motions*. Academic Press Inc., London, 1984.

- [11] K. I. Ramachandran, G. Deepa et K. Namboori. *Computational Chemistry and Molecular Modeling : Principles and Applications*. Springer, 2008.
- [12] Robert G. Parr et Weitao Yang. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press, Oxford, 1994.
- [13] R. J. Deeth. *Comprehensive Coordination Chemistry II From Biology to Nanotechnology. Volume 2 Fundamentals : Physical Methods, Theoretical Analysis and Case Studies*. Elsevier, Inc., San Diego, 2004.
- [14] Carl J. Ballhausen. *Introduction to ligand field theory*. McGraw-Hill, New-York, 1962.
- [15] Attila Szabo et Neil S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry. Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Dover Publications, Inc., New York, 1996.
- [16] R. J. Bartlett. Many-body perturbation theory and coupled-cluster theory for electron correlation in molecules. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 32:359, 1981.
- [17] Daniel Joubert. Density Functionals : Theory and Applications. Dans *Density Functionals : Theory and Applications*, 1997.
- [18] Pierre Hohenberg et Walter Kohn. *Phys. Rev.*, 136:864B, 1964.
- [19] Walter Kohn et Lu J. Sham. *Phys. Rev.*, 140:1133A, 1965.
- [20] M. Levy. Electron Densities in Search of Hamiltonians. *Phys. Rev. A*, 26:1200, 1982.
- [21] Erich Runge et E. K. U. Gross. Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems. *Phys. Rev. Lett.*, 52:997, 1984.
- [22] Donald A. McQuarrie. *Quantum Chemistry*. University Science Books, Sausalito, 1983.

- [23] Jonathan Tennyson, Steven Miller et James R. Henderson. *Methods in Computational Chemistry*. Plenum Press, New York, 1992.
- [24] John C. Light et Tucker Carrington Jr. Discrete variable representations and their utilization. *Advan. Chem. Phys.*, 114:263, 2000.
- [25] E. Bright Wilson Jr., J. C. Decius et Paul C. Cross. *Molecular Vibrations. The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra*. Dover Publications, Inc., New York, 1980.
- [26] D. Papousek et M. R. Aliev. *Molecular Vibrational - Rotational Spectra*. Elsevier, Amsterdam, 1982.
- [27] Richard A. Nyquist. *Interpreting Infrared, Raman, and Nuclear Magnetic Resonance Spectra. Volume 1*. Academic Press, London, 2001.
- [28] Claude Cohen-Tannoudji, Bernard Diu et Franck Laloë. *Mécanique quantique I*. Hermann, éditeurs des sciences et des arts, Paris, 1998.
- [29] David J. Tannor. *Introduction to Quantum Mechanics. A Time-Dependent Perspective*. University Science Books, Sausalito, 2007.
- [30] Eric J. Heller. The Semiclassical Way to Molecular Spectroscopy. *Acc. Chem. Res.*, 14:368, 1981.
- [31] H. Köppel, W. Domcke et L. S. Cederbaum. Multimode Molecular Dynamics Beyond the Born-Oppenheimer Approximation. *Advan. Chem. Phys.*, 57:59, 1984.
- [32] Felix T. Smith. Diabatic and Adiabatic Representations for Atomic Collision Problems. *Phys. Rev.*, 179:111, 1969.
- [33] C. Alden Mead et Donald G. Truhlar. Conditions for the Definition of a Strictly Diabatic Electronic Basis for Molecular Systems. *J. Chem. Phys.*, 77:6090, 1982.

- [34] Michael Baer. Introduction to the theory of electronic non-adiabatic coupling terms in molecular systems. *Physics Reports*, 358:75, 2002.
- [35] G. A. Worth et L. S. Cederbaum. Beyond Born-Oppenheimer : Molecular dynamics through a conical intersection. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 55:127, 2004.
- [36] E. V. Gromov, A. B. Trofimov, N. M. Vitkovskaya, H. Köppel, J. Schirmer, H.-D. Meyer et L. S. Cederbaum. Theoretical Study of Excitations in Furan : Spectra and Molecular Dynamics. *J. Chem. Phys.*, 121:4585, 2004.
- [37] H. Müller, H. Köppel et L. S. Cederbaum. Three-dimensional nuclear dynamics on conically intersecting potential energy surfaces of O_3^+ (${}^2A_1 - {}^2B_2$). *J. Chem. Phys.*, 101:10263, 1994.
- [38] Takatoshi Ichino, Jürgen Gauss et John F. Stanton. Quasidiabatic states described by coupled-cluster theory. *J. Chem. Phys.*, 130:174105, 2009.

CHAPITRE 3

PRESSURE-DEPENDENT LUMINESCENCE SPECTROSCOPY OF MOLYBDENUM(IV) OXO COMPLEXES.

Etienne Lanthier, Jesper Bendix et Christian Reber, *Dalton Transactions*, **39**, 3695-3705 (2010).

3.1 Abstract

Luminescence spectra are reported for *trans*-[MoOCl(CN-*t*-Bu)₄]BPh₄ and *trans*-[MoOF(pyridine)₄]BPh₄. The maxima of the broad luminescence bands are at energies of 12000 and 13000 cm⁻¹, respectively. Resolved vibronic structure involves the metal-oxo stretching mode with a vibrational frequency of approximately 950 cm⁻¹ (Raman) in both compounds. The pressure behavior of the luminescence bands shows a distinct difference : a blue shift of +12 cm⁻¹/kbar is observed for [MoOCl(CN-*t*-Bu)₄]BPh₄, and a red shift of -8 cm⁻¹/kbar is obtained for [MoOF(pyridine)₄]BPh₄. At pressures above 25 kbar, the luminescence maximum of [MoOCl(CN-*t*-Bu)₄]BPh₄ shows a change from a blue shift to a red shift and the metal-oxo stretching frequency of 954 cm⁻¹ decreases, leading to a strong deviation from the linear increase of +0.24 cm⁻¹/kbar observed at pressures below 25 kbar. These unusual pressure effects are rationalized in terms of the influence of pressure on the metal-ligand bonds and oxo-metal-ligand angles using DFT calculations.

3.2 Introduction

Transition metal complexes with metal-oxo bonds have a rich variety of excited-state properties, extensively probed in the past mainly for metals of the 5*d* series.[1–11] One of the key aspects of their low-energy electronic transitions is the influence of strong spin-orbit coupling between the ground state and excited

states of identical symmetry, leading to distinct vibronic signatures.[8, 10] Under external pressure, the luminescence band maxima of *trans*-dioxo complexes show a red shift with changes in the intensity distribution within the high-frequency vibronic progression involving the symmetric metal-oxo stretching mode,[9, 10, 12] whose frequency shows a linear increase with pressure.[13] All these pressure effects are reversible and have been analyzed quantitatively.[9, 10, 12] Complexes of *5d* metals with only a single metal-ligand multiple bond to a nitrido ligand have shown particularly intriguing luminescence properties with detailed spectra dominated by progressions in the high-frequency stretching mode involving the multiple bond.[14, 15] Luminescence from compounds with a single metal-oxo multiple bond often occurs at low energy in the near-infrared region.[16–18] To the best of our knowledge, no pressure-dependent luminescence spectra of complexes with a single metal-ligand multiple bond have been reported. Pressure-dependent Raman spectra of two mono-oxo complexes of rhenium(V) [13] have shown a surprising deviation from the linear increase always observed for the metal-oxo stretching frequency of *trans*-dioxo complexes.[9, 10, 12] At pressures higher than 20 to 30 kbar, the observed frequency remains constant or decreases as a function of pressure, a reversible effect that could not be analyzed from the Raman spectra of these two rhenium(V) compounds, but will be discussed based on the luminescence and Raman results presented in the following.

Metal-oxo complexes of *4d* metals have received less attention, but several reports on their electronic spectroscopy have been published.[17, 18] Detailed luminescence spectra of *trans*-dioxo technetium(V) complexes show the most highly resolved vibronic structure reported for *4d* metal-oxo complexes,[19] and detailed spectra of molybdenum(IV) nitrido complexes have also been reported.[20]

Molybdenum(IV) oxo complexes are important species at the active sites of enzymes catalyzing oxygen atom transfer reactions.[21] They provide an attractive new area to explore, as spin-orbit coupling is expected to have a

smaller influence on their spectroscopic properties than for $5d$ metal centers. These complexes with the d^2 electron configuration have been studied by visible absorption and luminescence spectroscopy, with luminescence spectra that are often incomplete due to instrumental limitations.[17, 18]

We present luminescence spectra of the two d^2 configured molybdenum(IV) oxo complexes $[\text{MoOCl}(\text{CN-}t\text{-Bu})_4]^+$ and $[\text{MoOF}(\text{pyridine})_4]^+$ illustrated in Figure 3.1.

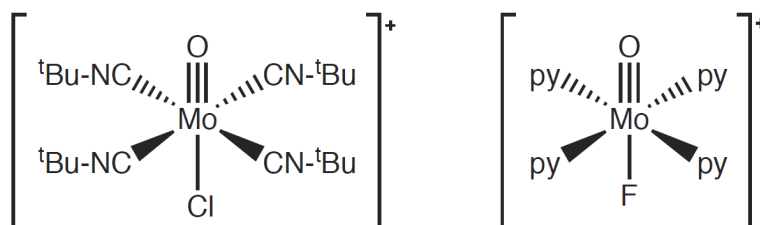


Figure 3.1: Schematic structures of $[\text{MoOCl}(\text{CN-}t\text{-Bu})_4]^+$ and $[\text{MoOF}(\text{pyridine})_4]^+$.

The complexes have different ligands in the xy plane perpendicular to the Mo-oxo multiple bond, which is defined to be parallel to the molecular z axis throughout the following. The isocyanide ligands are π -acceptors, whereas the pyridine ligands are expected to be π -donors, as determined from the comparison of ground and emitting state vibronic intervals in luminescence and absorption spectra of *trans*-dioxo complexes of rhenium(V).[2, 7, 8] In the *trans* position to the oxo ligand, chloro and fluoro ligands are explored. Luminescence spectra for both compounds are observed in a similar energy range between approximately 8000 cm^{-1} and 14000 cm^{-1} . Despite these similarities, the ground and emitting state characteristics vary considerably, as is shown in the following by pressure-dependent luminescence spectra. $[\text{MoOCl}(\text{CN-}t\text{-Bu})_4]^+$ is the first metal-oxo complex for which a blue shift of the luminescence band maximum is observed with pressure, in contrast to $[\text{MoOF}(\text{pyridine})_4]^+$, where a pressure-induced red shift comparable to those reported for *trans*-dioxo complexes of rhenium(V) is observed. A surprising observation is the change from a blue shift to a red shift of the band maximum for $[\text{MoOCl}(\text{CN-}t\text{-Bu})_4]^+$ at pressures on the order of 25 kbar. This wide variety of pressure-induced spectroscopic

effects shows the important influence of all metal-ligand bonds in mono-oxo complexes. Theoretical electronic structure calculations on a variety of E=ML₄X complexes with one E=M multiple bond *trans* to the M-X single bond indicate that the E=M-L angle decreases if the M-X bond *trans* to the multiple bond is shortened.[22–25] External pressure provides an experimental approach to the study of such effects and their influence on the electronic structure.

3.3 Experimental Section

3.3.1 Synthesis

***trans*-[MoOCl(CN-*t*-Bu)₄]BPh₄.** MoCl₅, *t*-butylisocyanide and NaBPh₄ were purchased from Aldrich and used without any further purification. Dry methanol was deoxygenated with nitrogen for 30 minutes. All other solvents were distilled according to standard procedures and purged with N₂. All syntheses were done under N₂ atmosphere using Schlenk techniques. The complex [MoOCl(CN-*t*-Bu)₄]BPh₄ was synthesized following published procedures [17, 18] and characterized by ¹H and ¹³C NMR spectroscopy.[17] Crystals with diameters of a few mm were obtained within 2 days from a saturated dichloromethane solution stored at -20 °C.

***trans*-[MoOF(pyridine)₄]BF₄.** Na₃[Mo(HCOO)₆] was prepared according to the literature method.[26] Pyridine, tetrafluoroboric acid, and sodium tetraphenylborate were obtained commercially (Sigma Aldrich) and used as received.

NMR spectra were recorded on a Varian UNITY 400 spectrometer. Infrared spectra were recorded on a solid sample (KBr disk) on a Perkin-Elmer 2000 FT-IR/FT-NIR Raman spectrometer. Molybdenum was analyzed spectroscopically as the thiocyanate complex is formed after oxidative degradation. Element analyses (C, H, and N) were performed at the Micro Analytical Laboratory at the Department of Chemistry, University of Copenhagen with a CE Instruments Flash 112 series EA.

$\text{Na}_3[\text{Mo}(\text{HCOO})_6]$ (9.4 g; 21 mmol) was dissolved in a mixture of neat pyridine (60 mL) 50 % aqueous HBF_4 (30 mL) and water (30 mL). The stirred solution was heated to 70 °C for 15 min. The reaction mixture, which during the heating had turned from light yellow to very dark green, was diluted with 40 mL of water and left over night at 5 °C. The first crop of crystals was filtered off and washed with ice cold water and diethylether : THF (40 : 1). Yield 4.1 g (36 %). The filtrate was diluted with another 60 mL of water and left at 5 °C for another 24 h. Filtering and washing as above yielded another 1.8 g (16 %) of product. The tetrafluoroborate salt is soluble in pyridine, acetone and moderately soluble in THF. It dissolves in water with decomposition. The product can be reprecipitated by adding to a saturated pyridine solution a 10 fold volume of 0.5 M aqueous HBF_4 .

Analysis : Calculated for $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{BN}_4\text{OF}_5\text{Mo}$: 3.77 %; C : 44.97 %; N : 10.49 %; Mo 18.03 %. Found : H : 3.78 %; C : 44.99 %; N : 10.38 %; Mo : 18.64 %. Redox titration with basic $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ yielded an average molybdenum oxidation state of 4.12. IR : $\nu(\text{Mo-O})$: 953 cm^{-1} . Diamagnetism of the compound was confirmed by sharp, unshifted NMR spectra ($^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR : $\delta = 125.45$ ppm, 139.265 ppm, and 147.703 ppm for o-, m-, and p-positions of the coordinated pyridines, respectively).

X-ray crystallography. Crystal structure and refinement data for *trans*- $[\text{MoOF}(\text{pyridine})_4]\text{BPh}_4 \cdot 0.64 \text{CH}_3\text{OH}$ are summarized in Table 3.I. Details of the structure determination are available in the Electronic Supplementary Information (ESI) as a cif file. All non-hydrogen atoms were refined with anisotropic temperature factors. From the diffraction data, an orientational disorder along the O-Mo-F axis was evident as previously observed for related phosphine complexes,[27, 28] and it was modeled in the same way. The molecular structure diagram were made with the ORTEP-II program.[29] Crystals suitable for X-ray diffraction were obtained by letting a concentrated solution of the tetrafluoroborate salt in methanol containing a few drops of pyridine diffuse together with a methanolic solution of sodium tetraphenylborate. This affords dark green block shaped crystals in 24 h.

Figure 3.2 illustrates the cation and relevant bond lengths and angles are

summarized in Table 3.II.

Table 3.I: Crystallographic data for *trans*-[MoOF(pyridine)₄]BPh₄ · 0.64 CH₃OH .

<i>trans</i> -[MoOF(pyridine) ₄]BPh ₄ · 0.64 CH ₃ OH	
empirical formula	C _{44.64} H _{42.56} BFMoN ₄ O _{1.64}
fw (g mol ⁻¹)	787.03
T (K)	122(1)
wavelength (Å)	0.71073
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (No. 14)
Crystal size (mm)	0.300 × 0.123 × 0.081
unit cell dimensions	
<i>a</i> (Å)	13.4721(17)
<i>b</i> (Å)	10.8240(9)
<i>c</i> (Å)	26.9439(18)
α (°)	90.000
β (°)	102.952(8)
γ (°)	90.000
V (Å ³)	3829.0(6)
<i>d</i> _c (g cm ⁻³)	1.365
<i>F</i> (000)	1584
range for data collection (°)	1.55–27.46
no. reflections coll.	80472
no. of unique reflections, <i>R</i> _{int}	8759, 0.0321
no. of data/restraints/params	7830/3/516
Final <i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (all data) ^a	0.0721, 0.1228
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.305

$$^a R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o| ; wR_2 = \left[\frac{\sum \{w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2\}}{\sum \{w(|F_o|^2)^2\}} \right]^{1/2}$$

Table 3.II: Selected bond lengths (Å) and angles (°) for *trans*-[MoOF(pyridine)₄]BPh₄ · 0.64 CH₃OH .

Mo1-O2	1.670(15)	Mo1A-O2A	1.664(13)
Mo1-F3	2.011(12)	Mo1A-F3A	2.026(11)
O2-Mo1-F3	175.7(6)	O2A-Mo1A-F3A	175.7(6)
Mo1-N4	2.187(2)	Mo1-N6	2.109(3)
Mo1-N5	2.188(3)	Mo1-N7	2.293(3)
O2-Mo1-N4	93.9(6)	O2-Mo1-N6	96.7(5)
O2-Mo1-N5	97.9(7)	O2-Mo1-N7	99.3(4)

3.3.2 Spectroscopic Techniques

Luminescence spectroscopic measurements were carried out with two different instruments. The first is a Renishaw System 3000 microscope spectrometer used to collect both Raman and luminescence spectra. The samples were cooled in a He gas flow microcryostat (Janis ST-500) used for temperatures down to 10 K. The 514.5 nm line of an argon ion laser (power ca. 2 mW) and the 632.8 nm line

of a He-Ne laser (power ca. 4 mW) were used as excitation sources and focused onto the sample. The light was collected and detected with a Peltier-cooled CCD camera. The second instrument to measure luminescence spectra is a single-channel scanning spectrometer. A continuous flow helium cryostat (Oxford Instruments CF 1204) was used to cool samples down to 15 K. The excitation wavelength was again 514.5 nm (Spectra Physics Stabilite 2017). The excitation light was focused onto the samples with a quartz lens and the luminescence collected at 90° by a spherical mirror, then dispersed through a computer-controlled 0.5 m monochromator (Spex 500M, 600 lines/mm grating) with a long-pass filter (Schott RG 645) positioned at the entrance slit. Luminescence was detected either with a cooled photomultiplier tube (Hamamatsu R406 / Products for Research TE 177RF cooler) or germanium photodiode (Applied Detector Corporation 403 UL, cooled with liquid nitrogen) connected to a lock-in amplifier (Stanford Research Systems SR 830) with the luminescence signal modulated with an optical chopper (Stanford Research Systems SR 540). The response characteristics of all detectors vary strongly over the wavelength range of interest. All luminescence spectra were corrected for instrument response by calibration with a tungsten lamp [30] and we obtained identical corrected spectra in the overlapping wavelength range of the two instruments.

Pressure-dependent luminescence and Raman spectra were recorded using the microscope system described above. Pressure was applied to the solid samples by loading crystals into a gasketed diamond-anvil cell (DAC, High-Pressure Diamond Optics). Small ruby chips were added to the sample cell and their luminescence (R_1 line, 694.2 nm) was used to calibrate pressures.[28] Paraffin oil was the pressure-transmitting medium.

Temperature-dependent luminescence lifetimes were measured using the doubled output (532 nm) of a Nd:YAG pulsed laser (Continuum Mini-Lite II, 5 ns pulse width). The luminescence was collected by the single-channel system described above using the R406 photomultiplier. The signal was averaged and

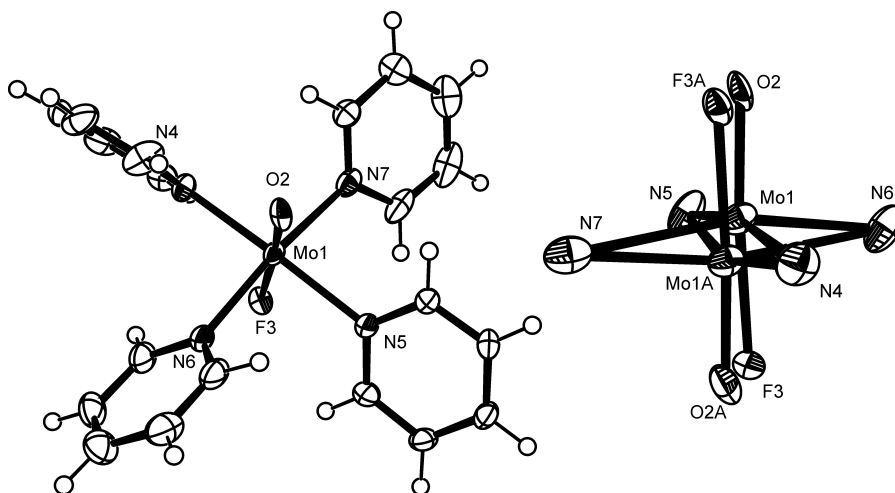


Figure 3.2: Structure of the cation in *trans*-[MoOF(pyridine)₄]BPh₄ · 0.64 CH₃OH. The structure was refined with an orientational disorder of the O-Mo-F axis (right) with almost equal population of the two orientations (0.473/0.527) and very similar geometries of ions with the two disordered orientations. Important bond distances and angles are summarized in Table 3.II.

saved on a digital oscilloscope (Tektronix TDS 380) triggered by a photodiode (Thorlabs FDS 100). Luminescence lifetimes were recorded at multiple wavelengths as a function of temperature. All decay traces were fitted with double exponential functions. The shortest lifetime, representing 1% of the signal, is assigned to resistor (1 k Ω) unload.

Absorption measurements were carried out with a Varian Cary 5E spectrometer. Crystals were mounted to minimize the amount of stray light and were cooled down to 15 K using the same He gas flow cryostat described above for the luminescence lifetime measurements.

DFT calculations. DFT calculations were made with the Gaussian 01 program package.[31] Crystallographic atom coordinates [18] were used as a starting point and first optimized with the SVWN local approximation, followed by the PBE functional for tighter geometry optimization and calculation of vibrational frequencies. The lanl2dz basis set was used for all the calculations. A recent theoretical study on a series of metal-oxo complexes has shown that different functionals lead to identical lowest-energy electronic transitions and that

the choice of a specific functional is not critical for this category of compounds.[32]

3.4 Spectroscopic Results

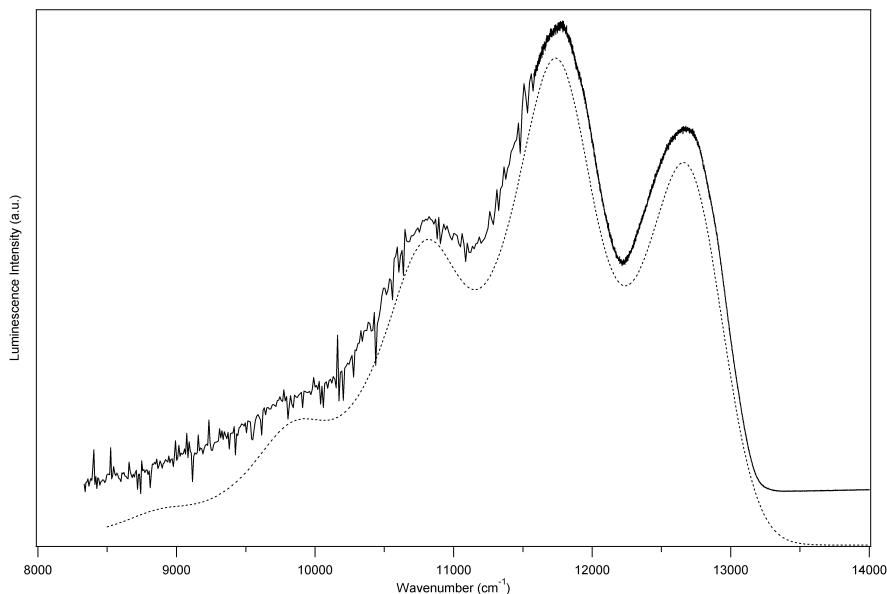


Figure 3.3: Corrected luminescence spectrum of $[\text{MoOCl}(\text{CN-}t\text{-Bu})_4]\text{BPh}_4$ at 15 K (solid line) and calculated spectrum (dotted line).

Absorption spectra of many d_2 oxo complexes show two broad, weak absorption bands in the visible wavelength range, corresponding to the lowest-energy spin-forbidden and spin-allowed $d-d$ transitions.[3, 7, 8] The lowest-energy absorption band of crystalline $[\text{MoOCl}(\text{CN-}t\text{-Bu})_4]\text{BPh}_4$ measured at low temperature is identical to the literature data[18] and shown in Figure S3.1, Electronic Supplementary Information (ESI), in comparison to the luminescence spectrum. This comparison indicates that $d-d$ transitions are observed in absorption and luminescence. The ground and emitting state electron configurations for the luminescence transition are $(d_{xy})^2$ and $(d_{xy})^1(d_{xz,yz})^1$, respectively.[2, 3, 32] The full luminescence spectrum of $[\text{MoOCl}(\text{CN-}t\text{-Bu})_4]\text{BPh}_4$ at 15 K is shown in Figure 3.3. Its high-energy region is identical to the partial

spectra reported for this complex before.[17, 18] The band maximum is at approximately 12000 cm^{-1} , lower in energy by several thousand wavenumbers than the maxima for *trans*-dioxo complexes of rhenium(V). A dominant vibronic progression with an average progression interval of 920 cm^{-1} is well resolved. This interval is close to the molybdenum(IV)-oxo stretching frequency of 954 cm^{-1} determined from the Raman spectrum. The luminescence lifetime at 80 K is $43\text{ }\mu\text{s}$, it decreases to $24\text{ }\mu\text{s}$ at room temperature. Lifetimes measured at four different wavelengths across the luminescence spectrum show a variation of less than $1\text{ }\mu\text{s}$, as illustrated in Figure S3.2, ESI. These long lifetimes indicate that a spin-forbidden *d* – *d* luminescence transition is observed, in agreement with literature assignments based on absorption spectra, where a spin-allowed ligand-field band is observed at 549 nm with a molar absorptivity ϵ of $115\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ in CH_2Cl_2 solution.[18] The luminescence spectrum of $[\text{MoOF}(\text{pyridine})_4]\text{BPh}_4$ in CHCl_3 shows broad, featureless absorption at 635 nm ($\epsilon = 710\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) followed by a very intense and fairly sharp MLCT transition at 422 nm ($\epsilon = 22300\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), responsible for the intense color of the compound. The assignment of the latter band as a MLCT is in accordance with the assignment made for the spectrum of *trans*- $[\text{Re}(\text{O})_2(\text{py})_4]^+$ [33] and the fact that the corresponding band in analogous tungsten complex is redshifted by approximately 3200 cm^{-1} . [34] The luminescence spectrum of $[\text{MoOF}(\text{pyridine})_4]\text{BPh}_4$ is shown in Figure 3.4. Its maximum is at 13000 cm^{-1} , similar in energy to $[\text{MoOCl}(\text{CN-}t\text{-Bu})_4]\text{BPh}_4$. The vibronic structure is more complicated with average intervals of approximately 475 and 950 cm^{-1} . The higher-energy spacing corresponds to the molybdenum(IV)-oxo mode, observed at 953 cm^{-1} , a value identical within experimental precision to that observed for $[\text{MoOCl}(\text{CN-}t\text{-Bu})_4]\text{BPh}_4$. These identical frequencies and very similar average molybdenum(IV)-oxo bond lengths of 1.67 \AA , Table 3.II and 1.73 \AA [18] in $[\text{MoOF}(\text{pyridine})_4]\text{BPh}_4$ and $[\text{MoOCl}(\text{CN-}t\text{-Bu})_4]\text{BPh}_4$, respectively, indicate strong similarities in metal oxo bonding for the two compounds. Raman frequencies of importance to the observed vibronic structure of the luminescence

spectra and assignments based on DFT calculations are given in Table 3.III for both compounds.

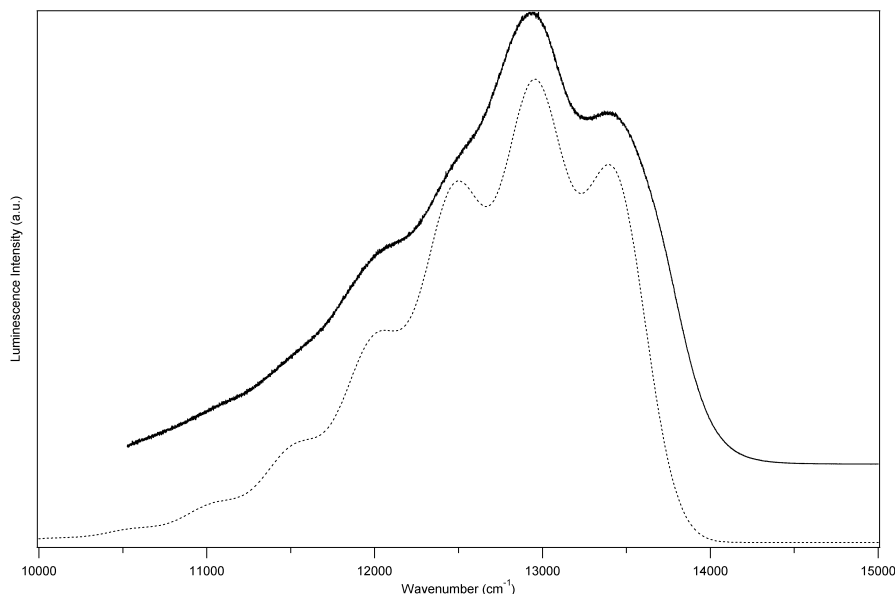


Figure 3.4: Corrected luminescence spectrum of $[\text{MoOF}(\text{pyridine})_4]\text{BPh}_4$ at 80 K (solid line) and calculated spectrum (dotted line).

Table 3.III: Raman frequencies and assignments. All values are given for room temperature. Pressure induced frequency changes are given in parentheses where available.

$[\text{MoOCl}(\text{CN-}t\text{-Bu})_4]\text{BPh}_4$	Observed frequency (cm^{-1})	Calculated frequency (cm^{-1})
Mo-oxo	954 (+0.24 $\text{cm}^{-1}/\text{kbar}$)	947
Mo-isocyanide	441 (+0.36 $\text{cm}^{-1}/\text{kbar}$)	441
Mo-Cl	255, 274 (shoulder), 315	277
$[\text{MoOF}(\text{pyridine})_4]\text{BPh}_4$		
Mo-oxo	953 (+0.18 $\text{cm}^{-1}/\text{kbar}$)	954
Mo-pyridine		192
Mo-F	475	478

Pressure-dependent spectroscopy provides more insight on metal-ligand bonding of the compounds in Figure 3.1 in comparison to the previously studied oxo and *trans*-dioxo complexes of rhenium(V). Figure 3.5 shows the Raman spectra in the region of the metal-oxo stretching mode as a function of external pressure. Steady increases by +0.24 and +0.18 $\text{cm}^{-1}/\text{kbar}$ are observed for

$[\text{MoOCl}(\text{CN-}t\text{-Bu})_4]\text{BPh}_4$ in Figure 3.5a and $[\text{MoOF}(\text{pyridine})_4]\text{BPh}_4$ in Figure 3.5b, respectively, between ambient pressure and 25 kbar. The linear frequency increases for both compounds are smaller by approximately a factor of two than for *trans*-dioxo complexes, and similar to those reported for mono-oxo complexes of rhenium(V).[13] At pressures above 25 kbar, the frequency increase continues steadily for $[\text{MoOF}(\text{pyridine})_4]\text{BPh}_4$, but for $[\text{MoOCl}(\text{CN-}t\text{-Bu})_4]\text{BPh}_4$ a different behavior is observed: the frequency increase of the most intense maximum does not continue and significant Raman intensity is observed lower in energy than the ambient-pressure Mo-oxo stretching frequency. The Raman signal in the molybdenum(IV)-oxo region becomes broad at pressures above 30 kbar, most likely due to pressure-induced inhomogeneity, but it is most important to point out that all pressure-induced Raman features are lower in frequency than the value for the maximum observed at 25 kbar. No other Raman bands of either compound show a corresponding non-linear change with pressure, as documented for selected Raman bands in Figure S3.3, ESI. Qualitatively similar pressure effects on the metal-oxo stretching mode have been reported for two mono-oxo complexes of rhenium(V) with chloro and bromo ligands *trans* to the oxo ligands,[13] a structural motif similar to $[\text{MoOCl}(\text{CN-}t\text{-Bu})_4]^+$. In these compounds, the rhenium(V)-oxo Raman frequency increases with pressure up to approximately 30 kbar, then decreases, again a reversible effect observed only for this particular Raman band.[13] No analysis of the pressure-induced decrease of the rhenium(V)-oxo Raman frequency was possible, in contrast to $[\text{MoOCl}(\text{CN-}t\text{-Bu})_4]\text{BPh}_4$, where the luminescence spectra provide essential additional information.

The luminescence spectra as a function of pressure in Figure 3.6 show the most pronounced differences between the two complexes in Figure 3.1. For $[\text{MoOCl}(\text{CN-}t\text{-Bu})_4]\text{BPh}_4$ in Figure 3.6a, the energy of the luminescence maximum increases with pressure between atmospheric pressure and approximately 25 kbar, corresponding to a blue shift. No blue shift has been observed before in the pressure-dependent luminescence spectra of metal-oxo

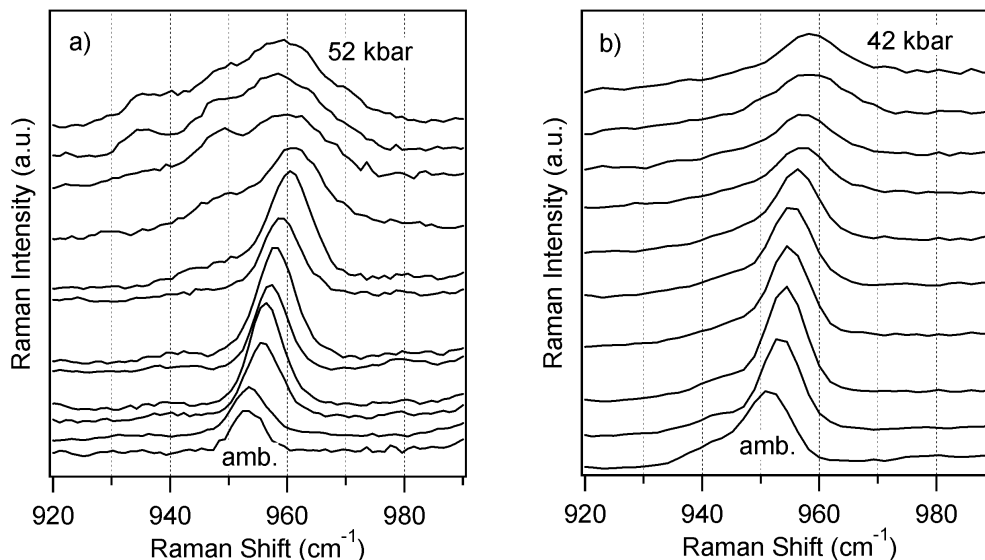


Figure 3.5: Pressure-dependent Raman frequency of the Mo-oxo stretching mode at room temperature. (a) $[\text{MoOCl}(\text{CN-}t\text{-Bu})_4]\text{BPh}_4$. Pressures (from bottom trace) : ambient, 12, 13, 16, 18, 21, 25, 29, 31, 35, 40, 52 kbar. (b) $[\text{MoOF}(\text{pyridine})_4]\text{BPh}_4$. Pressures (from bottom trace) : ambient, 12, 19, 23, 26, 30, 33, 36, 39, 43 kbar. Excitation : 633 nm

complexes, but it is not unexpected for $[\text{MoOCl}(\text{CN-}t\text{-Bu})_4]^+$, given the strong π -acceptor character of the isocyanide ligands. The luminescence spectra of $[\text{MoOF}(\text{pyridine})_4]\text{BPh}_4$ in Figure 3.6b show a red shift of the luminescence maximum as pressure increases. The luminescence maxima are summarized in Figure 3.6c, clearly showing the qualitative trends and pressure-induced shifts of the band maxima of $+12 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ and $-8 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ for $[\text{MoOCl}(\text{CN-}t\text{-Bu})_4]^+$ and $[\text{MoOF}(\text{pyridine})_4]\text{BPh}_4$, respectively.

Figure 3.7 summarizes the pressure-dependent behavior of the molybdenum(IV)-oxo Raman frequencies and the luminescence maximum for $[\text{MoOCl}(\text{CN-}t\text{-Bu})_4]\text{BPh}_4$. Two unusual phenomena, the nonlinear variation of the molybdenum(IV)-oxo Raman frequency and the change from blue to red shifted luminescence maxima, occur in the same pressure range above approximately 30 kbar and both changes are completely reversible once pressure is released, as is the Raman effect for the rhenium(V) mono-oxo complexes

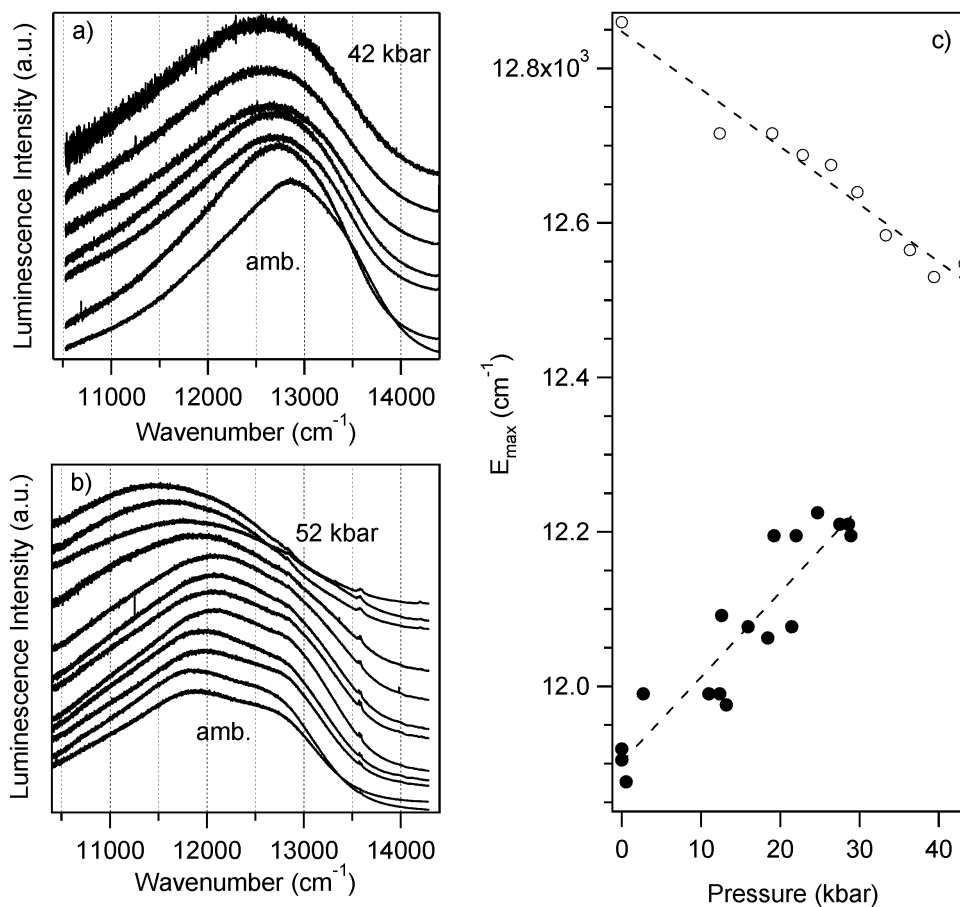


Figure 3.6: Pressure-dependent luminescence spectra at room temperature. (a) [MoOF(pyridine)₄]BPh₄. (b) [MoOCl(CN-*t*-Bu)₄]BPh₄. (c) Position of the luminescence band maxima as a function of pressure. Open circles: [MoOF(pyridine)₄]BPh₄, solid circles: [MoOCl(CN-*t*-Bu)₄]BPh₄. Dotted lines show the variations by $-8 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ and $+12 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ for [MoOF(pyridine)₄]BPh₄ and [MoOCl(CN-*t*-Bu)₄]BPh₄, respectively.

reported before.[13] The Raman band corresponding to the metal-oxo mode becomes broad at pressures above 30 kbar, indicating the presence of inequivalent metal-oxo bonds, most likely as a consequence of small pressure gradients throughout the sampled crystal. Nevertheless, the maximum of the broad Raman peak clearly shifts to lower frequency as pressure increases, as illustrated in Figure 3.7a. No change of the direction of the pressure-induced shift of the luminescence maximum has been reported before for any metal-oxo complex, and

it is exceptional among all the luminescent transition metal complexes for which pressure-dependent data are reported in the literature.[35, 36] Corresponding spectroscopic results for $[\text{MoOF}(\text{pyridine})_4]\text{BPh}_4$ are given in Figure S3.4, ESI, and do not show any significant deviation from linear shifts. All pressure effects are larger by at least one order of magnitude than the spectroscopic changes with temperature, as documented in the ESI.

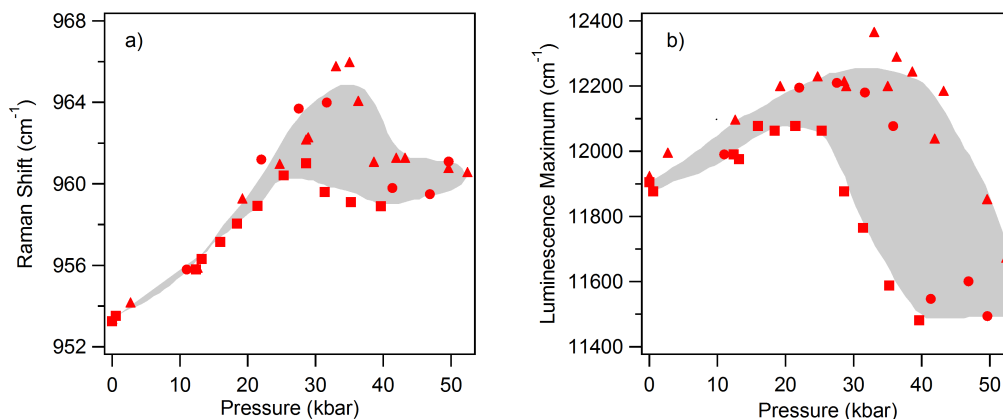


Figure 3.7: (a) Raman band maxima for the Mo-oxo stretching mode of $[\text{MoOCl}(\text{CN-}t\text{-Bu})_4]\text{BPh}_4$ as a function of pressure. (b) Luminescence band maxima of $[\text{MoOCl}(\text{CN-}t\text{-Bu})_4]\text{BPh}_4$ as a function of pressure. Triangles, squares and circles denote different series of experiments.

The sign of the shift of the luminescence maximum in Figure 3.6c can be rationalized from the nature of the d_{xy} HOMO and $d_{xz,yz}$ LUMO of the two complexes by qualitatively considering the effect of a bond length decrease. These orbitals are calculated with DFT and shown in Figure 3.8 and 3.9 for $[\text{MoOCl}(\text{CN-}t\text{-Bu})_4]^+$ and $[\text{MoOF}(\text{pyridine})_4]^+$, respectively. The calculated orbitals confirm the $d-d$ character of the lowest-energy electronic transition. Figure 3.8 clearly shows that the HOMO of $[\text{MoOCl}(\text{CN-}t\text{-Bu})_4]^+$ is π -bonding for the four Mo-C bonds, corresponding to the main amplitude of this orbital. In contrast, the LUMO involves mainly the Mo-oxo and Mo-Cl bonds, with antibonding π^* character. As these bonds shorten, the energy of the π -bonding HOMO decreases and the energy of the π^* LUMO increases, leading to a blue shift of the lowest-energy electronic transition, as observed for the luminescence

maximum. The dominant progression in the low-temperature spectrum in Figure 3.3 is only barely resolved at room temperature, and therefore the effect of pressure on the vibronic structure can be characterized only qualitatively. The first member is discernible as a shoulder at approximately 13000 cm^{-1} at ambient pressure and the second member corresponds to the band maximum. The intensity ratio of these two bands does not change as pressure increases, in contrast to *trans*-dioxo complexes of rhenium(V), where significant intensity gains for the high-energy members of the main progression were observed.[9, 10, 12] At pressures higher than 25 kbar, a strong red shift of the band maximum is observed, as illustrated in Figure 3.7b. This effect can not be rationalized from Figure 3.8 alone and will be discussed in the following section. The pressure-dependent luminescence behavior of $[\text{MoOF}(\text{pyridine})_4]\text{BPh}_4$ is easily rationalized from HOMO and LUMO in Figure 3.9. The observed red shift of $-8\text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ is similar in magnitude as those for several *trans*-dioxo complexes of rhenium(V) with ethylenediamine ligands,[10] but it is smaller than the red shift of $-16\text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ for *trans*- $[\text{ReO}_2(\text{pyridine})_4]^+$.[12] In this case, the energy of the π^* LUMO again increases as the Mo-oxo and Mo-F bonds are compressed at high pressure, and the energy of the π^* HOMO also increases. This latter increase dominates, as it involves exclusively metal-ligand single bonds, and the result is a red shift of the luminescence band maximum. The pressure dependent luminescence spectra reveal therefore discernible differences between the two complexes studied here, caused by the metal-ligand single bonds in the plane perpendicular to the molybdenum(IV)-oxo bond. This difference is not visible from the ambient pressure luminescence spectra in Figures 3.3 and 3.4 with maxima at very similar energies.

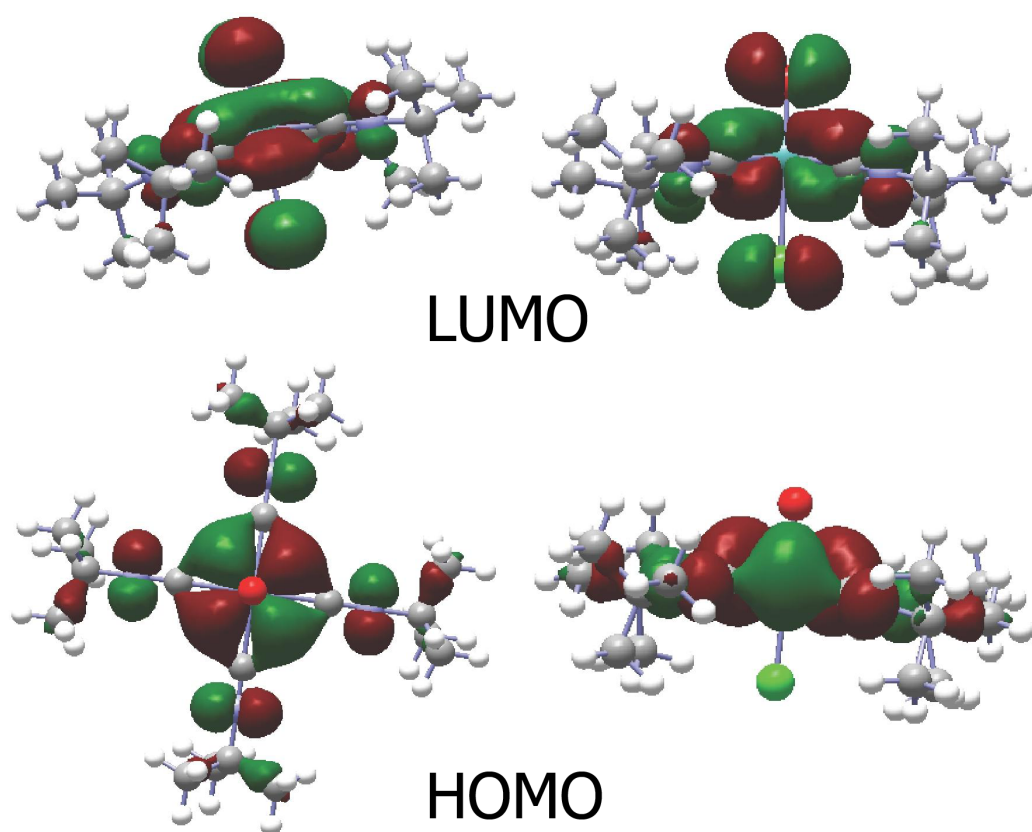


Figure 3.8: DFT-calculated molecular orbitals. HOMO (bottom) and LUMO (top) of $[\text{MoOCl}(\text{CN-}t\text{-Bu})_4]^+$. The HOMO is viewed along the Mo-oxo bond (left) and with the Mo-oxo bond vertically oriented (right). The Mo-oxo bond is vertically oriented for both views of the LUMO.

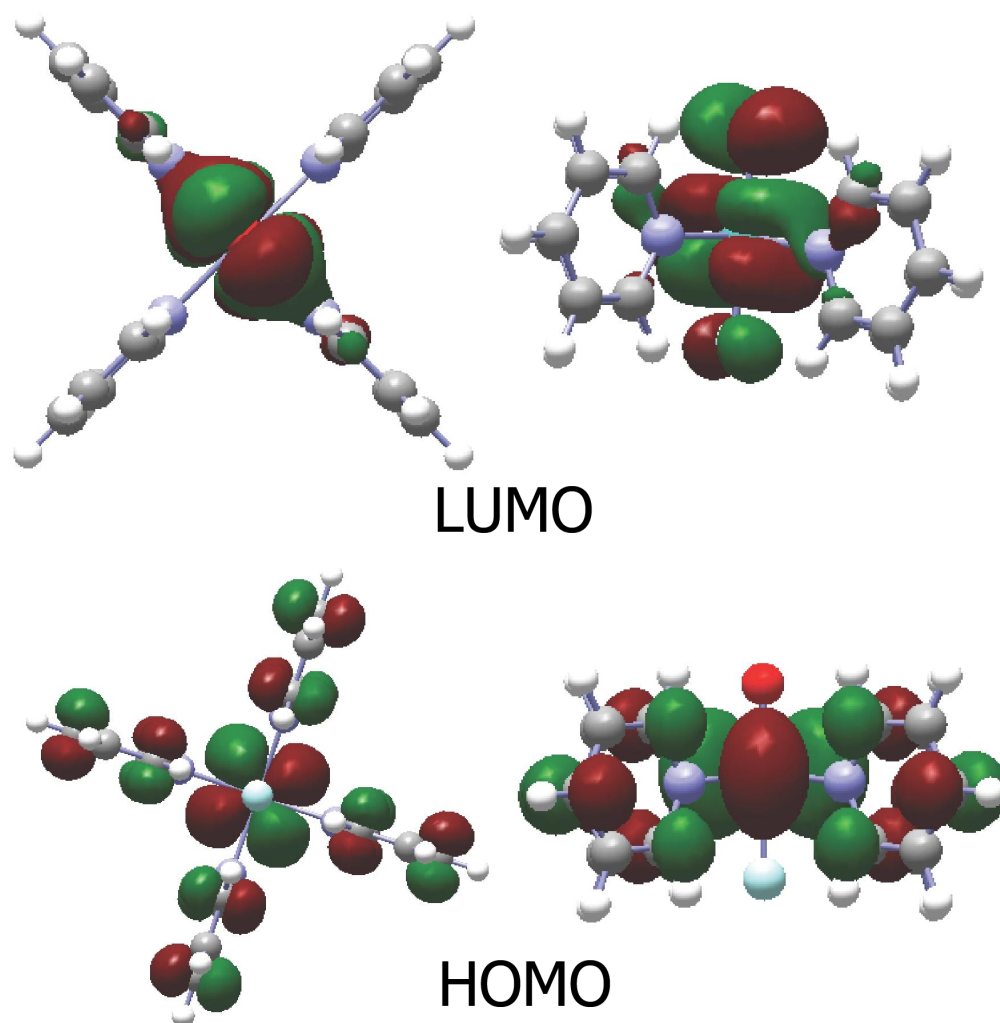


Figure 3.9: DFT-calculated molecular orbitals. HOMO (bottom) and LUMO (top) of $[\text{MoOF}(\text{pyridine})_4]^+$. Views are given along the Mo-oxo bond (left) and with the Mo-oxo bond vertically oriented (right).

3.5 Discussion

3.5.1 Low-temperature Luminescence Spectroscopy

The low-temperature luminescence spectra in Figures 3.3 and 3.4 provide sufficient information to analyze the main structural changes between the ground and emitting states of the two molybdenum(IV) oxo complexes studied here. Calculated luminescence spectra based on harmonic potential energy surfaces for both the ground and emitting states are used to determine these structure changes.

Using the three different metal-ligand stretching frequencies $\hbar\omega_{\text{MoO}}$, $\hbar\omega_{\text{MoL}}$ and $\hbar\omega_{\text{MoX}}$, where L and X denote the ligands in the xy plane and *trans* to the oxo ligand, respectively, the ground-state potential energy surface E_{GS} is given by:

$$E_{GS} = \frac{1}{2} \left(\hbar\omega_{\text{MoO}} Q_{\text{MoO}}^2 + \hbar\omega_{\text{MoL}} Q_{\text{MoL}}^2 + \hbar\omega_{\text{MoX}} Q_{\text{MoX}}^2 \right) . \quad (3.1)$$

The emitting state potential energy surface E_{ES} is given by:

$$E_{ES} = \frac{1}{2} \left(\hbar\omega_{\text{MoO}} (Q_{\text{MoO}} - \Delta_{\text{MoO}})^2 + \right. \\ \left. + \hbar\omega_{\text{MoL}} (Q_{\text{MoL}} - \Delta_{\text{MoL}})^2 + \hbar\omega_{\text{MoX}} (Q_{\text{MoX}} - \Delta_{\text{MoX}})^2 \right) . \quad (3.2)$$

We use identical vibrational frequencies $\hbar\omega_k$ for the ground and emitting states, as determined from Raman spectra and summarized in Table 3.III. The emitting state potential energy surface is offset by Δ_k (in dimensionless units) along the three normal coordinates in equations (3.1) and (3.2). The luminescence spectrum for a transition between states defined by the potential energy surfaces in equations (3.1) and (3.2) is: [37–39]

$$I(\omega) = C\omega^3 \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega t} e^{-\Sigma_k \left(\frac{\Delta_k^2}{2} (1 - e^{-i\omega_k t}) - \frac{i\omega_k t}{2} \right) - iE_{00}t - \Gamma^2 t^2} dt . \quad (3.3)$$

The electronic origin of the luminescence transition E_{00} is estimated from

experimental absorption and luminescence spectra and the horizontal offsets Δ_k were treated as adjustable parameters. The damping factor Γ in wavenumber (cm^{-1}) is chosen to approximately reproduce the observed vibronic bandwidths. This simple model leads to calculated spectra in good agreement with the experimental data, as illustrated in Figures 3.3 and 3.4.

Table 3.IV: Parameters used for the calculation of the luminescence spectra in Figures 3.3 and 3.4 using equations (3.1) - (3.3).

Parameter	[MoOCl(CN- <i>t</i> -Bu) ₄]BPh ₄	[MoOF(pyridine) ₄]BPh ₄
E_{00} (cm^{-1})	12690	13420
$\hbar\omega_{\text{MoO}}$ (cm^{-1}), Δ_{MoO} (dimensionless)	953, 1.72	953, 0.7
$\hbar\omega_{\text{MoF}}$ (cm^{-1}), Δ_{MoF} (dimensionless)	n/a	475, 1.65
$\hbar\omega_{\text{MoCN-}t\text{-Bu}}$ (cm^{-1}), $\Delta_{\text{MoCN-}t\text{-Bu}}$ (dimensionless)	441, 0.95	n/a
Γ (cm^{-1})	170	140

Significant deviations from a harmonic ground-state potential energy surface appear to be absent, in contrast to complexes of the *5d* metals, where model calculations based on harmonic potential energy surfaces often do not lead to a quantitative agreement with the experimental spectrum.[7, 40] All model parameters are summarized in Table 3.IV. Both complexes show an offset along the Mo-oxo stretching coordinate with a positive bond length change along the metal-oxo coordinate, corresponding to a longer Mo-oxo bond in the emitting state. This is the case for all metal-oxo and *trans*-dioxo complexes studied and it is also intuitively obvious from the metal-oxo π^* character of the LUMO ($d_{xz,yz}$) orbitals shown in Figures 3.8 and 3.9. In addition, the published low-temperature absorption spectrum of [MoOCl(CN-*t*-Bu)₄]BPh₄ and our own measurement presented in Figure S3.1, ESI, show that the Mo-oxo frequency decreases to 800 cm^{-1} in the emitting state, confirming the presence of a weaker and therefore longer bond. The situation is less clear-cut for the Mo-isocyanide frequency. Since this is a π -acceptor ligand, we expect a bonding interaction between the ligand atom and the metal center for the HOMO (d_{xy}) orbital in this compound. Removing an electron in order to obtain the LUMO electron configuration leads to a weakening of this bond in the emitting state and a frequency decrease from

441 cm^{-1} in the ground state to 350 cm^{-1} in the emitting state is observed for the Mo-isocyanide stretching mode. In contrast, for many compounds with π -donor ligands, a frequency increase is actually observed in the emitting state, indicating that the offset Δ_{ML} is negative.[7]

The offset along the molybdenum(IV)-oxo normal coordinate is smaller for $[\text{MoOF}(\text{pyridine})_4]^+$ than for $[\text{MoOCl}(\text{CN-}t\text{-Bu})_4]^+$. An important offset along a coordinate with a frequency of 475 cm^{-1} is observed for $[\text{MoOF}(\text{pyridine})_4]^+$. This mode corresponds to the Mo-F stretching vibration, as listed in Table 3.III. The analysis of the luminescence spectrum in Figure 3.4 shows the unique effects caused by the fluoride ligand *trans* to the molybdenum(IV)-oxo multiple bond: it competes very efficiently with the oxo ligand for bonding electron density, leading to an unusually small value of Δ_{MoO} . Figure 3.4 shows the first luminescence spectrum of a metal-oxo complex with a fluoride ligand, indicating a new, large variation of the emitting state properties via the ligand *trans* to the metal-oxo multiple bond. The Mo-pyridine stretching mode is not expected to form a long progression and no vibronic features corresponding to this mode are resolved in the luminescence spectrum in Figure 3.4, as the frequency of this mode is calculated to be lower than 200 cm^{-1} . The experimental spectrum shows many partially overlapping bands in the region between 150 and 250 cm^{-1} and an unambiguous assignment of any single peak to this mode is not possible. In addition, the DFT calculations illustrate that only a weak π interaction occurs in the HOMO between the metal-centered d_{xy} and pyridine-centered π orbitals, and no interaction at all is calculated for the LUMO, as illustrated in Figure 3.9. Therefore only a very small offset Δ_{MoL} is expected, leading to a short progression that is hidden within the bandwidth of the vibronic bands in Figure 3.4.

Missing mode effect. For $[\text{MoOCl}(\text{CN-}t\text{-Bu})_4]\text{BPh}_4$, a vibronic interval of $920 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ is observed in the experimental luminescence spectrum in Figure 3.3. We observe three intervals, in contrast to the literature, where only the highest-energy peak [18] or only a single interval between the first two members of the dominant vibronic progression [17] are reported. The observed progression interval

does not correspond exactly to the ground-state Mo-oxo stretching frequency of 954 cm^{-1} in 3.III. This difference is a manifestation of the missing mode effect (MIME) [41–43] due to nonzero Δ_k values for more than one normal coordinate, but only a single resolved vibronic progression. A calculated spectrum using only the 954 cm^{-1} mode leads to a significantly inferior agreement. The Mo-isocyanide stretching mode with a frequency of 441 cm^{-1} has to be included to reproduce the progression interval to understand the observed MIME interval $\hbar\omega_M$ of 920 cm^{-1} . In our model, this interval is given by : [43]

$$\hbar\omega_M = \frac{\sum_k \hbar\omega_k^2 \Delta_k^2 + 4\Gamma^2}{\sum_k \hbar\omega_k \Delta_k^2 n_k} . \quad (3.4)$$

Using equation (3.4) and the 954 and 441 cm^{-1} frequencies with their offsets Δ_k given in Table 3.IV and $n_k = 1$, we calculate a $\hbar\omega_M$ value of 926 cm^{-1} , in excellent agreement with the experiment. The addition of the low-frequency Mo-Cl stretching mode with a nonzero Δ_{MoCl} could further decrease this calculated MIME interval, but since we do not observe this mode directly in the luminescence spectrum, it was not included in the analysis. The ambient pressure luminescence spectra allow the characterization of the emitting state and several differences between the two complexes are revealed by the comparisons of experimental and calculated luminescence spectra and qualitative molecular orbital arguments based on the DFT calculations.

3.5.2 Pressure Effects on Raman and Luminescence Spectra of $[\text{MoOCl}(\text{CN-}t\text{-Bu})_4]\text{BPh}_4$

The Raman and luminescence spectra at variable pressure in Figures 3.5 and 3.6 show obvious differences between the two complexes, most notably the different directions of the pressure-induced shifts of the luminescence band maxima in Figure 3.6c. Previous work on *trans*-dioxo complexes of rhenium(V) has shown that a red shift is observed for the luminescence band maxima of pyridine complexes.[12] A shift in the same direction is observed in Figure 3.6b for

[MoOF(pyridine)₄]BPh₄. In contrast, a blue shift is observed for the isocyanide complex. These shifts can be understood in terms of small bond length decreases with increasing pressure. Multiple metal-oxo bond lengths show the smallest change as pressure increases, illustrated by the pressure-dependent luminescence spectra of *trans*-dioxo complexes, where a red shift of the luminescence maximum is observed as pressure increases. Their π^* LUMO ($d_{xz,yz}$) is less destabilized than their π^* (d_{xy}) HOMO, rationalizing the red shift as a consequence of the π^* nature of the HOMO orbital and the stronger influence of pressure on single bonds than on stronger multiple metal-oxo bonds. Based on the same argument, a blue shift is expected for a complex with π -acceptor ligands in the *xy* plane, leading to a π bonding HOMO orbital whose energy decreases with increasing pressure.

The pressure-induced changes of the Raman frequencies at pressures below 25 kbar are similar for the two compounds, illustrated by the increases of the metal-oxo frequencies by +0.24 cm⁻¹/kbar and +0.18 cm⁻¹/kbar for [MoOCl(CN-*t*-Bu)₄]BPh₄ and [MoOF(pyridine)₄]BPh₄, respectively, as shown in Figure 3.5 and Table 3.III. The ESI contains other regions of the Raman spectra measured at variable pressure in Figure S3.3. At pressures above 25 kbar, the [MoOCl(CN-*t*-Bu)₄]BPh₄ complex shows an unusual change of the Mo-oxo stretching peak, illustrated in Figure 3.5a. The maximum of the Raman peak shifts to lower frequency and the peak becomes much broader. This is the only peak in the Raman spectrum with such an unusual behavior.

An intuitively appealing reason for the Mo-oxo frequency decrease is the competition between the Mo-oxo and Mo-chloride bonds. The Mo-Cl single bond length is likely to change by a larger amount than the metal-oxo distance as pressure increases. These unequal changes lead to a more symmetric electron density distribution along the Cl-Mo-O axis and consequently to a weaker Mo-oxo bond. The asymmetry of the electron distribution along this axis can be clearly seen from the HOMO and LUMO plots in Figures 3.8 and 3.9. The effect of the Mo-Cl bond length on the Mo-oxo vibrational frequency and bond length has been explored with DFT calculations as illustrated in Figure S3.9, ESI. The

Mo-Cl bond length was shortened and the molecular structure optimized. A shorter Mo-Cl bond length leads to an increase of the Mo-oxo vibrational frequency and bond length, qualitatively rationalizing the observed decrease of the metal oxo frequencies with increasing pressure in mono-oxo complexes of both molybdenum(IV), shown in Figure 3.5a, and rhenium(V).[13] The broadening of the Raman band in Figure 3.5a indicates that inhomogeneous broadening occurs, likely due to structural changes other than Mo-oxo bond shortening. Angular changes are likely candidates leading to inhomogeneous broadening, and one such angle change will be studied to rationalize the unusual shift of the luminescence maximum in Figure 3.7b. Additional indirect evidence for a large effect of pressure on the Mo-Cl bond is provided by the barely resolved vibronic structure in the luminescence spectra in Figure 3.6a. The intensity ratio of the first two peaks appears to be pressure-independent within the precision of our experiment, indicating little or no change of Δ_{MoO} with increasing pressure, likely due to the larger compression of the Mo-Cl bond, in contrast to *trans*-dioxo complexes of rhenium(V), where the intensity ratio of the first two peaks changes significantly as Δ_{ReO} decreases with pressure.[9, 10] The bonding situation along the OMoF axis for $[\text{MoOF}(\text{pyridine})_4]\text{BPh}_4$ does not lead to a pressure-induced deviation from a linear increase of the Mo-oxo stretching frequency in the pressure range studied here.

The luminescence spectra of $[\text{MoOCl}(\text{CN-}t\text{-Bu})_4]\text{BPh}_4$ also show an obvious change in the same pressure range as the Mo-oxo Raman frequency. The blue shift of the luminescence band maximum at pressures below 25 kbar is easily understood in qualitative terms from the electron configurations of the ground and emitting states. Density functional theory is used to rationalize the observed shifts in more detail. External pressure leads to small decreases of bond lengths, easily explored through DFT calculations for each category of metal-ligand bonds.

Figure 3.10 shows calculated variations of the HOMO and LUMO energies and of the lowest-energy absorption maxima. The lengths of the Mo-Cl and Mo-C single bonds are shortened by up to 5 %, a change larger than induced by our highest

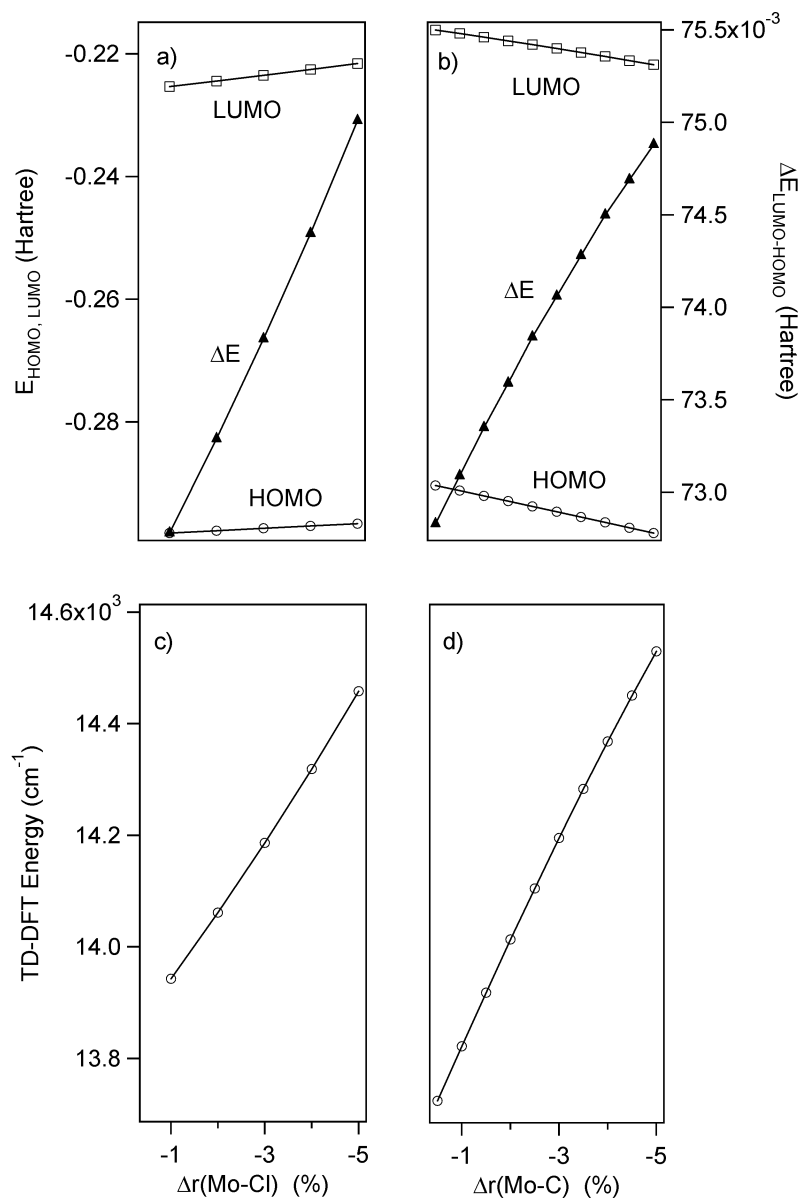


Figure 3.10: (a) Calculated (DFT) variations of the HOMO (circles) and LUMO (squares) orbital energies as the Mo-Cl distance is shortened from its equilibrium value. (b) Calculated variations of the HOMO and LUMO orbital energies as the Mo-C (CN-*t*-Bu) distance is shortened from its equilibrium value. The energy difference between the orbitals (solid triangles) increases as bonds are shortened. (c,d) Calculated (TD-DFT) variation of the absorption band maximum for the transition to the the lowest triplet excited state.

experimental pressure. Figure 3.10a shows that the energies of both HOMO and LUMO orbitals increase as the Mo-Cl bond length decreases. The $d_{xz,yz}$ LUMO is strongly π antibonding and is more strongly destabilized as the chloro donor ligand approaches than the d_{xy} HOMO, which is not significantly contributing to the Mo-Cl bond. This is clearly illustrated by the calculations in Figure 3.10a, leading to a HOMO-LUMO energy difference that increases as the Mo-Cl bond length decreases, corresponding to an increase of the external pressure. The effects of Mo-C bond shortening on the same orbital energies are shown in Figure 3.10b. The HOMO orbital is π bonding, confirmed by its strong decrease in energy as the isocyanide ligands move closer to the molybdenum(IV) center. The calculations clearly illustrate the π -acceptor character of the isocyanide ligands. The energy of the LUMO orbital also decreases, but to a lesser extent because most of the metal electron density along the z axis is used for the metal-oxo multiple bond. This bond length change therefore also leads to an increase of the HOMO-LUMO energy difference, as illustrated in Figure 3.10b.

TD-DFT calculations provide calculated absorption band maxima of the lowest triplet excited state. The calculated absorption energy is within 1000 cm^{-1} of the experimental band maximum shown in the literature [18] and in Figure S3.1, ESI, an excellent agreement in view of many simplifying model assumptions, such as the neglect of spin-orbit coupling in our calculations. The energies of this absorption transitions are shown in Figures 3.10c for Mo-Cl and 3.10d for Mo-C. Both bond length decreases lead to energy increases of the absorption maximum. These calculations indicate that external pressure leads to a blue shift of the lowest-energy electronic transition, in agreement with the luminescence spectra at pressures below 25 kbar in Figure 3.6.

Effects other than bond length variations cause the red shift of the luminescence maximum at pressures higher than 25 kbar, illustrated in Figure 3.10b. The most obvious structural change to be studied is the O-Mo-C angle α , shown in Figure 3.11. This angle is 95° in the experimental structure [18] and 90° in *trans*-dioxo complexes.[44] As the Mo-Cl bond length decreases, the

angle α can be expected to decrease, as indicated by theoretical studies on $E=ML_4X$ complexes.[22–25] The angle α is largest for complexes without a ligand *trans* to the multiple bond.[22, 25] The qualitative orbitals in Figure 3.11 show that the LUMO energy decreases strongly as α decreases, a structural change likely to occur at high pressure with a shorter and stronger Mo-Cl bond. This decrease is due to the significant change in angular overlap between the $d_{xz,yz}$ metal and $\pi(z)^*$ isocyanide-centered orbitals. The change in overlap is smaller for the HOMO orbital, involving $d_{xy}(\text{Mo})$ and $\pi(x,y)^*$ isocyanide-centered orbitals, as schematically shown in Figure 3.11.

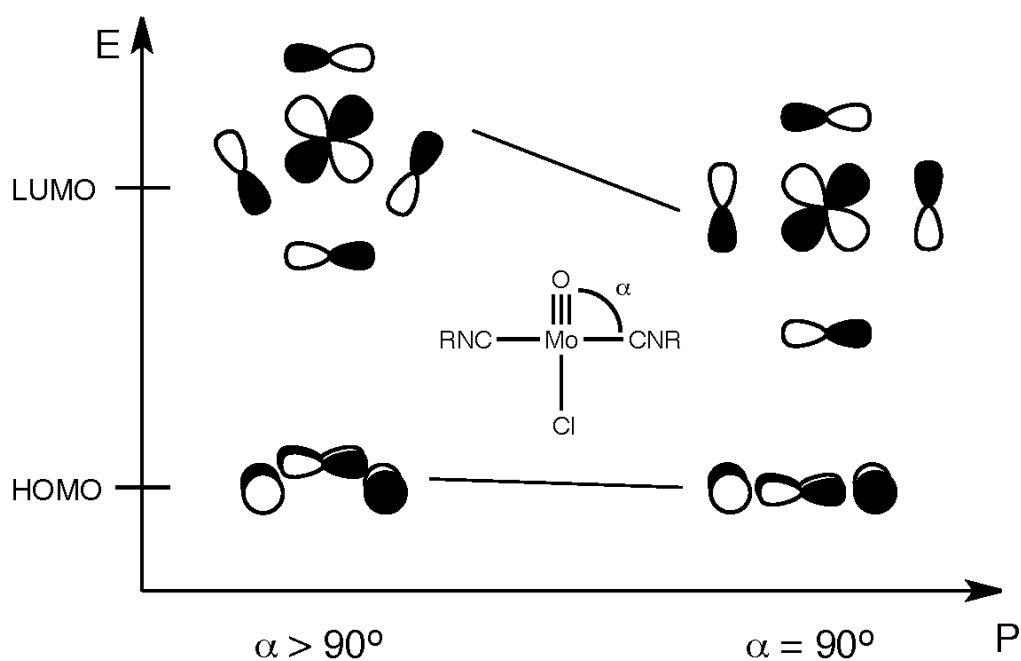


Figure 3.11: Schematic view of the HOMO and LUMO energies as a function of the O-Mo-C angle α .

Figure 3.12 summarizes the DFT calculations for the variation of the angle α . Figure 3.12a shows that the LUMO energy decreases more strongly than the HOMO energy, leading to an overall decrease of the energy difference and therefore to a decrease of the lowest-energy absorption maximum, as shown in Figure 3.12b. This structural change leads to a shift of the lowest-energy electronic transition in the opposite direction to those in Figure 3.10. A decrease

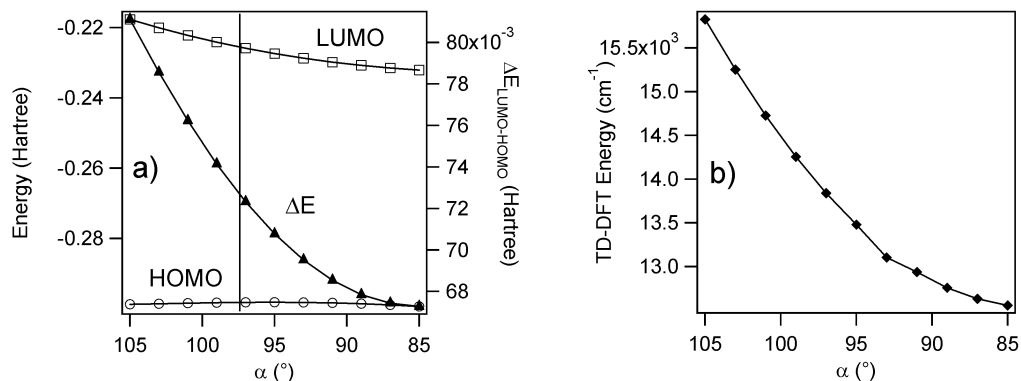


Figure 3.12: (a) Calculated (DFT) variations of the HOMO (circles) and LUMO (squares) orbital energies as a function of O-Mo-C (CN-*t*-Bu) angle α . The vertical line denotes the experimental angle at ambient pressure. The energy difference between these two orbitals decreases with decreasing (solid triangles) (b) Calculated (TD-DFT) energy of the lowest-energy absorption transition as a function of the angle α .

of α by 5° results in a decrease of the calculated transition energy by approximately 1000 cm^{-1} . This shift is comparable in magnitude to combined changes on the order of 1 % for the Mo-Cl and Mo-C bond lengths. The combined effect of these opposing trends can lead to a blue shift *or* to a red shift. We conclude that $[\text{MoOCl}(\text{CN-}t\text{-Bu})_4]\text{BPh}_4$ is a rare case where different effects dominate at pressures above and below 25 kbar, leading to the change of direction for the pressure-induced shift of the luminescence band maximum. This behavior is rare, but has been observed before for Cr^{4+} ions doped into distorted tetrahedral sites of Y_2SiO_5 , where a blue shift of the luminescence maximum is observed between ambient pressure and approximately 40 kbar, followed by a red shift at higher pressures.[45] This change was interpreted as arising from a competition between pressure-induced increases of the tetrahedral ligand-field strength and pressure-induced decreases of the parameters defining deviations from perfect tetrahedral symmetry,[45] a situation qualitatively similar to the effect presented in Figure 3.6a.

This first study on the pressure-dependent luminescence and Raman spectra of molybdenum(IV) oxo complexes reveals a rich variety of phenomena, indicating intriguing possibilities for further exploration by specific variations of structural

parameters such as ligand-metal-ligand bond angles of these versatile luminophores.

ACKNOWLEDGMENT. We thank Professor Matthias Ernzerhof (Université de Montréal) for guidance with the DFT calculations, Daniel Gareau (Université de Montréal) for technical help and the Natural Sciences and Engineering Research Council (Canada) for financial support.

Electronic Supplementary Information Available. Absorption spectra, luminescence lifetimes, temperature and pressure-dependent Raman and luminescence spectra and graphical representations of the HOMO and LUMO molecular orbitals from DFT calculations of the two molecules $[\text{MoOCl}(\text{CN-}t\text{-Bu})_4]\text{BPh}_4$ and $[\text{MoOF}(\text{pyridine})_4]\text{BPh}_4$.

3.6 Bibliography

- [1] J. R. Winkler et H. B. Gray. *J. Am. Chem. Soc.*, 105:1373, 1983.
- [2] J. R. Winkler et H. B. Gray. *Inorg. Chem.*, 24:346, 1985.
- [3] V. M. Miskowski, H. B. Gray et M. D. Hopkins. *Electronic Structure of Metal-Oxo Complexes*. JAI Press, Greenwich, 1996.
- [4] M. D. Newsham, E. P. Giannelis, T. J. Pinnavaia et D. G. Nocera. *J. Am. Chem. Soc.*, 110:3885, 1988.
- [5] H. H. Thorp, C. V. Kumer et N. J. Turro. *J. Am. Chem. Soc.*, 111:4364, 1989.
- [6] C.-M. Che, V. W.-W. Yam, K.-C. Cho et H. B. Gray. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 12:948, 1987.
- [7] C. Savoie et C. Reber. *Coord. Chem.*, 171:387, 1998.
- [8] C. Savoie et C. Reber. *J. Am. Chem. Soc.*, 122:844, 2000.
- [9] J. K. Grey, M. Triest, I. S. Butler et C. Reber. *J. Phys. Chem. A*, 105:6269, 2001.
- [10] J. K. Grey, I. S. Butler et C. Reber. *J. Am. Chem. Soc.*, 124:11699, 2002.
- [11] J. K. Grey, I. S. Butler et C. Reber. *Inorg. Chem.*, 43:5103, 2004.
- [12] J. K. Grey, I. S. Butler et C. Reber. *Can. J. Chem.*, 82:1083, 2004.
- [13] J. K. Grey, M. Marguerit, I. S. Butler et C. Reber. *Chem. Phys. Lett.*, 366: 361, 2002.
- [14] S. E. Bailey, R. A. Eikey, M. M. Abu-Omar et J. I. Zink. *Inorg. Chem.*, 41: 1755, 2002.
- [15] M. D. Hopkins, V. M. Miskowski et H. B. Gray. *J. Am. Chem. Soc.*, 108:6908, 1986.

- [16] U. Oetliker, C. Savoie, S. Stanislas, C. Reber, F. Connac, A. L. Beauchamp, F. Loiseau et M. Dartiguenave. *Chem. Comm.*, 6:657, 1998.
- [17] R. A. Isovitsch, A. S. Beadle, F. R. Fronczek et A. W. Maverick. *Inorg. Chem.*, 37:4258, 1998.
- [18] R. E. Da Re et M. D. Hopkins. *Inorg. Chem.*, 41:6973, 2002.
- [19] A. S. Del Negro, Z. Wang, C. J. Seliskar, W. R. Heineman, B. P. Sullivan, E. Hightower, T. L. Hubler et S. A. Bryan. *J. Am. Chem. Soc.*, 127:14978, 2005.
- [20] K. Mersmann, A. Hauser, N. Lehnert et F. Tuczek. *Inorg. Chem.*, 45:5044, 2006.
- [21] C. D. Brondino, M. G. Rivas, M. J. Romao, J. J. G. Moura et I. Moura. *Acc. Chem. Res.*, 39:788, 2006.
- [22] P. D. Lyne et D. M. P. Mingos. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 10:1635, 1995.
- [23] P. Mountford et D. Swallow. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 22:2357, 1995.
- [24] N. Kaltsoyannis et P. Mountford. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 5:781, 1999.
- [25] C. E. Schäffer, C. Anthon et J. Bendix. *Coord. Chem. Rev.*, 253:575, 2009.
- [26] M. Brorson et C. E. Schäffer. *Acta. Chem. Scand., Ser. A*, 40a:358, 1986.
- [27] J. Bendix et A. Bøgevig. *Inorg. Chem.*, 37:5992, 1998.
- [28] J. Bendix et A. Bøgevig. *Acta. Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, 54:206, 1998.
- [29] C. K. Johnson. ORTEP-II. Report ORNL-5138 Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA, 1976.
- [30] M. J. Davis et C. Reber. *Inorg. Chem.*, 34:4585, 1995.

- [31] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle et J. A. Pople. Gaussian 01, Development Version Revision A.01, 2001. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2001.
- [32] P. Hummel, J. R. Winkler et H. B. Gray. *Dalton Trans.*, 1:168, 2006.
- [33] C. S. Johnson, C. Mottley et J. T. Hupp. *Inorg. Chem.*, 31:5143, 1992.
- [34] J. Bendix.
- [35] K. L. Bray. *Top. Curr. Chem.*, 213:1, 2001.
- [36] J. K. Grey et I. S. Butler. *Coord. Chem. Rev.*, 219-221:713, 2001.
- [37] E. J. Heller. *Acc. Chem. Res.*, 14:368, 1981.
- [38] J. I. Zink. *Coord. Chem. Rev.*, 211:69, 2001.
- [39] J. I. Zink et K.-S. K. Shin. *Adv. Photochem.*, 16:119, 1991.
- [40] J. Landry-Hum, V. Tessier, M. Ernzerhof et C. Reber. *Coord. Chem. Rev.*, 233-234:63, 2002.
- [41] L. Tutt, D. Tannor, E. J. Heller et J. I. Zink. *Inorg. Chem.*, 21:3858, 1982.
- [42] L. Tutt et J. I. Zink. *J. Am. Chem. Soc.*, 108:5830, 1986.

- [43] L. Tutt, J. I. Zink et E. J. Heller. *Inorg. Chem.*, 26:2158, 1987.
- [44] S. Bélanger et A. L. Beauchamp. *Inorg. Chem.*, 35:7836, 1996.
- [45] Y. Shen, T. Riedener et K. L. Bray. *Phys. Rev. B*, 61:9277, 2000.

3.7 Supplementary Information

Afin de déterminer l'homogénéité de notre cristal de $[\text{MoOCl}(\text{CN-}t\text{-Bu})_4]\text{BPh}_4$, nous avons conduit une série de mesures par spectroscopies de luminescence et Raman. On veut déterminer l'origine des bandes obtenues dans les spectres d'absorption et de luminescence.

Pour obtenir des résultats nets lors de l'expérience de spectroscopie, il est important que l'échantillon contienne un minimum de molécules ayant un environnement chimie différent; en spectroscopie de luminescence une minorité de molécules peut dominer le spectre. La présence de molécules de différentes structures est, bien entendu, la source de disparités la plus connue. Par contre, un échantillon composé de molécules identiques peut posséder des petits domaines où l'alignement moléculaire est différent. L'orientation des complexes contribue de manière importante à leur géométrie (par rapport à la structure de la même molécule isolée). Corroboré par les expériences de spectroscopie sous pression, on sait qu'une petite déformation géométrique peut bouleverser la structure électronique, par conséquent les spectres d'absorption et de luminescence d'un échantillon.

Premièrement, sur la figure S3.1, on voit que les deux spectres sont approximativement image-miroir. Il y a un recouvrement à l'origine électronique (13100 cm^{-1}), ce qui indique que la luminescence provient de molécules qui ont un environnement chimique similaire. De plus, la présence de résolution vibronique dans les spectres d'absorption et de luminescence est un autre signe positif d'une certaine pureté de l'échantillon. Dans le cas contraire, le spectre d'absorption présenterait une multitude de pics autres que ceux du complexe visé, ce qui pourrait causer la perte de la résolution. Pour ce qui est du spectre de luminescence, une impureté pourrait devenir le canal principal de désactivation, ainsi le spectre serait amené à disparaître ou très différent du spectre d'absorption (pas image-miroir). Ceci est une première évidence d'une bonne homogénéité de l'échantillon.

Ensuite, nous avons vérifié la nature de notre bande de luminescence à l'aide des durées de vie à différentes énergies et températures. La figure S3.2 montre la durée de vie mesurée à différentes énergies d'émission, soit 10750 (losange), 11270 (triangle), 11780 (carré) et 12730 cm^{-1} (cercle) après une excitation à 18797 cm^{-1} (première harmonique du laser Nd:YAG).

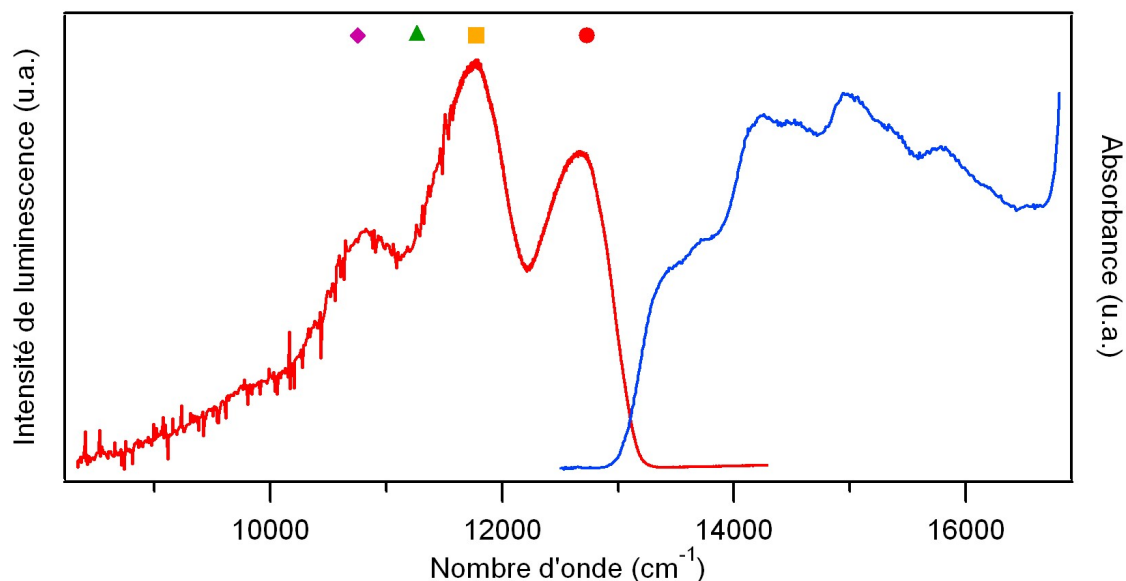


Figure S3.1: Spectres corrigés de luminescence (à gauche) et d'absorption (à droite) de $[\text{MoOCl}(\text{CN-}t\text{-Bu})_4]\text{BPh}_4$ à 15 K.

La superposition, dans la précision expérimentale, à chaque température, des courbes de la figure S3.2 indique que la bande d'émission provient bien d'un seul état et de molécules semblables. En effet, la présence d'états électroniques de nature différente ayant des énergies similaires, soit au sein d'une même molécule, soit par la différence de la géométrie des autres molécules du cristal, entraînerait une plus grande variation de la durée de vie à chacune des énergies d'émission. En effet, l'émission mesurée à chacune des énergies pourrait provenir d'états de nature différentes qui ont des durée de vie différente. Ces états seraient susceptibles d'être affectés différemment selon la température. La constance dans le comportement des durées de vie à chaque température nous indique que le système ne se modifie pas sous l'influence de petites perturbations. La diminution

du temps de vie lorsqu'on accroît la température est un comportement typique, car plus on chauffe plus on crée de voies de désactivations non radiatives au détriment des processus de désactivation radiative.

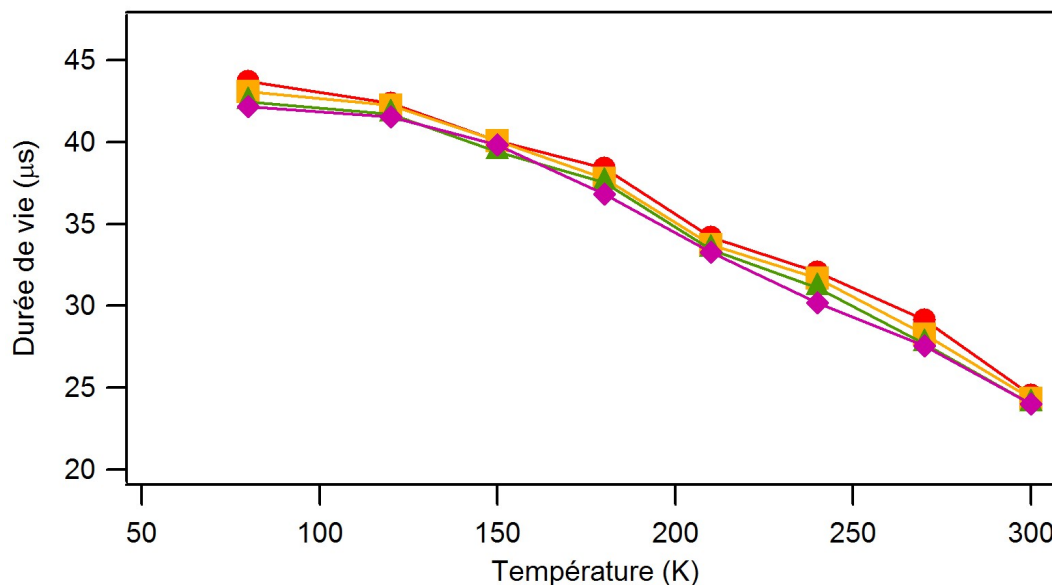


Figure S3.2: Temps de vie à différentes températures de $[\text{MoOCl}(\text{CN-}t\text{-Bu})_4]\text{BPh}_4$ à des énergies d'observation de 10750 (losange), 11270 (triangle), 11780 (carré) et 12730 cm^{-1} .

Le comportement surprenant du $[\text{MoOCl}(\text{CN-}t\text{-Bu})_4]\text{BPh}_4$ sous pression pourrait être, à première analyse, attribué à un changement de phase du cristal. Ce type de transformation est caractérisé par une variation abrupte de certaines propriétés du matériau telles les fréquences de vibrations de certains modes. En effet, on peut s'attendre à ce que les modes de vibrations qui impliquent des atomes en périphérie du complexe soient affectés lorsque l'environnement est modifié après une transition de phase. Par contre, après notre analyse par spectroscopie Raman sous pression d'autres modes de vibration (excluant Mo-O à 954 cm^{-1}) du matériau, on note que seul le mode Mo-O, discuté précédemment, subit un changement de pente de l'énergie en fonction de la pression. Le comportement standard est que l'énergie vibrationnelle augmente lorsque la pression augmente, car le recouvrement liant des orbitales moléculaires constituant ces liens s'accroît et les constantes de forces augmentent. Plus le

recouvrement est positif pour des orbitales liantes, plus le lien est fort. Nous avons étudié deux modes sur le complexe, soit Mo-C et C-N, ainsi qu'un mode du contre-ion BPh₄. Ces modes sont bien distribués (de différente nature) dans le solide pour nous indiquer s'il y a un changement de phase. Sur la figure S3.3, on voit bien les tendances linéaires des énergies de vibration sur toute la plage de pression étudiée.

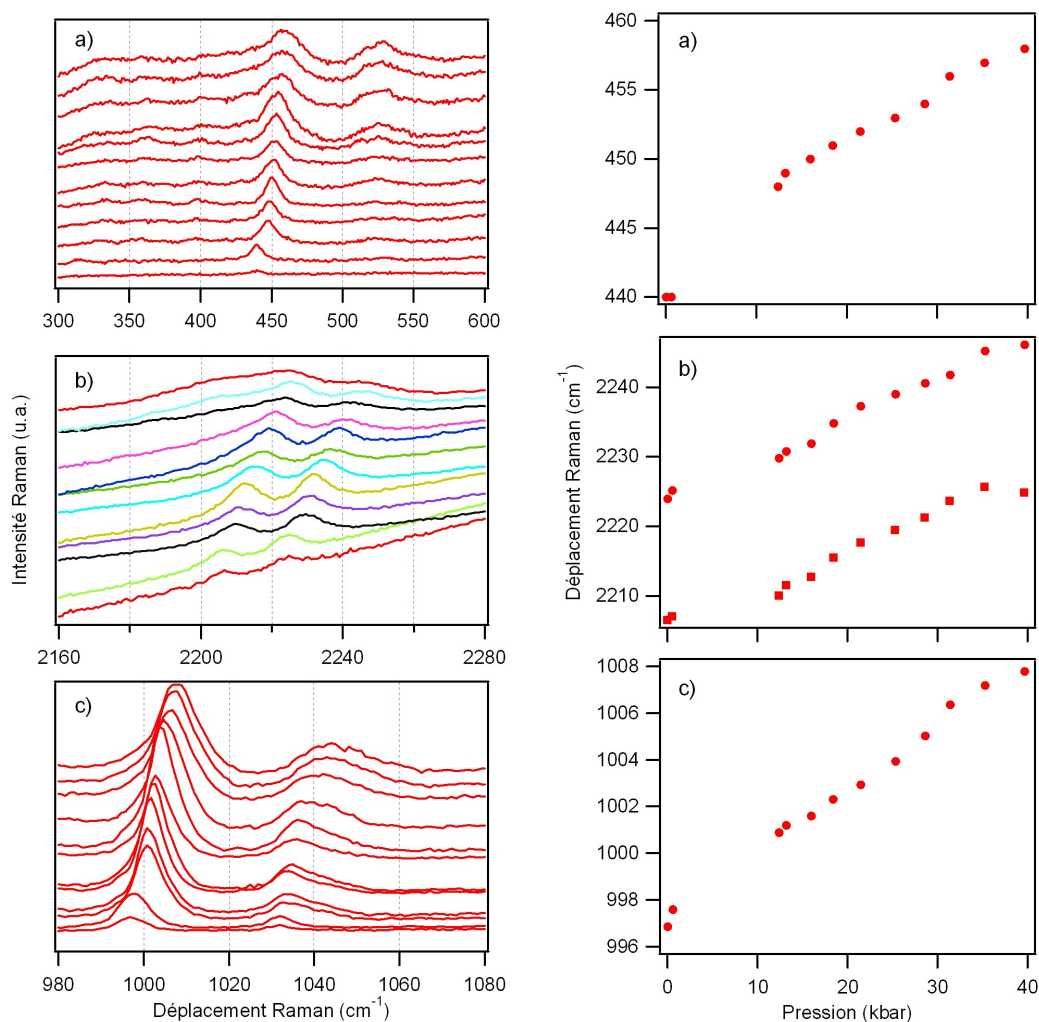


Figure S3.3: Spectres Raman de $[\text{MoOCl}(\text{CN-}t\text{-Bu})_4]\text{BPh}_4$ à différentes pressions (gauche) et maximum des bandes de vibration (droite) associées aux modes (a) Mo-C, (b) C-N et (c) BPh₄ à (de bas en haut) 1 bar, 1, 12, 13, 16, 18, 21, 25, 29, 31, 35 et 40 kbar. Excitation 633 nm.

On ne voit pas le changement de la variation de l'énergie aux alentours de 30 kbar comme c'est le cas pour le mode Mo-O. Cette étrange variation n'est donc pas une transition de phase du cristal, mais bien un effet électronique moléculaire non documenté jusqu'à présent.

Ayant attribué le changement de pente observé à une compétition entre les ligands situés dans le plan xy et ceux localisés sur l'axe z , nous avons effectué les mêmes expériences sur un complexe différent, le $[\text{MoOF}(\text{py})_4]\text{BPh}_4$ afin de réduire cette compétition. Pour ce complexe, l'effet de décalage vers le bleu de la luminescence du $[\text{MoOCl}(\text{CN-}t\text{-Bu})_4]\text{BPh}_4$ est éliminé par la substitution des ligands CN- t -Bu, accepteurs π , par des pyridines (py), faibles donneurs π . Maintenant, tous les effets contribuent dans la même direction. En effet, sur la plage de pression étudiées, nous n'avons pas mesuré de changement de comportement pour ce deuxième complexe. Sur la figure S3.4a, on voit bien que le déplacement Raman ne fait qu'augmenter avec la pression, tel qu'attendu, et qu'il n'y a pas de diminution après un certain seuil. Pour la luminescence aux mêmes valeurs de pression, sur la figure S3.4b, l'énergie du maximum de la bande diminue plus on applique de pression. Ce comportement a déjà été observé pour d'autres complexes M-oxo-pyridine.

Les ligands pyridine n'affectent pas beaucoup la densité électronique dans le plan xy . La transition observée dépend alors principalement des ligands sur l'axe z . L'application de pression affecte davantage la HOMO que la LUMO, car les liaisons de la première, situées dans le plan xy , sont moins fortes que les liens multiples de la LUMO. Plus la pression augmente, plus la différence LUMO-HOMO diminue, car la HOMO est déstabilisée davantage que la LUMO. Comme la HOMO et la LUMO sont les principales contributions orbitales aux états initial et final de la transition, l'énergie du maximum de la bande diminue avec un décalage vers le rouge.

La transition étudiée étant principalement localisée sur l'axe O-Mo-X (axe z), nous pouvons en déduire que les ligands du plan xy peuvent grandement affecter les éléments de l'axe z , comme dans le cas de $[\text{MoOCl}(\text{CN-}t\text{-Bu})_4]\text{BPh}_4$. Par contre,

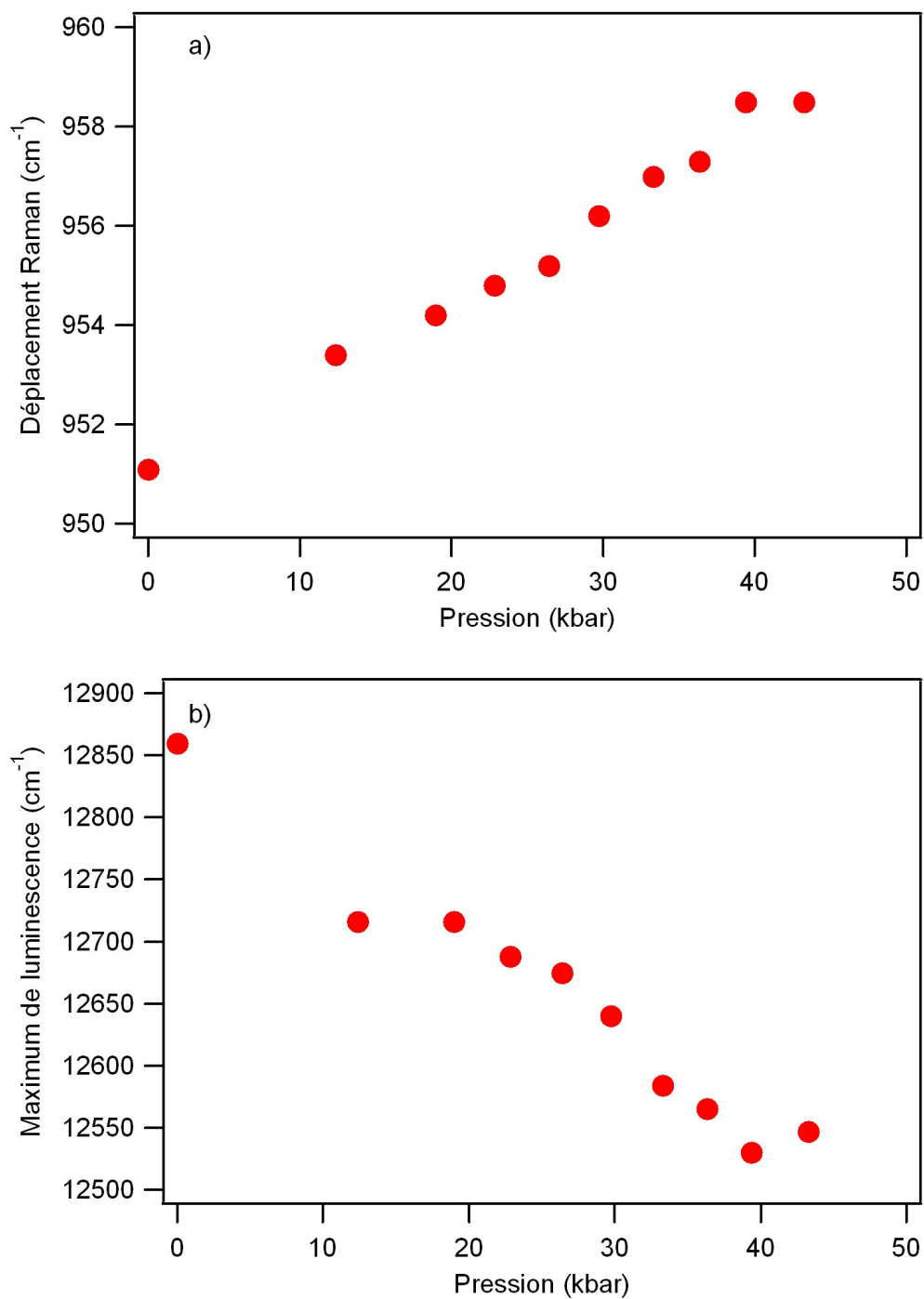
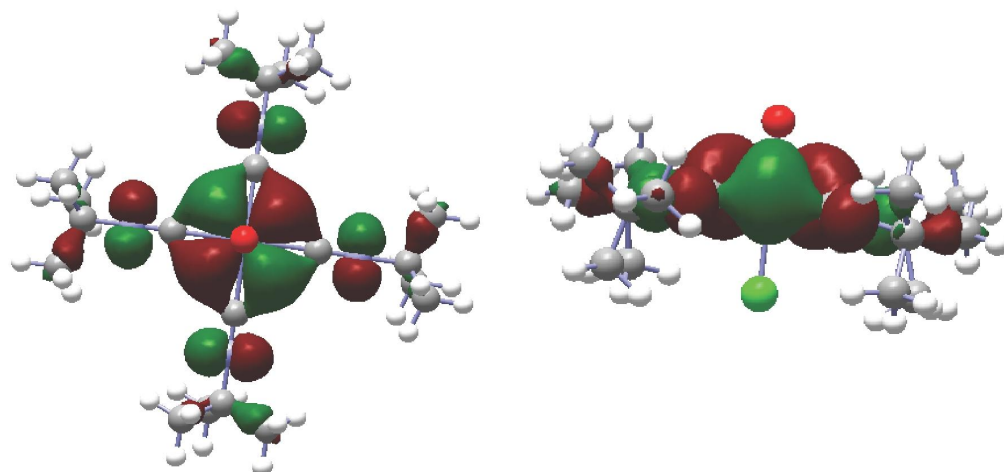


Figure S3.4: Spectroscopie de $[\text{MoOF}(\text{py})_4]\text{BPh}_4$ sous pression : (a) Maxima de la bande Raman pour l'élongation Mo-oxo. (b) Maximum de la bande de luminescence ($-8,0 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$).

lorsque le ligand est passif, comme la pyridine, l'axe z est très peu perturbé par le plan xy . Afin de supporter notre hypothèse de la contribution importante des ligands à l'orbitale HOMO, nous avons effectué des calculs de type DFT. À partir de ceux-ci, on peut obtenir la forme des orbitales. Sur la figure S3.5, on voit en (a), la combinaison liante de d_{xy} du Mo et π^* du C-N pour former HOMO. Cette orbitale moléculaire n'est donc pas centrée sur le métal, elle est de nature π liante Mo-C. Pour la LUMO, en (b), on voit aussi qu'elle est composée d'une combinaison π^* du CN et d_{xz}, d_{yz} du Mo. On voit aussi le caractère antiliant Mo-O de la LUMO.

a)



b)

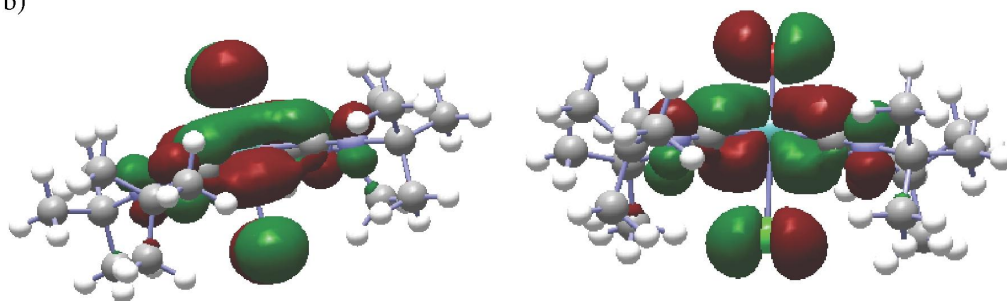


Figure S3.5: Forme des orbitales moléculaires de $[\text{MoOCl}(\text{CN-}t\text{-Bu})_4]^+$ (a) HOMO, gauche : vue selon la liaison Mo-oxo, droite : liaison Mo-oxo verticale, et (b) LUMO, liaison Mo-oxo verticale dans les deux vues.

Par contre, lorsqu'on conduit l'étude équivalente sur le cation du complexe pyridine,

on note sur la figure S3.6 très peu de recouvrement orbitalaire entre les pyridines et le molybdène dans la HOMO ainsi que dans la LUMO.

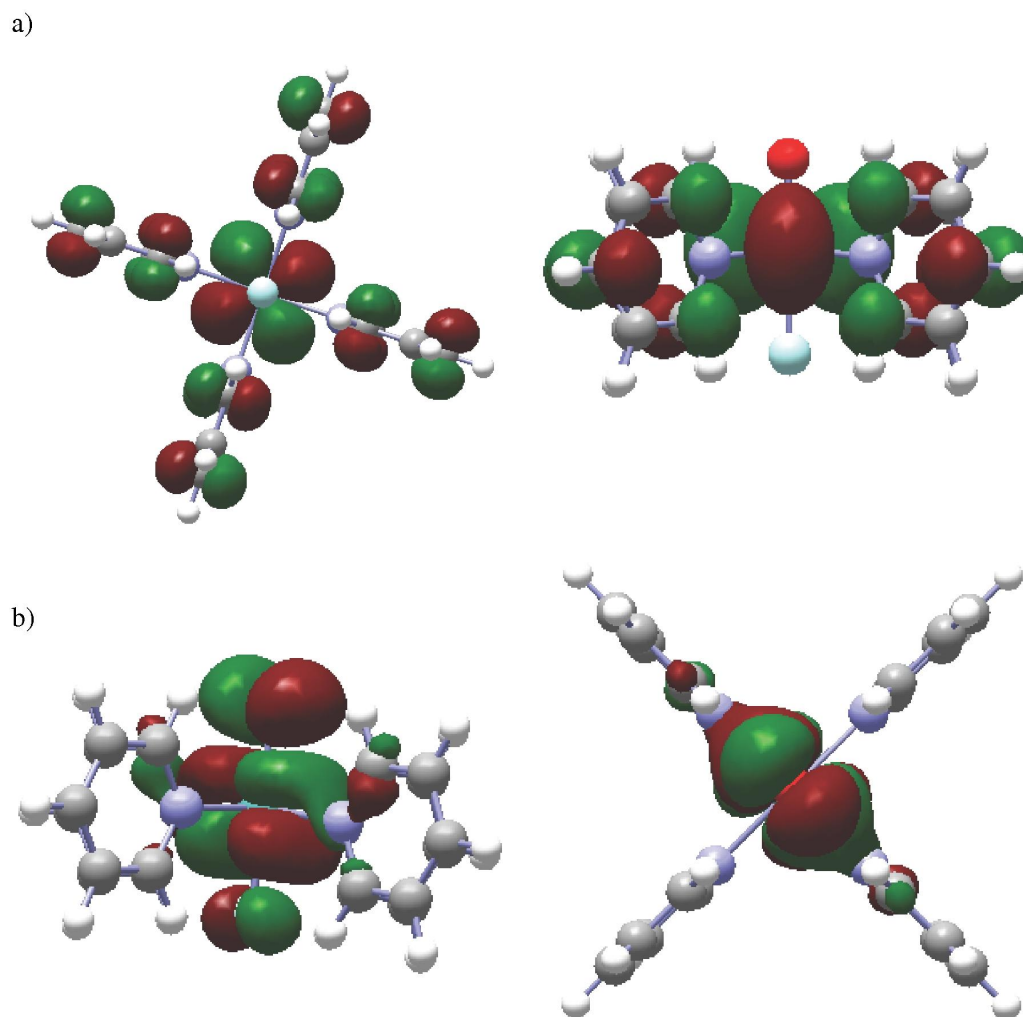


Figure S3.6: Forme des orbitales moléculaires de $[\text{MoOF}(\text{pyridine})_4]^+$ (a) HOMO, gauche : vue selon la liaison Mo-oxo, droite : liaison Mo-oxo verticale, et (b) LUMO, gauche : liaison Mo-oxo verticale, droite : vue selon la liaison Mo-oxo.

Avant d'entreprendre des études de spectroscopie en fonction de la pression sur un échantillon, il est utile de connaître son comportement en variant la température. Lorsque les spectres changent très peu, nous avons une indication que le cristal est régulier, qu'il n'y a pas de réorganisation qui se produit après perturbation. Aussi, la présence d'autres états excités à proximité peut être détectée à l'aide de

ces études. En effet, les spectres de luminescence peuvent changer de forme ou d'intensité en présence d'autres états. En imposant des petites perturbations avec le changement de température, on sonde ces possibilités. La figure S3.7 nous montre que pour le $[\text{MoOCl}(\text{CN-}t\text{-Bu})_4]\text{BPh}_4$, le refroidissement entre la température de la pièce et 15 K ne produit aucune variation significative des spectres. Le maximum de la bande Raman Mo-oxo diminue de $0,5 \text{ cm}^{-1}$ sur la plage de température. On tire les mêmes conclusions pour la luminescence. Le maximum de la bande de luminescence varie aléatoirement d'environ 50 cm^{-1} sur la plage de températures, ce qui est faible, du même ordre que l'erreur sur la détermination de l'énergie du maximum à partir des données instrumentales.

Tous les spectres Raman effectués sont en résonance. Nos instruments ont seulement des sources d'excitation qui induisent des transitions électroniques dans le complexe de $[\text{MoOCl}(\text{CN-}t\text{-Bu})_4]\text{BPh}_4$. Nous avons mesuré un spectre hors-résonance à l'aide d'un laser Nd:Yag caractérisé par une raie d'émission principale à 9766 cm^{-1} (1064 nm). Notre complexe n'absorbe pas à cette longueur d'onde comme on le voit sur le spectre à la figure S3.1. La similitude entre les spectres mesurés en résonance et celui effectué hors-résonance, figure S3.8, indique que l'effet de résonance n'affecte pas grandement le spectre Raman. Ce comportement est attendu en raison de la faible absorption à cette longueur d'onde d'excitation.

L'utilisation de calculs DFT peut nous aider à découvrir des tendances physiques. En effectuant des approximations lors des calculs, il nous est possible de décomposer le problème en sous-problèmes approximatifs. Par exemple dans la figure S3.9, on étudie l'effet de raccourcir et de fixer la liaison Mo-Cl sur le résultat d'une optimisation de structure. On peut ainsi déceler des phénomènes comme par exemple l'allongement de la liaison Mo-oxo lorsque l'on rapproche le chlore. Ainsi, on remarque l'idée de compétition pour la densité électronique des différents atomes du système.

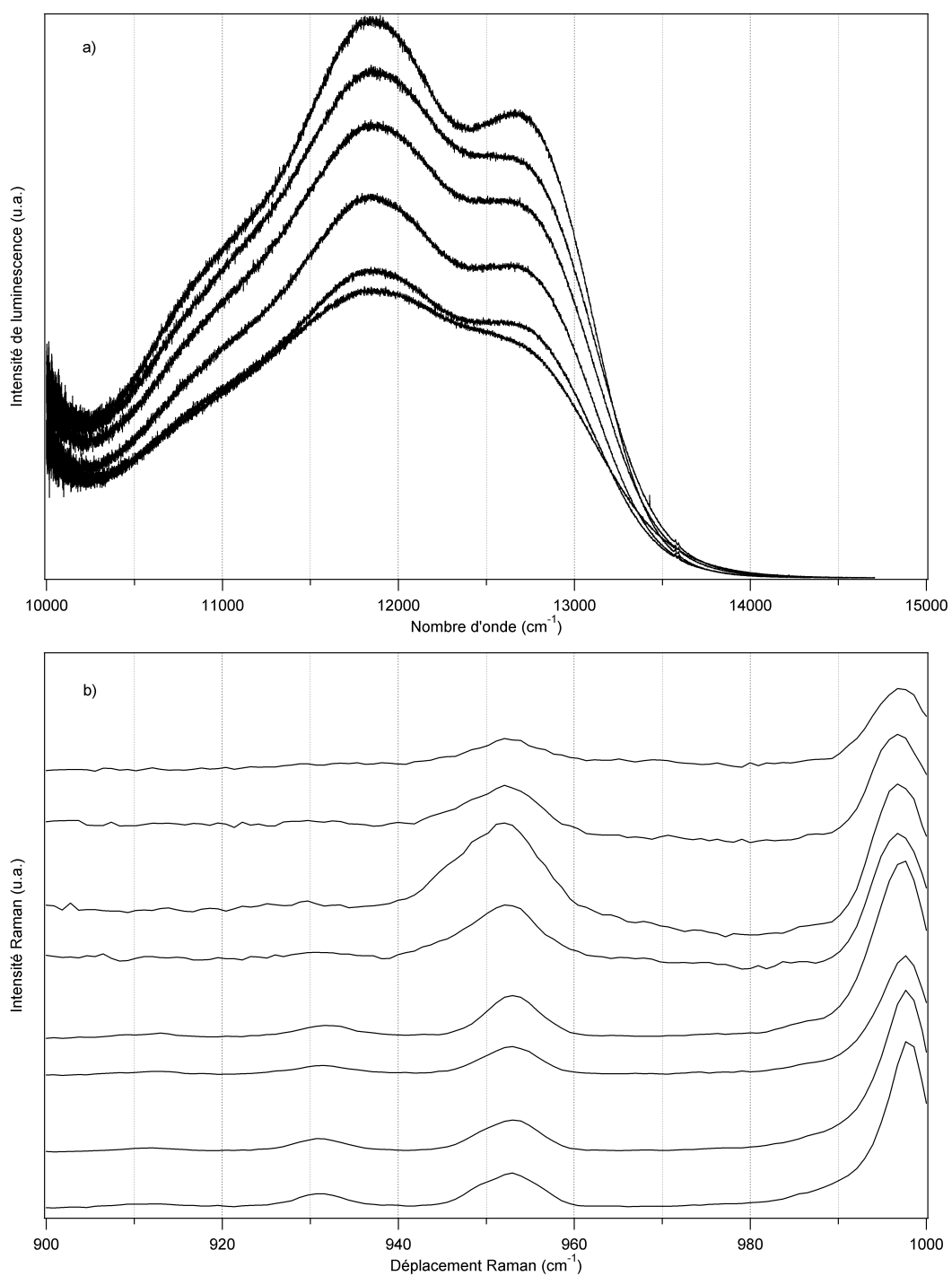


Figure S3.7: Spectre de luminescence à différentes température du $[\text{MoOCl}(\text{CN-}t\text{-Bu})_4]\text{BPh}_4$. (b) Spectre Raman à différentes température du $[\text{MoOCl}(\text{CN-}t\text{-Bu})_4]\text{BPh}_4$. De haut en bas : 15, 60, 120, 150, 180, 270 K.

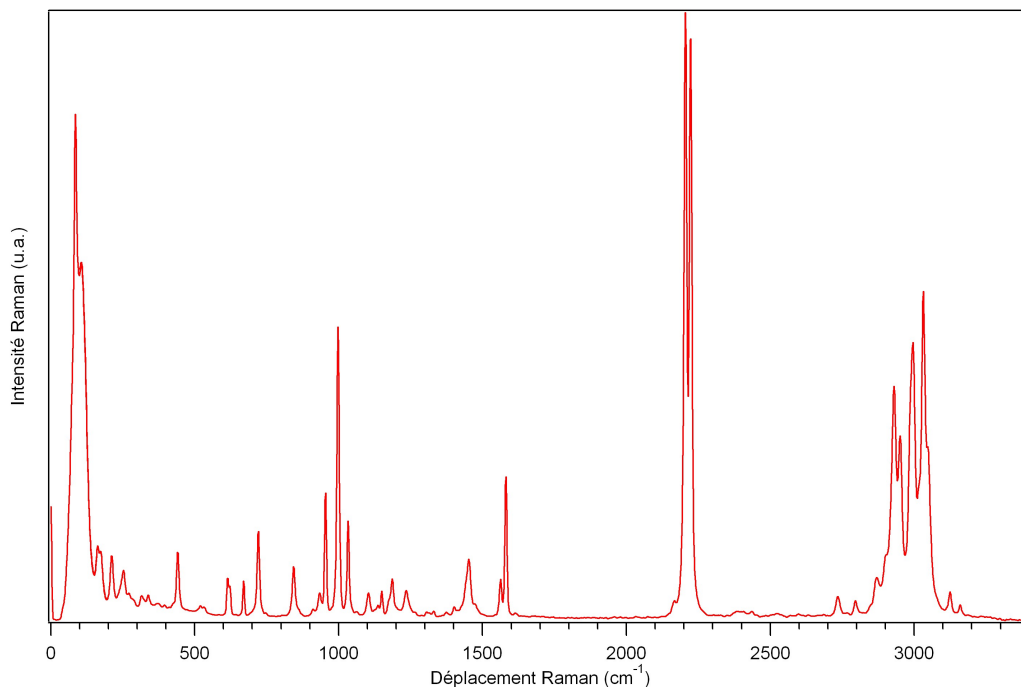


Figure S3.8: Spectre Raman hors-résonance de $[\text{MoOCl}(\text{CN-}t\text{-Bu})_4]\text{BPh}_4$ avec une longueur d'onde d'excitation de 9766 cm^{-1} .

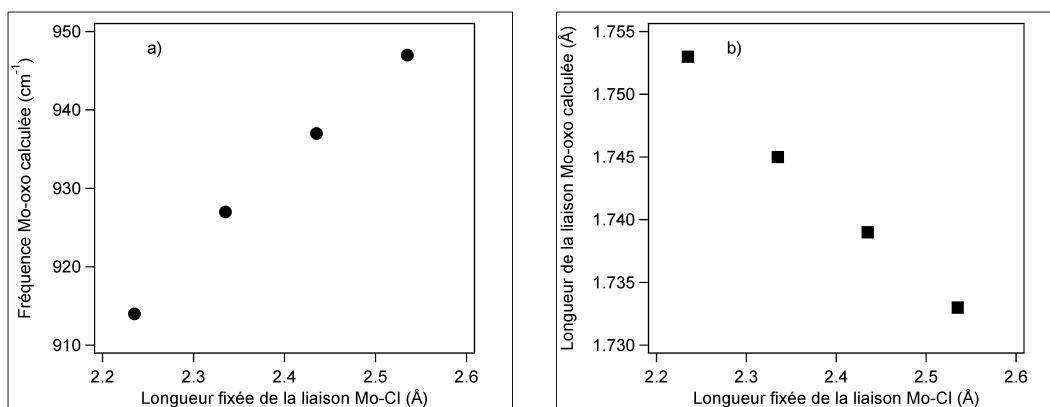


Figure S3.9: (a) Fréquence d'élongation Mo-oxo de $[\text{MoOCl}(\text{CN-}t\text{-Bu})_4]^+$ en fonction de la longueur de la liaison Mo-Cl. (b) Longueur calculée de la liaison Mo-oxo en fonction de la longueur de liaison Mo-Cl dans $[\text{MoOCl}(\text{CN-}t\text{-Bu})_4]^+$. Les calculs DFT ont été effectués tels qu'ils sont décrits dans le texte. Le point le plus à droite sur l'axe Mo-Cl correspond à la géométrie à l'équilibre de la structure optimisée sans imposer une longueur spécifique à la liaison Mo-Cl.

CHAPITRE 4

THE INTERACTION OF THIOETHER GROUPS AT THE OPEN COORDINATION SITES OF PALLADIUM(II) AND PLATINUM(II) COMPLEXES PROBED BY LUMINESCENCE SPECTROSCOPY AT VARIABLE PRESSURE.

Esther Pierce, Etienne Lanthier, Caroline Genre, Yurii Chumakov, Dominique Luneau et Christian Reber, *Inorganic Chemistry*, 49, 4901-4908 (2010).

4.1 Abstract

The crystal structures of [Pt(ttcn)Cl₂], [Pd(ttcn)Cl₂], [Pt(ttcn)(ethylenediamine)](PF₆)₂ and [Pd(ttcn)(ethylenediamine)](PF₆)₂ (ttcn=1,4,7-trithiacyclononane) show short apical metal...S(ttcn) distances, qualitatively indicating an interaction. Luminescence spectroscopy was used to study these crystalline complexes at room temperature and variable hydrostatic pressure. The luminescence band maximum of [Pd(ttcn)Cl₂] show a pressure-induced blue shift of +6 cm⁻¹/kbar, while the platinum(II) compound shows a red shift of approximately -20 cm⁻¹/kbar. This difference is rationalized in terms of a competition between blue shifts due to pressure-induced metal-ligand bond shortening in the equatorial plane and increasing out-of-plane distance, and a red shift due to the approach of the apical sulfur donor to the metal center. DFT calculations indicate *d* - *d* luminescence transitions and a different nature of the HOMO orbital for [Pd(ttcn)Cl₂] than for [Pt(ttcn)Cl₂], while the LUMO orbitals are identical in character. This electronic structure difference is used to rationalize the different pressure effects.

4.2 Introduction

The interaction of a pendant nucleophile with the metal center at a vacant axial site of a square-planar d^8 complex can have a distinct influence on electronic properties and reactivity.[1–3] Cyclic ligands such as 1,4,7-trithiacyclononane (ttn) have been used to provide the pendant nucleophile, and the ligands completing the square-planar coordination sphere lead to a variation of the distance between the metal center and the pendant nucleophile.[2] External pressure has been shown to significantly vary this distance, a decrease by 0.2 Å has been recently reported for [Pd(ttn)Cl₂] between ambient pressure and 45 kbar.[4]

Luminescence spectroscopy provides quantitative insight on the electronic structure of a wide variety of square-planar luminophores. The nature of the emitting state of many platinum(II) complexes can be chemically controlled via the electronic structure of the ligands, and luminescence spectroscopy has been very successfully applied to characterize the lowest energy excited state.[5–11]

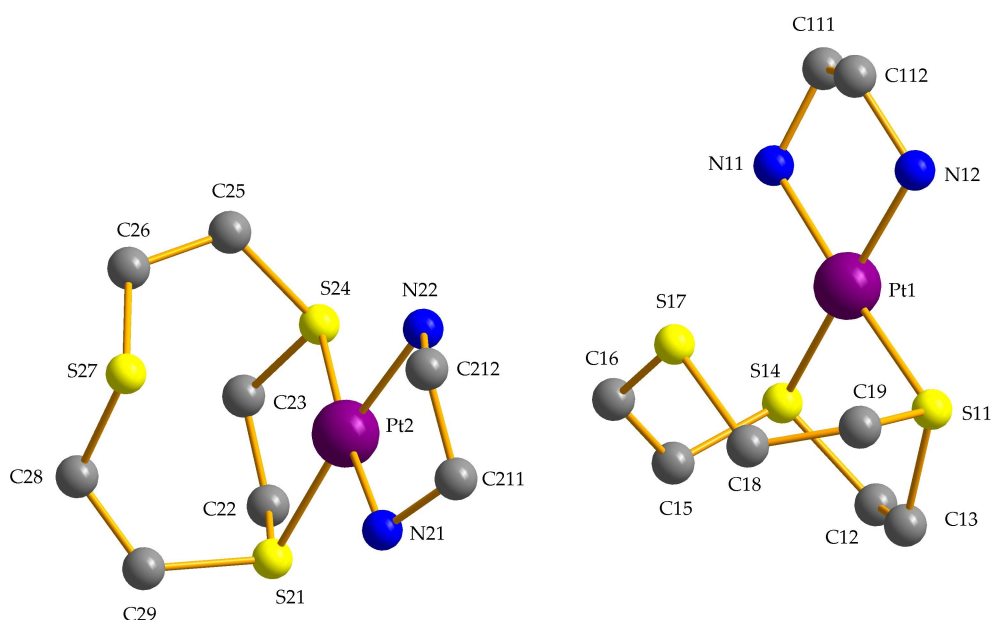


Figure 4.1: View of two crystallographically inequivalent [Pt(ttn)en]²⁺ ions in [Pt(ttn)en](PF₆)₂ showing the labelling scheme. Thermal ellipsoids are shown at the 30 % level.

Spectra measured as a function of pressure have been reported and show a blue shift of the band maxima on the order of $+20 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ to $+30 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ for $d-d$ transitions.[12–15] In the presence of strong axial interactions, such as stacked structures, the luminescence maxima show a pronounced red shift with increasing pressure.[16] These variations are continuous and reversible, providing important trends and insight on the magnitude of different interactions. Pressure-dependent luminescence spectroscopy [17] is therefore complementary to the chemical variation of the coordination sphere through ligand substitution. The strength of the axial interaction can be probed experimentally, and the results compared to literature data for isoelectronic square-planar compounds without pendant nucleophiles. $d-d$ transitions are the most straightforward to compare with electronic structure models, and pressure-dependent luminescence spectra of three complexes are presented and analyzed in the following. DFT calculations are used to interpret the results and to identify significant differences of their electronic structure.

4.3 Experimental

All reagents and solvents were purchased from the Sigma-Aldrich company and used without further purification.

4.3.1 Synthesis

[Pd(ttcn)en](PF₆)₂ Based on the procedure by Nikol *et al.*[3] [Pd(en)Cl₂] (67 mg, 0.28 mmol) and 1,4,7-trithiacyclononane (51 mg, 0.28 mmol) were refluxed for 3 h under argon in a 1:1:1 mixture of water, acetonitrile and methanol (30 mL). The solution turned intense red. After cooling, an excess (10 eq.) of NH₄PF₆ was added to the solution, and the solvent was partially removed. The solution was placed in a refrigerator overnight and red crystals precipitated. They were washed with water to remove traces of solid NH₄PF₆ and dried in vacuo. Elemental analysis calculated for C₈H₁₈N₂S₃P₂F₁₂Pd (634.79) : C 15.14, H 2.86, N 4.41, S 15.15;

found: C 15.12, H 3.46, N 4.30, S 14.71; ^1H NMR (300 MHz, CD_3CN) : δ 4.32 (bs, 2H, NH), 3.20 (m, 6H, interior ttcn H), 3.04 (m, 6H, exterior ttcn H), 2.88 (sept, 4H, CH_2). ^{13}C NMR (300 MHz, CD_3CN) : δ 48.1, 35.0 .

[Pt(ttcn)en](PF₆)₂ [Pt(en)Cl₂] was prepared according to a procedure by Ellis *et al.* [18] Pt(en)Cl₂ (185 mg, 0.5 mmol) and 1,4,7-trithiacyclononane (103 mg, 0.57 mmol) were refluxed in a 1:1:1 mixture of water, acetonitrile and methanol (75 mL) under argon for 3.5 h. After cooling to room temperature, an excess of NH_4PF_6 was added. The solution was concentrated to 25 mL, filtered, and left in fridge overnight. Yellow crystals precipitated and were collected and washed with ice cold ethanol and ether. Elemental analysis calculated for $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{N}_2\text{S}_3\text{P}_2\text{F}_{12}\text{Pt}$ (723.45) : C 13.28, H 2.51, N 3.87, S 13.30; found : C 13.99, H 2.20, N 3.78, S 13.73; ^1H NMR (300 MHz, CD_3CN) : δ 4.83 (bs, 2H, NH), 3.15-2.86 (m, 12 H, ttcn), 2.80 (m, 4H, CH_2 , $J_{\text{Pt-H}}^3 = 19.6$ Hz); ^{13}C NMR (300 MHz, CD_3CN) : δ 48.6, 34.8 .

[Pd(ttcn)Cl₂] and [Pt(ttcn)Cl₂] [Pd(ttcn)Cl₂] was prepared according to a published procedure.[1] Elemental analysis calculated for $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{S}_3\text{Cl}_2\text{Pd}$ (357.68) : C 20.15, H 3.38, S 26.89; found : C 20.08, H 3.22, S 26.10. [Pt(ttcn)Cl₂] was prepared according to a published procedure.[19] Raman spectrum : 191, 226, 266, 323, 352, 381, 412, 604, 628, 637, 668, 689, 699 cm^{-1} . Crystal structures for [Pd(ttcn)Cl₂] and [Pt(ttcn)Cl₂] have been published.[19, 20]

4.3.2 Single-crystal X-ray diffraction

X-ray crystallographic data for [Pd(ttcn)en](PF₆)₂ and [Pt(ttcn)en](PF₆)₂ were collected from single crystal samples, which were mounted on a loop fiber. Data were collected using a Bruker Platform diffractometer, equipped with a Bruker SMART 2K Charged-Coupled Device (CCD) Area Detector using the program SMART and normal focus sealed tube source graphite monochromated $\text{Cu-K}\alpha$ radiation. The crystal-to-detector distance was 4.908 cm, and the data collection was carried out in 512×512 pixel mode, utilizing 4×4 pixel binning. The initial unit cell parameters were determined by a least-squares fit of the

angular setting of strong reflections, collected by a 9.0 degree scan in 30 frames over four different parts of the reciprocal space (120 frames total). One complete sphere of data was collected, to better than 0.8% resolution. Upon completion of the data collection, the first 101 frames were recollected in order to improve the decay correction analysis.

All non-H atoms were refined by full-matrix least-squares with anisotropic displacement parameters. The H atoms were generated geometrically (C-H 0.97 Å and N-H 0.86 Å) and were included in the refinement in the riding model approximation; their temperature factors were set to 1.2 times those of the equivalent isotropic temperature factors of the parent site. A final verification of possible voids was performed using the VOID routine of the PLATON program.[21]

4.3.3 Spectroscopic measurements

The luminescence and Raman measurements were carried out using a Renishaw inVia imaging microscope system equipped with a CCD camera. Excitation sources were a 488 nm argon ion laser for the luminescence experiments and a 633 nm He-Ne laser for the Raman experiments. All spectra are unpolarized and corrected for spectrometer response. Pressure was applied to the solid samples by loading crystals into a gasketed diamond-anvil cell (DAC, High-Pressure Diamond Optics). The ruby (R_1) method was used to calibrate the pressure,[22] with paraffin oil used as the pressure transmitting medium. All pressure effects reported here are reversible : upon gradual release of external pressure, all quantities return to their normal values at ambient pressure. For the temperature-dependent measurements, the samples were cooled in a Linkam microscope cryostat system by pumping off liquid nitrogen. The absorption spectrum of $[\text{Pt}(\text{ttn})\text{en}](\text{PF}_6)_2$ in solution was recorded with a Varian Cary 5E double beam UV-Visible spectrophotometer.

4.3.4 DFT calculations

DFT calculations for $[\text{Pd}(\text{ttcn})\text{Cl}_2]$ and $[\text{Pt}(\text{ttcn})\text{Cl}_2]$ were made with the Gaussian 03 program package.[22] Crystallographic atom coordinates [4, 19] were used as a starting point and first optimized with the SVWN local approximation, followed by the PBE functional for tighter geometry optimization.

The SIESTA code has been used in order to calculate pressure-dependent structural changes and the variation of the HOMO-LUMO gap in crystalline $[\text{Pd}(\text{ttcn})\text{Cl}_2]$ and $[\text{Pt}(\text{ttcn})\text{Cl}_2]$. This is a special situation, as calculated structures can be compared to the published experimental structure of $[\text{Pd}(\text{ttcn})\text{Cl}_2]$ at a number of different pressures.[4] We have performed density functional theory calculations using the SIESTA method,[23] which is based on pseudopotentials and numerical localized atomic orbitals as basis sets. The calculations were performed using the generalized gradient approximation (GGA) with the PBE scheme.[24] Core electrons were replaced by norm-conserving pseudopotentials using the scalar-relativistic Troullier-Martins scheme [25] in the Kleinman-Bylander factorized form [26] with nonlinear core corrections.[27] We used the target-pressure-molecular-dynamics technique with variable cell shape and coordinate optimization by conjugate gradients as provided within SIESTA code to calculate the crystal structures of $[\text{Pd}(\text{ttcn})\text{Cl}_2]$ and $[\text{Pt}(\text{ttcn})\text{Cl}_2]$. The hydrostatic pressure was varied at room temperature from 13 kbar to 36 kbar. Full geometry relaxation calculations of experimental structures of $[\text{Pd}(\text{ttcn})\text{Cl}_2]$ and $[\text{Pt}(\text{ttcn})\text{Cl}_2]$ were performed before the target-pressure-molecular-dynamics simulations.

4.4 Results

4.4.1 Crystal structure of $[\text{Pd}(\text{ttcn})\text{en}](\text{PF}_6)_2$

The single crystal X-ray diffraction of $[\text{Pd}(\text{ttcn})\text{en}](\text{PF}_6)_2$ was determined at 293 K. The compound crystallizes in the $P21/c$ group, with $Z = 4$. Table 4.I provides further information about the unit cell. The approximately

square-planar coordination sphere of the Pd atom is formed by two N atoms of the ethylenediamine ligand and two S atoms of the 1,4,7-trithiacyclononane (ttn) ligand. The ligand adopts an endodentate geometry, allowing the third sulfur atom to have a weak apical interaction with the metal atom, leading to a Pd-S = 3.00 Å. This results effectively in a five-coordinate metal center, as shown in Figure S4.1 of the Supporting Information. The C atoms of the ethylenediamine ligand are disordered and resolved into two orientations, with occupancy factors of 0.5 on each position, as are both hexafluorophosphate anions. The complex molecules and hexafluorophosphate anions pack as discrete units and no significant intermolecular interaction is observed.

The equatorial Pd-S distances are 2.257 and 2.253 Å and the Pd-N distances 2.08 and 2.09 Å, as given in Table 4.II. The N1-Pd-N2 angle is 82.9°, the slight distortion from a perfect square geometry being imposed by the ethylenediamine chelating ligand. The S1-Pd-S4 angle is 89.7°, typical for this kind of complexes.[1, 3, 18–20] The metal atom lies 0.08 Å above the plane of the four ligands, which is in agreement with the observations regarding the aforementioned complexes.

Table 4.I: Crystallographic data for [Pd(ttn)en](PF₆)₂ and [Pt(ttn)en](PF₆)₂. Estimated standard deviation in the least significant digits are given in parentheses.

	[Pd(ttn)en](PF ₆) ₂	[Pt(ttn)en](PF ₆) ₂
Empiric formula	C ₈ H ₁₈ N ₂ S ₃ P ₂ F ₁₂ Pd	C ₈ H ₁₈ N ₂ S ₃ P ₂ F ₁₂ Pt
<i>M</i>	634.76	723.45
System	Monoclinic	Orthorhombic
Space group	<i>P21/c</i>	<i>Pbca</i>
<i>a</i> [Å]	6.547(1)	16.9954(5)
<i>b</i> [Å]	19.9066(4)	12.3930(4)
<i>c</i> [Å]	16.1215(4)	39.366(1)
<i>B</i> [°]	90.676(1)	90
<i>V</i> [Å ³]	2098.92(7)	8291.4(4)
<i>Z</i>	4	16
<i>T</i> [°C]	293(2)	293(2)
<i>λ</i> [Å]	54178	1.54178
<i>μ</i> (Cu _{Kα}) [mm ⁻¹]	12.373	17.97
F(000)	1248	5504
<i>θ</i> range [°]	3.53–71.58	3.44–71.99
Independent reflections	4082	8145
Independent reflections with <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	3231	6765
R[F ² > 2σ(F) ²]	0.043	0.047
ωR ² (F ²)	0.104	0.12

Table 4.II: Selected bond lengths (\AA) and angles ($^\circ$) for $[\text{Pd}(\text{ttcn})\text{en}](\text{PF}_6)_2$ and $[\text{Pt}(\text{ttcn})\text{en}](\text{PF}_6)_2$. Estimated standard deviation in the least significant digits are given in parentheses.

$[\text{Pd}(\text{ttcn})\text{en}](\text{PF}_6)_2$		$[\text{Pt}(\text{ttcn})\text{en}](\text{PF}_6)_2$	
Bonds	Distance	Bonds	Distance
Pd-S1	2.263(1)	Pt1-N11	2.058(6)
Pd-S4	2.257(1)	Pt1-N12	2.082(6)
Pd-N1	2.085(4)	Pt1-S11	2.266(2)
Pd-N2	2.078(4)	Pt1-S14	2.259(2)
Pd \cdots S7	3.00	Pt1 \cdots S17	3.01
		Pt2-N21	2.085(5)
		Pt2-N22	2.074(5)
		Pt2-S21	2.255(2)
		Pt2-S24	2.265(2)
		Pt2 \cdots S27	3.06

Bonds defining angle		Bonds defining angle	
Bonds	Angle	Bonds	Angle
N1-Pd-N2	82.6(1)	N11-Pt1-N12	82.1(2)
N1-Pd-S1	93.9(1)	N11-Pt1-S11	94.1(2)
N1-Pd-S4	174.6(1)	N11-Pt1-S14	172.3(2)
N2-Pd-S4	93.5(1)	N12-Pt1-S14	94.0(2)
N2-Pd-S1	174.0(1)	N12-Pt1-S11	176.2(2)
S1-Pd-S4	89.7(1)	S11-Pt1-S14	89.8(1)
N1-Pd-S7	102.3(1)	N11-Pt1-S17	102.5(1)
N2-Pd-S7	103.2(1)	N12-Pt1-S17	96.1(1)
S1-Pd-S7	82.3(1)	S11-Pt1-S17	84.2(1)
S4-Pd-S7	82.1(1)	S14-Pt1-S17	80.0(1)
		N21-Pt2-N22	82.6(2)
		N21-Pt2-S21	92.8(2)
		N21-Pt2-S24	175.2(2)
		N22-Pt2-S24	94.1(2)
		N22-Pt2-S21	174.4(2)
		S21-Pt2-S24	90.3(1)
		N21-Pt2-S27	104.0(1)
		N22-Pt2-S27	101.3(1)
		S21-Pt2-S27	83.0(1)
		S24-Pt2-S27	84.5(1)

4.4.2 Crystal structure of $[\text{Pt}(\text{ttcn})\text{en}](\text{PF}_6)_2$

The single crystal X-ray diffraction of $[\text{Pt}(\text{ttcn})\text{en}](\text{PF}_6)_2$ was determined at 293 K. This compound crystallizes in the $Pbca$ group, with $Z = 16$ (see Table 4.I). There are two crystallographically inequivalent complex molecules and two crystallographically inequivalent sets of two hexafluorophosphate anions in the unit cell. The structure of the $[\text{Pt}(\text{ttcn})\text{en}]^{2+}$ ion in Figure 4.1 is similar to that of the palladium(II) analog, a distorted square-planar geometry with a $\text{Pt}\cdots\text{S}_{\text{apical}}$ interaction resulting in an effective five-coordinate metal. Two of the PF_6^- ions are disordered and resolved into two orientations. There are no significant

intermolecular interactions, similar to the palladium(II) complex. The metal-ligand distances for $[\text{Pt}(\text{ttcn})\text{en}](\text{PF}_6)_2$ are given in Table 4.II and summarized in Table 4.III for the other complexes studied, illustrating typical values for bond lengths and metal- S_{apical} distance for this category of complexes. The axial metal-sulfur distance is 3.01 Å, short enough to consider a metal-apical ligand interaction. In this complex too this axial interaction causes the metal atom to exit the coordination plane by 0.06 Å for Pt1 and 0.07 Å for Pt2.

4.4.3 Pressure-dependent luminescence spectroscopy

Figures 4.2 and 4.3 display representative pressure-dependent spectra of $[\text{Pd}(\text{ttcn})\text{Cl}_2]$ and of both platinum(II) compounds. All title compounds have a broad luminescence band, spanning up to 5000 cm^{-1} . Low luminescence intensity is a common trait for all three compounds, as expected for the doubly forbidden ${}^1A_{1g} \leftarrow {}^3E_g$ $d-d$ transition (in idealized D_{4h} geometry). These weak bands are hard to measure because any luminescent imperfections or minority sites have a strong influence on the spectra. The room-temperature luminescence intensity of $[\text{Pd}(\text{ttcn})\text{en}](\text{PF}_6)_2$ is so low that it was not possible to record pressure-dependent spectra for this complex. A spectrum recorded at 80 K is given in Figure S4.5 of the Supporting Information. Figure 4.2 shows at approximately 16500 cm^{-1} , corresponding to a Raman band and illustrating the low luminescence intensities of this title complex. The sharp signals at approximately 14500 cm^{-1} observed in some spectra originate from ruby and we were not able to eliminate them despite using the imaging capabilities of the Raman microscope, again typical for the

Table 4.III: Important intramolecular distances (Å).

	$[\text{Pd}(\text{ttcn})\text{Cl}_2]$ see ref. [4]	$[\text{Pt}(\text{ttcn})\text{Cl}_2]$ see ref. [19]	$[\text{Pd}(\text{ttcn})\text{en}](\text{PF}_6)_2$	$[\text{Pt}(\text{ttcn})\text{en}](\text{PF}_6)_2$ site 1	$[\text{Pt}(\text{ttcn})\text{en}](\text{PF}_6)_2$ site 2
M- $S_{\text{equatorial}}$ 1	2.25	2.221	2.257	2.259	2.255
M- $S_{\text{equatorial}}$ 2	2.261	2.238	2.263	2.266	2.265
M- S_{apical}	3.159	3.26	3.003	3.01	3.06
x	0.10	0.08	0.08	0.06	0.07
d	0.904	1.031	0.743	0.748	0.800

weak luminescence signals. The widths, overall shapes and intensities of the luminescence bands show continuous and reversible change over the studied pressure range, indicating that the observed transition is always of the same type and that the molecular structure of the compounds is not strongly modified in the process. This is confirmed by the pressure-dependent Raman spectra of the complexes.

The luminescence band maxima at ambient pressure are located at 13300 cm^{-1} for $[\text{Pd}(\text{ttn})\text{Cl}_2]$, 14000 cm^{-1} for $[\text{Pt}(\text{ttn})\text{Cl}_2]$ and 14500 cm^{-1} for $[\text{Pt}(\text{ttn})\text{en}](\text{PF}_6)_2$. These values are comparable to those reported for square-planar palladium(II) and platinum(II) compounds with sulfur donor ligands.[12–14, 28–31] It is a common trend that the luminescence energies of square-planar platinum(II) complexes are higher than those of their palladium(II) counterparts. The spectra in Figures 4.2 and 4.3 show that this trend can be

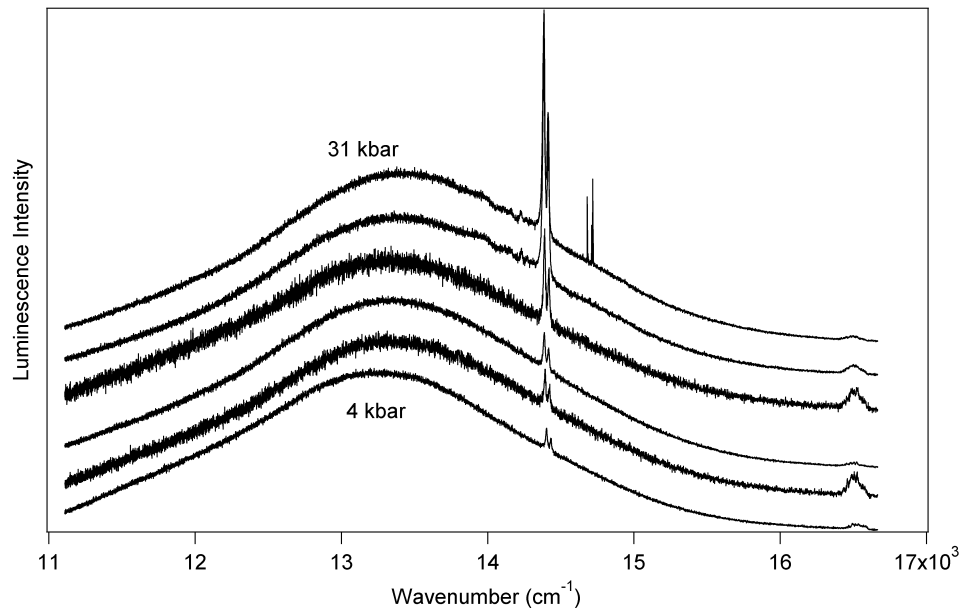


Figure 4.2: Representative pressure-dependent luminescence spectra for $[\text{Pd}(\text{ttn})\text{Cl}_2]$ at 4 kbar (bottom), 17, 21, 24, 27 and 31 kbar (top). The spectra are normalized and drawn with an offset along the vertical axis for clarity. A Raman peak is visible at approximately 16500 cm^{-1} and denoted by the asterisk.

extended to the pseudo square-planar complexes with ttcn ligands described here. Luminescence maxima were determined with least-squares fits of a Gaussian profile to the intensities corresponding to the top 20 % region of the luminescence band.

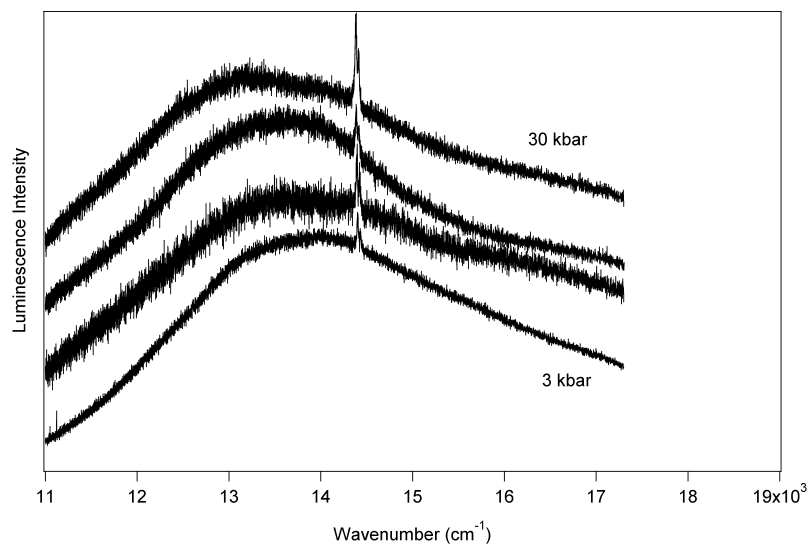
Figures 4.2 and 4.3 show that the luminescence band maxima E_{\max} are shifted as pressure is increased. All luminescence maxima are shown in Figure 4.4. Lines are calculated and shown to illustrate trends. $[\text{Pd}(\text{ttcn})\text{Cl}_2]$ has a $+6 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ blue shift, whereas $[\text{Pt}(\text{ttcn})\text{Cl}_2]$ and $[\text{Pt}(\text{ttcn})\text{en}](\text{PF}_6)_2$ show red shifts of $-19 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ and $-26 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$, respectively, as summarized in Figure 4.4. Low luminescence intensities and possibly non-hydrostatic pressure gradients leading to different contributions from inequivalent complexes present in $[\text{Pt}(\text{ttcn})\text{en}](\text{PF}_6)_2$, as illustrated in Figure 4.1, are the cause of the scatter of the observed band maxima. Varying maxima were sometimes observed for different regions of the same sample, at identical nominal pressure, indicative of a significant effect of pressure gradients for this category complexes. Despite these experimental uncertainties, the surprising qualitative difference between the platinum(II) complexes, which show a red shift and the palladium(II) complex, which shows a blue shift is obvious from the data in Figure 4.4.

To the best of our knowledge, no published report shows opposite shifts of luminescence maxima with pressure for closely related palladium(II) and platinum(II) complexes. The square-planar tetrathiocyanato and tetraselenocyanato palladium(II) and platinum(II) complexes show pressure-induced blue shifts for both metals,[13–15] as do palladium(II) and platinum(II) dithiocarbamate complexes.[12] This difference will be rationalized with theoretical models in the discussion.

Table 4.IV: Ambient-pressure luminescence parameters.

	$E_{\max} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	Width at half height $\text{(cm}^{-1}\text{)}$
$[\text{Pd}(\text{ttcn})\text{Cl}_2]$	13200	1500
$[\text{Pt}(\text{ttcn})\text{Cl}_2]$	13930	≈ 2400
$[\text{Pd}(\text{ttcn})\text{en}](\text{PF}_6)_2$	≈ 14900	≈ 2200 (80 K)
$[\text{Pt}(\text{ttcn})\text{en}](\text{PF}_6)_2$	14980	≈ 2500

a)



b)

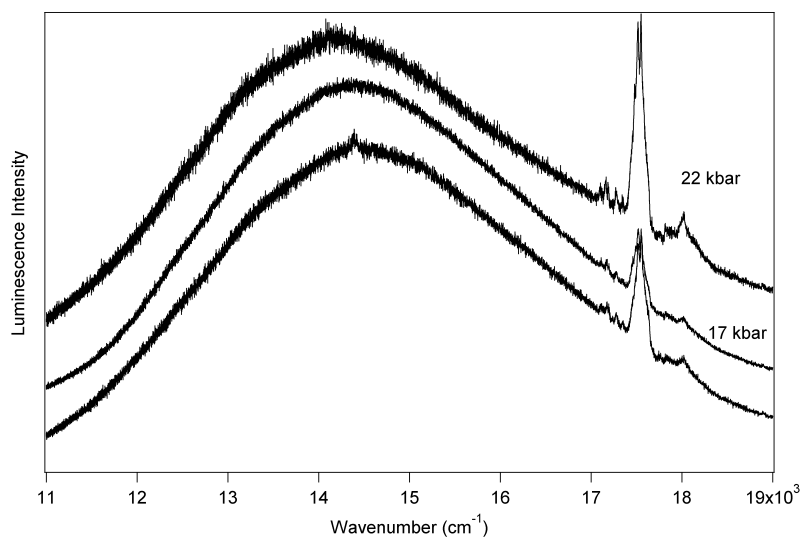
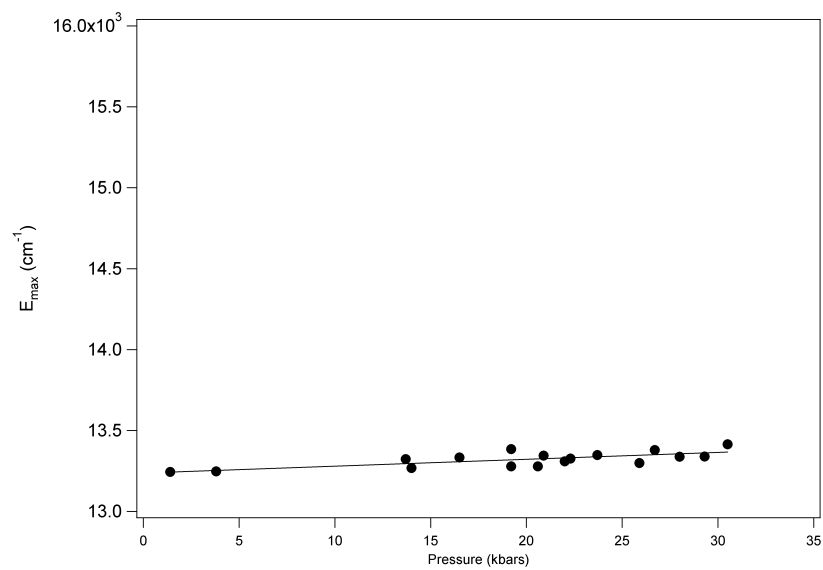


Figure 4.3: Representative pressure-dependent luminescence spectra for a) [Pt(ttcn)Cl₂] at 3 kbar (bottom), 15, 25, and 30 kbar (top) and b) [Pt(ttcn)en](PF₆)₂ at 3 kbar (bottom), 17 and 22 kbar (top). The spectra are normalized and drawn with an offset along the vertical axis for clarity. The sharp peaks denoted by the asterisk in a) are ruby luminescence.

a)



b)

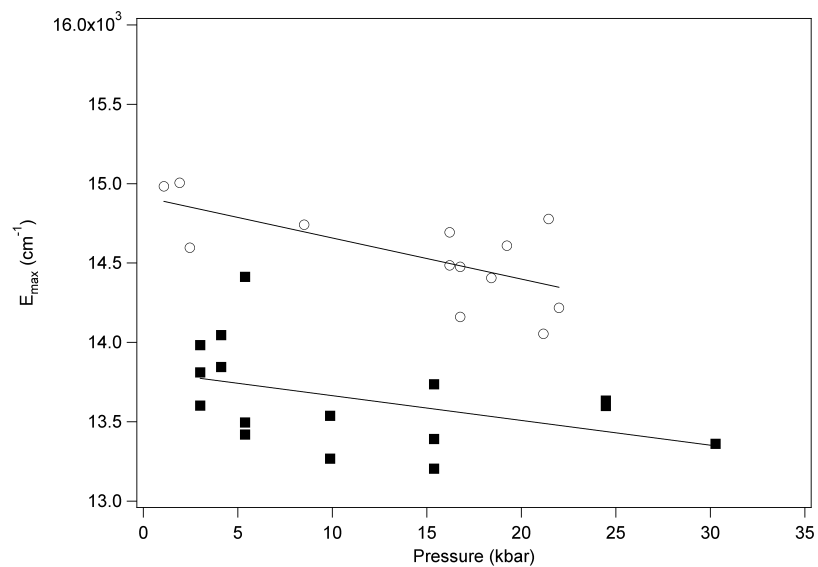


Figure 4.4: Pressure-induced variation of luminescence band maxima E_{\max} : a) $[\text{Pd}(\text{ttcn})\text{Cl}_2]$, b) $[\text{Pt}(\text{ttcn})\text{Cl}_2]$ (squares) and $[\text{Pt}(\text{ttcn})\text{en}](\text{PF}_6)_2$ (circles). The solid lines represent linear least-squares fits and are shown as a guide for the eye to illustrate the trends.

4.4.4 Pressure-dependent Raman spectroscopy

Pressure-dependent Raman spectra have been recorded for $[\text{Pd}(\text{ttcn})\text{Cl}_2]$, $[\text{Pt}(\text{ttcn})\text{Cl}_2]$ and $[\text{Pt}(\text{ttcn})\text{en}](\text{PF}_6)_2$. Figure 4.5a displays the spectra for $[\text{Pd}(\text{ttcn})\text{Cl}_2]$. Vibrational frequencies in the 300 cm^{-1} range are likely to correspond to metal-ligand stretching modes, as measured at 329 cm^{-1} and 307 cm^{-1} in the Raman spectra of $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ [30] and $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, [32] respectively, and assigned to the totally symmetric stretching mode. The corresponding experimental frequencies are 303 cm^{-1} and 274 cm^{-1} for $[\text{Pt}(\text{SCN})_4]^{2-}$ and $[\text{Pd}(\text{SCN})_4]^{2-}$, [33] respectively, lower in frequency by $20\text{--}30\text{ cm}^{-1}$ for the palladium(II) complexes compared to their platinum(II) analogs. Several Raman active stretching frequencies are expected for the title compounds, as their symmetry is lower and the ligands are not identical. The experimental spectrum of $[\text{Pd}(\text{ttcn})\text{Cl}_2]$ in Figure 4.5 shows two prominent peaks at 316 and 339 cm^{-1} , most likely corresponding to metal-ligand stretching modes. Corresponding frequencies in the spectra of $[\text{Pt}(\text{ttcn})\text{Cl}_2]$ and $[\text{Pt}(\text{ttcn})\text{en}](\text{PF}_6)_2$ are 338 cm^{-1} and 362 cm^{-1} , again likely corresponding to the metal-ligand stretching modes. These assignments are supported by DFT calculated Raman spectra for isolated molecules. Calculated and experimental Raman spectra of $[\text{Pt}(\text{ttcn})\text{Cl}_2]$ and $[\text{Pd}(\text{ttcn})\text{Cl}_2]$ are compared in Figure S4.7 of the Supporting Information. Calculated frequencies tend to be lower than experimental values from Raman spectra. For $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ and $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, stretching frequencies of 268 cm^{-1} and 245 cm^{-1} were calculated, [34] lower than the experimental values by 61 cm^{-1} and 59 cm^{-1} , respectively. Similar differences of 54 cm^{-1} and 50 cm^{-1} were obtained between calculated and observed frequencies for $[\text{Pt}(\text{SCN})_4]^{2-}$ and $[\text{Pd}(\text{SCN})_4]^{2-}$. [34] Normal coordinates with metal-ligand stretching character correspond to the calculated frequencies of 320 cm^{-1} and 297 cm^{-1} for $[\text{Pt}(\text{ttcn})\text{Cl}_2]$ and $[\text{Pd}(\text{ttcn})\text{Cl}_2]$. The experimental peaks observed at 316 cm^{-1} and 342 cm^{-1} for $[\text{Pd}(\text{ttcn})\text{Cl}_2]$ in the spectra illustrated in Figure 4.5 are therefore likely to correspond to metal-ligand stretching modes. The

temperature-dependent spectra in Figure 4.5b indicate that these frequencies show a linear decrease of $-0.0015 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$ with decreasing temperature. The spectra recorded at variable pressure in Figure 4.5a show frequency increases of $+0.27 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ and $+0.49 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ for the maxima at 316 cm^{-1} and 342 cm^{-1} , respectively. These values are comparable to the corresponding peaks of $[\text{Pt}(\text{ttn})\text{Cl}_2]$ at 355 cm^{-1} and 389 cm^{-1} , where increases by $+0.51 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ and $+0.63 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ were observed. The similar pressure variations and comparable differences to calculated frequencies can therefore be used to assign these peaks to metal-ligand stretching modes. The corresponding peak at 362 cm^{-1} for $[\text{Pt}(\text{ttn})\text{en}](\text{PF}_6)_2$ shows a pressure-induced increase of only $+0.08 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$, possibly a consequence of the chelating ethylenediamine ligand preventing pressure-induced structure changes to a larger extent than the monodentate chloro ligands. The comparison of experimental and calculated frequencies therefore allows the metal-ligand stretching modes to be identified and reveals characteristic differences between the two platinum(II) complexes.

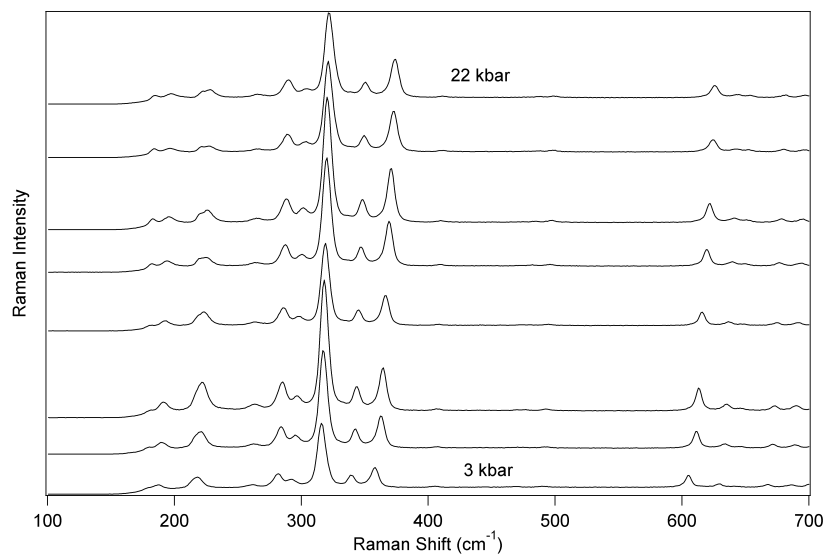
The Raman spectra in Figure 4.5 and in the Supporting Information provide essential experimental information indicating that the crystals do not disastrously deteriorate as pressure increases, a situation that would prevent any analysis of the luminescence spectra. The number and shape of the Raman bands are conserved over the studied pressure range, and only very small frequency shifts are observed, as both pressure or temperature are varied, shown in Figures 4.5a and 4.5b, respectively. This is a strong indication that the crystal packing and the overall molecular structure of the complex are retained as pressure is increased.

4.5 Discussion

4.5.1 Assignment of luminescence transitions

The energies and band widths of the observed bands are similar to those of sulfur-coordinated square-planar platinum(II) and palladium(II) complexes, where the $d-d$ character of the luminescence transition has been clearly confirmed.[12–

a)



b)

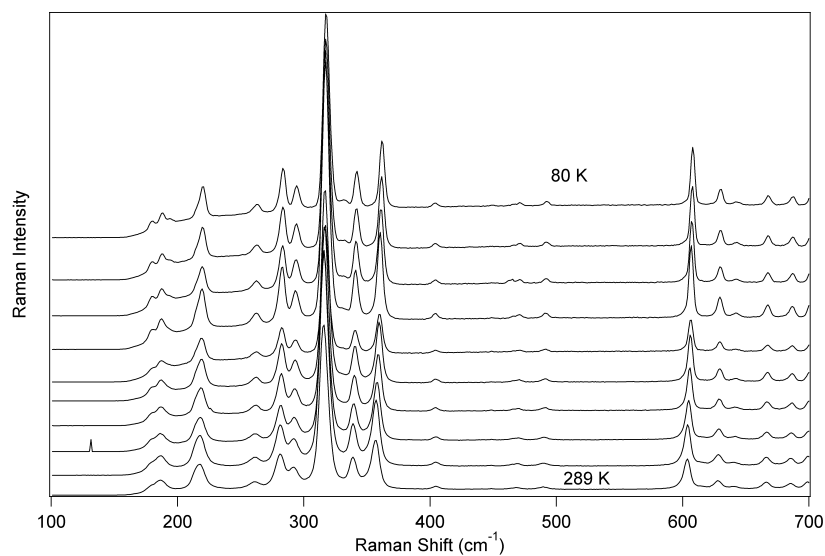


Figure 4.5: a) Pressure-dependent Raman spectra of $[\text{Pd}(\text{ttcn})\text{Cl}_2]$ at 3 kbar (bottom), 9, 12, 14, 16, 19, 21 and 23 kbar (top). b) Temperature-dependent Raman spectra of $[\text{Pd}(\text{ttcn})\text{Cl}_2]$ at 80 K (top), 105, 130, 155, 180, 205, 230, 255, 280 and 289 K (bottom).

15, 29, 31, 35] The weak luminescence signals observed for the title complexes are also typical for $d-d$ transitions. The solution absorption spectra show molar

absorptivities of less than $100 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ in the 20000 cm^{-1} to 30000 cm^{-1} range, again in agreement with a $d-d$ assignment. The spectrum of $[\text{Pt}(\text{ttcn})\text{en}]^{2+}$ is shown as a representative example in the Supporting Information. Raman spectra do not show resonance enhancements as the molar absorptivities in the visible wavelength range are too low.

Density-functional theory calculations are used to support this assignment and to obtain information on the HOMO and LUMO. The latter is expected to be the σ^* orbital with a significant $d_{x^2-y^2}$ contribution from the metal center, confirmed for both $[\text{Pd}(\text{ttcn})\text{Cl}_2]$ and $[\text{Pt}(\text{ttcn})\text{Cl}_2]$ as shown in Figure 4.6. The highest energy occupied orbitals are close in energy for square-planar complexes, and their order can be different even for platinum(II) and palladium(II) compounds with identical ligand spheres.[36, 37] The shapes of HOMO for both $[\text{Pd}(\text{ttcn})\text{Cl}_2]$ and $[\text{Pt}(\text{ttcn})\text{Cl}_2]$ are also given in Figure 4.6. Figure 4.7a shows. Figure 4.7a shows calculated orbital energy levels for optimized molecular structures of single $[\text{Pt}(\text{ttcn})\text{Cl}_2]$ and $[\text{Pd}(\text{ttcn})\text{Cl}_2]$ complexes. Energy difference between LUMO and HOMO are 15700 cm^{-1} and 13350 cm^{-1} for $[\text{Pt}(\text{ttcn})\text{Cl}_2]$ and $[\text{Pd}(\text{ttcn})\text{Cl}_2]$, respectively. The platinum(II) compound has a calculated energy difference larger by approximately 2000 cm^{-1} than the palladium(II) analog, comparable to the energies of the luminescence maxima in Figures 4.2 and 4.3, where the emission maximum for $[\text{Pt}(\text{ttcn})\text{Cl}_2]$ is higher by approximately 1000 cm^{-1} than for $[\text{Pd}(\text{ttcn})\text{Cl}_2]$ at ambient pressure. The calculations show the d_{z^2} orbital providing a significant contribution to HOMO for $[\text{Pt}(\text{ttcn})\text{Cl}_2]$, and HOMO-1 for this complex involves the d_{xz} metal orbital. In contrast, the d_{xz} orbital provides the dominant contribution to HOMO in $[\text{Pd}(\text{ttcn})\text{Cl}_2]$, with the d_{z^2} orbital lower in energy (HOMO-1). The calculations indicate that the metal- S_{apical} interaction in $[\text{Pt}(\text{ttcn})\text{Cl}_2]$ is strong enough to destabilize the d_{z^2} orbital above the other occupied d -orbitals. In $[\text{Pd}(\text{ttcn})\text{Cl}_2]$, this is not the case. One reason for this is the out-of-plane distance x of the metal center. Experimental values in Table 4.III show that palladium(II) complexes always have larger x values than their platinum(II) analogs, independent of the ligands completing the square-planar

coordination sphere. This trend of the out-of-plane distances x is also obtained from the optimized calculated geometries for single molecules.

The influence of the out-of-plane distance x on the energy order of the HOMO-1, HOMO and LUMO can be probed with idealized symmetry and the angular overlap model. Figure 4.7b illustrates this approach. We use four identical ligands in a square-planar structure and increase their angle α with the z axis perpendicular to the molecular plane, corresponding to an increase of the

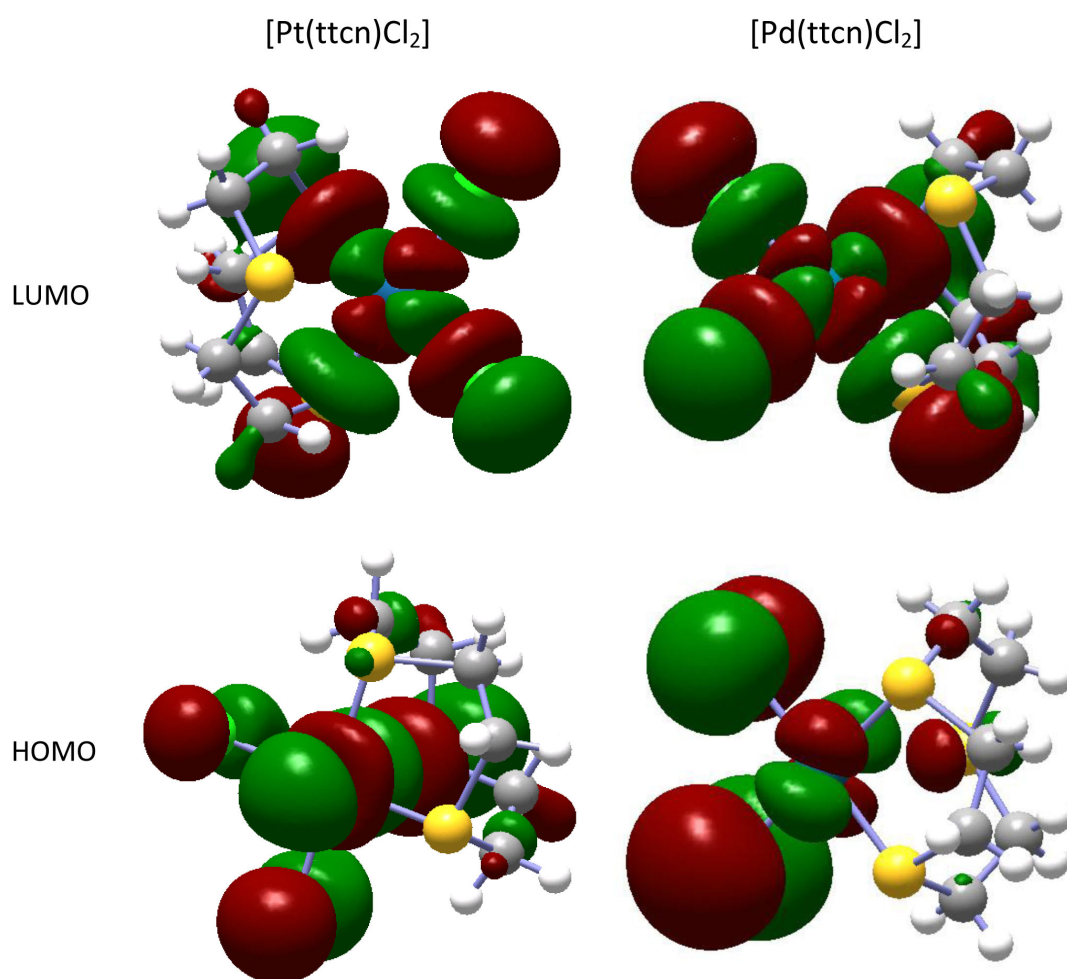


Figure 4.6: a) Calculated frontier molecular orbitals for $[\text{Pt}(\text{ttcn})\text{Cl}_2]$ (lefthand column) and $[\text{Pd}(\text{ttcn})\text{Cl}_2]$ (rightand column) The LUMO (top row) have identical $d_{x^2-y^2}$ character, but the d -orbital contributions to the HOMO (bottom row) are different : d_{z^2} for $[\text{Pt}(\text{ttcn})\text{Cl}_2]$ and d_{xy} for $[\text{Pd}(\text{ttcn})\text{Cl}_2]$.

out-of-plane distance x of the metal center. At small angles, d_{z^2} is HOMO, as calculated for the platinum(II) complexes, but at large angles, d_{xz} is higher in energy, as calculated for the palladium(II) complexes. Strong π -donor ligands emphasize this trend, as illustrated by the trends shown for high value of the e_{π}/e_{σ} ratio, appropriate for the ligands of the two complexes for which calculations were carried out. The angular overlap approach therefore provides qualitative support for the orbital energy order obtained by DFT calculations.

4.5.2 Pressure effects

The luminescence maxima shift in different directions for [Pt(ttcn)Cl₂] and [Pd(ttcn)Cl₂] as pressure increases. In square planar complexes without apical ligands, a blue shift is observed for $d-d$ luminescence bands.[12–14, 31, 37] It is caused by the stronger destabilization of the σ^* LUMO compared to the π^* HOMO, both in square-planar and octahedral complexes. In contrast, pressure-induced red shifts are observed in platinum(II) complexes with strong axial interactions, involving platinum(II) ions in stacked structures or other neighboring groups.[16, 38] The platinum(II) complexes studied here show a dominant effect of the axial interaction, leading to a strong increase of the Pt-S_{apical} σ^* d_{z^2} HOMO, dominating the energy increase of the LUMO and therefore resulting in a red shift.

In the palladium(II) complex, the HOMO is calculated to be d_{xz} , the same as for square-planar complexes without pendant nucleophile. The pressure-induced decrease of the Pd-S_{apical} distance destabilizes the π^* HOMO to a lesser extent than the σ^* HOMO of the platinum(II) complexes. It appears that the destabilization of the HOMO is not sufficient to dominate the effect of pressure on LUMO, and a small blue shift illustrated in Figure 4.4a results.

[Pd(ttcn)Cl₂] is a rare case of a complex for which pressure-dependent crystal structures have been reported.[4] Figure 4.7a summarizes the effect of pressure on Pd-S_{apical} and Pd-S_{equatorial} distances. The Pd-S_{apical} distance decreases by 0.2 Å between ambient pressure and 30 kbar. In contrast, the effect on the equatorial

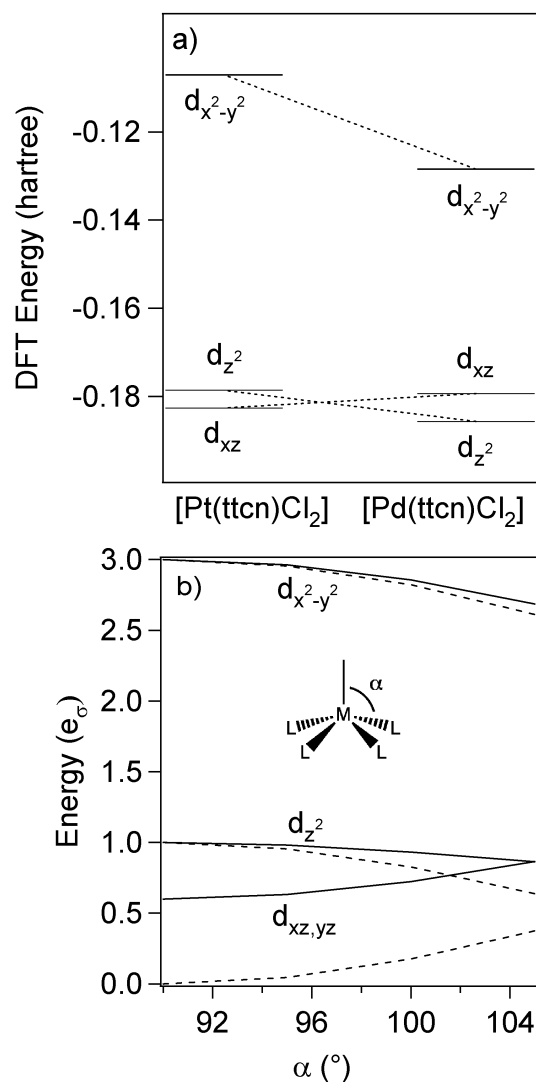


Figure 4.7: a) Calculated HOMO-1, HOMO and LUMO molecular orbital energies for [Pd(ttcn)Cl₂] (left) and [Pt(ttcn)Cl₂] (right). The character of the main contributing metal *d*-orbital is indicated. b) Angular overlap calculations illustrating the effect of the out-of-plane distance of the metal ion, represented by the angle α , on the HOMO-1, HOMO and LUMO molecular orbital energies for a square-planar complex with four identical ligands. Solid lines are calculated for an e_{π}/e_{σ} ratio of 0.3, dotted line for a ratio of 0.

bonds is smaller by an order of magnitude. SIESTA calculations lead to calculated structures and orbital energies as a function of pressure. The calculated structures can be compared to the experimental data for [Pd(ttcn)Cl₂] and effects for the

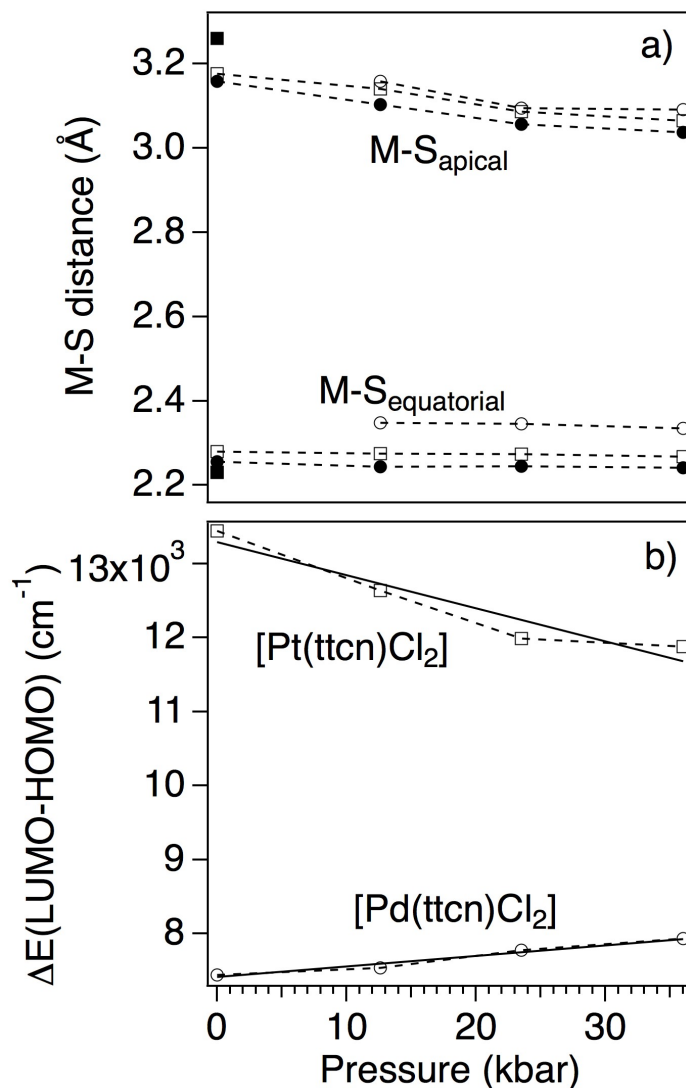


Figure 4.8: a) Experimental and calculated metal-S distances. Experimental values for [Pd(ttcn)Cl₂] are from the pressure-dependent structures in ref. [4] and are shown as solid circles. Experimental values for [Pt(ttcn)Cl₂] at ambient pressure are shown as solid squares. Calculated values using the SIESTA program for [Pd(ttcn)Cl₂] and [Pt(ttcn)Cl₂] are denoted by open circles and squares, respectively. b) Calculated LUMO-HOMO energy differences for [Pd(ttcn)Cl₂] (circles) and [Pt(ttcn)Cl₂] (squares).

[Pt(ttcn)Cl₂] can be calculated. Figure 4.8a shows that calculated Pd-S distances are in good agreement with the experimental values. For [Pt(ttcn)Cl₂], similar trends are calculated, with reasonable agreement with the ambient-pressure values

also given in this Figure. Calculated HOMO-LUMO energy differences are shown in Figure 4.8b. It is interesting to note that an excellent qualitative agreement with the experimental results is obtained. For $[\text{Pd}(\text{ttcn})\text{Cl}_2]$, the energy difference increases by $+10 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$, and for $[\text{Pt}(\text{ttcn})\text{Cl}_2]$ a decrease by $-45 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ is calculated, as shown by the best-fit lines in Figure 4.8b. This comparison shows that DFT calculations of the type used here can be applied to rationalize the influence of weaker effects, such as the metal- S_{apical} distances, on $d-d$ electronic transitions, as illustrated by the luminescence spectra.

Acknowledgment. The authors thank Professor William B. Connick (University of Cincinnati) for bringing this category of compounds to our attention and Francine Bélanger-Gariépy (Université de Montréal) for help with the crystal structure determination. Financial support from the Natural Sciences and Engineering Research Council (Canada), the Région Rhône-Alpes and the Commissariat à l'Énergie Atomique (CEA) through a Laboratoire de Recherche Conventionné (LRC CEA No DSM-03-31) is gratefully acknowledged.

Supporting Information Available. Raman spectra of $[\text{Pt}(\text{ttcn})\text{en}](\text{PF}_6)_2$ and $[\text{Pt}(\text{ttcn})\text{Cl}_2]$ as a function of pressure and temperature, shapes of the calculated HOMO and LUMO for $[\text{Pd}(\text{ttcn})\text{Cl}_2]$ and $[\text{Pt}(\text{ttcn})\text{Cl}_2]$.

4.6 Bibliography

- [1] A. J. Blake, Y. V. Roberts et M. Schröder. *Dalton Trans.*, 9:1885, 1996.
- [2] T. W. Green, R. Lieberman, N. Mitchell, J. A. Krause Bauer et W. B. Connick. *Inorg. Chem.*, 44:1955, 2005.
- [3] H. Nikol, H.-B. Bürgi, K. I. Hardcastle et H. B. Gray. *Inorg. Chem.*, 34:6319, 1995.
- [4] D. R. Allan, A. J. Blake, D. Huang, T. J. Prior et M. Schröder. *Chem. Commun.*, 39:4081, 2006.
- [5] E. Shikhova, E. O. Danilov, S. Kinayyigit, I. E. Pomestchenko, A. D. Tregubov, F. Camerel, P. Retailleau, R. Ziessel et F. N. Castellano. *Inorg. Chem.*, 46:3038, 2007.
- [6] M. L. Muro, S. Diring, X. Wang, R. Ziessel et F. N. Castellano. *Inorg. Chem.*, 47:6796, 2008.
- [7] M. L. Clark, S. Diring, P. Retailleau, D. R. McMillin et R. Ziessel. *Chem. Eur. J.*, 14:7168, 2008.
- [8] H.-M. Wen, Y.-H. Wu, Y. Fan, L.-Y. Zhang, C.-N. Chen et Z.-N. Chen. *Inorg. Chem.*, 49:2210, 2010.
- [9] Z. Ji, S. Li, Y. Li et W. Sun. *Inorg. Chem.*, 49:1337, 2010.
- [10] J. Schneider, P. Du, X. Wang, W. W. Brennessel et R. Eisenberg. *Inorg. Chem.*, 48:1498, 2009.
- [11] Z. Ji, A. Azenkeng, M. Hoffmann et W. Sun. *Dalton Trans.*, 37:7725, 2009.
- [12] Caroline Genre, Genevieve Levasseur-Therriault et Christian Reber. *Canadian Journal of Chemistry*, 87(11):1625, 2009.
- [13] J. K. Grey, I. S. Butler et C. Reber. *J. Am. Chem. Soc.*, 224:9384, 2002.

- [14] J. K. Grey, I. S. Butler et C. Reber. *Inorg. Chem.*, 42:6503, 2003.
- [15] I. Hidvegi, W. Tuszynski et G. Gliemann. *Chem. Phys. Lett.*, 77:517, 1981.
- [16] G. Gliemann et H. Yersin. *Struct. Bonding*, 62:87, 1985.
- [17] K. L. Bray. *Top. Curr. Chem.*, 2001:1, 2001.
- [18] L. T. Ellis, H. M. Er et T. W. Hambley. *Aust. J. Chem.*, 48:793, 1995.
- [19] G. J. Grant, C. G. Brandow, D. F. Galas, J. P. Davis, W. T. Pennington, E. J. Valente et J. D. Zubkowski. *Polyhedron*, 20:3333, 2001.
- [20] A. J. Blake, A. J. Holder, Y. V. Roberts et M. Schröder. *Acta Cryst.*, C44:360, 1988.
- [21] A. L. Spek. *Platon*, 2000.
- [22] G. J. Piermarini, S. Block, J. D. Barnett et R. A. Forman. *J. Appl. Phys.*, 46:2774, 1975.
- [23] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. Garcia, J. Junquera, P. Ordejon et D. Sanchez-Portal. *J. Phys.: Condens. Matter*, 14:2745, 2002.
- [24] J. P. Perdew, K. Burke et M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.*, 77:3865, 1996.
- [25] N. Troullier et J. L. Martins. *Phys. Rev. B*, 43:1993, 1991.
- [26] L. Kleinman et D. M. Bylander. *Phys. Rev. Lett.*, 48:1425, 1982.
- [27] S. G. Louie, S. Froyen et M. L. Cohen. *Phys. Rev. B*, 26:1738, 1982.
- [28] Y. Pelletier et C. Reber. *Inorg. Chem.*, 36:721–728, 1997.
- [29] Y. Pelletier et C. Reber. *Inorg. Chem.*, 39:4535–4541, 2000.
- [30] D.M. Preston, W. Güntner, A. Lechner, G. Gliemann et J.I. Zink. *J. Am. Chem. Soc.*, 110:5628–5633, 1988.

- [31] C. Reber, J. K. Grey, E. Lanthier et K. A. Frantzen. *Comments on Inorg. Chem.*, 26:233–254, 2005.
- [32] Y. Chen, D. H. Christensen, O. F. Nielsen, J. Hyldtoft et C. J. H. Jacobsen. *Spectrochim. Acta*, 51A:595, 1995.
- [33] J.-U. Rohde, B. von Malottki et Z. Preetz, W. *Anorg. Allg. Chem.*, 626:905, 2000.
- [34] E. Lanthier, C. Reber et T. Carrington Jr. *Chem. Phys.*, 329:90, 2006.
- [35] W. Güntner, G. Gliemann, H. Kunkely, C. Reber et J. I. Zink. *Inorg. Chem.*, 29:5238, 1990.
- [36] R. J. Deeth. *Faraday Disc.*, 124:379, 2003.
- [37] P. D. Harvey et C. Reber. *Can. J. Chem.*, 77:16–23, 1999.
- [38] G. Levasseur-Thériault, C. Reber, C. Aronica et D. Luneau. *Inorg. Chem.*, 45:2379, 2006.

4.7 Supporting Information

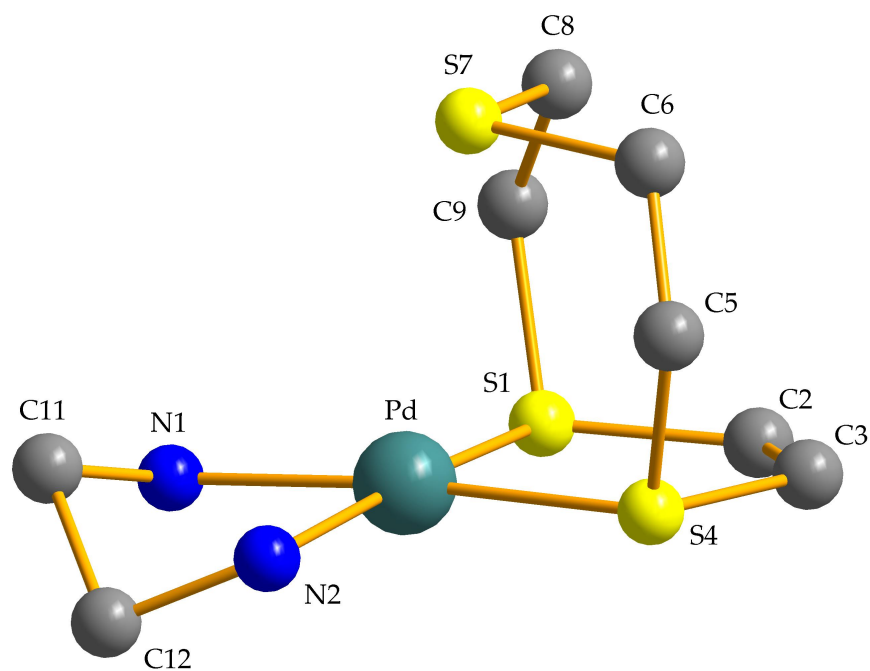


Figure S4.1: View of a molecule of [Pd(ttcn)en](PF₆)₂ showing the labelling scheme. Thermal ellipsoids are shown at the 30 % probability level and hydrogen atoms are omitted for clarity.

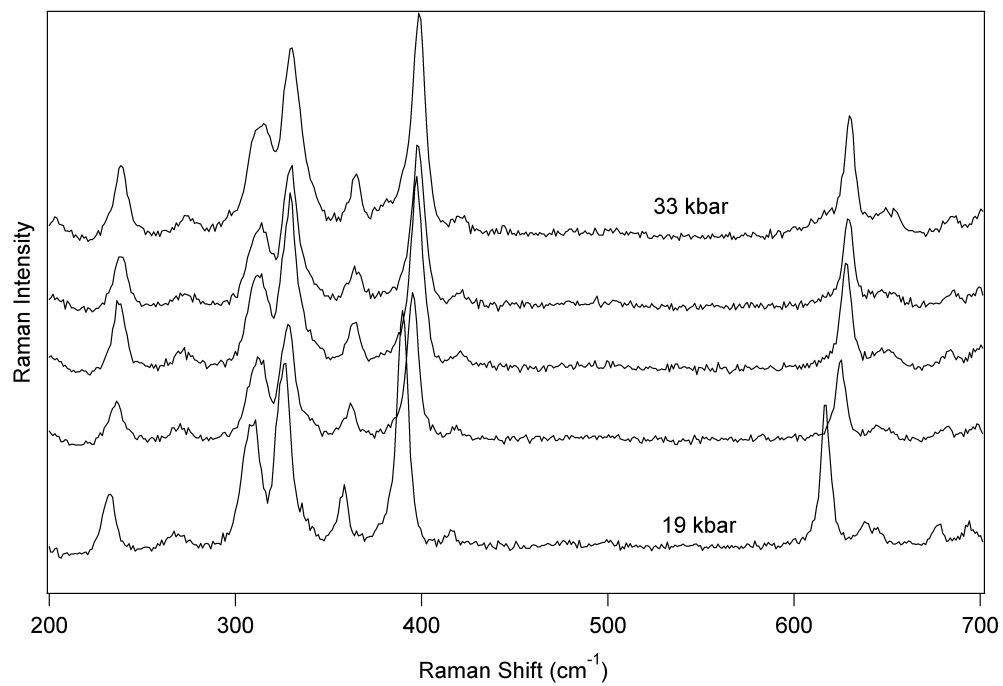


Figure S4.2: Pressure-dependent Raman spectra of [Pt(ttcn)Cl₂] at 19 kbar (bottom), 26, 28, 31 and 33 kbar (top).

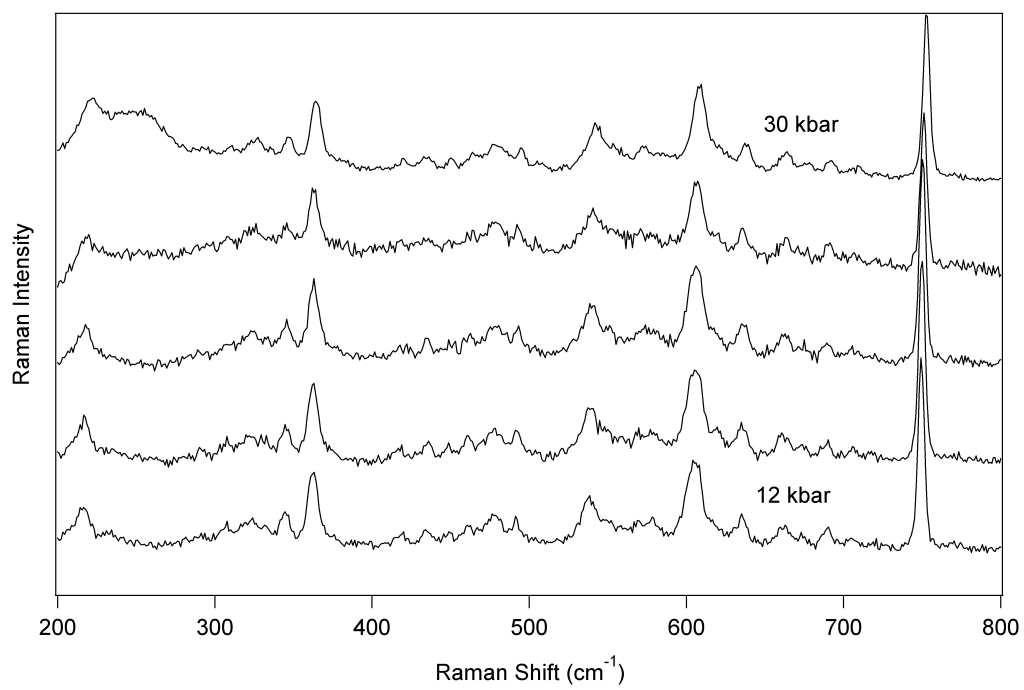


Figure S4.3: Pressure-dependent Raman spectra of [Pt(ttcn)en](PF₆)₂ at 12 kbar (bottom), 20, 25, 25 and 30 kbar (top).

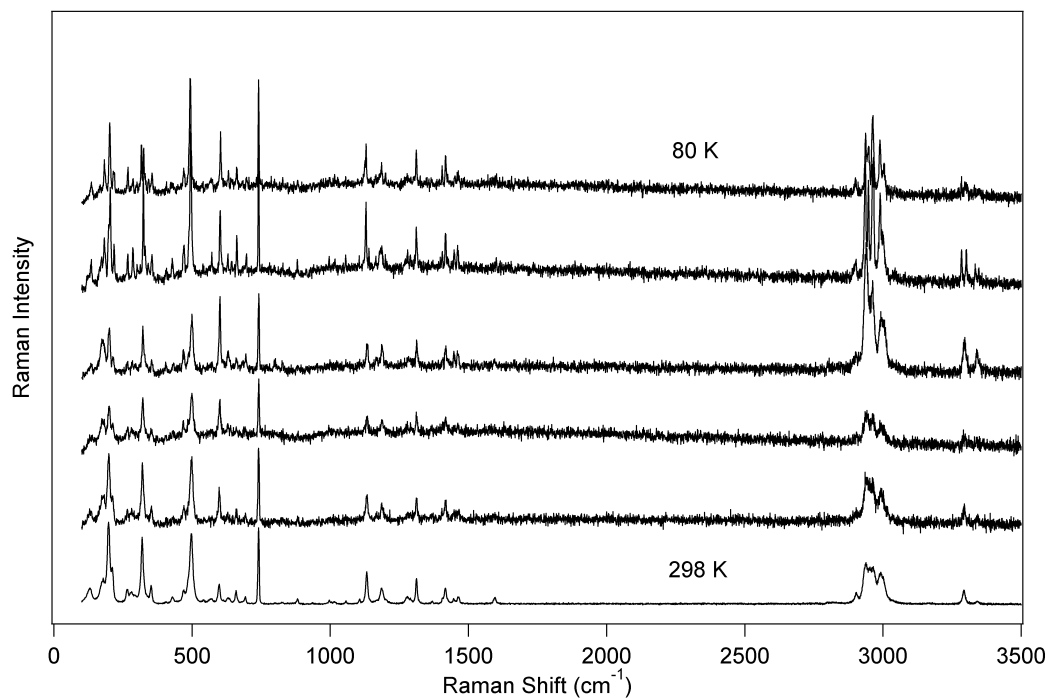


Figure S4.4: Temperature-dependent Raman spectra of [Pd(ttcn)en](PF₆)₂.

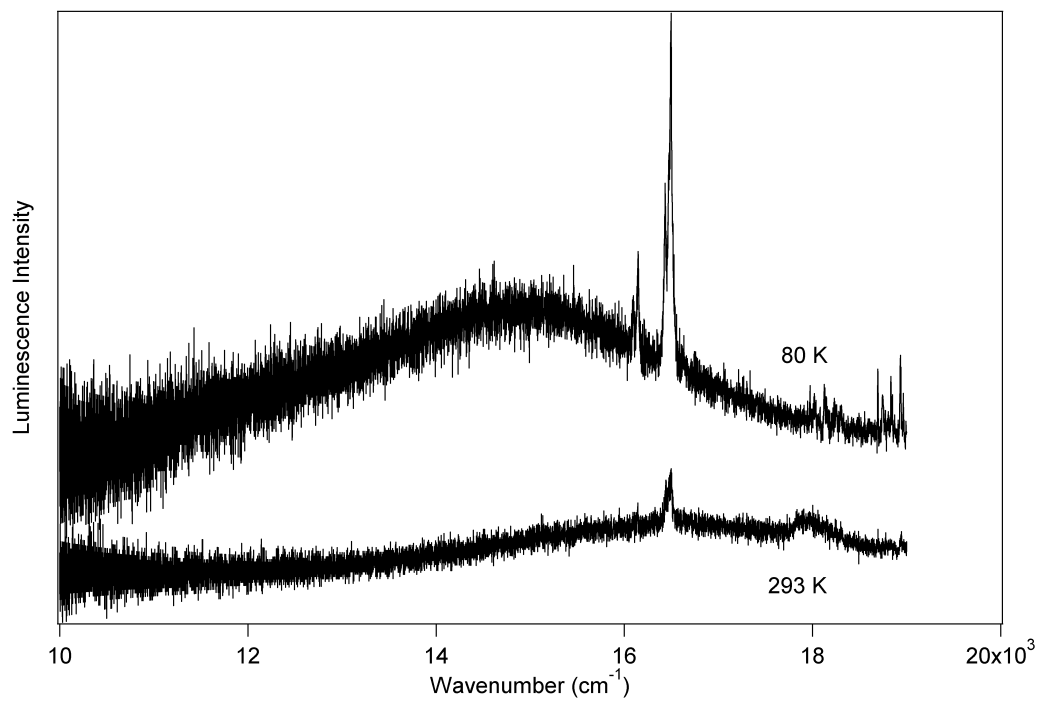


Figure S4.5: Luminescence spectra of $[\text{Pd}(\text{ttcn})\text{en}](\text{PF}_6)_2$ at room temperature and at 80 K, ambient pressure.

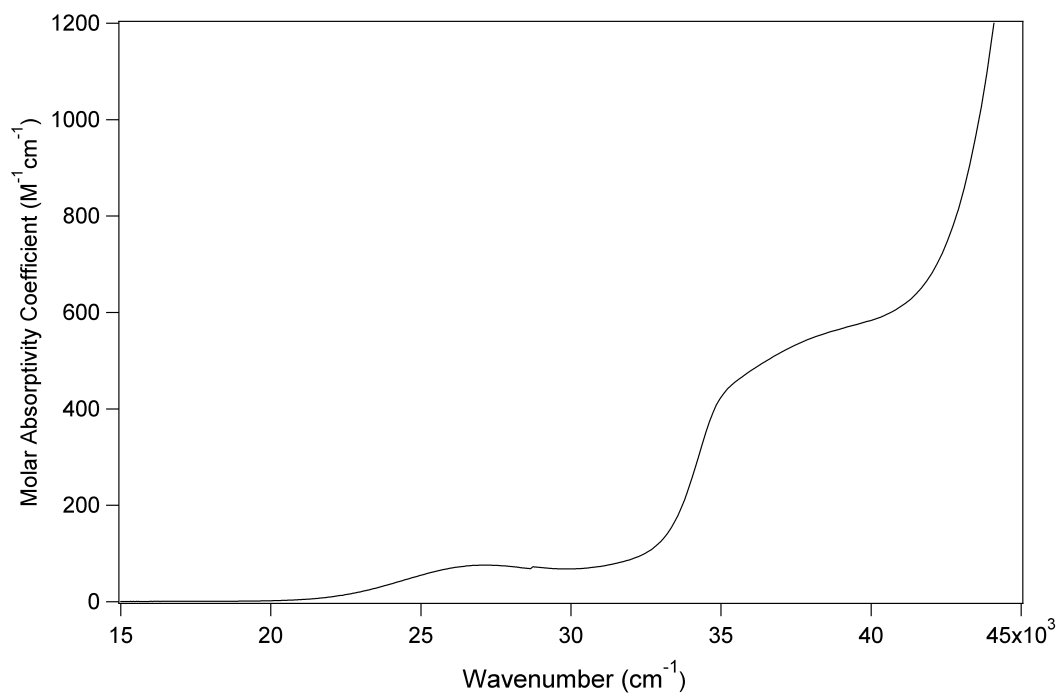


Figure S4.6: Solution absorption spectrum $[\text{Pt}(\text{ttcn})\text{en}](\text{PF}_6)_2$ in acetonitrile (concentration: $3.13 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$).

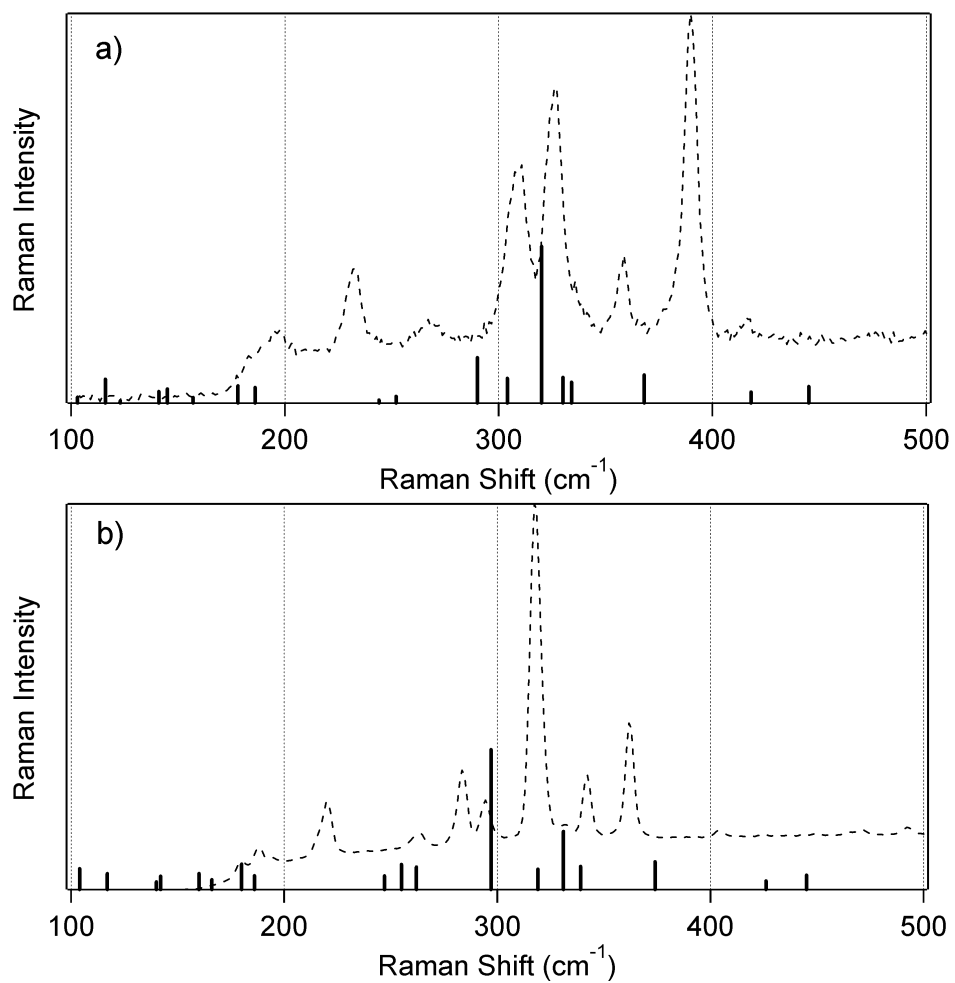


Figure S4.7: Comparison of calculated (solid lines) and experimental (dotted traces) Raman spectra of a) [Pt(ttcn)Cl₂] and b) [Pd(ttcn)Cl₂].

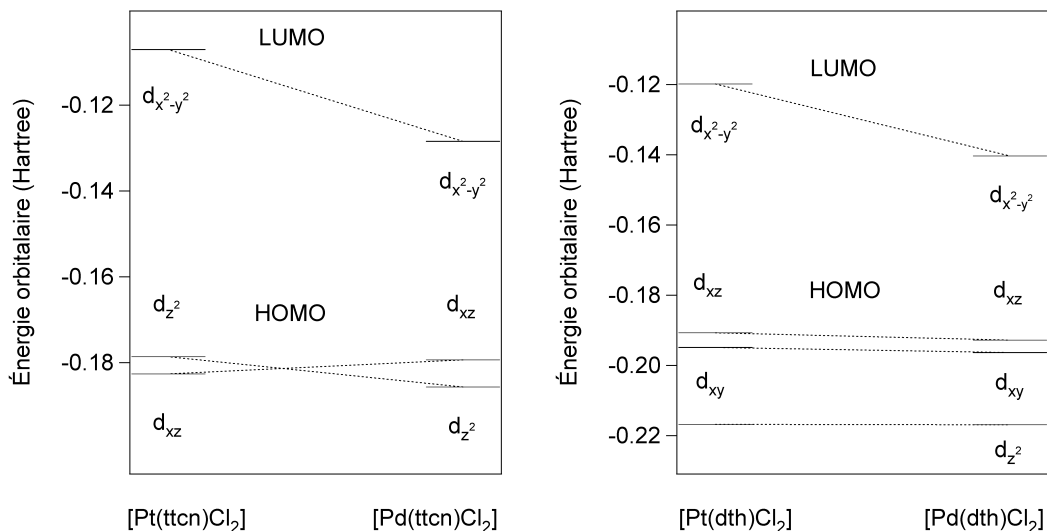


Figure S4.8: Orbitales calculées par DFT. (Gauche) ligand ttcn : 1,4,7-trithiocyclononane. (Droite) ligand dth : 1,3-dithiocyclohexane.

Un calcul DFT sur une structure similaire à celles étudiées au cours du présent chapitre (ligand ttcn) met en évidence la déstabilisation que subit l'orbitale d_{z^2} en présence du ligand axial. Le ligand dth est similaire au ligand ttcn en excluant le soufre axial. La similitude réside en des liaisons équatoriales équivalentes avec le métal. Pour les complexes qui ont les ligands dth, l'orbitale d_{z^2} est basse en énergie. HOMO est de nature d_{xz} pour palladium(II) et platine(II). Pour les quatre complexes, ainsi que pour un plan-carré parfait, LUMO est $d_{x^2-y^2}$. La force de la liaison axiale pour les complexes de ttcn est suffisamment grande pour modifier HOMO. d_{z^2} est déstabilisée de telle sorte qu'elle devient LUMO dans le cas du platine(II). Ce phénomène se reflète dans les résultats spectroscopiques sous pression.

CHAPITRE 5

VIBRONIC COUPLING IN SQUARE PLANAR COMPLEXES OF PALLADIUM(II) AND PLATINUM(II).

Etienne Lanthier, Tucker Carrington Jr. et Christian Reber, *Chemical Physics*, 329, 90-98 (2006).

5.1 Abstract

The linear vibronic coupling model has been applied to analyze the spectra of 6 transition metal complexes : $[\text{Pd}(\text{SCN})_4]^{2-}$, $[\text{Pt}(\text{SCN})_4]^{2-}$, $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, $[\text{PtCl}_4]^{2-}$, $[\text{PdBr}_4]^{2-}$, and $[\text{PtBr}_4]^{2-}$. Time-dependent density functional theory (TD-DFT) is used to compute the vibronic parameters. We find that TD-DFT and the linear approximation enable one to understand the shape and structure of the electronic spectra of these molecules.

5.2 Introduction

Although it has been appreciated for many years that coupling between electronic states may have a significant effect on an electronic spectrum it is still quite common, at least among inorganic chemists, to attempt to understand spectra of transition metal compounds on the basis of vertical excitation energies.[1–3] Modern quantum chemistry methods and computers make good calculations of vertical excitation energies possible, but of course, to model and understand spectra it is often essential to take the motion of the nuclei into account. One way to do so is to compute Franck-Condon (FC) factors.[4–9] This requires determining enough information to characterize the ground and excited states potential surfaces near their minima (e.g., in an harmonic approximation one needs to know the position of the minima, normal modes, and harmonic frequencies). This approach has two key disadvantages: (1) simple representations

of excited electronic (adiabatic) surfaces are often poor in the Franck-Condon region in which it is critical to have good potentials to correctly describe the width and shape of the electronic bands; (2) if excited electronic states are nearly degenerate, coupling between them is important. An alternative to this FC approach has been developed and extensively applied.[10–16] It is based squarely on the idea that it is most important to describe the potentials and coupling between them in the FC region. Elements of a diabatic Hamiltonian matrix are written as Taylor expansions in the ground state normal coordinates. Energy levels and intensities are computed using the Lanczos algorithm. Parameters of the diabatic matrix are chosen so that the diabatic surfaces are consistent with Born-Oppenheimer electronic energies computed with quantum chemistry methods. In some cases it is sufficient to use only linear terms for the off-diagonal elements and to model excited surfaces with displaced harmonic wells having the same frequencies as in the ground state. This is often referred to as the linear vibronic coupling model (LVC).

These ideas have been applied to study the electronic spectra of many small organic molecules.[17–31] In this paper we apply the LVC model, using time-dependent density functional theory (TD-DFT) [32] to molecules containing transition metal atoms. TD-DFT has been applied previously to compute excitation energies.[33–35] Non-adiabatic effects are often quite important for such molecules. We compute spectra of $[\text{Pd}(\text{SCN})_4]^{2-}$ and $[\text{Pt}(\text{SCN})_4]^{2-}$ for which diabatic basis functions can be chosen so that the diabatic matrix is diagonal, and $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, $[\text{PtCl}_4]^{2-}$, $[\text{PdBr}_4]^{2-}$ and $[\text{PtBr}_4]^{2-}$, for which the off-diagonal matrix element is in principle non-zero but turns out to be small. Our goal is to determine, for these molecules, if TD-DFT and the LVC, used together, are sufficiently accurate. The molecules are shown in Figure 5.1.

In all cases we model absorption from a well isolated non-degenerate electronic ground state to two intersecting excited states. All of the molecules are Jahn-Teller molecules and the excited electronic states are degenerate. For all molecules we neglect spin-orbit coupling.

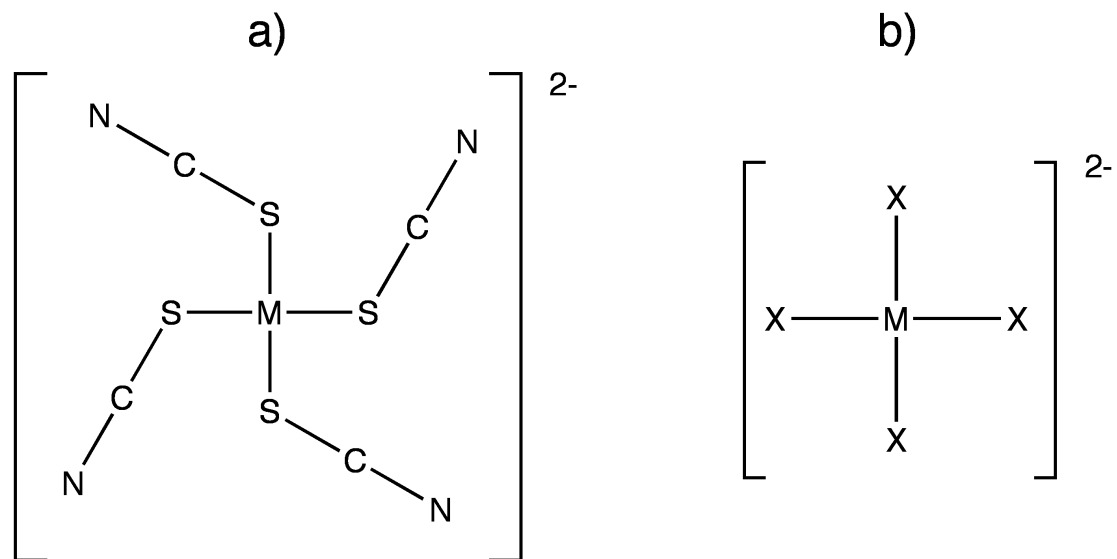


Figure 5.1: Schematic structures of the complexes studied. M: Pd(II) or Pt(II). a) $[\text{MX}_4]^{2-}$ complexes, X^- represents Cl^- or Br^- . b) $[\text{M}(\text{SCN})_4]^{2-}$.

Square-planar complexes of metals with a d^8 electron configuration are an interesting class of complexes for study. Their lowest-energy excited state potential energy surfaces can be offset along several normal coordinates [36], as it has been established from experimental spectroscopic studies, and their electronic structure is often used to test electronic structure computational methods.[1]

5.3 Calculations

We use the standard LVC model.[10] The Hamiltonian operator

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{U} \quad (5.1)$$

in a diabatic basis is

$$\left[(T_N + V_0)\mathbf{I} + \begin{pmatrix} \hat{W}_{11}(\mathbf{Q}) & \hat{W}_{12}(\mathbf{Q}) \\ \hat{W}_{21}(\mathbf{Q}) & \hat{W}_{22}(\mathbf{Q}) \end{pmatrix} \right] \quad (5.2)$$

with

$$T_N = -\frac{1}{2} \sum_k \omega_k \frac{\partial^2}{\partial Q_k^2} \quad (5.3)$$

$$V_0 = \sum_k \frac{1}{2} \omega_k Q_k^2 \quad (5.4)$$

$$W_{ij} = \sum_k \lambda_k^{ij} Q_k \quad i, j = 1, 2 \quad (5.5)$$

and

$$W_{jj} = E_j + \sum_k \kappa_k^j Q_k \quad j = 1, 2 . \quad (5.6)$$

We use standard dimensionless normal coordinates and at most three coordinates. Symmetry considerations determine which modes can contribute to the diagonal and off-diagonal matrix elements. Diabatic basis functions are not computed but the parameters of the diabatic matrix are chosen so that the adiabatic surfaces that correspond to the diabatic model are consistent with electronic structure calculations.[10] This is done in the standard fashion using the equations

$$\kappa_{Q_i}^{(a)} = \left. \frac{\partial V_i(Q)}{\partial Q_i} \right|_{Q_0} \quad (5.7)$$

$$\lambda_{Q_i} = \sqrt{\left. \frac{1}{8} \frac{\partial^2}{\partial Q_i^2} (V_1(Q_i) - V_2(Q_i))^2 \right|_{Q_0}} \quad (5.8)$$

where the V_i are adiabatic surfaces computed using TD-DFT and the derivatives are evaluated at the equilibrium configuration of the ground state surface. In practice we do not have TD-DFT adiabatic surfaces but we compute derivatives with respect to normal coordinates by differentiating, for each normal coordinate, a third degree polynomial fit to 10 energies. We have verified that these derivatives are accurate by comparing them to finite difference derivatives computed with an appropriate

step size. The quantum chemistry calculations are done with the Gaussian 98 program package.[37] We use the PBE functional [38] and the LANL2DZ basis set/pseudopotential combination. The LANL2DZ basis set is designed for atoms beyond the third row of the periodic table. Standard DFT is used for the ground state and TD-DFT is used for the excited states.

To compute derivatives with respect to normal coordinates it is necessary to know the relationship between Cartesian and normal coordinates. Normal coordinates (not dimensionless) $\tilde{\mathbf{Q}}$ are defined by the equation $\mathbf{d} = \mathbf{L}\tilde{\mathbf{Q}}$ where \mathbf{d} is a column of mass weighted Cartesian displacements.[39] The “reduced masses” of the Gaussian package and the normalized \mathbf{l}_{cart} matrix (which is not \mathbf{L}) that Gaussian outputs are used. Dimensionless normal coordinates are obtained from

$$Q_k = \sqrt{\frac{2\pi c \omega_k}{\hbar}} \tilde{Q}_k \quad (5.9)$$

with ω_k the wavenumber of the k th normal mode.

The Lanczos algorithm [40] is used to compute energy levels and intensities of transitions from the ground vibrational state of the ground electronic to excited electronic states. We use harmonic basis functions for the vibrational modes. Matrix-vector products with matrices representing the $W_{ij}(\mathbf{Q})$ operators are done term by term. The storage cost is therefore dominated by the need to store the two Lanczos vectors. Intensities can be determined, without computing eigenvectors, from the first row of the matrix of the eigenvectors of the tridiagonal matrix generated during the Lanczos calculation.[41, 42] Eigenvectors for eigenvalues in a given interval can be computed by using inverse iteration. One option is to use the tridiagonal matrix, whose size is the number of Lanczos iterations, obtained when the Lanczos process is terminated. Instead, we compute intensities during the Lanczos process as eigenvalues converge. This speeds up the intensity calculation because for eigenvalues that are converged with a small number of iterations we need only to deal with a small tridiagonal matrix. It also obviates problems that could arise from so-called spurious eigenvalues, but it does

mean that we must diagonalize the tridiagonal matrix many times as Lanczos proceeds. We assume that (in the diabatic representation) the transition dipole moments for both electronic states are constant. Owing to the fact that the ground state, from which we compute transitions, is our first basis function and the fact that the dipole is assumed to be equal to one, the start vector we use is $(1/\sqrt{2}, 0, 0, \dots, |1/\sqrt{2}, 0, 0, \dots)$.

We have done calculations for six similar molecules. In all cases we compute frequencies and intensities for transitions between a singlet g ground state and triplet g excited states. The experimental transitions with which we compare our results are visible because the true excited states have both singlet and triplet character. Our electronic structure calculations ignore spin orbit coupling and the excited state we compute is a triplet. We expect the singlet and triplet states to have very similar shapes and to differ by only a vertical shift. They have similar shapes because they have the same electronic configuration. Because the shapes of the singlet and triplet states are similar and the spin orbit coupling does not depend sensitively on the nuclear coordinates the true excited state and the triplet state we compute should also have nearly the same shape. Therefore the spectrum we compute using the triplet excited state should be close to the experimental spectrum, which of course involves the true (mixed) excited state. Of course the spectrum we compute might be shifted with respect to the experimental spectrum, due to either the neglect of spin orbit coupling or other deficiencies in the electronic structure method we use. The transitions we compute are also g to g . In the FC approximation a g to g transition is forbidden. If transition dipoles depend on u normal coordinates g to g transitions are allowed. [43, 44] Because all of the coordinates we retain (see the results section) are g coordinates the transitions for which we compute intensities do not occur. For transitions that are allowed, not only quantum numbers associated with the g coordinates but also quantum numbers associated with u coordinates change. To obtain the positions of observed lines from those we compute one must add a contribution from the u modes. Therefore, to compare our spectrum to an

experimental spectrum it would be necessary to shift it. The computed relative intensities are still meaningful and the shift is probably small. We do not know which of the possible three A_u , three B_u , six E_u coordinates (molecules of section 5.4.1 with symmetry C_{4h}) or one A_{2u} , one B_{2u} , two E_u coordinates (molecules of section 5.4.2 with symmetry D_{4h}) “enable” the spectra.

In all cases we include three vibrational coordinates that involve motion of the atoms near the centre of the complex which is where the electronic density is most different in the ground and excited states. There are other modes that implicate the metal atom but we exclude them for one of the following reasons: 1) the experimental spectrum show no trace of transitions involving them; 2) their irreps do not occur in $E \times E$; 3) the corresponding κ (or λ) constants are much smaller than those of the coordinates we include.

5.4 Results

5.4.1 $[\text{Pd}(\text{SCN})_4]^{2-}$ and $[\text{Pt}(\text{SCN})_4]^{2-}$

Both these molecules are square planar complexes with C_{4h} symmetry. We study transitions between the 1A_g ground state and the two components of the first 3E_g state. In C_{4h} molecules the Jahn-Teller active modes are A_g and B_g . Terms linear in Q_{A_g} are on the diagonal of the 2×2 diabatic matrix. Electronic basis functions can be chosen so that terms linear in Q_{B_g} are also on the diagonal of the 2×2 diabatic matrix.[45, 46] The coordinates we include are the symmetric stretch (A_g), the asymmetric stretch (B_g) and an in-plane bending coordinate (B_g). Spectra of $[\text{Pd}(\text{SCN})_4]^{2-}$ and $[\text{Pt}(\text{SCN})_4]^{2-}$ are presented in Figures 5.2 and 5.3, respectively.

Because there is no coupling between the electronic states there is no need to compute the spectrum numerically.[10]

In both spectra, the progression of the totally symmetric stretching mode dominates the spectrum. This is simply due to the fact that κ for the A_g mode is larger than the κ of the B_g modes. Electronic origins are calculated at 7990 and

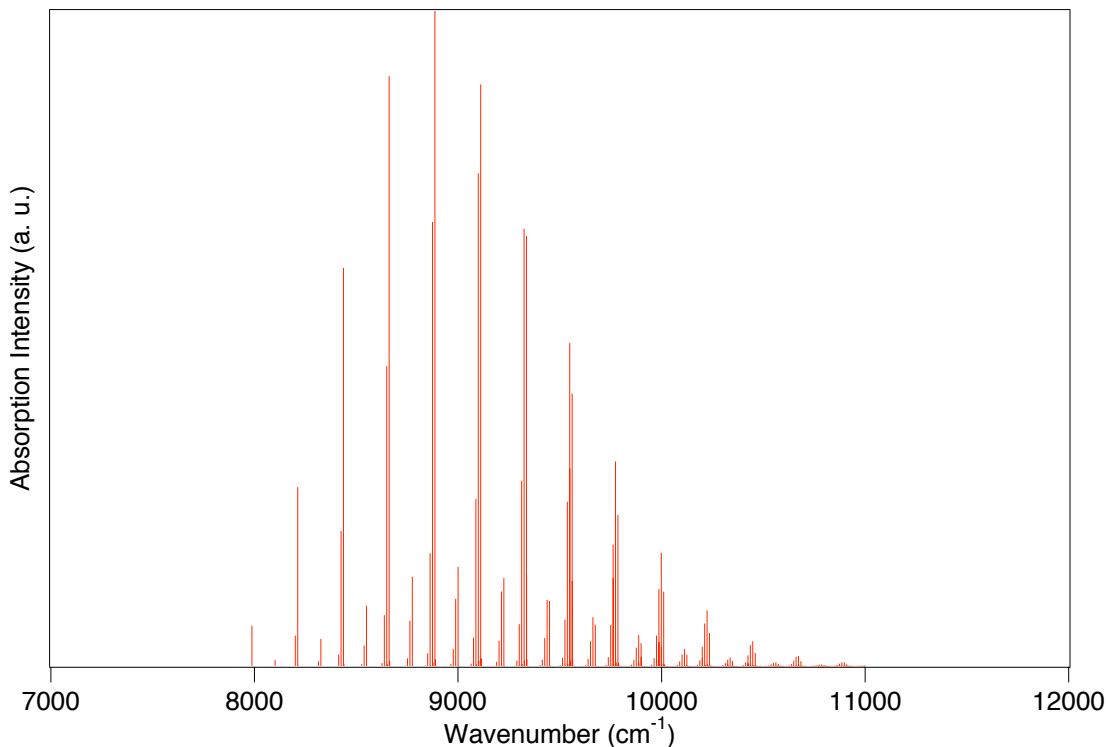


Figure 5.2: Calculated absorption spectrum for the $[\text{Pd}(\text{SCN})_4]^{2-}$ complex.

9810 cm^{-1} , 1100 and 1290 cm^{-1} lower than the vertical excitation energies for $[\text{Pd}(\text{SCN})_4]^{2-}$ and $[\text{Pt}(\text{SCN})_4]^{2-}$, respectively. Note that the differences are not the same for both molecules. This illustrates the importance of not comparing simply on the basis of vertical excitation energies. The calculated absorption bands for $[\text{Pd}(\text{SCN})_4]^{2-}$ and $[\text{Pt}(\text{SCN})_4]^{2-}$ have different widths, caused by both the different vibrational frequencies and the different vibronic constants κ , an important difference between the two compounds that cannot be deduced from vertical excitation energies. An obvious difference between the spectra in Figures 5.2 and 5.3 is their different width at half height. Calculated widths are 1400 and 1500 cm^{-1} , experimental values are 1700 and 2200 cm^{-1} , determined from luminescence spectra.[47] The calculated and experimental widths are close but the calculations underestimate the difference between the widths of the two molecules. This is due to limitations of the TD-DFT calculations. Experimental

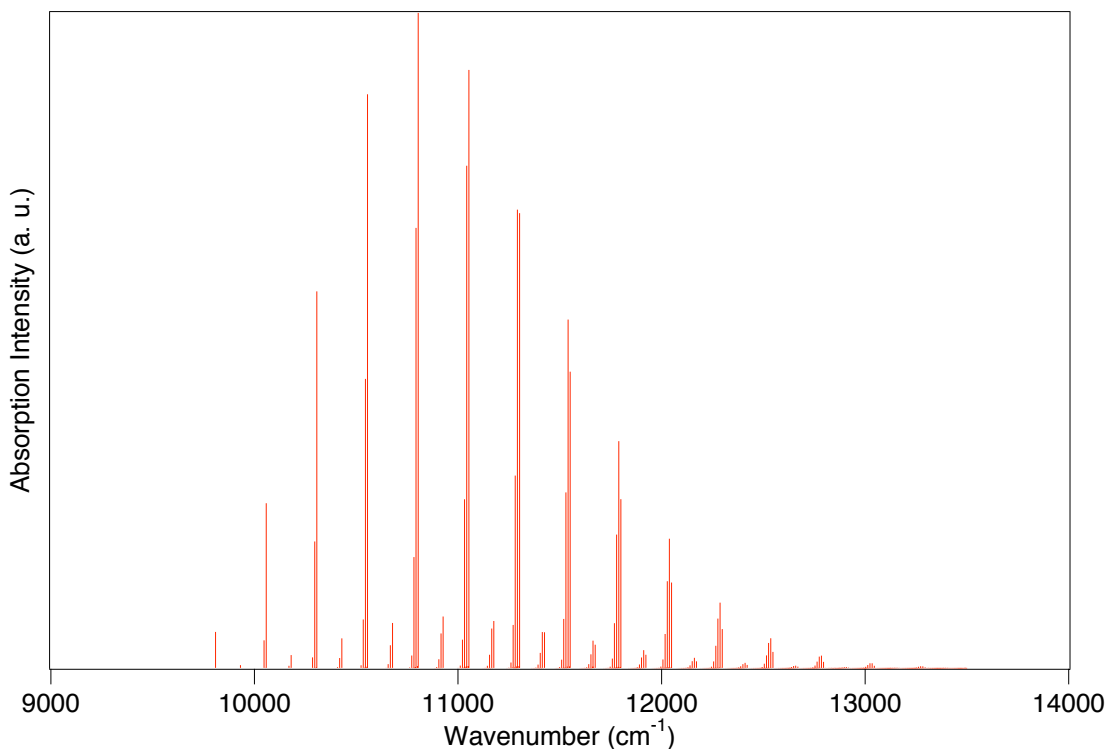


Figure 5.3: Calculated absorption spectrum for the $[\text{Pt}(\text{SCN})_4]^{2-}$ complex.

absorption spectra show overlapping bands and it is not possible to determine sufficiently precise widths at half height to compare with the calculated spectra.

Other vibronic transitions involving the B_g modes are visible. The lower-frequency B_g transitions are more intense in $[\text{Pd}(\text{SCN})_4]^{2-}$ than in $[\text{Pt}(\text{SCN})_4]^{2-}$, a consequence of its larger (by 28 %) κ value for this coordinate. In contrast in $[\text{Pt}(\text{SCN})_4]^{2-}$ the more intense transitions are associated with the higher frequency B_g coordinate, but in this case the difference is not as obvious because the κ values differ by less (12 %).

The absence of coupling between the electronic states greatly simplifies the analysis of the experimental results. If one assumes that the diabatic potentials are separable and harmonic then an experimental spectrum can be characterized in terms of offset values that are simply related to κ ,

$$\Delta_k = -\frac{\kappa_k}{\omega_k} \quad (5.10)$$

Our theoretical Δ_k are compared with experimental values in Table 5.I.

Table 5.I: Calculated and experimental (in parentheses) displacements of the excited states.

Complex	Displacements		
	Δ_{A_g}	Δ_{B_g}	Δ_{B_g}
$[\text{Pd}(\text{SCN})_4]^{2-}$	2.94 (3.55) [47]	± 1.21 (± 1.48)	± 0.55 (± 1.67)
$[\text{Pt}(\text{SCN})_4]^{2-}$	2.98 (3.75 , 4.01) [47]	± 1.22 (± 0.71 , ± 1.00)	± 0.39 (± 1.52 , ± 1.64)
	$\Delta_{A_{1g}}$	$\Delta_{B_{1g}}$	$\Delta_{B_{2g}}$
$[\text{PdCl}_4]^{2-}$	3.62 (3.68) [48]	± 0.78 (± 1.18)	—
$[\text{PtCl}_4]^{2-}$	3.92 (2.61) [36]	± 0.72 (± 2.99)	—
$[\text{PdCl}_4]^{2-}$	4.85 (3.90) [48]	± 1.01 (± 1.73)	—
$[\text{PtBr}_4]^{2-}$	4.79 (4.19) [49]	± 0.99 (—)	—

One component of the degenerate states has a positive Δ and the other has a negative Δ . The computed Δ_k values are very close for the palladium(II) and platinum(II) complexes. Due to poor resolution of the experimental spectra it is hard to extract accurate values of Δ_k . The experimental Δ_k might also be influenced by environmental effects. It seems, however, unlikely that the experimental Δ values for the higher frequency B_g mode (column 3) of the palladium(II) and platinum(II) complexes should differ by a factor of two. For the lower frequency B_g mode (column 4) the calculated Δ_{B_g} for $[\text{Pd}(\text{SCN})_4]^{2-}$ is 40% larger than that for $[\text{Pt}(\text{SCN})_4]^{2-}$.

An interesting qualitative difference between the two complexes is the non-radiative relaxation rate: experimental measurements have shown it to be higher for the palladium(II) complex than for the platinum(II) complex.[47] Such rates can sometimes be understood using an equation that depends on the displacement Δ of a single “effective” normal coordinate. [50]. According to this model the rate for the palladium(II) complex would be larger if Δ for the effective mode were larger. The calculated Δ s show that the only coordinate for which the displacement Δ is larger for palladium(II) than for platinum(II) is the lower frequency B_g mode. The calculated displacements therefore identify the normal coordinate that contributes most to the relaxation rate, indicating a potential use of these calculations for

qualitative assessments of non-radiative relaxation properties, of interest for the optimization of luminescence and photochemical properties.

5.4.2 $[\text{Pd,Pt}(\text{Cl, Br})_4]^{2-}$

We have also done calculations for molecules that are similar but for which coupling between the excited electronic states is allowed by symmetry. These molecules are of symmetry D_{4h} and we compute transitions from the $^1A_{1g}$ ground state to 3E_g excited states. Although coupling between the two components of the 3E_g state is allowed, it is weak. The spectra of the chloro complexes have a very simple structure, as shown in Figures 5.4 and 5.5.

The main progression is again that of the totally symmetric mode, and the only other visible transitions arise from the antisymmetric stretching mode.

The $[\text{PdBr}_4]^{2-}$ and $[\text{PtBr}_4]^{2-}$ spectra, Figures 5.6 and 5.7, are more complicated but the effect of the coupling between the diabatic states is small.

An analysis of an experimental luminescence spectrum shows shoulders that do not seem to be reproduced with harmonic models.[48] It is possible that by adjusting λ (and perhaps other parameters) that one might be able to explain these shoulders. It would not be surprising if the ab initio values of the κ and λ required some adjustment.

Although for these molecules there is coupling between the electronic states experimental spectra have nonetheless been analyzed in terms of Δ_k . If the effect of coupling is significant the experimentally determined Δ_k values will differ from those computed from the κ_k . Experimental and theoretical Δ values are compared in Table 5.I. Several trends are evident. First, $\Delta_{A_{1g}}$ values are larger for bromo complexes than for chloro complexes, in agreement with experimental values derived from single-crystal spectra measured at low temperature.[36, 48, 49] The comparison between the two metals is less straightforward. There is considerable uncertainty in the determination of the experimental values. The frequency difference between the A_{1g} and B_{1g} vibrational frequencies is small and individual vibronic transitions involving these modes are often not resolved, but form

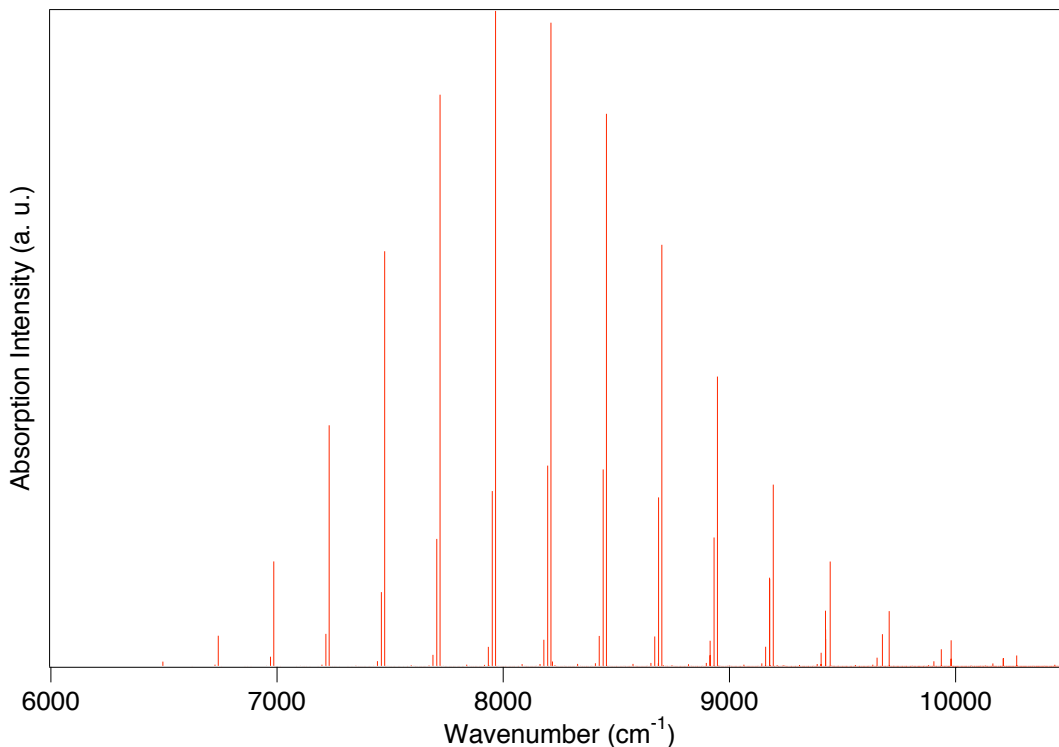


Figure 5.4: Calculated absorption spectrum for the $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ complex.

overlapping bands separated by an energy difference which does not correspond to either vibrational frequency.[36] In such situations, the experimentally determined $\Delta_{A_{1g}}$ and $\Delta_{B_{1g}}$ are correlated. If $\Delta_{A_{1g}}$ and $\Delta_{B_{1g}}$ yield a good fit then $\Delta_{A_{1g}} + s$ and $\Delta_{B_{1g}} - s$ will also produce a good fit. When comparing different compounds the trends in the theoretical Δ_i are probably more trustworthy. For chloro ligands, the theoretical $\Delta_{A_{1g}}$ of the platinum(II) complex is larger than the value for its palladium(II) counterpart. For the bromo ligands the opposite is true. The experimental $\Delta_{B_{1g}}$ value for $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ is quite far from the corresponding theoretical values. It seems possible that the experimental $\Delta_{A_{1g}}$ is too small and the $\Delta_{B_{1g}}$ is too large. The $\Delta_{B_{1g}}$ values are larger for palladium(II) complexes than for platinum(II) complexes for all ligands, again with the exception of $[\text{PtCl}_4]^{2-}$. The full width half maximum values agree very well with experimental values and again appear to reliably reproduce the experimental

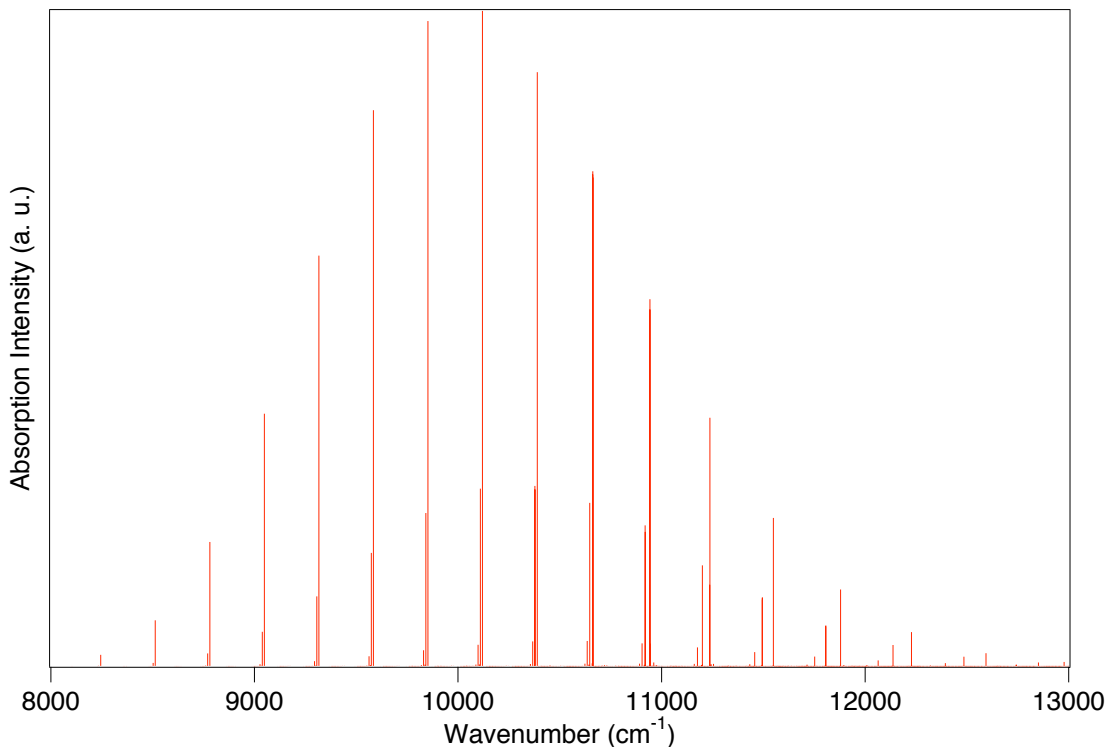


Figure 5.5: Calculated absorption spectrum for the $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ complex.

trends. For $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ the experimental and theoretical values are 2000 and 1700 cm^{-1} . For $[\text{PdBr}_4]^{2-}$ the experimental and theoretical values are 1300 and 1300 cm^{-1} . For $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ the experimental and theoretical values are 1800 and 1900 cm^{-1} . For $[\text{PtBr}_4]^{2-}$ the experimental and theoretical values are 1400 and 1500 cm^{-1} .

5.5 Discussion

The main goal of this paper is determine whether the LVC model and TD-DFT are accurate enough that they can be used to together to analyze electronic spectra of transition metal complexes. The answer certainly depends on the complex one wishes to study but our results demonstrate that for some complexes the LVC+TD-DFT combination works well. The two major weaknesses of our approach are: (1) we retain only linear terms in the diabatic matrix elements; (2) we use an

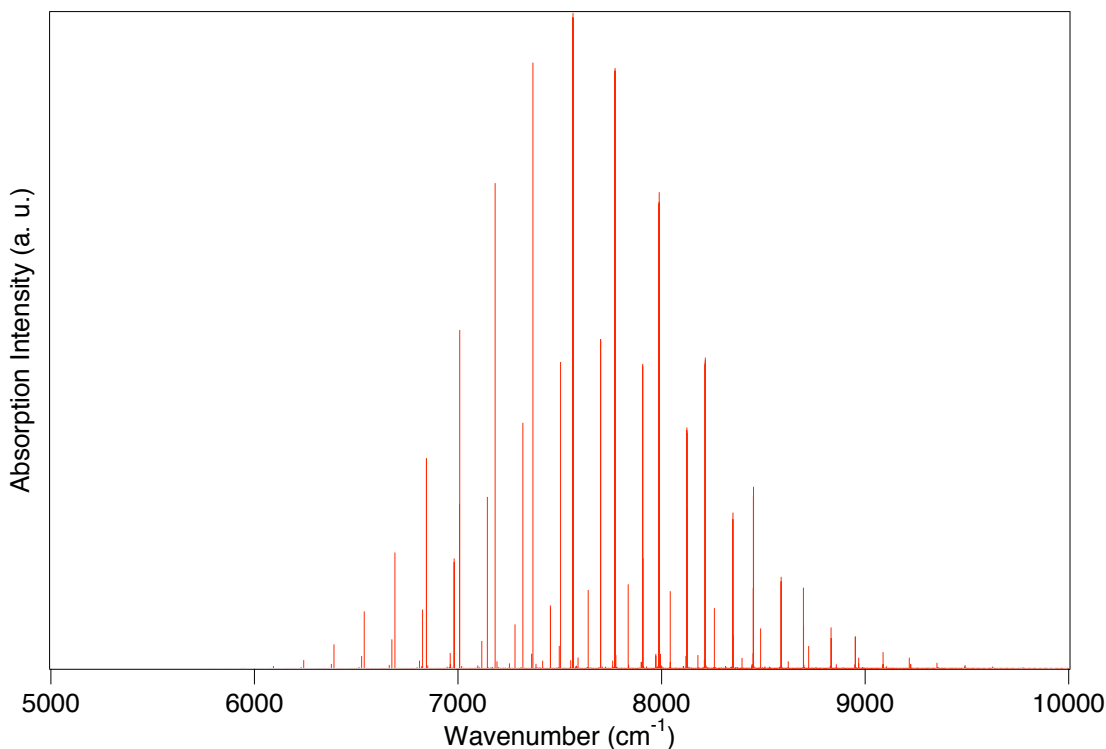


Figure 5.6: Calculated absorption spectrum for the $[\text{PdBr}_4]^{2-}$ complex.

approximate electronic structure method (e.g., we omit spin orbit coupling). It is known [17, 26] that it is sometimes necessary, due to the importance of quadratic terms, to adjust κ and λ values obtained from electronic structure calculations. We should not expect that the spectra we obtain without making adjustments will necessarily be in excellent agreement with experimental spectra. We know that our electronic structure calculations are very approximate. To assess the accuracy of the electronic structure calculations we compare ground state metal-ligand bond lengths and vibrational frequencies in Table 5.II.

The calculated bond lengths are all longer than the values determined by X-ray crystallography, possibly a consequence of the difference between complexes in the gas phase (calculation) and complexes in a condensed phase (experiment). Consistent with the fact that the theoretical bond lengths are too long, the theoretical vertical excitation energies, given in Table 5.III, seem low when

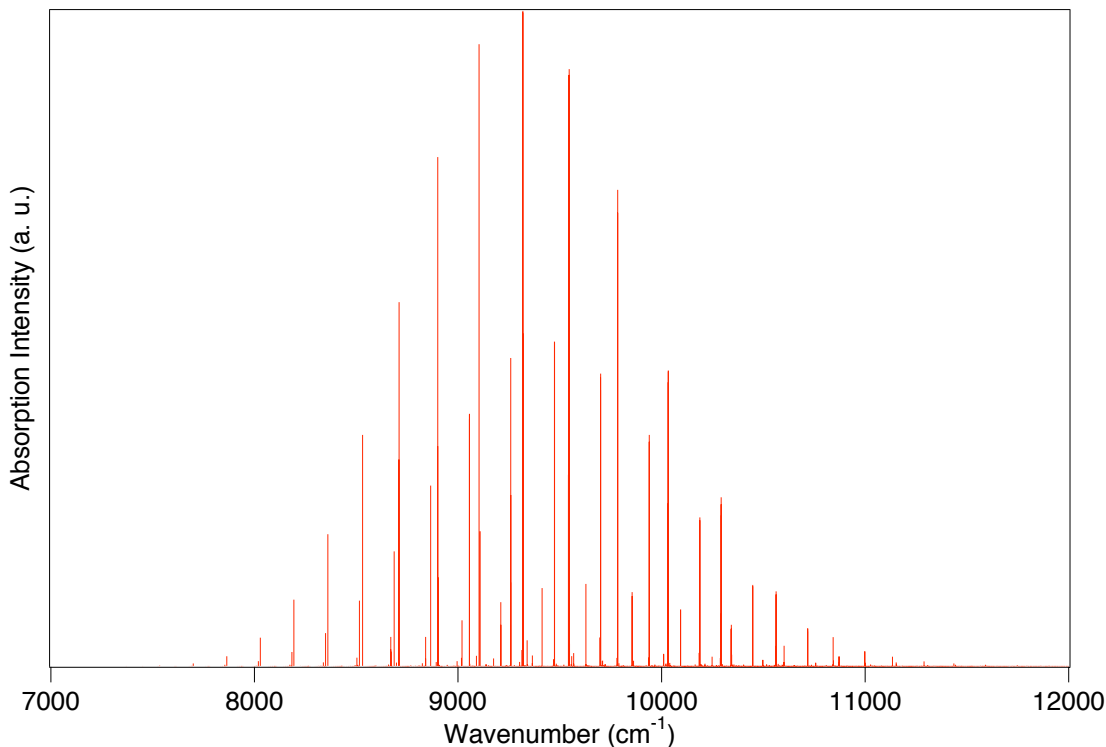


Figure 5.7: Calculated absorption spectrum for the $[\text{PtBr}_4]^{2-}$ complex.

compared with the experimental band maxima. The band maximum – vertical excitation energy comparison is not unambiguous because even if the electronic structure calculations are excellent one does not expect perfect agreement. It is known that TD-DFT vertical excitation energies and band maxima sometimes differ by thousands of cm^{-1} .^[1] The fact that our bond lengths are too long implies that the crystal-field splittings of the metal d-orbitals will be small and this probably lowers excitation energies.

While errors in excitation energies are disappointing they probably do not have a big effect on the shape of the potentials and on the nature of the normal coordinates for which nonzero κ or λ values are observed. Our κ and λ values are reported in Table 5.IV.

We conclude that, at least for the molecules we study TD-DFT is accurate enough to make it possible to understand and analyze a spectrum using the LVC

Table 5.II: Ground state bond lengths and vibrational wavenumbers from DFT calculations compared to experimental values (in parentheses). Where two experimental values are indicated the experiment is consistent with both.

Complex	M-X bond length (Å)	Vibrational wavenumbers (cm ⁻¹)		
[Pd(SCN) ₄] ²⁻	2.471 (2.33) [51]	225 (274)	213 (260)	114 (144)
[Pt(SCN) ₄] ²⁻	2.467 (2.33) [51]	249 (303)	238 (290)	123 (151)
[PdCl ₄] ²⁻	2.455 (2.313)[52, 53]	245 (303.6 , 307) [54]	229 (269.9 , 274)	132 (—)
[PtCl ₄] ²⁻	2.464 (2.33) [55]	268 (329) [36]	257 (304)	127 (195)
[PdBr ₄] ²⁻	2.597 (2.444) [52, 53]	148 (187.4 , 190) [54]	136 (166.6 , 171)	80 (—)
[PtBr ₄] ²⁻	2.598 (2.445) [56]	165 (205) [57]	155 (190)	82 (125)

Table 5.III: Calculated vertical excitation energies from TD-DFT compared to experimental absorption maxima.

Complex	Vertical excitation energies (cm ⁻¹)	Experimental absorption maxima (cm ⁻¹)
[Pd(SCN) ₄] ²⁻	9100	16500 [47]
[Pt(SCN) ₄] ²⁻	11100	19000 [47]
[PdCl ₄] ²⁻	8200	14800 [48]
[PtCl ₄] ²⁻	10200	18000 [36]
[PdBr ₄] ²⁻	7600	14650 [48]
[PtBr ₄] ²⁻	9300	16000 [56]

model. Although the positions of the bands we compute are not good the widths of the bands are all fairly accurate. For example, the theoretical band widths of the chloro compounds are larger than those of the bromo compounds and this agrees with the experimental results.[36, 48, 49] Calculations of this kind reveal important information about the role of the different normal coordinates that cannot be obtained even from well-resolved experimental spectra.

Table 5.IV: Vibronic constants κ , λ . From left to right the modes are in the same order as in Table 5.II, from top to bottom.

Complex	Vibronic constants (eV)		
	A_g	B_g	B_g
[Pd(SCN) ₄] ²⁻	$\kappa^{(1)} = \kappa^{(2)} = -8.2 \times 10^{-2}$	$\kappa^{(1)} = -\kappa^{(2)} = 3.2 \times 10^{-2}$	$\kappa^{(1)} = -\kappa^{(2)} = 7.7 \times 10^{-3}$
[Pt(SCN) ₄] ²⁻	$\kappa^{(1)} = \kappa^{(2)} = -9.2 \times 10^{-2}$	$\kappa^{(1)} = -\kappa^{(2)} = 3.6 \times 10^{-2}$	$\kappa^{(1)} = -\kappa^{(2)} = 6.0 \times 10^{-3}$
	A_{1g}	B_{1g}	B_{2g}
[PdCl ₄] ²⁻	$\kappa^{(1)} = \kappa^{(2)} = -1.1 \times 10^{-1}$	$\kappa^{(1)} = -\kappa^{(2)} = 2.2 \times 10^{-2}$	$\lambda = 3.3 \times 10^{-3}$
[PtCl ₄] ²⁻	$\kappa^{(1)} = \kappa^{(2)} = -1.3 \times 10^{-1}$	$\kappa^{(1)} = -\kappa^{(2)} = 2.3 \times 10^{-2}$	$\lambda = 1.7 \times 10^{-3}$
[PdBr ₄] ²⁻	$\kappa^{(1)} = \kappa^{(2)} = -8.9 \times 10^{-2}$	$\kappa^{(1)} = -\kappa^{(2)} = 1.7 \times 10^{-2}$	$\lambda = 9.0 \times 10^{-4}$
[PtBr ₄] ²⁻	$\kappa^{(1)} = \kappa^{(2)} = -9.8 \times 10^{-2}$	$\kappa^{(1)} = -\kappa^{(2)} = 1.9 \times 10^{-2}$	$\lambda = 1.7 \times 10^{-3}$

5.6 Conclusion

In this preliminary study of the LVC+TD-DFT combination we have computed electronic spectra of 6 transition metal complexes. All are Jahn-Teller molecules with a non-degenerate ground state. For $[\text{Pt}(\text{SCN})_4]^{2-}$ and $[\text{Pd}(\text{SCN})_4]^{2-}$ there is no vibronic coupling. The calculations confirm that LVC parameters obtained with TD-DFT are accurate enough that the theoretical spectrum is helpful in assigning and understanding the experimental spectrum. To further test the LVC+TD-DFT combination we computed spectra of molecules with D_{4h} symmetry for which there is non-zero coupling between the electronic states. In this case the dynamics is not simple and a numerical calculation of the spectrum is necessary. For the molecules we choose, $[\text{PtCl}_4]^{2-}$, $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, $[\text{PtBr}_4]^{2-}$, and $[\text{PdBr}_4]^{2-}$, the coupling is small, but there is no reason not to believe that the method will not work for other transition metal complexes for which the coupling is stronger. It is difficult to estimate the importance of (symmetry-allowed) coupling before doing electronic structure calculations.

Even in the presence of coupling the calculations are easy and we hope that others studying transition metal complexes will consider using the LVC+TD-DFT combination to analyze spectra. The procedure of [10] that enables one to obtain a diabatic model directly from quantum chemistry calculations is powerful. Nevertheless the LVC+TD-DFT combination we have implemented has several important deficiencies. It is known that sometimes higher order terms in the Taylor series representing the diabatic matrix elements are necessary. Computing these requires only doing more electronic structure calculations. Probably more important for transition metal complexes is doing better electronic structure calculations. TD-DFT works well for the molecules we study but it is certain that in many cases it will do poorly, e.g., if the ground electronic state is not non-degenerate. It is important to continue to apply electronic structure methods and diabatic models with the Lanczos algorithm to understand the complicated electronic spectra of transition metal complexes. This field is in its infancy but

some good calculations have already been done.[16]

This work has been supported by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada.

5.7 Bibliography

- [1] R. J. Deeth. *Faraday Discuss.*, 124:379, 2003.
- [2] P. Hummel, J. R. Winkler et H. B. Gray. *Dalton Trans.*, page 168, 2006.
- [3] A. B. P. Lever et S. Gorelski. *Struct. Bond.*, 107:77 and references therein, 2004.
- [4] J. I. Zink et K.-S. Kim Shin. *Adv. Photochem.*, 16:199 and references therein, 1991.
- [5] M. Dierksen et S. Grimme. *J. Chem. Phys.*, 122:244101, 2005.
- [6] D. K. W. Mok, E. P. F. Lee, F.-T. Chau et J. M. Dyke. *J. Chem. Phys.*, 120:1292, 2004.
- [7] O. Christiansen, T. A. Ruden, K. Ruud et T. Helgaker. *J. Chem. Phys.*, 116:8334, 2002.
- [8] P. Calaminci, A. M. Köster, T. Carrington Jr., P.-N. Roy, N. Russo et D. R. Salahub. *J. Chem. Phys.*, 114:4036, 2001.
- [9] J. D. Graybeal. *Molecular Spectroscopy*. McGraw-Hill, 1993.
- [10] H. Köppel, W. Domcke et L. S. Cederbaum. *Adv. Chem. Phys.*, 57:59, 1984.
- [11] H. Köppel, L. S. Cederbaum et W. Domcke. *J. Chem. Phys.*, 89:2023, 1988.
- [12] H. Köppel, F. X. Gadea, G. Klatt, J. Schirmer et L. S. Cederbaum. *J. Chem. Phys.*, 106:4415, 1997.
- [13] A. Markmann, G. A. Worth, S. Mahapatra, H.-D. Meyer, H. Köppel et L. S. Cederbaum. *J. Chem. Phys.*, 123:204310, 2005.
- [14] I. Baldea et H. Köppel. *J. Chem. Phys.*, 123:064101, 2006.

- [15] H. Köppel, M. Doscher, I. Baldea, H.-D. Meyer et P. G. Szalay. *J. Chem. Phys.*, 117:2657, 2002.
- [16] A. Hazra et M. Nooijen. *J. Chem. Phys.*, 122:204327, 2005.
- [17] L. S. Cederbaum, W. Domcke, H. Köppel et W. von Niessen. *Chem. Phys.*, 26:169, 1977.
- [18] E. V. Gromov, A. B. Trofimov, N. M. Vitkovskaya, H. Köppel, J. Schirmer, H.-D. Meyer et L. S. Cederbaum. *J. Chem. Phys.*, 121:4585, 2004.
- [19] A. Raab, G. A. Worth, H.-D. Meyer et L. S. Cederbaum. *J. Chem. Phys.*, 110:936, 1999.
- [20] U. Manthe et H. Köppel. *J. Chem. Phys.*, 83:1658, 1990.
- [21] S. Mahapatra, H. Köppel, L. S. Cederbaum, P. Stampfuß et W. Wenzel. *Chem. Phys.*, 259:211, 2000.
- [22] H. Köppel, W. Domcke, L. S. Cederbaum et W. von Niessen. *J. Chem. Phys.*, 69:4252, 1978.
- [23] L. S. Cederbaum, W. Domcke et H. Köppel. *Chem. Phys.*, 33:319, 1978.
- [24] C. Woywod et W. Domcke. *Chem. Phys.*, 162:349, 1992.
- [25] S. Mahapatra, L. S. Cederbaum et H. Köppel. *J. Chem. Phys.*, 111:10452, 1999.
- [26] C. Cattarius, G. A. Worth, H.-D. Meyer et L. S. Cederbaum. *J. Chem. Phys.*, 115:2088, 2001.
- [27] H. Müller, H. Köppel et L. S. Cederbaum. *New J. Chem.*, 17:7, 1993.
- [28] U. Höper et P. Botschwina. *J. Chem. Phys.*, 112:4132, 2000.
- [29] T. A. Barckholtz et T. A. Miller. *J. Phys. Chem.*, 103:2321, 1999.

- [30] W. Einfeld et A. Viel. *J. Chem. Phys.*, 122:204317–1, 2005.
- [31] M. J. Paterson, M. J. Bearpark, M. A. Robb et L. Blancafort. *J. Chem. Phys.*, 121:11562, 2004.
- [32] M. E. Casida. *Recent Advances in Density Functional Methods, Part I*. World Scientific, Singapore, world scientific édition, 1995.
- [33] R. E. Stratmann, G. E. Scuseria et M. J. Frisch. *J. Chem. Phys.*, 109:8218, 1998.
- [34] S. J. A. Gisbergen, J. A. van Groeneveld, A. Rosa, J. G. Snijders et E. J. Baerends. *J. Phys. Chem.*, 103:6835, 1999.
- [35] L. Petit, P. Maldivi et C. Adamo. *J. Chem. Theory Comput.*, 1:953, 2005.
- [36] D. M. Preston, W. Güntner, A. Lechner, G. Gliemann et J. I. Zink. *J. Am. Chem. Soc.*, 110:5628–5633, 1988.
- [37] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle et J. A. Pople. Gaussian 01, Development Version Revision A.01. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2001.
- [38] J. P. Perdew, K. Burke et M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.*, 77:3865, 1996.

- [39] E. B. Wilson Jr., J. C. Decius et P. Cross. *Molecular Vibrations: The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra*. McGraw-Hill Book Co., New-York, 1955.
- [40] G. H. Golub et C. F. van Loan. *Matrix Computations*. John Hopkins University Press, Baltimore, 1989.
- [41] E. Haller et H. Köppel. *Large Scale Eigenvalue Problems*. Elsevier Science, 1986.
- [42] R. E. Wyatt. *Adv. Chem. Phys.*, 73:231, 1989.
- [43] G. Herzberg et E. Teller. *Z. Physik. Chem. B*, 21:410, 1933.
- [44] A. C. Albrecht. *J. Chem. Phys.*, 33:156, 1960.
- [45] M. S. Child. *Mol. Phys.*, 3:601, 1960.
- [46] H. A. Jahn et E. Teller. *Proc. Roy. Soc.*, A161:220, 1937.
- [47] J. K. Grey, I. S. Butler et C. Reber. *Inorg. Chem.*, 42:6503, 2003.
- [48] Y. Pelletier et C. Reber. *Inorg. Chem.*, 36:721–728, 1997.
- [49] H. Yersin, H. Otto, J.I. Zink et G. Gliemann. *J. Am. Chem. Soc.*, 102:951, 1980.
- [50] R. Englman et J. Jortner. *Mol. Phys.*, 18:145, 1970.
- [51] J.-U. Rohde, B. von Malottki et W. Preetz. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 626:905, 2000.
- [52] R. H. Mais, P. G. Owston et A. M. Wood. *Acta Cryst.*, B28:393, 1972.
- [53] D. S. Martin, J. L. Bonte, R. M. Rush et R. A. Jacobson. *Acta Cryst.*, B31: 2538, 1975.
- [54] Y. Bosworth et R. J. H. Clark. *Inorg. Chem.*, 14:170, 1975.

- [55] R. G. Dickinson. *J. Am. Chem. Soc.*, 44:2404, 1922.
- [56] R. F. Kroening, R. M. Rush, D. S. Martin Jr. et J. C. Clardy. *Inorg. Chem.*, 13:1366, 1974.
- [57] P. J. Hendra. *Spectrochim. Acta*, 23A:2871, 1967.

CHAPITRE 6

CONCLUSION

La spectroscopie est l'outil de prédilection, pour les matériaux à base de métaux de transition, lorsqu'on désire mesurer l'énergie et la structure des complexes des métaux de transition. L'intérêt pour plusieurs systèmes et domaines usuels de la chimie et de la physique réside dans la dynamique à l'état excité, la photochimie, les matériaux luminescents, la structure moléculaire et les matériaux semi-conducteurs. La connaissance des états excités permet aussi de mieux comprendre l'état fondamental, car plusieurs méthodes de mesure de propriétés de l'état fondamental impliquent les états excités, telles les spectroscopies d'émission spontanée, d'émission stimulée et de Raman (de résonance). Nous avons couplé la spectroscopie à l'application d'une pression hydrostatique afin d'obtenir davantage d'informations à propos d'un complexe. La pression, dans la gamme utilisée de 1 à 50 kbar, perturbe le système légèrement, sans le dénaturer, ce qui permet d'extraire des informations supplémentaires sur la nature des ligands.

La découverte ainsi que la caractérisation de $[\text{MoOCl}(\text{CN-}t\text{-Bu})_4]\text{BPh}_4$, qui présente une importante dynamique entre les ligands axiaux et équatoriaux, a ouvert la voie aux différents projets traités lors de cette thèse. La tendance d'augmentation de l'énergie de luminescence lorsqu'un composé est soumis à une pression hydrostatique a été observée pour la première fois pour un complexe métal-oxo. Elle a permis de partiellement déchiffrer l'interaction complexe entre les ligands d'un complexe métal-oxo. Habituellement, on considère l'axe z d'un tel complexe découplé du plan xy au niveau électronique. Par contre, à l'aide de mesures de spectroscopie sous pression présentées au chapitre 3, on voit clairement que la force de la liaison molybdène-oxo modifie les états de la première transition électronique de manière à pouvoir déterminer le caractère donneur ou accepteur- π des ligands situés dans le plan xy . Le signe de la variation

de l'énergie de la transition électronique sous pression indique le caractère des ligands. Le ligand isocyanate est un accepteur- π selon l'augmentation vers les hautes énergies de la bande d'émission en augmentant la pression. À plus haute pression, la tendance s'inverse, la bande se déplace vers les plus hautes énergies. Il a fallu combiner différentes techniques expérimentales et théoriques afin de proposer un modèle qui explique les observations. Les contributions à l'énergie habituellement considérées n'expliquent pas la baisse d'énergie. Nous avons ajouté un degré de liberté, la déformation angulaire de la molécule, le seul degré qui mène à la diminution de l'énergie de luminescence. La validité de notre modèle repose sur le fait qu'il corrobore simultanément les résultats de deux expériences différentes, soit une de spectroscopie électronique sous pression et une autre de spectroscopie vibrationnelle Raman. La nécessité de bien représenter les observations de ces deux sources restreint la possibilité de générer un modèle entièrement faux. Il est important d'observer sous plusieurs angles les manifestations d'un phénomène, ceci aide aussi à valider la pertinence des calculs en diminuant beaucoup les voies non physiques dans lesquelles peut s'enliser un calcul approximatif basé sur très peu de données expérimentales.

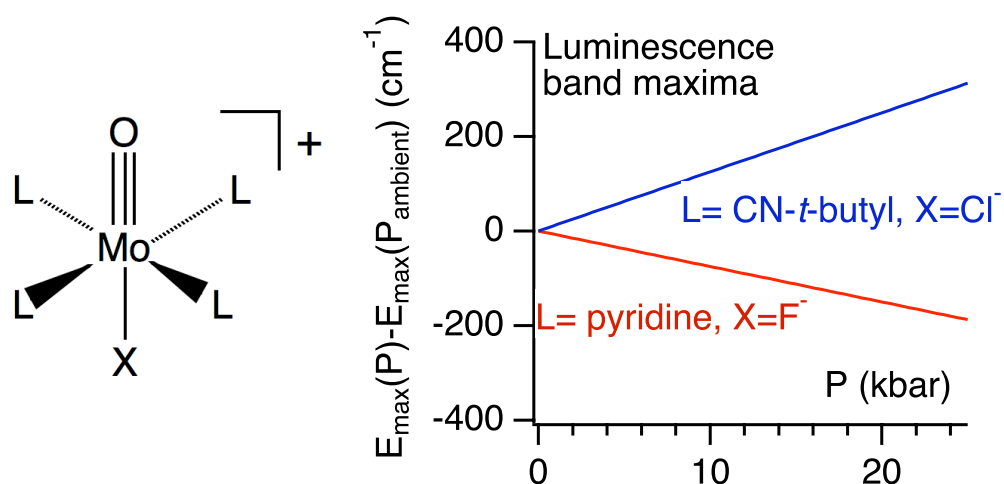


Figure 6.1 – Schéma sommaire du chapitre 3.

Notre modèle déduit des expériences sur le molybdène(IV) amène à imaginer d'autres systèmes de symétrie tétragonale qui présentent une différence de force de liaison selon le plan xy et l'axe z . Nous avons déjà exploré le cas du ligand très fort par rapport à d'autres plus faibles. Il va de soi d'étudier des complexes qui ont des liaisons très faibles selon l'axe z et de tenter de modifier leur force en appliquant de la pression. En utilisant le ligand 1,4,7-trithiacyclononane, afin de former des complexes de palladium(II) et de platine(II), on obtient les ligands d'une certaine force dans le plan xy et une très faible interaction métal-soufre selon l'axe z . En appliquant la pression, une interaction liante se crée. On a identifié cette interaction en comparant les complexes analogues des deux métaux. Le déplacement vers les hautes énergies, en appliquant la pression, de la bande de luminescence du complexe de palladium(II) ne dévoile pas cette nouvelle interaction, car les contributions principales à l'énergie évoluent toutes vers les hautes énergies. Par contre, dans le cas du complexe de platine(II), le déplacement se produit vers les basses énergies. Cette tendance n'est possible que si un phénomène, qui est plus faible dans le complexe du palladium(II), augmente en amplitude dans le complexe du platine(II). On trouve que ce phénomène est la plus grande affinité entre l'ion de platine(II) et le soufre axial du ligand 9S3 selon l'axe z . Cette interaction induit un déplacement vers les basses énergies de la bande de luminescence.

La complexité des molécules étudiées jusqu'à présent restreint la profondeur des analyses qui peuvent être effectuées. Un système compliqué, qui contient beaucoup d'atomes, présente une multitude d'effets, incluant les effets dont on désire expliquer la nature. La grande quantité de données rend presque impossible la collecte des données pertinentes à l'étude, car elles sont masquées dans la « mer » d'informations. L'étude en profondeur des états électroniques, qui présentent un bris potentiel de l'approximation Born-Oppenheimer pour les complexes de métaux de transition, est à toute fin inexistante, car difficile à exécuter. En combinant la théorie de la fonctionnelle de la densité et le modèle diabatique de Heidelberg, nous avons étudié des complexes de géométrie simple en allant au-delà des approximations habituellement possibles. Plusieurs effets

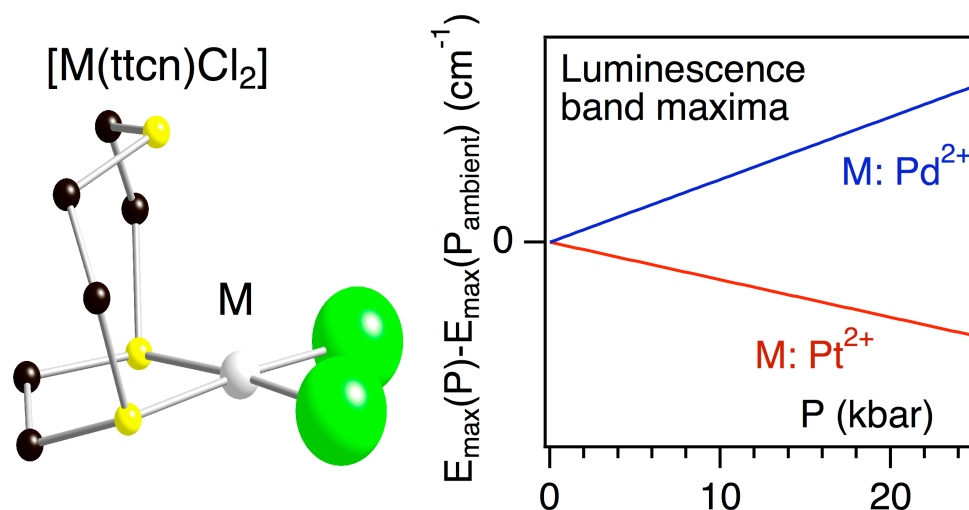


Figure 6.2 – Schéma sommaire du chapitre 4.

mesurables proviennent directement du couplage entre les états électroniques. Les modèles théoriques standards ne reproduisent pas exactement les spectres à haute résolution. Il est alors pertinent de considérer les effets non adiabatiques. Les complexes tétrachloro et tétrathiocyanato du palladium(II) et du platine(II) ne présentent pas un couplage vibronique suffisamment important entre l'état électronique fondamental et le premier excité afin d'être discernable dans la résolution expérimentale des spectres d'absorption. À partir de la méthodologie développée qui combine le modèle de Heidelberg et la DFT (qui permet de calculer les paramètres que l'on insère dans le modèle), il nous est possible d'étudier en profondeur les effets non adiabatiques d'une multitude de complexes qui ont un état fondamental non dégénéré, c'est-à-dire que la DFT Kohn-Sham peut calculer.

Le mariage entre expérience et théorie a toujours existé. Cependant, depuis l'arrivée des superordinateurs, l'aspect théorie est de plus en plus accessible. Des calculs de très grande précision sont maintenant concevables. L'aspect calcul est de plus en plus valable, et permet donc de guider les expérimentateurs dans leurs recherches en « éclairant » des voies de réponse probables. Par contre, on est loin du temps où tout pourra être calculé à une si grande précision qu'on pourra

questionner la validité d'une expérience sur le seul fait d'avoir un calcul qui en contredit les résultats. De nos jours, on ne doit pas oublier que l'on doit évaluer notre méthodologie de calculs grandement lorsque les résultats théoriques divergent des résultats expérimentaux. Cette thèse démontre que les calculs peuvent grandement aider à élucider l'origine physique des tendances expérimentales observées.