

Université de Montréal

**Etude de systèmes de bandes d'absorption de complexes du nickel(II) :
considérations théoriques sur l'influence des interactions entre états électroniques et
du couplage entre modes normaux.**

par
Emmanuel González

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, 2006

© Emmanuel González, 2006



Direction des bibliothèques

AVIS

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

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

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

NOTICE

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

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

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

Université de Montréal
Faculté des études supérieures

Cette thèse intitulée :
**Etude de systèmes de bandes d'absorption de complexes du nickel(II) :
considérations théoriques sur l'influence des interactions entre états électroniques et
du couplage entre modes normaux.**

présentée par
Emmanuel González

a été évaluée par un jury composé des personnes suivantes :

Davit Zargarian	président-rapporteur
Christian Reber	directeur de recherche
Michel Lafleur	membre du jury
Gilles H. Peslherbe	examineur externe
Davit Zargarian	représentant du doyen de la FES

Thèse acceptée le :.....

RESUME

Les transitions d-d que l'on observe dans les spectres de complexes octaédriques de nickel(II) présentent d'intéressantes caractéristiques expérimentales qu'il est commode d'analyser à l'aide de modèles théoriques. Lorsque deux ou plusieurs états électroniques sont couplés par couplage spin-orbite, des creux d'interférence apparaissent dans les spectres d'absorption correspondants. Nous utilisons un modèle à surfaces d'énergie potentielle diabatiques et adiabatiques, afin de comprendre cette interférence et d'analyser ses implications théoriques. Le calcul du spectre d'absorption du complexe $\text{Ni}(\text{BrO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ montre qu'une analyse quantitative se doit de considérer non seulement un couplage entre états électroniques, mais aussi entre coordonnées normales. Les spectres de plusieurs complexes du nickel(II) possèdent une bande interdite, proche en énergie de deux transitions permises. La reproduction des intensités observées de la bande interdite se calcule à partir de modèles récemment développés. Le modèle répandu à une transition permise ne permet pas de simuler adéquatement l'intensité de la transition interdite. Nos calculs, ainsi que notre analyse des spectres expérimentaux, attestent de l'influence simultanée de ces deux transitions permises et conduisent à l'observation d'une interférence constructive (ou destructrice) qui permet de déchiffrer la faible intensité observée des bandes interdites. Plus généralement, cette observation explique le faible nombre de transitions interdites observées dans les spectres d'absorption en solution des complexes des métaux de transition.

Mots clés : spectroscopie d'absorption, complexes du nickel(II), effet d'interférence, modèles théoriques, spectres à haute résolution, états électroniques couplés

ABSTRACT

The d-d transitions observed in the absorption spectra of octahedral nickel(II) complexes provide detailed experimental information to test theoretical models. When two or more molecular electronic excited states are coupled by spin-orbit coupling, interference dips occur in the electronic absorption spectra. We are using multi-dimensional adiabatic and diabatic potential energy surfaces to obtain properties of molecules with interference dips and to gain insight on the spectroscopic signatures of interacting potential energy surfaces. The calculation of the absorption spectrum of $\text{Ni}(\text{BrO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ shows that any rigorous quantitative analysis has to include coupling between electronic states as well as coupling between normal coordinates. The spectra of several nickel(II) complexes spectra show a forbidden spin-flip band close in energy to multiple spin-allowed transitions. Calculations of the intensity of the spin-forbidden transition are carried out by applying recently developed theoretical models. The well-established limitation to only a single allowed transition from which intensity borrowing occurs is not adequate in order to rationalize the observed intensity of the spin-forbidden transition in these complexes. The spectra and models illustrate the simultaneous influence of multiple allowed transitions, leading to constructive or destructive interference and to surprisingly low intensities of the spin-forbidden transition in some complexes. This observation explains why only few spin-forbidden absorption bands are observed in solution absorption spectra of transition metal complexes.

Keywords: Absorption spectroscopy, nickel(II) complexes, interference effect, theoretical models, high resolution spectra, coupled electronic state

TABLE DES MATIERES

RESUME.....	III
ABSTRACT.....	IV
TABLE DES MATIERES.....	V
LISTE DES TABLEAUX.....	X
LISTE DES FIGURES.....	XII
LISTE DES ABREVIATIONS.....	XVIII
CHAPITRE 1 : INTRODUCTION.....	1
1.1 Mise en contexte.....	1
1.2 Structure de la thèse.....	3
CHAPITRE 2 : INTRODUCTION ET THEORIE.....	6
2.1 La spectroscopie d'absorption.....	6
2.2 Complexes du nickel(II).....	9
2.3 La théorie du champ des ligands et le modèle du recouvrement angulaire (AOM).....	9
2.4 Le diagramme de Tanabe-Sugano.....	11
2.5 L'approximation de Born-Oppenheimer.....	13

2.6 Principe Franck-Condon et distribution de l'intensité dans un spectre d'absorption.....	16
2.7 Spectre d'absorption des complexes centrosymétriques.....	18
2.8 Approche diabatique et adiabatique	19
2.9 La théorie dépendante du temps	22
2.9.1 Modèle exact : propagation du paquet d'ondes	22
2.9.2 Equation analytique	27
2.9.3 Comparaison entre l'équation analytique et le modèle exact.....	29
2.10 Techniques expérimentales	30
 CHAPITRE 3 : TRANSITION INTRACONFIGURATIONNELLE “ <i>SPIN-FLIP</i> ” CENTREE SUR LE METAL POSSEDANT UNE PROGRESSION VIBRONIQUE IMPLIQUANT UN MODE LOCALISE SUR LES LIGANDS	 32
3.1 Introduction	32
3.2 Analyse qualitative du spectre d'absorption d'un cristal de $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ à basse température	34
3.3 Détermination des états électroniques entrant en jeu.....	39
3.4 Calcul du spectre suivant deux modes de vibration du complexe $\text{Ni}(\text{BrO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	49
3.4.1 Effet de deux coordonnées normales sur une bande permise par le spin	51
3.4.2 Effet de la coordonnée normale O-H sur deux surfaces couplées	53

3.4.3 Construction du modèle pour le calcul d'un spectre de deux états couplés suivant deux coordonnées normales	56
3.4.4 Spectre calculé de deux états E_g couplés suivant deux coordonnées normales	59
3.5 Calcul du spectre suivant deux modes de vibration du complexe du cristal $Cs[Ni(H_2O)_6](PO_4)$	63
3.6 Conclusion	68
 CHAPITRE 4 : CALCULS DE SPECTRES D'ABSORPTION RESOLUS DE COMPLEXES DU NICKEL(II) DE SYMETRIE OCTAEDRIQUE DEFORMEE.....	
4.1 Introduction	69
4.2 Analyse qualitative du spectre résolu à basse température du cristal $MgBr_2:Ni^{2+}$	70
4.3 Calcul du spectre de $[NiBr_6]^{4-}$ en symétrie octaédrique	76
4.4 Calcul du spectre de $[NiBr_6]^{4-}$ en symétrie octaédrique suivant deux coordonnées normales.....	83
4.5 Calcul du spectre de $[NiBr_6]^{4-}$ en symétrie trigonale D_{3d}	88
4.6 Conclusion	94
 CHAPITRE 5 : SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION D'UNE SERIE DE COMPLEXES DE NICKEL(II) : ETUDES DE L'INTERACTION ENTRE PLUSIEURS ETATS ELECTRONIQUES.....	
	95

5.1 Introduction	95
5.2 Intensité de la transition interdite par le spin.....	96
5.3 Calcul de bandes d'absorption à partir d'un modèle théorique à une transition permise couplée à une transition interdite	100
5.4 Analyse de spectres d'absorption en solution de complexes du nickel(II), à l'aide du modèle à une transition permise	103
5.5 Influence du modèle à deux transitions permises sur l'intensité de la transition interdite 1E_g	108
5.6 Conclusion	115
 CHAPITRE 6: COUPLAGE ENTRE PLUSIEURS ETATS EXCITES :	
INTERFERENCE DANS DES SPECTRES D'ABSORPTION A TEMPERATURE VARIABLE.....	
	116
6.1 Introduction	116
6.2 Intensité des transitions interdites par le spin dans les spectres d'absorption de complexes du nickel(II) en solution	117
6.3 Spectres expérimentaux et théoriques des complexes $[Ni(imidazole)_6]^{2+}$	122
6.4 Analyse de l'interférence intervenant dans le couplage de plusieurs états excités	128
6.4.1 <i>La bande interdite par le spin se trouve entre les bandes permises par le spin ..</i>	132
6.4.2 <i>La transition interdite est la transition de plus basse énergie</i>	139
6.4.3 <i>La transition interdite est supérieure en énergie aux transitions permises</i>	143
6.5 Conclusion	144

CHAPITRE 7 : CONCLUSION	146
7.1 Contributions à l'avancement des connaissances.....	146
7.2 Travaux futurs	148
ANNEXE 1 : Comparaison entre l'équation analytique et le modèle à une transition permise	150
ANNEXE 2 : Présentation pratique du programme de propagation sur plusieurs surfaces le long de plusieurs coordonnées normales ..	153
ANNEXE 3 : Modèle à deux transitions permises : cas où la transition interdite est couplée à une transition permise et cas où la transition interdite est couplée deux transitions permises.....	163
BIBLIOGRAPHIE.....	167
REMERCIEMENTS.....	177

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 3.1 Paramètres AOM utilisés pour simuler un spectre d'absorption du cristal $\text{Ni}(\text{BrO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	40
Tableau 3.2 Paramètres spectroscopiques utilisés pour calculer le spectre d'absorption du cristal $\text{Ni}(\text{BrO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	43
Tableau 3.3 Paramètres AOM utilisés pour simuler un spectre d'absorption du cristal $\text{Cs}[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{PO}_4)$	65
Tableau 3.4 Paramètres spectroscopiques utilisés pour calculer le spectre d'absorption du cristal $\text{Cs}[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{PO}_4)$	66
Tableau 4.1 Energies des maxima de la progression vibronique de la bande attribuée à l'état 1E_g pour les cristaux $\text{MgBr}_2:\text{Ni}^{2+}$ et $\text{CsMgBr}_3:\text{Ni}^{2+}$	75
Tableau 4.2 Paramètres utilisés pour le modèle des orbitales moléculaires pour $[\text{NiBr}_6]^{4-}$	77
Tableau 4.3 Paramètres utilisés pour le calcul du complexe $[\text{NiBr}_6]^{4-}$	85
Tableau 5.1 Paramètres (en cm^{-1}) utilisés dans l'équation analytique présentée au chapitre 2.9.2.....	105

**Tableau 6.1 Paramètres spectroscopiques utilisés dans le calcul des spectres
expérimentaux des deux complexes du nickel(II)123**

**Tableau 6.2 Paramètres spectroscopiques utilisés dans le calcul du spectre d'un
complexe ayant une transition interdite comme première transition.140**

LISTE DES FIGURES

Figure 2.1 Spectre d'absorption de $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ en solution aqueuse à la température de la pièce.....	8
Figure 2.2 Diagramme de Tanabe-Sugano pour une configuration d^8 en symétrie du groupe O_h	12
Figure 2.3 Diagramme des surfaces d'énergie potentielle d'une transition électronique vers un état excité.....	15
Figure 2.4 Modèle utilisé pour le calcul d'un spectre d'absorption.....	20
Figure 2.5 Illustration de la théorie dépendante du temps.....	23
Figure 2.6 Autocorrélation d'une transition permise couplée à une transition interdite.....	26
Figure 3.1 Structure du complexe $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	33
Figure 3.2 Spectre Raman du cristal $\text{Ni}(\text{BrO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à température de la pièce....	36
Figure 3.3 Progression vibronique harmonique et anharmonique sur le spectre d'absorption du cristal $\text{Ni}(\text{BrO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	37
Figure 3.4 Energies des états couplés E_g provenant des états ${}^3T_{1g}$ et 1E_g en fonction du couplage spin-orbite.....	41
Figure 3.5 Puits de potentiel des états non couplés émergents de l'état ${}^3T_{1g}({}^3F)$ du complexe octaédrique $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	44

Figure 3.6 Puits de potentiel diabatiques (traits pleins) et adiabatiques (pointillés) des deux états couplés E_g émergeant des états ${}^3T_{1g}({}^3F)$ et 1E_g du complexe octaédrique $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	45
Figure 3.7 Spectre d'absorption expérimental et spectres calculés des états intervenants pour le complexe du cristal $\text{Ni}(\text{BrO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	47
Figure 3.8 Spectre d'absorption expérimental et spectre total calculé du cristal $\text{Ni}(\text{BrO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	48
Figure 3.9 Orbitales LUMO et HOMO du complexe $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ de symétrie ponctuelle T_h à l'état fondamental.....	50
Figure 3.10 Effet du mode de vibration Ni-O, du mode d'étirement O-H et des deux modes combinés sur une bande d'absorption permise.....	52
Figure 3.11 Spectre d'absorption calculé correspondant à la transition vers un état permis couplé à un état interdit lorsque seul le mode O-H est décalé le long de la coordonnée normale.....	55
Figure 3.12 Surfaces de potentiel diabatiques suivant deux coordonnées	57
Figure 3.13 Surfaces de potentiel adiabatiques suivant deux coordonnées.....	58
Figure 3.14 Comparaison des spectre expérimental et calculé du cristal $\text{Ni}(\text{BrO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	60
Figure 3.15 Comparaison des spectres expérimental et calculé (total) du cristal $\text{Ni}(\text{BrO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	62
Figure 3.16 Spectre d'absorption du cristal $\text{Cs}[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{PO}_4)$ à 15 K.....	64

Figure 3.17 Comparaison du spectre expérimental et du spectre calculé total du complexe du cristal $\text{Cs}[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{PO}_4)$	67
Figure 4.1 Spectre d'absorption du cristal $\text{MgBr}_2:\text{Ni}^{2+}$ à 15 K.....	71
Figure 4.2 Progression vibronique aux hautes énergies du spectre d'absorption du cristal $\text{CsMgBr}_3:\text{Ni}^{2+}$ à 15 K.....	72
Figure 4.3 Progression vibronique aux hautes énergies du spectre d'absorption du cristal $\text{MgBr}_2:\text{Ni}^{2+}$	74
Figure 4.4 Surfaces d'énergie potentielle utilisées pour calculer le spectre d'absorption du cristal $\text{MgBr}_2:\text{Ni}^{2+}$	80
Figure 4.5 Comparaisons entre la progression vibronique aux hautes énergies du spectre expérimental du cristal $\text{MgBr}_2:\text{Ni}_2^+$ et le calcul associé en symétrie du groupe O_h	82
Figure 4.6 Puits de potentiel diabatiques et adiabatiques utilisés pour calculer le spectre du cristal $\text{MgBr}_2:\text{Ni}^{2+}$	86
Figure 4.7 Comparaison entre la progression vibronique aux hautes énergies du spectre du cristal $\text{MgBr}_2:\text{Ni}^{2+}$ et le calcul effectué suivant 2 modes	87
Figure 4.8 Surfaces d'énergie potentielle utilisées pour calculer le spectre d'absorption de $\text{MgBr}_2:\text{Ni}^{2+}$ en symétrie du groupe D_{3d}	90
Figure 4.9 Comparaison entre la progression vibronique aux hautes énergies du spectre du cristal $\text{MgBr}_2:\text{Ni}^{2+}$ à 15 K et le calcul	91
Figure 4.10 Comparaison entre la progression vibronique aux hautes énergies du spectre du cristal $\text{CsMgBr}_3:\text{Ni}^{2+}$ et le calcul	93

Figure 5.1 Spectres d'absorption en solution de : $[\text{Ni}(\text{imidazole})_6]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ et $[\text{Ni}(\text{bipyridine})_3]^{2+}$	97
Figure 5.2 Spectres d'absorption calculés à partir du modèle à deux états couplés	102
Figure 5.3 Comparaison des spectres d'absorption expérimentaux et calculés à l'aide du modèle à deux surfaces couplées	104
Figure 5.4 Comparaison des valeurs ΔE et γ obtenues d'après les calculs des spectres d'absorption des complexes du tableau 5.1	107
Figure 5.5 Surfaces d'énergie potentielle diabatiques utilisées pour calculer un spectre d'absorption à trois surfaces couplées	109
Figure 5.6 Spectres d'absorption calculés provenant de deux bandes permises couplées à une bande interdite et provenant d'une bande interdite couplée à la bande permise la plus proche en énergie.....	110
Figure 5.7 Variation de l'intensité relative de la bande interdite en fonction de la valeur de la constante de couplage γ	112
Figure 5.8 Comparaison entre les constantes de couplage γ selon les modèles de calcul	114
Figure 6.1 Spectres d'absorption en solution des complexes $[\text{Ni}(1,2\text{-diméthylimidazole})_6]^{2+}$ et $[\text{Ni}(4\text{-méthylimidazole})_6]^{2+}$	119
Figure 6.2 Spectres d'absorption en solution en fonction de la température des complexes $[\text{Ni}(1,2\text{-diméthylimidazole})_6]^{2+}$ et $[\text{Ni}(4\text{-méthylimidazole})_6]^{2+}$	121

Figure 6.3 Variations des énergies des origines électroniques des états E_g provenant des états $^3T_{2g}$, 1E_g et $^3T_{1g}(^3F)$ en fonction de la température.....	125
Figure 6.4 Spectres expérimentaux et spectres calculés correspondant du complexe $[\text{Ni}(1,2\text{-diméthylimidazole})_6]^{2+}$ en fonction de la température.....	127
Figure 6.5 Comparaison des calculs théoriques à une transition permise et à deux transitions permises pour la simulation du spectre expérimental du complexe $[\text{Ni}(1,2\text{-diméthylimidazole})_6]^{2+}$	129
Figure 6.6 Spectres expérimentaux et spectres calculés correspondant du complexe $[\text{Ni}(4\text{-méthylimidazole})_6]^{2+}$ en fonction de la température.....	130
Figure 6.7 Comparaison des calculs théoriques à une transition permise et à deux transitions permises pour la simulation du spectre du complexe $[\text{Ni}(4\text{-méthylimidazole})_6]^{2+}$	131
Figure 6.8 Comparaison des spectres d'absorption calculés correspondant à une transition permises et à une transition permise couplée à une transition interdite.....	134
Figure 6.9 Comparaisons des spectres calculés et des fonctions d'autocorrélation pour un modèle à deux transitions permises	135
Figure 6.10 Comparaison des populations de l'état $^3T_{1g}(^3F)$ lorsque la transition interdite se trouve entre les transitions permises.....	138
Figure 6.11 Comparaison des spectres d'absorption dans un modèle à une transition et dans un modèle à deux transitions lorsque la transition interdite est la transition de plus basse énergie	141

Figure 6.12 Comparaison des populations de l'état ${}^3T_{2g}$ lorsque la transition interdite est la transition de plus basse énergie142

LISTE DES ABREVIATIONS

AOM	<i>Angular Overlap Model</i> (Modèle du recouvrement angulaire)
DFT	<i>Density Functional Theory</i> (Théorie de la fonctionnelle de la densité)
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> (Orbitale moléculaire remplie la plus haute en énergie)
IR	Infrarouge
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> (Orbitale moléculaire vide la plus basse en énergie)
RPE	Résonance paramagnétique électronique
UV	Ultraviolet
VIS	Visible
tpm	tris(3,5-diméthylpyrazolyl)méthane
bpm	bis(3,5-diméthylpyrazolyl)méthane

Chapitre 1 : Introduction

1.1 Mise en contexte

Nous allons procéder, dans cette thèse, à l'analyse théorique de plusieurs spectres d'absorption de complexes du nickel(II). La spectroscopie d'absorption est un outil particulièrement efficace pour explorer les états excités d'une molécule ainsi que les différentes interactions qui peuvent se produire entre les états excités. Ces interactions sont de première importance dans des processus tels que les transferts d'électron [1], ou encore les réactions photochimiques [2, 3]. Les bandes provenant de transitions d-d permises par le spin sont visibles sur les spectres d'absorption de nombreux complexes des métaux de transition [4]. Ces bandes, par leur allure, leur intensité et leur position témoignent aussi bien des modifications géométriques de la structure à l'état excité que des interactions entre états électroniques excités [5]. Les métaux de transition représentent une famille de composés idéale pour l'observation des états excités, grâce à la possibilité de contrôler facilement l'énergie de ces états en modifiant des paramètres spécifiques tels que la température, la pression ou la nature des ligands. Parmi les composés de tous les métaux de transition, la structure électronique des complexes octaédriques du nickel(II) a été maintes fois explorée que ce soit dans l'application de la théorie du champ cristallin, en chimie de coordination [6-8], ou bien dans des effets photo-physiques modernes tel que la conversion du proche infrarouge vers le visible [9]. Les spectres d'absorption de complexes octaédriques du nickel(II) sont dominés par plusieurs bandes issues des transitions d-

d, qui ont fait l'objet d'études depuis de nombreuses années [10-13] et qui constituent un point de départ attrayant pour développer et appliquer des modèles théoriques [14].

Tous les complexes que nous présenterons dans cette thèse montrent des spectres d'absorption constitués de bandes relativement intenses et larges (permises par le spin, mais interdites par la règle de sélection de Laporte) et des bandes faibles (interdites par le spin et par la règle de Laporte). Certains spectres possèdent des bandes intenses à doubles sommets (ou présentant un creux d'interférence). Ces creux ont déjà été observés expérimentalement pour plusieurs complexes inorganiques et analysés [15-23]. Les premières études théoriques se sont servi des équations développées par Fano qui a réussi à reproduire des interférences observées en spectroscopie atomique [24, 25]. Sturge et al. [26] ont utilisé les équations de Fano afin de reproduire les caractéristiques des spectres expérimentaux de certains composés des éléments de transition. Longtemps utilisées, ces équations ont laissé place à des analyses directement basées sur les spectres moléculaires et les propriétés des molécules [27-29]. Des modèles intégrant le couplage spin-orbite entre les états à l'origine de l'interférence et basés sur les propriétés vibrationnelles et électroniques des molécules (surfaces d'énergie potentielle), ont permis de calculer des spectres théoriques. Ces calculs, basés sur la théorie dépendante du temps, propagent un paquet d'ondes sur les surfaces couplées [27, 28, 30-33]. Un modèle plus approximatif, mais plus pratique et basé sur une équation analytique facile à intégrer, a été développé au début des années 2000 [34], et permet de calculer des spectres d'absorption peu résolus présentant des creux d'interférence [35, 36]. De plus, ce modèle montre les limites de l'équation de Fano dans le traitement théorique des interférences dans les spectres de complexes de métaux de transition.

1.2 Structure de la thèse

Les traitements qualitatif et quantitatif de spectres moléculaires et plus précisément des bandes interdites dont l'intensité provient d'un couplage avec les bandes permises, a généré de nombreuses études. Cette thèse se rallie à ces analyses en y apportant de nouvelles perspectives. Si le choix de nous limiter à l'étude d'une seule méthode spectroscopique peut paraître réducteur, nous allons voir comment, à partir d'une théorie accessible, un simple spectre d'absorption peut générer des résultats qui vont au-delà cette technique, et s'appliquent à la spectroscopie électronique de manière plus générale. Cette thèse est composée de six chapitres. Chacun peut se lire et se comprendre d'une manière indépendante, mais on peut noter qu'ils s'imbriquent parfaitement les uns dans les autres, formant une ligne logique tout à fait intéressante : l'effet spectaculaire de la dernière partie découle ainsi de notre tout premier résultat.

Dans une première partie, nous présenterons la spectroscopie d'absorption avant de l'explorer d'un œil plus théorique. La théorie du champ des ligands, mais aussi des résultats issus de la chimie quantique seront explorés afin de d'appréhender les modèles de calculs que nous allons employer.

A l'aide de ces supports théoriques, nous analyserons quantitativement, dans le chapitre 3, un spectre d'absorption résolu du complexe hexa-aquo du nickel(II). Des calculs précédents ont réussi à reproduire l'allure de la bande interdite [10], mais le spectre à haute résolution laisse paraître plus d'information que ce que ces précédents calculs pouvaient simuler. Nous allons donc utiliser une nouvelle approche qui mettra en évidence non seulement un couplage entre des états excités, mais aussi un couplage entre différentes coordonnées normales et ainsi pourrons-nous reproduire quantitativement la bande interdite.

Les calculs du spectre d'absorption du complexe hexa-bromo du nickel(II) mettront en évidence l'importance d'inclure plusieurs états électroniques comme paramètres de calcul. Jusqu'à présent, les analyses proposaient des modèles à deux états couplés et ceux-ci se révèlent incapables de simuler correctement une progression vibronique à haute résolution, comme nous le verrons dans le chapitre 4.

Cette observation nous a motivés à comparer, dans le chapitre 5, le modèle traditionnel considérant une transition permise, avec un nouveau modèle à deux transitions permises. Nous avons ainsi découvert qu'une interférence abaisse notablement l'intensité de la bande interdite, empêchant les modèles ne considérant qu'une seule transition permise de reproduire quantitativement des spectres expérimentaux.

C'est l'analyse de cette interférence rapportée et analysée ici pour la première fois, qui conclura cette thèse au chapitre 6. Nous montrerons comment les dynamiques vibroniques peuvent être responsables d'une interférence constructive, si la transition interdite est la première à apparaître dans un spectre d'absorption, ou destructrice, si la transition interdite se trouve énergétiquement entre deux transitions permises par le spin.

Ainsi, la reproduction quantitative des bandes présentant un creux d'interférence a constitué la principale motivation tout au long de cette thèse. Si le fait de considérer le mode normal de vibration O-H dans l'analyse de la progression vibronique apparaissant à 19000 cm^{-1} sur un spectre d'absorption du complexe $\text{Ni}(\text{BrO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, satisfait à l'observation qualitative, le calcul quantitatif montre qu'il existe un couplage entre ce mode et la coordonnée totalement symétrique qui modifie l'intensité de la progression. De même, si le fait de considérer une transition interdite comme responsable de l'apparition d'un creux d'interférence dans plusieurs spectres d'absorption de complexes du nickel(II), réussit à expliquer qualitativement

l'apparition du creux d'interférence, une analyse quantitative montre qu'une interférence produite par le couplage entre plusieurs transitions permises et la transition interdite, est responsable de l'intensité particulière de la bande interdite.

Chapitre 2 : Introduction et théorie

2.1 La spectroscopie d'absorption

Lorsqu'une molécule interagit avec un rayonnement électromagnétique, celle-ci peut l'absorber et ainsi se retrouver dans un état appelé excité. Ce phénomène est à la base de la spectroscopie d'absorption et correspond à une transformation de la structure électronique de la molécule sous l'effet d'une radiation électromagnétique ; un électron peut changer de nombre quantique de spin, ou changer d'orbitale moléculaire, entraînant une modification de la distribution électronique autour de la molécule. Le rayonnement électromagnétique peut provenir de plusieurs sources différentes (lampes, laser, etc.), mais le soleil reste sans doute la source la plus célèbre. En effet, les objets se trouvant sous son influence directe voient leur structure électronique varier, de même que leurs propriétés physiques : ils peuvent chauffer, changer de couleur ou même émettre, à leur tour, un rayonnement. La spectroscopie d'absorption constitue une méthode tout à fait intéressante qui témoigne de certaines modifications de la distribution électronique sous l'effet d'une radiation. Il est possible, à partir de l'observation d'une molécule dans son état excité -soit à la lecture de son spectre d'absorption-, d'en déduire une corrélation entre ses propriétés physiques et ses propriétés électroniques. Si les changements physiques peuvent être aisés à détecter (spectre d'absorption, changement de couleur, réaction chimique), l'étude des changements électroniques peut se révéler plus délicate. C'est sur ce dernier point que la théorie va se révéler être d'un grand secours, comme nous le verrons plus tard.

Un spectre d'absorption constitue un moyen précis d'observer le comportement d'une molécule sous l'effet d'un rayonnement électromagnétique. A partir d'un montage expérimental très simple, il est possible de quantifier la nature du changement, c'est-à-dire évaluer exactement la proportion de lumière absorbée en fonction de la nature du rayonnement, soit sa longueur d'onde. Une molécule absorbe certaines radiations et en laisse passer d'autres : c'est le cas, par exemple, de n'importe quelle substance colorée. C'est ce que va nous apprendre le spectre d'absorption de la figure 2.1, où chaque pic correspond à l'absorption, par un complexe du nickel (II), d'une radiation électromagnétique dont la longueur d'onde peut se lire directement sur l'axe des abscisses. Ainsi, chaque absorption (révélée sur un spectre par l'apparition d'une bande plus ou moins intense et plus ou moins large), correspond à une transition vers un état électronique (ou état excité) différent de celui de la molécule qui ne subit aucune influence électromagnétique (ou état fondamental) [4].

Nous observons clairement, à la figure 2.1, trois pics (ou trois bandes) montrant qu'il existe au moins trois états excités bien distincts les uns des autres (nous verrons, en fait, qu'il en existe plusieurs dont certains peuvent être couplés à d'autres). La première tâche serait de déterminer la nature des états électroniques auxquels correspondent ces bandes, et la théorie va nous y aider.

Il est remarquable d'observer que des changements physiques peuvent avoir une influence sur l'énergie des états électroniques excités. Une variation de la température [37], de pression [38-40] ou une substitution des ligands [7, 11, 13, 41, 42] crée une déstabilisation ou une stabilisation de l'énergie des états excités, entraînant un déplacement des bandes spectroscopiques.

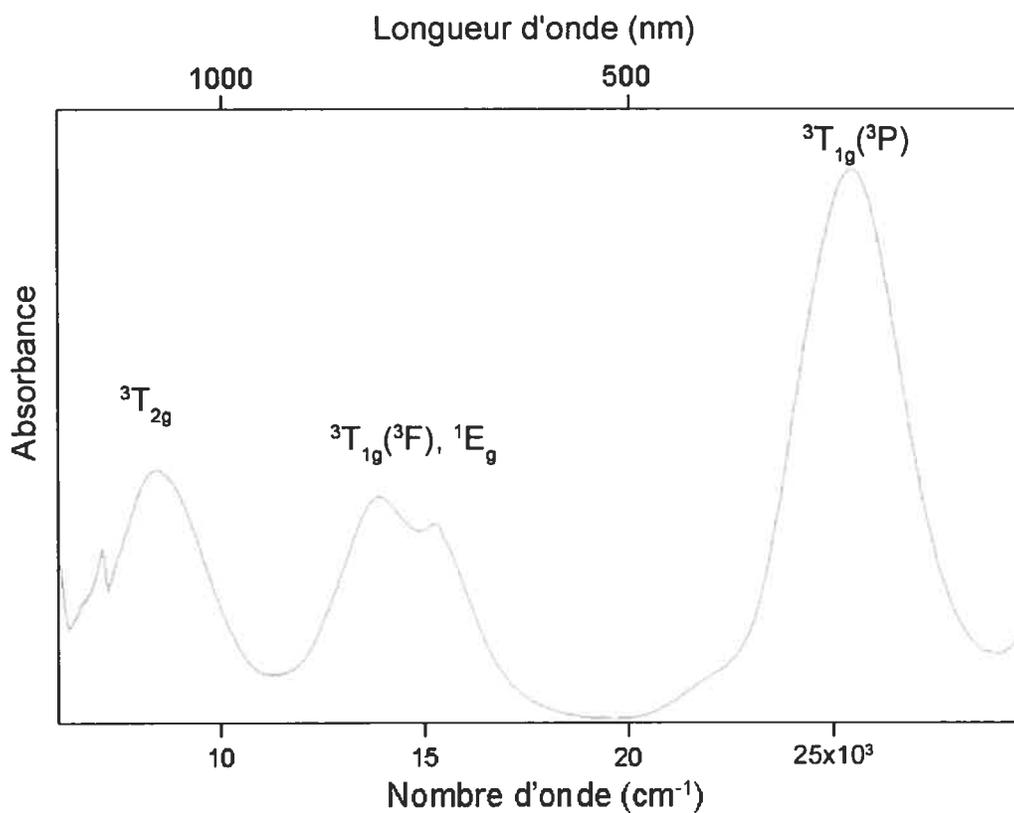


Figure 2.1 : Spectre d'absorption de $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ en solution aqueuse à la température de la pièce.

2.2 Complexes du nickel(II)

Les complexes du nickel(II) constituent un élément récurrent dans nos travaux spectroscopiques. La facilité de synthèse de tels complexes ainsi que la possibilité de changer aisément de ligands rendent attractifs de tels complexes [6-8, 42]. De plus, un couplage spin-orbite non négligeable (de l'ordre de 300 cm^{-1} pour la constante de couplage λ de l'ion libre [9, 43]), rend intéressante leur étude. Chacun de nos métaux sera six fois coordonné et nous prendrons comme base symétrique, la symétrie octaédrique du groupe O_h . Chaque fois qu'il le sera nécessaire, nous indiquerons l'écart par rapport à la symétrie réelle de notre complexe. La configuration électronique du nickel(II) est $[\text{Ar}]3d^8$, c'est-à-dire qu'il présente une couche d incomplète à 2 électrons non-pairés dans un environnement octaédrique. La théorie des groupes identifie la symétrie de l'état fondamental comme étant ${}^3A_{2g}$ et sera capable de nous donner la symétrie de l'ensemble des états excités [44-46].

2.3 La théorie du champ des ligands et le modèle du recouvrement angulaire (AOM)

Dans un environnement octaédrique, les orbitales d se scindent en deux groupes d'orbitales dégénérées : 3 orbitales t_{2g} et 2 orbitales e_g , moins stables. L'écart entre ces deux groupes peut varier et dépend de la force des ligands (symbolisé par Dq). La théorie du champ des ligands identifie cet écart comme étant égal à $10Dq$ [44-47]. De plus, cet écart énergétique correspond, pour des complexes octaédriques à configuration d^8 , à l'énergie de la première transition électronique [48]. Plusieurs autres transitions entre les orbitales t_{2g} et e_g apparaissent dans un spectre d'absorption. Même si ces transitions sont interdites par parité, d'après la règle de sélection de

Laporte (il s'agit de transitions *gerade* → *gerade* [4, 48]), elles possèdent une certaine intensité, car elles sont permises vibroniquement grâce à des vibrations de parité *ungerade*, comme décrit dans la section 2.7.

A partir des énergies des bandes du spectre d'absorption, il est possible de déterminer l'écart énergétique Dq , ainsi que deux autres termes correspondant à la répulsion électronique, appelés paramètres de Racah et symbolisés par les lettres B et C [7, 49]. A l'aide de ces informations, on peut évaluer l'énergie de chacun des états électroniques excités [8].

Il existe une autre méthode de calcul des énergies des états électroniques, équivalente à l'approche traditionnelle du champ des ligands. C'est un modèle développé par Schäffer et appelé modèle du recouvrement angulaire, ou AOM [50]. C'est une méthode très pratique pour décrire les énergies des états électroniques et qui se révèle très efficace quand la symétrie s'abaisse (par exemple lorsqu'un complexe passe d'une symétrie du groupe O_h à une symétrie du groupe D_3 par déformation trigonale). Le modèle traite l'action de chaque ligand sur le métal à l'aide d'informations relatives à l'énergie et à la nature des liaisons (σ, π, δ) entre le métal et le ligand. Le modèle prend en compte les interactions angulaires grâce à un ensemble de trois angles Θ , Φ , et Ψ (angles d'Euler), assigné à chacun des ligands. Cette méthode calcule non seulement les énergies, mais aussi un ensemble de paramètres importants (symétrie et populations des orbitales moléculaires, énergies et caractère des liaisons).

2.4 Le diagramme de Tanabe-Sugano

L'énergie des états électroniques excités dépend ainsi de la force du champ des ligands en ceci que différentes valeurs du champ des ligands donneront différentes valeurs énergétiques des états excités. Il est alors possible de déterminer l'évolution de l'ensemble des énergies de ces états en fonction de la nature du champ des ligands. Le diagramme de Tanabe-Sugano reproduit ce résultat (figure 2.2), la partie de gauche correspondant à un champ faible, alors que la partie de droite correspond à un champ fort. L'état fondamental $^3A_{2g}$ constitue la référence et conserve une même énergie quelque soit la nature du champ.

Pour une force de ligand donnée, le diagramme permet de déterminer l'énergie des maxima d'absorption, soit l'énergie du sommet de la bande apparaissant dans le spectre, pour chacun des états excités. Le complexe du nickel(II) dont le spectre mesuré est reproduit à la figure 2.1, possède H_2O comme ligand dont la valeur $10Dq/B$ est représentée par la ligne verticale en pointillés de la figure 2.2. Il est intéressant de comparer les valeurs des maxima des bandes prévues par le diagramme avec celles obtenues expérimentalement. Outre le fait que nous retrouvons les valeurs expérimentales ainsi que l'agencement des transitions électroniques, le diagramme nous donne d'autres informations très intéressantes. En effet, il donne les énergies des états excités de multiplicités différentes de celle de l'état fondamental. Ces transitions interdites par le spin n'apparaissent donc pas sur le spectre d'absorption, ou très faiblement comme la transition vers l'état $^1T_{2g}$ vers 22000 cm^{-1} . On peut observer, de plus, une bande à double maximum autour de l'énergie correspondant à l'état $^3T_{1g}(^3F)$ (figure 2.1). Il est intéressant de noter que le creux créé par ces deux maxima correspond à l'énergie même de l'état singulet 1E_g , tel que nous l'indique le diagramme de Tanabe-Sugano de la figure 2.2. La raison de cette bande à double

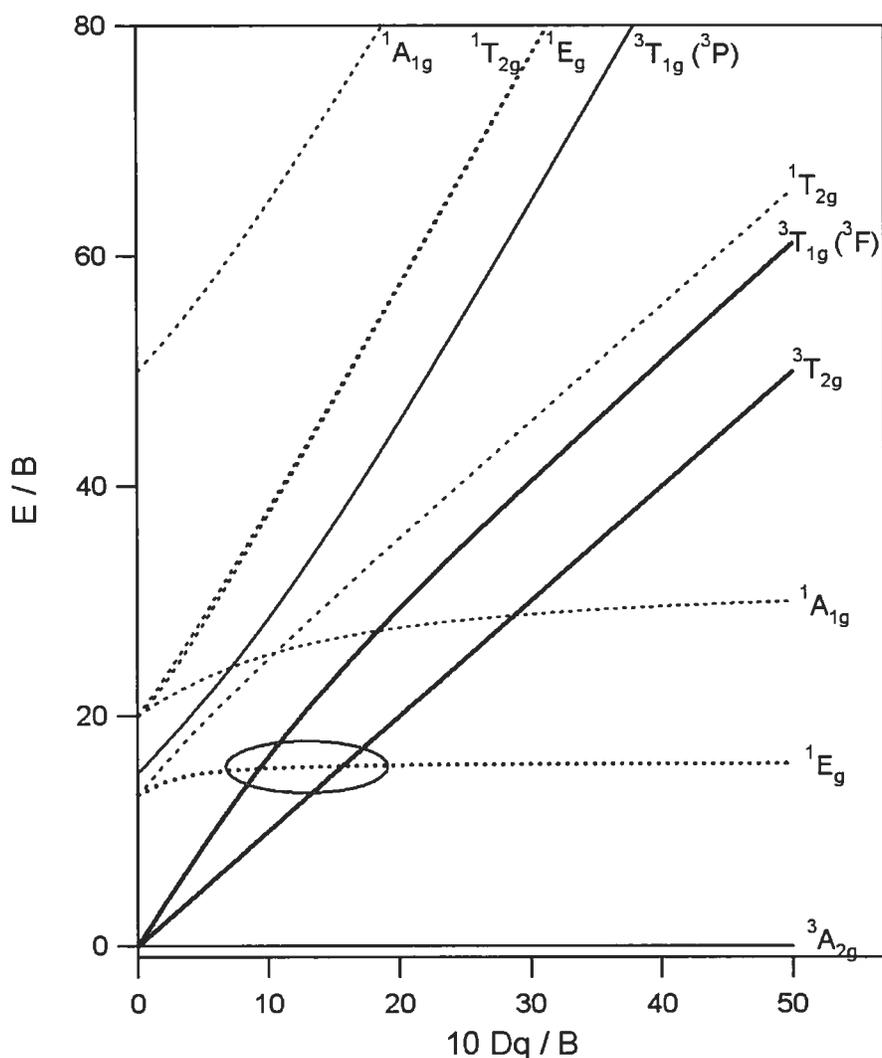


Figure 2.2 : Diagramme de Tanabe-Sugano pour une configuration d^8 en symétrie O_h . Les traits pleins correspondent aux états électroniques de multiplicité de spin identique à l'état fondamental (triplets) et les traits en pointillés à des états électroniques de multiplicité de spin différente de l'état fondamental (singulet). Le trait vertical en pointillés représente la valeur $10Dq/B$ pour le ligand H_2O . L'ovale représente la région énergétique ainsi que la force du champ des ligands considérés pour les spectres analysés dans cette thèse.

maximum a maintes fois été étudiée et sa présence correspond au couplage d'une transition interdite avec la transition permise la plus proche en énergie [15, 16, 19-23, 26, 28, 31, 35, 36, 51-59]. Les caractères inhérents à chacun de ces états vont se mélanger grâce au couplage spin-orbite non nul entre le triplet et l'état singulet et, par conséquent, un pic apparaît correspondant à la transition vers l'état singulet. L'autre détail intéressant provient du fait que la deuxième et la troisième transition permise par le spin à apparaître sur le spectre d'absorption sont toutes deux de symétrie identique, soit ${}^3T_{1g}$. Le couplage entre ces deux états, lui aussi non nul, mélange les deux états électroniques. Ainsi, le deuxième et troisième pic possèdent des caractères qui ne sont plus propres à leur état électronique avant couplage spin-orbite, mais ont des caractères mélangés. Le diagramme de Tanabe-Sugano tient compte du mélange de caractère des états à symétrie identique et ceci est visible par les croisements évités des états ${}^3T_{1g}$ ou 1E_g à la figure 2.2. Ces observations sont à la base de notre recherche : le couplage spin-orbite modifie le caractère, la forme, l'intensité et l'énergie des bandes d'absorption.

2.5 L'approximation de Born-Oppenheimer

La théorie du champ des ligands et le modèle AOM déterminent la position des maxima des bandes d'absorption, mais n'intègrent cependant pas le problème de la largeur des bandes. Elle ne permet pas non plus de prévoir la présence, l'intensité et la largeur des bandes issues du couplage entre états électroniques. De plus, si nous anticipons et observons le spectre résolu du complexe de nickel(II) du chapitre 3 à la figure 3.1, il apparaît clairement une faible structure vibronique sur les pentes aux basses énergies de chacune des bandes d'absorption, due aux transitions

vibrationnelles simultanées à la transition électronique. Ainsi, un calcul cherchant à reproduire des bandes d'absorption doit utiliser une théorie qui allie à la fois le caractère électronique et vibrationnel de la transition.

La chimie quantique peut répondre à ce problème, mais l'équation de Schrödinger (équation 2.1) est impossible à résoudre de façon exacte à cause du couplage entre le mouvement des électrons et celui des noyaux :

$$H\Psi(q,Q) = E\Psi(q,Q) \quad (2.1)$$

Ici, H est l'opérateur Hamiltonien, E l'énergie de la molécule et $\Psi(q,Q)$ la fonction d'onde dépendante des coordonnées électroniques (q) et nucléaires (Q).

En supposant que les noyaux, bien plus lourds que les électrons, se déplacent de manière relativement lente, on peut faire l'approximation suivante : les noyaux ont un mouvement considéré comme stationnaire par rapport au mouvement des électrons. Ceci est connu sous le nom d'approximation de Born-Oppenheimer [60, 61]. L'avantage, c'est qu'en séparant les variables nucléaires et électroniques, la coordonnée électronique peut se calculer pour une configuration nucléaire donnée. Ainsi, peut-on tracer l'énergie des états électroniques en fonction du mouvement des noyaux suivant un seul mode de vibration et, de cette manière, lier les caractères électronique et vibrationnel. Les surfaces décrites (figure 2.3) représentent des états vibroniques et sont appelées surfaces ou puits d'énergie potentielle. Ce type de figure est communément utilisé pour décrire les phénomènes radiatifs (absorption, émission, spectroscopie Raman de résonance) [62].

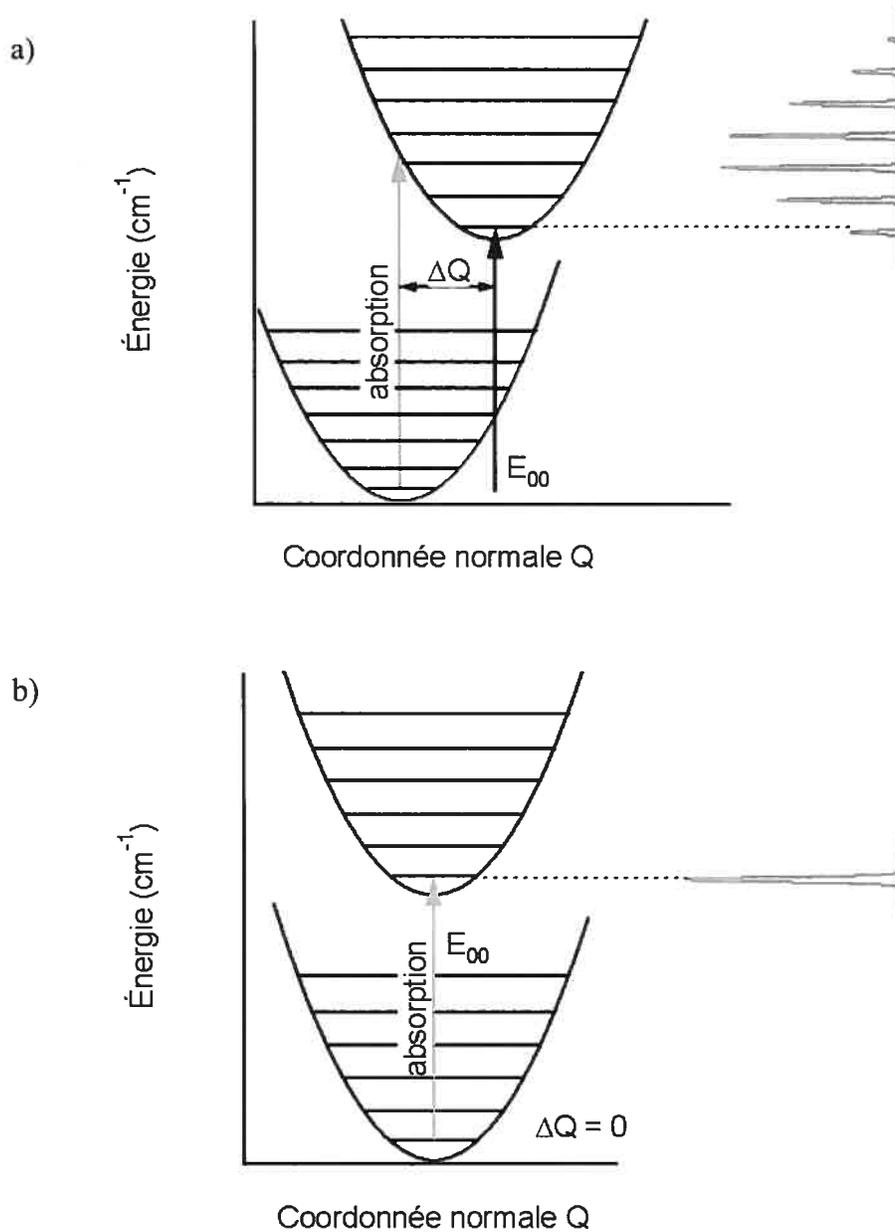


Figure 2.3 : Diagramme des surfaces d'énergie potentielle d'une transition électronique vers un état excité dans le cas où ΔQ est non nul (a) et ΔQ est nul (b). Les spectres d'absorption correspondant à chacun des cas sont représentés sur la partie de droite.

Outre l'approximation de Born-Oppenheimer, nous nous placerons, dans les calculs qui suivront, dans l'approximation harmonique. Chaque surface de potentiel est ainsi décrite par une équation simple, de la forme :

$$V = \frac{1}{2}k(Q - \Delta Q)^2 + E_{00} \quad (2.2)$$

Q représente la coordonnée normale du mode de vibration considéré, ΔQ le décalage du minimum du puits de l'état excité par rapport au minimum du puits de l'état fondamental, k la constante de force harmonique et E_{00} la différence d'énergie entre l'état excité et fondamental (voir figure 2.3). Pour décrire le potentiel de l'état fondamental, il convient évidemment de fixer ΔQ et E_{00} à zéro. Dans nos exemples de la figure 2.3, les constantes de force k sont toutes égales.

2.6 Principe Franck-Condon et distribution de l'intensité dans un spectre d'absorption

Dans les instants précédant l'absorption, la molécule se trouve dans son état fondamental, soit occupant les niveaux électroniques et vibrationnels les plus bas, à basse température. Sous l'effet d'un champ électromagnétique, la molécule voit sa distribution électronique se perturber : il y a transition électronique. L'opérateur Hamiltonien décrivant la molécule peut alors s'écrire :

$$H_{ab} = \langle b | H'(q) | a \rangle \quad (2.3)$$

Ici, H_{ab} représente l'opérateur Hamiltonien pour la transition d'un état a (ou état fondamental) vers un état b (ou état excité) et $H'(q)$ la perturbation (ou l'onde électromagnétique).

$H'(q)$ dépend de l'interaction entre le moment dipolaire électrique ou magnétique du rayonnement et celui de la molécule. Si cette interaction est non nulle, il y aura absorption, soit apparition d'une bande dans le spectre d'absorption. L'intensité dépend directement de cette interaction. L'intensité totale de la bande d'absorption est déterminée par le moment de transition μ_{ab} .

$$\mu_{ab} = \langle a | \mu | b \rangle \quad (2.4)$$

Ici, μ_{ab} représente le moment de transition et μ la nature électrique ou magnétique du dipôle.

En appliquant le principe de Franck-Condon, nous avons directement accès au spectre d'absorption. Ce principe stipule que la conformation nucléaire se réajuste après la transition électronique et non pas durant celle-ci, les noyaux étant beaucoup plus lourds que les électrons [63, 64]. La transition électronique s'effectue donc de manière verticale (figure 2.3), les noyaux demeurant immobiles. Cette transition verticale implique plusieurs niveaux vibrationnels de la molécule à l'état excité. Ainsi, la bande d'absorption sur un spectre est déterminée non seulement par l'intensité totale μ_{ab} , mais aussi par les facteurs Franck-Condon :

$$\left| \langle \Psi_{b,v'} | \mu | \Psi_{a,v} \rangle \right|^2 = |\mu_{ab}|^2 \left| \langle \chi_{b,v'} | \chi_{a,v} \rangle \right|^2 \quad (2.5)$$

Ici, $\chi_{a,\nu}$ représente la fonction vibrationnelle de l'état fondamental au niveau vibrationnel ν et $\chi_{b,\nu'}$ la fonction vibrationnelle de l'état excité au niveau vibrationnel ν' .

Le dernier terme de l'équation 2.5 est appelé facteur Franck-Condon. L'ensemble de ces facteurs détermine la distribution de l'intensité totale. Ils correspondent à l'intégrale de recouvrement de deux fonctions d'onde vibrationnelles, une à l'état fondamental et l'autre à l'état excité. La composante la plus intense sera celle qui correspond au recouvrement des deux niveaux désignés par les deux extrémités de la flèche de la figure 2.3.

Si l'état excité est décalé le long de la coordonnée normale, la transition correspondra à une bande large à la forme d'une distribution de Poisson (spectre de la figure 2.3a), chaque membre de la progression vibronique correspondant au recouvrement non nul entre les fonctions vibrationnelles de l'état fondamental et de l'état excité. Si l'état excité n'est pas décalé, seuls les facteurs Franck-Condon correspondant aux transitions vers un niveau vibrationnel à nombre quantique identique à celui de l'état fondamental seront non nuls. Les recouvrements croisés seront tous nuls, car les fonctions vibrationnelles sont toutes orthogonales les unes aux autres. Ainsi, nous n'aurons qu'un seul pic contenant toute l'intensité (spectre de la figure 2.3b).

2.7 Spectre d'absorption des complexes centrosymétriques

Les complexes du nickel(II) étudiés ici sont centrosymétriques et les transitions *gerade* → *gerade* (qui correspondent aux transitions visibles sur les spectres d'absorption que nous allons étudier) sont interdites par la règle de sélection de

Laporte [4, 48]. L'intensité observée provient d'un couplage du système électronique avec une vibration asymétrique. En effet, les vibrations totalement symétriques vont conserver ce centre de symétrie alors qu'une vibration asymétrique va le détruire, en déformant la molécule et rendant ainsi possible la transition. Ce type de couplage est appelé couplage Herzberg-Teller et est à l'origine de la présence de bandes d'absorption dans les spectres de complexes centrosymétriques.

Les progressions vibroniques ne sont plus ainsi construites sur des origines électroniques (correspondant au recouvrement entre les niveaux vibrationnels de plus basse énergie des états fondamental et excité), mais sur des fausses origines ou origines vibroniques construites à partir des modes asymétriques [62].

2.8 Approche diabatique et adiabatique

Comme nous l'avons vu dans la section 2.2, un couplage entre une transition vers un état interdit par le spin et une transition permise, peut entraîner l'apparition d'une bande d'absorption supplémentaire correspondant à la transition interdite. Ces deux bandes ne sont pas le résultat d'une simple somme, mais sont intrinsèquement liées. Il s'agit du résultat d'une interférence que Fano a été le premier à mettre en évidence en spectroscopie atomique [24, 25].

Un couplage peut s'effectuer lorsque la molécule s'éloigne de l'approximation Born-Oppenheimer. Dans ce cas, les deux puits de potentiel des états excités ne sont plus indépendants l'un de l'autre. Si les noyaux bougent rapidement, on ne peut pas passer d'un puits à l'autre. Dans cette approche, appelée diabatique, les phénomènes sont décrits par un schéma de puits de potentiels similaire à ce que nous avons vu jusqu'à présent (puits en traits plein de la figure 2.4). Lorsque les noyaux bougent lentement, le système peut passer d'un puits à l'autre (considérant un couplage non

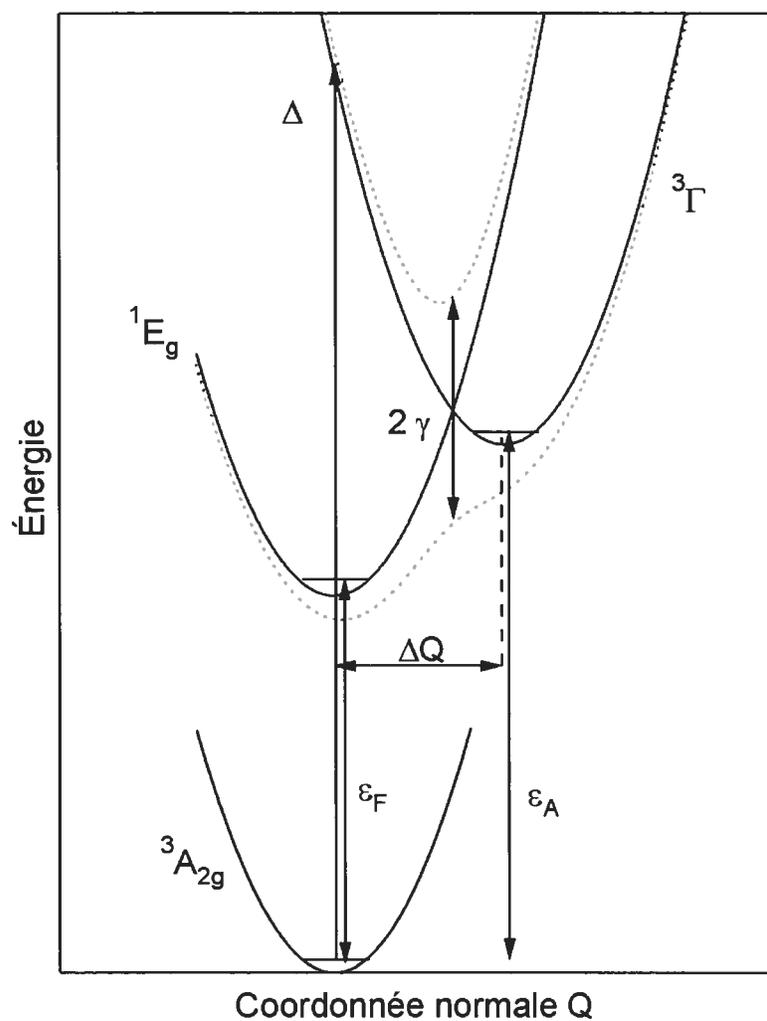


Figure 2.4 : Modèle utilisé pour le calcul d'un spectre d'absorption impliquant l'état excité singulet de plus basse énergie (1E_g) et un état excité triplet proche en énergie ($^3\Gamma$) dans un complexe octaédrique du nickel(II). La coordonnée normale représentée est la coordonnée totalement symétrique. Les traits pleins représentent les surfaces diabatiques et les pointillés, les surfaces adiabatiques. Les paramètres correspondent aux calculs utilisant la propagation du paquet d'onde et ceux utilisant l'équation analytique.

nul), le croisement entre les deux puits n'étant plus "hermétique" comme dans le cas diabatique. Le couplage mène à deux nouveaux puits, ou puits adiabatiques, dont les caractères sont mélangés. Cette approche est représentée par les puits en pointillés de la figure 2.4. Plus le couplage est élevé, plus ces deux puits sont éloignés énergétiquement l'un de l'autre.

Si les équations des potentiels diabatiques ne présentent pas de difficultés et peuvent s'écrire à partir de l'équation 2.2, celles des potentiels adiabatiques sont plus délicates car elles dépendent d'un terme correspondant au couplage. Les potentiels des puits adiabatiques sont les deux solutions du déterminant de la matrice suivante :

$$\begin{pmatrix} \frac{1}{2}k_1(Q - \Delta Q_1)^2 + E_{00(1)} & \gamma \\ \gamma & \frac{1}{2}k_2(Q - \Delta Q_2)^2 + E_{00(2)} \end{pmatrix} \quad (2.6)$$

Ici, $E_{00(1)}$ est l'énergie du premier état excité et $E_{00(2)}$ est celle du second, en prenant comme référence l'énergie de l'état fondamental. γ représente le couplage et est déterminé à partir de la constante de couplage spin-orbite λ [7]. Les termes diagonaux représentent les équations des puits d'énergie potentielle diabatiques et sont donc identiques à ceux de l'équation 2.2.

L'approche diabatique/adiabatique va considérablement modifier l'allure du spectre d'absorption théorique et des transitions interdites observées expérimentalement, telle la bande correspondant aux états ${}^3T_{1g}({}^3F)$ et 1E_g de la figure 2.1, vont apparaître dans le calcul. Il est important de souligner que l'enveloppe d'une telle bande ne correspond absolument pas à la somme de deux distributions de

Poisson [35]. Il y a apparition d'un creux d'interférence, dont la partie la plus basse coïncide avec l'énergie de l'état excité interdit par le spin.

2.9 La théorie dépendante du temps

2.9.1 Modèle exact : propagation du paquet d'ondes

L'approche quantique dépendante du temps se révèle très pratique d'un point de vue conceptuel, surtout dans le traitement d'états électroniques couplés. Elle est basée sur les travaux de Heller [65]. Cette méthode donne des résultats identiques à ceux issus d'une analyse Franck-Condon. Ses avantages, outre une visualisation pratique du phénomène, peuvent apparaître lorsque l'on a affaire à des déformations multiples de la molécule le long de plusieurs modes normaux de vibration [33, 65-68]. Le traitement devient plus aisé, l'approche Franck-Condon pouvant nous forcer à nous restreindre, par souci de clarté, à des diagrammes à un seul mode comme celui de la figure 2.3. La théorie dépendante du temps calcule l'évolution du système dans le temps, après excitation. Cette méthode a été maintes fois appliquée avec succès en chimie de coordination [27, 28, 33] et le développement d'algorithmes efficaces et de programmes peu demandant permet d'utiliser cette théorie à l'aide d'un simple ordinateur personnel [69-75].

La visualisation se fait d'une manière naturelle sur un diagramme comportant des puits de potentiel (figure 2.5). Avant l'absorption, la molécule se trouve à l'état fondamental. Ainsi la fonction d'onde, qui est fonction propre de l'état fondamental (que l'on appelle plus rigoureusement paquet d'ondes Φ car elle est sous une forme exactement localisée [76]), se trouve dans le niveau vibrationnel le plus bas. Un calcul simple peut nous donner la forme de ce paquet d'ondes.

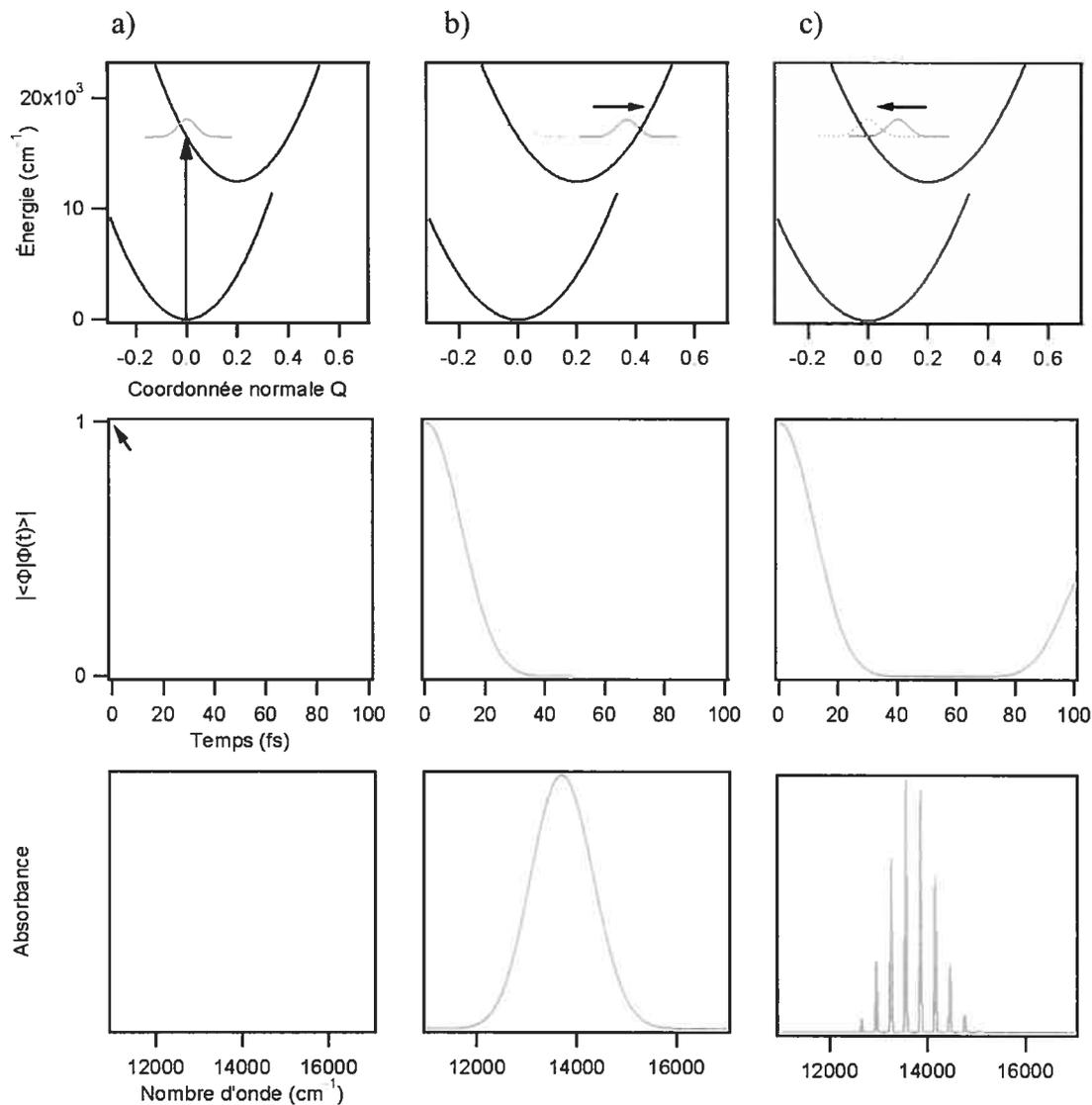


Figure 2.5 : Illustration de la théorie dépendante du temps à trois temps différents (a, b et c) dans le cas d'une absorption. Les figures de la première ligne représentent l'évolution, dans le temps, du paquet d'ondes $\Phi(t)$ sur les surfaces de potentiel diabatiques. Le paquet d'ondes en pointillé représente le paquet d'onde au temps $t=0$, au moment de la transition. Les fonctions d'autocorrélation sont visibles sur les figures de la deuxième ligne. Enfin, les figures de la troisième ligne montrent les spectres d'absorption associés.

Au temps $t = 0$ (figure 2.5a), il y a transition instantanée du paquet d'ondes vers l'état excité. Cette transition se fait de manière verticale depuis l'état fondamental. Le paquet d'ondes se trouve alors dans un état électronique dont il n'est plus fonction propre ; il ne représente plus un état stationnaire et va donc évoluer dans le temps. L'évolution du paquet d'ondes dans le temps $\Phi(t)$ va se dérouler en accord avec l'équation de Schrödinger dépendante du temps.

Le spectre est la transformée de Fourier du recouvrement $\langle \Phi | \Phi(t) \rangle$ qui est appelée fonction d'autocorrélation. Cette fonction représente donc le recouvrement du paquet d'ondes évoluant dans le temps avec le paquet d'ondes à $t = 0$. L'équation fondamentale pour le calcul d'un spectre d'absorption est :

$$I(\omega) = C\omega \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(i\omega t) \left\{ \langle \Phi | \Phi(t) \rangle \exp\left(-\Gamma^2 t^2 + \frac{iE_{00}}{h} t\right) \right\} dt \quad (2.7)$$

Ici, $I(\omega)$ représente le nombre de photons absorbés à la fréquence ω , E_{00} l'énergie de l'origine électronique, C est une constante, Γ un facteur phénoménologique reproduisant les interactions moléculaires qui va définir la largeur des bandes vibroniques individuelles.

La fonction d'autocorrélation est l'ingrédient essentiel de cette équation. Elle est facilement résolue si on procède à plusieurs approximations :

- Les surfaces de potentiel sont harmoniques avec des constantes de force identiques
- Le moment dipolaire μ_{ab} est constant au cours du temps et est indépendant des coordonnées normales
- Les différents modes normaux de vibration ne se mélangent pas à l'état final.

Dans le cas général de plusieurs coordonnées normales, la fonction d'autocorrélation totale sera le produit des fonctions d'autocorrélation pour chaque mode k donné :

$$\langle \Phi | \Phi(t) \rangle = \prod_k \langle \Phi_k | \Phi_k(t) \rangle \quad (2.8)$$

La nature de la fonction d'autocorrélation peut facilement se comprendre à partir de la figure 2.5. Au temps a, nous sommes au temps zéro, le recouvrement des deux paquets d'ondes est total et est donc égal à 1. Il s'agit du premier point de la fonction d'autocorrélation. Le spectre n'est pas encore visible. Le paquet d'ondes se déplace le long du niveau vibrationnel, tel un ressort. Le temps b correspond au maximum de la première période vibrationnelle et le recouvrement est nul. La fonction d'autocorrélation passe d'un recouvrement total à un recouvrement nul. La transformée de Fourier correspond à une bande large et peu résolue. Au temps c, le paquet d'ondes est revenu vers sa position initiale et le recouvrement différent de zéro. La fonction d'autocorrélation atteint un deuxième maximum, moins intense que le premier. Le spectre d'absorption correspondant est un spectre à meilleure résolution : il y a apparition de la progression vibronique. Le spectre calculé au temps b représente l'enveloppe non résolue du spectre au temps c. C'est le facteur phénoménologique Γ qui atténue la fonction d'autocorrélation et qui donne moins d'intensité au deuxième recouvrement. Plus le paquet d'ondes "vibrera" longtemps, meilleure sera la résolution du spectre et plus faible sera la valeur du facteur Γ .

L'allure et la résolution du spectre sont déterminées par trois temps remarquables dans la fonction d'autocorrélation. Ceux-ci sont représentés à la figure 2.6. Le temps T_1 va déterminer la gamme spectrale que va occuper la transition

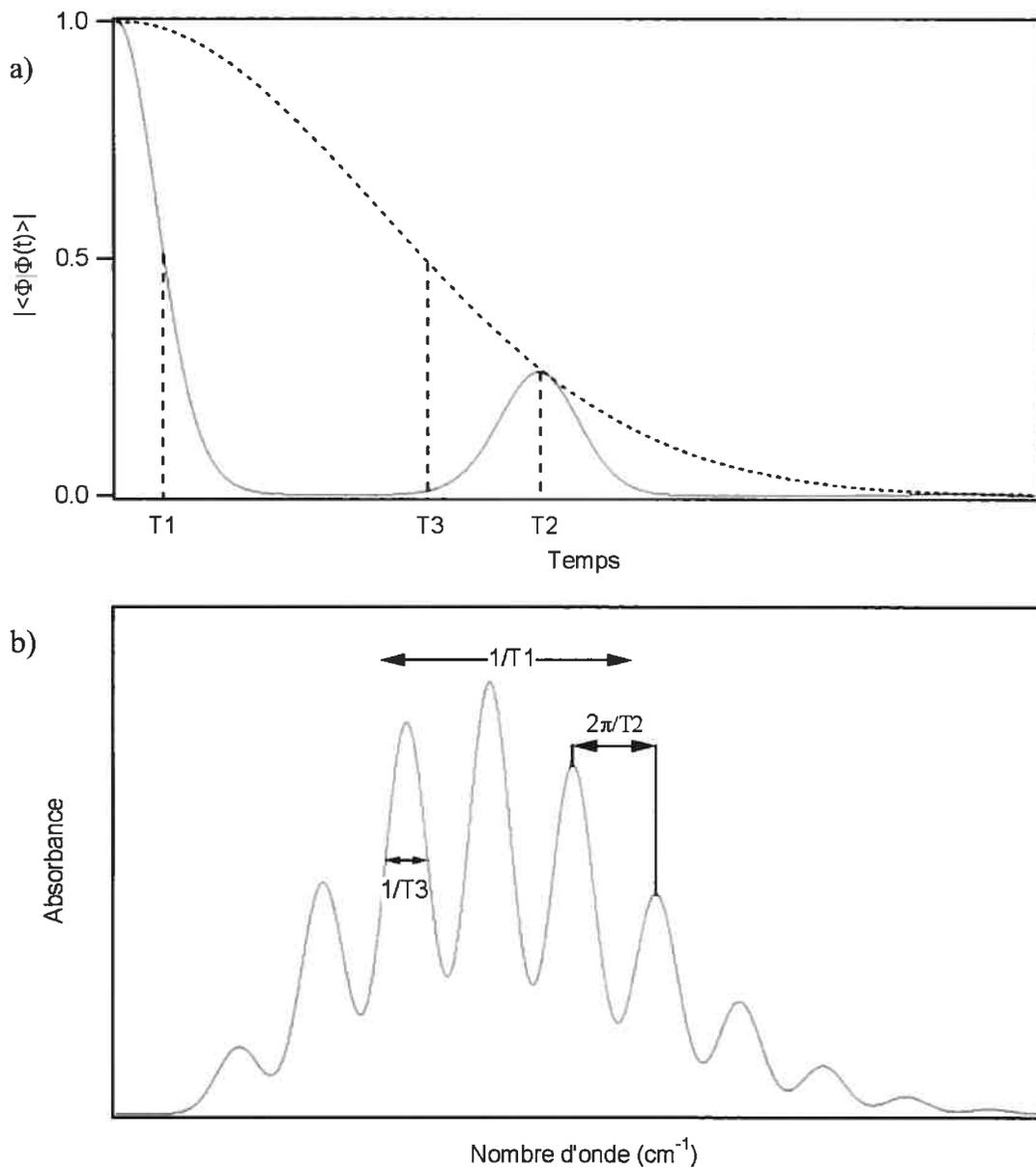


Figure 2.6 : Autocorrélation d'une transition correspondant au diagramme de la figure 2.5a (a) et le spectre d'absorption correspondant (b). Le temps T_1 correspond à l'énergie à mi-hauteur de la décroissance initiale, le temps T_2 au maximum de la première récurrence et le temps T_3 à l'énergie à mi-hauteur l'enveloppe englobant l'ensemble de la fonction d'autocorrélation.

électronique. La valeur $1/T_1$ donne la largeur à mi-hauteur de l'enveloppe de la bande. A ce stade, la bande n'est pas résolue et il faut attendre le temps T_2 pour avoir accès à la progression vibronique. La valeur $2\pi/T_2$ reproduit exactement la fréquence de vibration. La résolution de la bande est déterminée par le temps T_3 de la fonction d'autocorrélation et $1/T_3$ représente la largeur à mi-hauteur de la bande vibronique. Ainsi, l'allure de la fonction d'autocorrélation se révèle être un outil primordial dans l'analyse des spectres d'absorption.

2.9.2 Equation analytique

Une équation analytique a été développée afin de calculer des spectres d'absorption comprenant une transition interdite par le spin proche en énergie d'une transition permise par le spin [34]. Le modèle est basé sur plusieurs approximations : le dipôle de transition ne dépend pas des coordonnées normales, que seul le niveau vibrationnel de plus basse énergie est considéré (les niveaux de plus hautes énergies étant considérés comme secondaires) et les fréquences de vibration des états considérés sont identiques. Cette équation a largement été utilisée et la littérature montre qu'elle a pu reproduire fidèlement les spectres expérimentaux de plusieurs complexes octaédriques du nickel(II) [14, 35, 36], dont certains qui seront étudiés dans cette thèse.

La figure 2.4 illustre ce modèle. Pour les paramètres, nous utilisons les symboles tels qu'ils ont été proposés par les auteurs de la référence originale [34]. Dans les complexes de configuration électronique d^8 , l'état 1E_g , qui possède la même configuration électronique que l'état fondamental, ne se trouve pas décalé le long de la coordonnée normale totalement symétrique, contrairement aux transitions

intraconfigurationnelles (états excités triplets, voir diagramme Tanabe-Sugano, figure 2.2). Ainsi, le minimum du puits de l'état singulet correspond à celui de l'état fondamental alors que l'état triplet voit son minimum décalé de ΔQ . En absence de couplage, le sommet de la bande de l'état triplet est donné par le paramètre Δ , l'énergie de l'origine de la transition permise est ε_A , celle de la transition interdite est ε_F et chacun des états est décrit par un puits de potentiel diabatique (puits en traits pleins). Le couplage γ construit les puits de potentiel adiabatiques (en pointillés). L'opérateur Hamiltonien décrivant un tel cas de figure est donné à l'équation 2.1. Le spectre calculé pour deux états couplés est donné par l'équation 2.7. En faisant l'approximation que seul l'état vibrationnel de plus basse énergie participe au calcul, l'intensité de la bande (équation 2.7) directement liée à la section efficace $\sigma(\omega)$, s'écrit :

$$\sigma(\omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \left(\frac{\beta}{1 - \gamma^2 \alpha \beta} \right) \quad (2.9)$$

Ici, β représente la section efficace de la transition permise, α la section efficace de la transition interdite et γ le couplage entre les deux transitions (couplage spin-orbite). Les équations des sections efficaces α et β sont :

$$\alpha = \frac{1}{\omega - \varepsilon_F + i\Gamma} \quad (2.10)$$

$$\beta = \frac{1}{\omega - \Delta + i\sqrt{\omega_0 \lambda}}$$

Ici, λ représente la différence d'énergie entre les valeurs Δ et ε_A de la figure 2.4. Ce modèle reproduit l'effet d'interférence qui se produit lorsqu'un état permis est

couplé à un état interdit [14, 34-36]. Nous allons considérer, dans un prochain chapitre, la légitimité quantitative de ce modèle à une transition électronique [77].

2.9.3 Comparaison entre l'équation analytique et le modèle exact

Nous avons utilisé l'équation analytique à maintes reprises pour calculer les spectres d'absorption en solution de complexes de nickel(II). Ce modèle se prête parfaitement dans le cas de spectres peu résolus où la détermination exacte des paramètres spectroscopiques est plus aléatoire. Cette équation se révèle un outil souple et très pratique pour calculer des spectres peu résolus et la littérature comporte de nombreux témoignages attestant de sa pertinence et de la légitimité des paramètres qui en émanent [14, 35, 36].

Lorsque nos modèles théoriques se trouvaient dans le champ d'application de cette équation, nous l'avons, à chaque fois, appliquée. Une comparaison avec le calcul exact s'est avérée néanmoins nécessaire afin de s'assurer du bien-fondé des paramètres calculés. Une telle étude sur des complexes du nickel(II) et du chrome(III) a été publiée et les conclusions montrent que, dans le cas de spectres peu résolus, les différences entre les deux modèles sont mineures [14]. Nous avons repris une telle comparaison avec un de nos complexes et une conclusion identique à celle de l'article nous a confortés dans l'utilisation systématique de l'équation analytique pour l'analyse de spectres en solution. Ces résultats sont reproduits en annexe 1.

2.10 Techniques expérimentales

Les spectres résolus à basse température de $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, de $\text{Cs}[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{PO}_4)$, de $\text{MgBr}_2:\text{Ni}^{2+}$ et de $\text{CsMgBr}_3:\text{Ni}^{2+}$ ont été réalisés par l'équipe de recherche des Professeurs Hans U. Güdel et Philip L. W. Tregenna-Piggott de l'Université de Berne. Les spectres d'absorption en solution ont été réalisés par Alexandre Rodrigue-Witchel et Marie-Christine Nolet sur un spectrophotomètre Cary 5E de Varian à double faisceau. Cet appareil est muni d'une lampe au deutérium (pour des spectres dans la région des ultra-violet) et d'une lampe au tungstène (pour des spectres dans la région du proche IR et visible) ainsi que deux détecteurs (photomultiplicateur Hamamatsu R928 pour l'UV et d'un photoconducteur de PbS pour le proche IR). Il peut couvrir une gamme spectrale de 190 nm à 3500 nm et possède une résolution maximale de 0.04 nm. Pour les variations de température, un cryostat Oxford a été utilisé. Le spectre Raman a été mesuré à l'aide du système de microscopie Raman InVia. Celui-ci est équipé d'un microscope Leica qui permet de collecter la lumière diffusée par l'échantillon. Nous avons utilisé la longueur d'onde de 514,5 nm (laser Ar^+) pour l'excitation de notre échantillon.

Les calculs AOM ont été effectués grâce au logiciel AOMX développé par Heribert Adamsky de l'Université Heinrich-Heine à Düsseldorf en Allemagne [78]. Les calculs des spectres ont été effectués par des programmes utilisant la théorie dépendante du temps. Le premier programme est basé sur l'équation analytique citée plus haut. Le deuxième est un logiciel développé par le professeur D. Neuhauser et D. Walter qui permet de calculer les spectres d'absorption suivant plusieurs coordonnées normales (jusqu'à un maximum de 3), impliquant un nombre indéterminé d'états électroniques. Ce dernier programme s'appuie sur la théorie

dépendante du temps et sur plusieurs articles publiés sur la diffusion Raman [79-82]. La propagation du paquet d'ondes s'effectue numériquement par la méthode de l'opérateur séparé développé par M. D. Feit et J. A. Fleck [70]. Le mode opératoire du programme est présenté en annexe 2. Nous avons calculé les orbitales HOMO et LUMO du complexe $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ de symétrie du groupe T_h , à partir d'un calcul basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Nous avons utilisé une fonctionnelle B3LYP et des fonctions de bases 6-31+G*. Ces calculs ont été effectués à l'aide du programme Spartan [83].

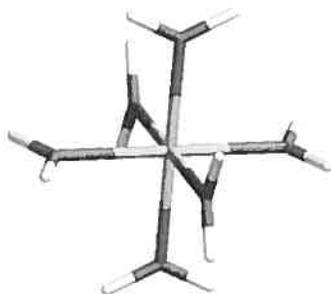
Chapitre 3 : Transition intraconfigurationnelle “*spin-flip*” centrée sur le métal possédant une progression vibronique impliquant un mode localisé sur les ligands

3.1 Introduction

Le complexe $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (figure 3.1a) constituera notre principal outil de travail dans ce chapitre. Cristaux de haute symétrie au site du nickel(II) (groupe T_h) [13], $\text{Ni}(\text{BrO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Cs}[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{PO}_4)$ présentent des spectres d'absorption à basse température épurés et très résolus (figures 3.1b et 3.16). L'analyse quantitative de ce spectre nous amènera à remarquer la présence, dans une transition centrée sur le métal, d'une progression vibronique provenant d'un mode localisé sur les ligands. Si cette progression a depuis longtemps été identifiée [11, 13], c'est la première fois qu'elle est mise en évidence d'une manière théorique. La haute symétrie constitue un avantage pour l'analyse de ces complexes. Elle permet de déterminer la nature et le nombre exact d'états électroniques excités entrant en jeu, ainsi que leurs possibles interactions.

Le spectre d'absorption proche IR-VIS de $\text{Ni}(\text{BrO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (figure 3.1b) présente une série de bandes de transition d-d bien distinctes. Parmi celles-ci, une bande présente deux maxima autour de 15000 cm^{-1} suivis d'une progression vibronique intense aux hautes énergies de la bande débutant à 16000 cm^{-1} , elle-même suivie d'une autre progression, moins intense, à environ 19000 cm^{-1} . Nous verrons

a)



b)

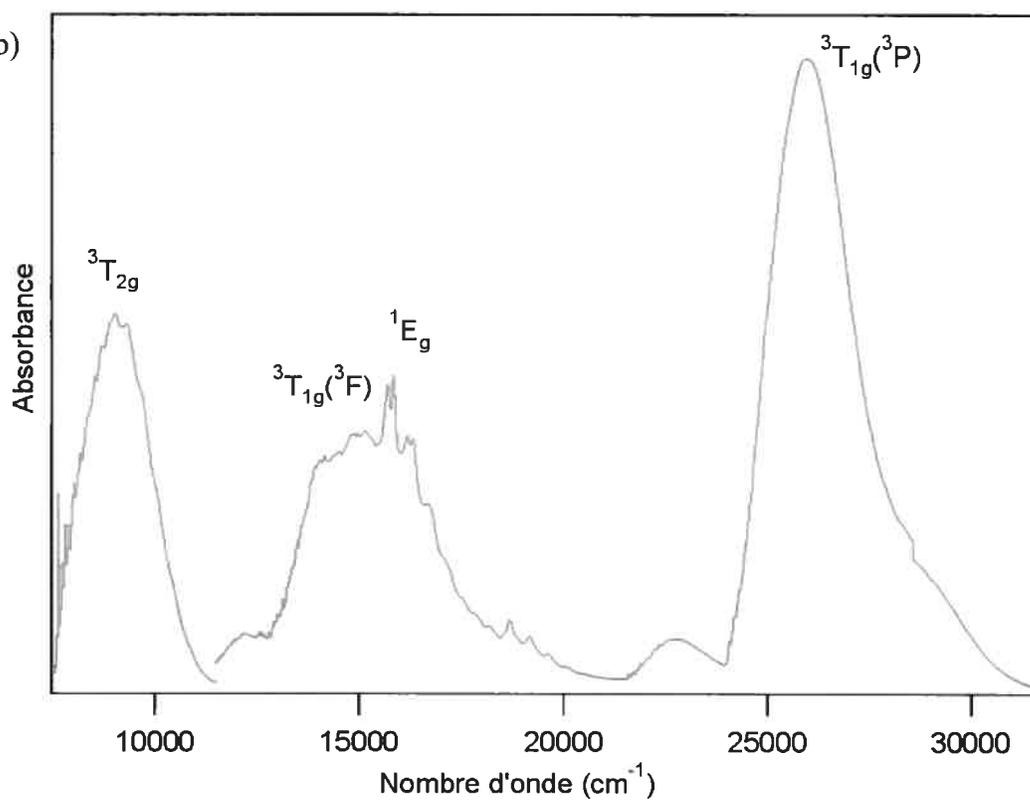


Figure 3.1 : a) Structure du complexe $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ de symétrie du groupe T_h .

b) Spectre d'absorption du cristal $\text{Ni}(\text{BrO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à 15 K. Les étiquettes correspondent aux états électroniques du diagramme de Tanabe-Sugano de la figure 2.2.

que les différences d'énergies entre chaque pic composant ces progressions sont supérieures aux fréquences du mode d'étirement métal-ligand totalement symétrique de l'état fondamental. Cette différence provient de l'interaction, par couplage spin-orbite, entre états de même symétrie, comme nous le démontrerons grâce au modèle théorique présenté au chapitre 2.

3.2 Analyse qualitative du spectre d'absorption d'un cristal de $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ à basse température

Les bandes d'absorption du spectre du complexe $Ni(BrO_3)_2 \cdot 6H_2O$ sont aisément identifiables grâce à un diagramme Tanabe-Sugano (figure 2.2). Chacune des transitions est interdite par la règle de sélection de Laporte ; des origines vibroniques sont à l'origine de l'intensité des bandes ainsi que de l'allure générale du spectre (chapitre 2.7). Comme nous l'avons vu au chapitre 2, la largeur des bandes est un témoin direct du décalage du minimum du puits de potentiel de l'état excité, par rapport à celui de l'état fondamental ${}^3A_{2g}$, le long de la coordonnée totalement symétrique (correspondant ici à l'étirement de la liaison métal-ligand Ni-O). Les trois bandes intenses observées sont larges, ce qui implique que les états excités correspondant présentent des molécules aux liaisons métal-ligands distinctes de l'état fondamental. Il s'agit donc de transitions vers des états à configurations électroniques différentes de celle de l'état fondamental ou interconfigurationnelles. Il est possible, à partir de la faible structure vibronique présente sur la partie aux basses énergies de chaque bande du spectre d'absorption, d'évaluer l'énergie de vibration de l'état excité correspondant. Sur chacune des bandes larges, une faible structure vibronique peut

être décelée et l'écart entre chacun de ses membres est de 350 cm^{-1} (la structure vibronique de la bande ${}^3T_{1g}({}^3F)$ est représentée à la figure 3.3a). Cette progression peut être identifiée par spectroscopie Raman. La figure 3.2 montre le spectre Raman du cristal du complexe $\text{Ni}(\text{BrO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à la température de la pièce. Le pic intense à 374 cm^{-1} est attribué à l'énergie de vibration du mode totalement symétrique d'étirement Ni-H₂O de l'état fondamental [84].

La bande correspondant à la transition interdite par le spin vers l'état 1E_g , possède une structure vibronique différente des autres : de tous les pics qui la composent, le premier est le plus intense. Cela est caractéristique de transitions vers des surfaces de potentiel faiblement décalées le long du mode totalement symétrique, par rapport à la surface de potentiel de l'état fondamental. Le diagramme de Tanabe-Sugano de la figure 2.2 montre que l'énergie du maximum de la bande interdite demeure parallèle à celle de l'état fondamental le long de l'axe des abscisses et ainsi ne dépend pas de la force des ligands. Une configuration électronique identique à celle de l'état fondamental, soit $t_{2g}^6 e_g^2$, explique un tel comportement. La seule différence entre ces deux configurations provient d'un spin retourné sur une des orbitales e_g : il s'agit d'une transition de type "*spin-flip*" ou intraconfigurationnelle. On peut donc s'attendre à des énergies de vibration comparables, ainsi qu'à un décalage nul des minima des surfaces d'énergie potentielle. Généralement la conséquence d'une telle transition sur un spectre d'absorption est une bande étroite, très peu intense et sans aucune progression vibronique [85]. Cet écart majeur entre l'allure classique et celle du spectre de la figure 3.1b témoigne de l'existence d'un couplage de cet état avec l'état le plus proche en énergie ${}^3T_{1g}({}^3F)$, permis par le spin [10]. La progression vibronique intense débutant vers 16000 cm^{-1} comprend des membres inégalement

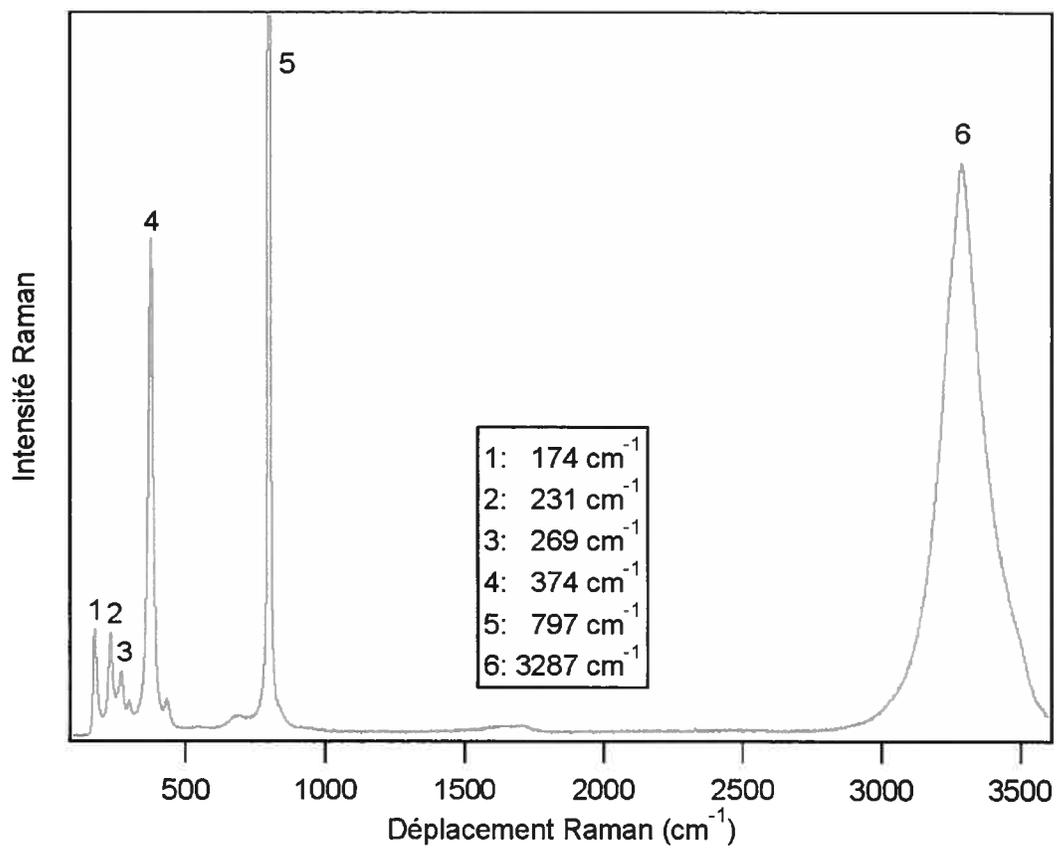


Figure 3.2 : Spectre Raman du cristal $\text{Ni}(\text{BrO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à température de la pièce.

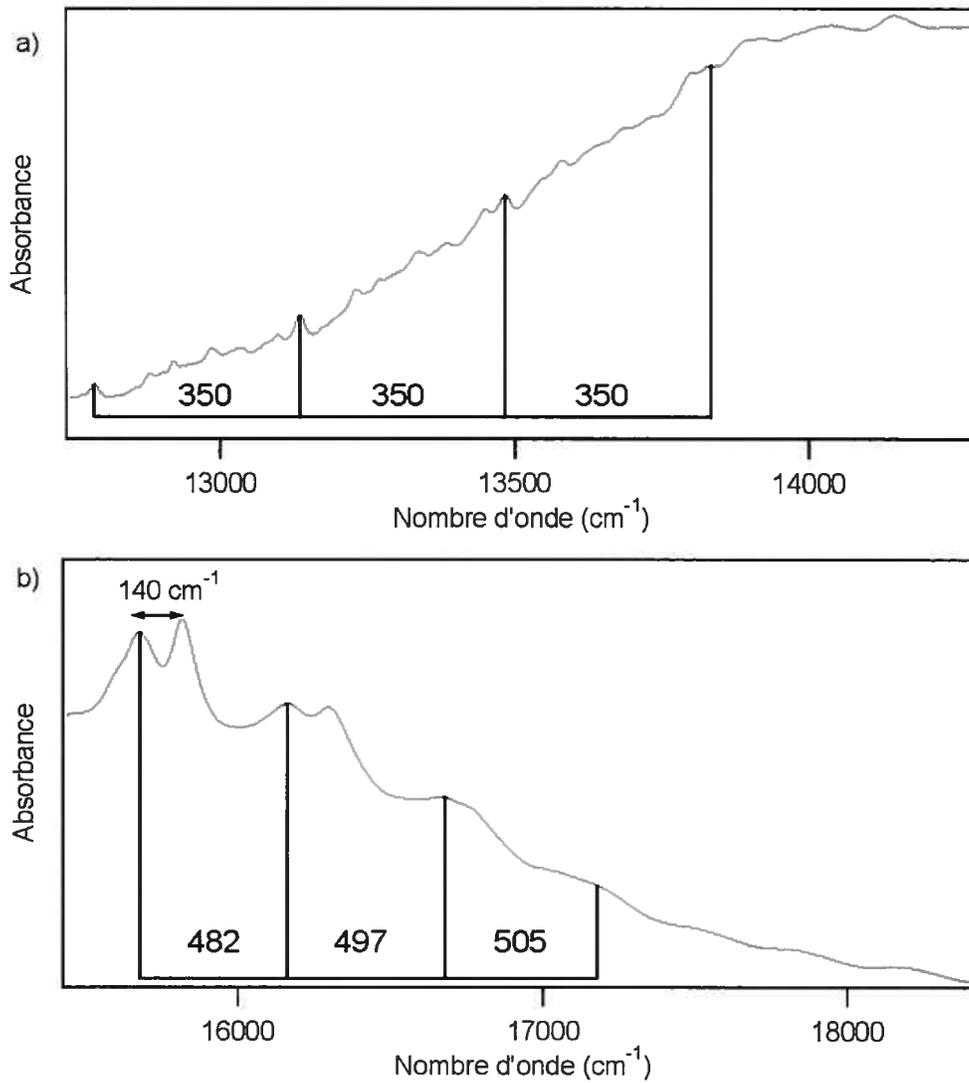


Figure 3.3 : Progression vibronique harmonique (a) et anharmonique (b) sur le spectre d'absorption du cristal Ni(BrO₃)₂·6H₂O à 15 K dans la région des bandes ³T_{1g}(³F) et ¹E_g.

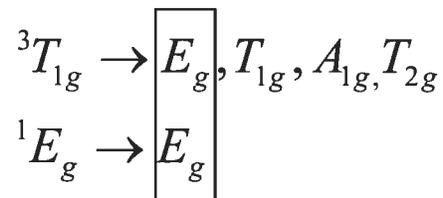
espacés, témoins d'un comportement anharmonique (figure 3.3 b). De plus, le spectre Raman (figure 3.2), ne présente aucune vibration de l'état fondamental correspondant à une énergie d'environ 490 cm^{-1} .

Une récurrence de la progression vibronique débutant à 16000 cm^{-1} , s'observe à 3000 cm^{-1} de celle-ci, soit à 19000 cm^{-1} . Moins intense, sa forme générale est cependant similaire. Identifiée à plusieurs reprises [11, 13], elle implique le mode de vibration d'étirement O-H des ligands aquo, dont l'énergie de vibration est de 3000 cm^{-1} .

La progression vibronique apparaissant à 16000 cm^{-1} est composée de deux progressions (figure 3.3b), identiques l'une par rapport à l'autre, mais espacées d'environ 140 cm^{-1} . Cette « double » progression provient de deux origines vibroniques différentes, espacées de 140 cm^{-1} et sur chacune desquelles se construit la progression correspondant au mode totalement symétrique [11]. Notre modèle ne considère qu'une seule origine vibronique et ne va donc reproduire qu'une seule de ces deux progressions. De plus, le calcul négligera la contribution du moment dipolaire magnétique sur lequel se construisent les progressions vibroniques basées sur l'origine électronique. La motivation d'une telle approximation trouve son origine dans le fait que les intensités des progressions permises par le mécanisme du dipôle magnétique sont négligeables par rapport aux intensités des progressions permises par le mécanisme du dipôle électrique. En outre, il a été constaté que, pour de nombreux spectres résolus de complexes de métaux de transition, la distribution des intensités des progressions construites sur des origines vibroniques est identique à celle qui est basée sur des origines électroniques [86].

3.3 Détermination des états électroniques entrant en jeu

A partir des informations lues sur le spectre d'absorption expérimental, la théorie du champ des ligands peut facilement donner accès à l'ensemble des états électroniques caractérisant ce complexe (chapitre 2.3). Nous nous sommes servis du modèle du recouvrement angulaire AOM, implémenté dans le programme AOMX [78] pour leur détermination. Les paramètres correspondants sont présentés au tableau 3.1. Les énergies ont été calculées en symétrie du groupe T_h , les autres paramètres, tels que les énergies de liaisons et les paramètres de Racah, sont déduits du spectre. Par l'action du couplage spin-orbite (nous avons pris une constante de couplage $\lambda = 300 \text{ cm}^{-1}$, valeur proche de celle de l'ion libre de 270 cm^{-1} obtenue par résonance paramagnétique électronique [43]), les états suivant sont obtenus :



Les deux états de multiplicités différentes sont couplés à travers les états E_g issus du couplage spin-orbite, les états T_{1g} , A_{1g} et T_{2g} conservant entièrement leur caractère triplet initial dans notre modèle. De la valeur de ce couplage dépend fortement la proportion du mélange de caractères entre l'état E_g provenant de l'état triplet et celui provenant de l'état singulet [10]. Il en va de même des énergies de ces deux états, comme cela est représenté à la figure 3.4. Pour un couplage nul, ils sont confondus avec les états ${}^3T_{1g}$ et 1E_g , chacun ayant un caractère qui lui est propre. A mesure que la valeur du couplage augmente, le caractère de chacun des deux états devient de moins en moins bien défini.

Paramètre	$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$
B (cm^{-1})	950
C (cm^{-1})	3800
Dq (cm^{-1})	6665
e_σ (cm^{-1})	3520
e_{π_\perp} (cm^{-1})	974
e_{π_\parallel} (cm^{-1})	0
1E_g (cm^{-1})	14622
${}^3T_{1g}({}^3F)$ (cm^{-1})	14343
ζ (cm^{-1}) ($\zeta = -2 \lambda$ for Ni^{2+})	600
$E_g({}^1E_g)$ (cm^{-1})	15618
$E_g({}^3T_{1g})$ (cm^{-1})	14054
$A_{1g}({}^3T_{1g})$ (cm^{-1})	13632
$T_{1g}({}^3T_{1g})$ (cm^{-1})	14104
$T_{2g}({}^3T_{1g})$ (cm^{-1})	14850

Tableau 3.1: Paramètres AOM utilisés pour simuler un spectre d'absorption du cristal $\text{Ni}(\text{BrO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Seuls les résultats correspondant aux états excités ${}^3T_{1g}$ et 1E_g sont présentés.

Les angles Ψ utilisés et qui définissent le cas où e_{π_\perp} est différent de e_{π_\parallel} sont de 135° et 45° .

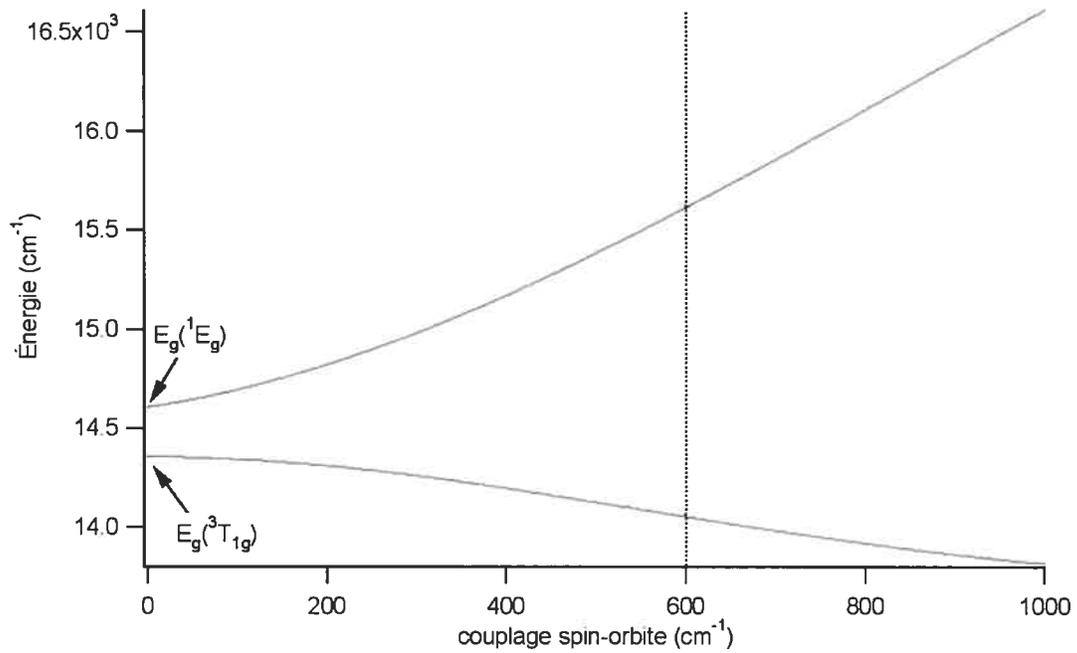


Figure 3.4 : Energies des états couplés E_g provenant des états ${}^3T_{1g}$ et 1E_g en fonction du couplage spin-orbite. Les pointillés représentent la valeur du couplage spin-orbite utilisée pour les calculs.

Les puits d'énergie potentielle que le modèle basé sur la théorie dépendante du temps utilise, sont construits le long du mode d'étirement Ni-OH₂, totalement symétrique. Ainsi que nous l'avions déjà mentionné, on ne devrait pas s'attendre à ce que le minimum du puits correspondant à l'état singulet soit décalé par rapport à l'état fondamental, les deux états ayant la même configuration électronique. Un raisonnement similaire peut s'appliquer aux constantes de force et l'on suppose ainsi des énergies de vibration identiques entre ces deux états. L'état excité triplet possédant davantage de densité électronique dans les orbitales LUMO e_g à caractère anti-liant, on s'attend à une élongation du lien Ni-O à l'état excité, donc à un décalage du minimum du puits de potentiel vers les valeurs positives, ainsi qu'à une baisse de la constante de force et donc de l'énergie de vibration métal-ligand. La largeur de la bande expérimentale d'absorption détermine la valeur du décalage (cf. chapitre 2.5). Les paramètres spectroscopiques employés pour le calcul figurent au tableau 3.2. Les valeurs énergétiques calculées par AOM ont toutes été augmentées de 565 cm⁻¹ dans le calcul de la bande considérée. Un calcul AOM considère l'ensemble des bandes du spectre d'absorption et dépend fortement de la résolution expérimentale. Ainsi, l'énergie des états particuliers impliqués dans la formation d'une seule bande d'absorption n'est-elle pas rigoureusement précise. De plus, une correction d'environ 500 cm⁻¹ paraît acceptable compte tenu de la gamme spectrale étudiée. Les puits d'énergie potentielle se construisent à partir de ces paramètres. Les états non couplés ont des puits de forme classique tels que représentés à la figure 3.5. La différence d'énergie entre les états T_{1g}, A_{1g} et T_{2g} s'explique par une influence différente de l'action du couplage spin-orbite sur chacun d'entre eux. Enfin, on suppose que tous les états provenant de l'état triplet possèdent un décalage similaire.

La construction des puits de potentiel pour les deux états couplés, représentés à la figure 3.6, fait appel à la matrice 2.6 du chapitre 2. Les puits de potentiel

Paramètre	$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$
ω_0 (état fondamental) (modes Ni-O/O-H) (cm^{-1})	397/3000
ω_0 ($^1\Gamma$) (cm^{-1})	397/3000
ω_0 ($^3\Gamma$) (cm^{-1})	355/3000
ΔQ ($^1\Gamma$) (Å)	0.0/0.0
ΔQ ($^3\Gamma$) (Å)	0.239/0.01
λ (cm^{-1})	300
γ (cm^{-1})	$\sqrt{6} \lambda$
Γ (cm^{-1})	60
E_{00} E_g (1E_g) (cm^{-1})	15187 * ($\lambda=0$)
E_{00} E_g ($^3T_{1g}$) (cm^{-1})	12983 * ($\lambda=0$)
E_{00} A_{1g} ($^3T_{1g}$) (cm^{-1})	12273 *
E_{00} T_{1g} ($^3T_{1g}$) (cm^{-1})	12745 *
E_{00} T_{2g} ($^3T_{1g}$) (cm^{-1})	13491 *

Tableau 3.2 : Paramètres spectroscopiques utilisés pour calculer la bande correspondant à la transition vers les états $^3T_{1g}$ et 1E_g du spectre d'absorption du cristal $\text{Ni}(\text{BrO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à 15K. Les barres obliques séparent les valeurs pour le mode d'étirement totalement symétrique Ni-O et le mode d'élongation O-H.

* les valeurs calculées par AOM ont toutes été augmentées de 565 cm^{-1} pour correspondre au spectre expérimental.

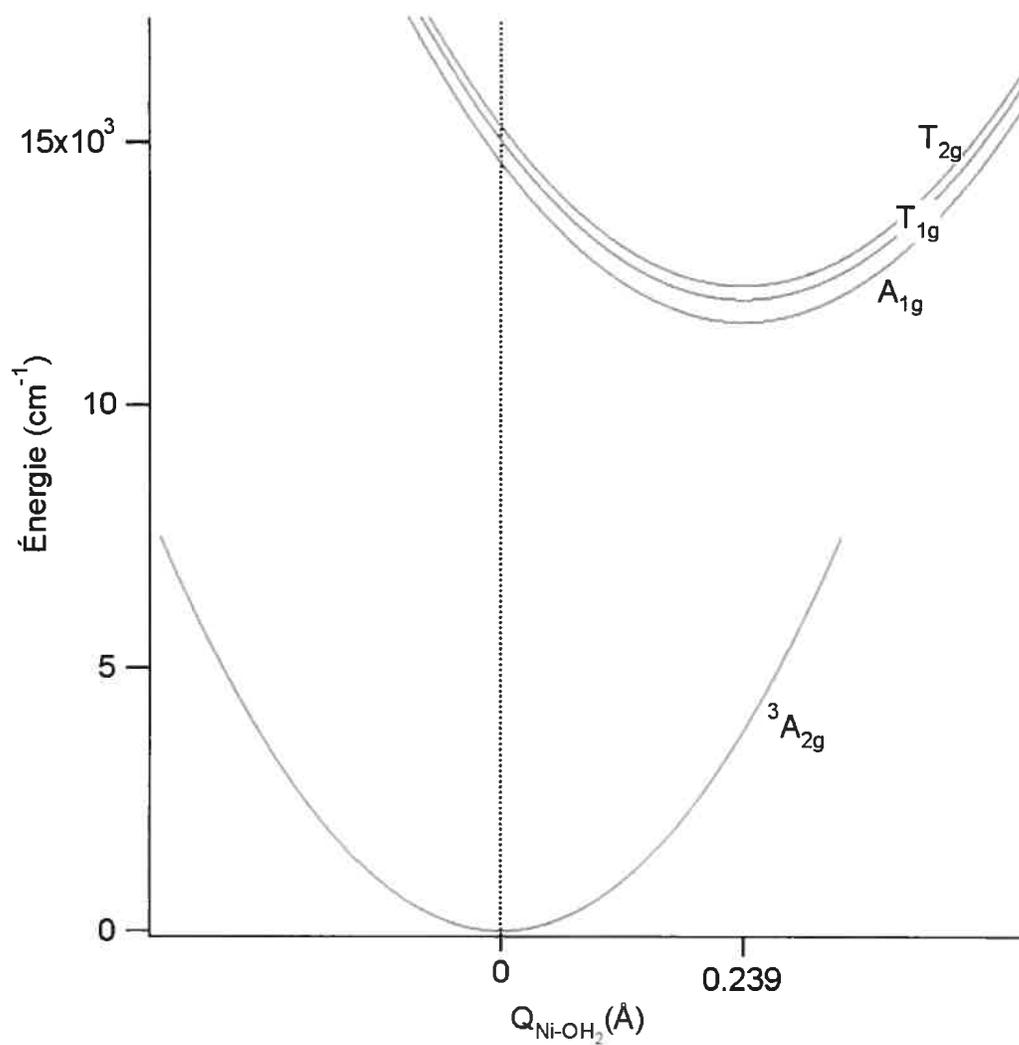


Figure 3.5 : Puits de potentiel des états non couplés émergents de l'état ${}^3T_{1g}({}^3F)$ du complexe octaédrique $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. La ligne en pointillés représente la transition Franck-Condon.

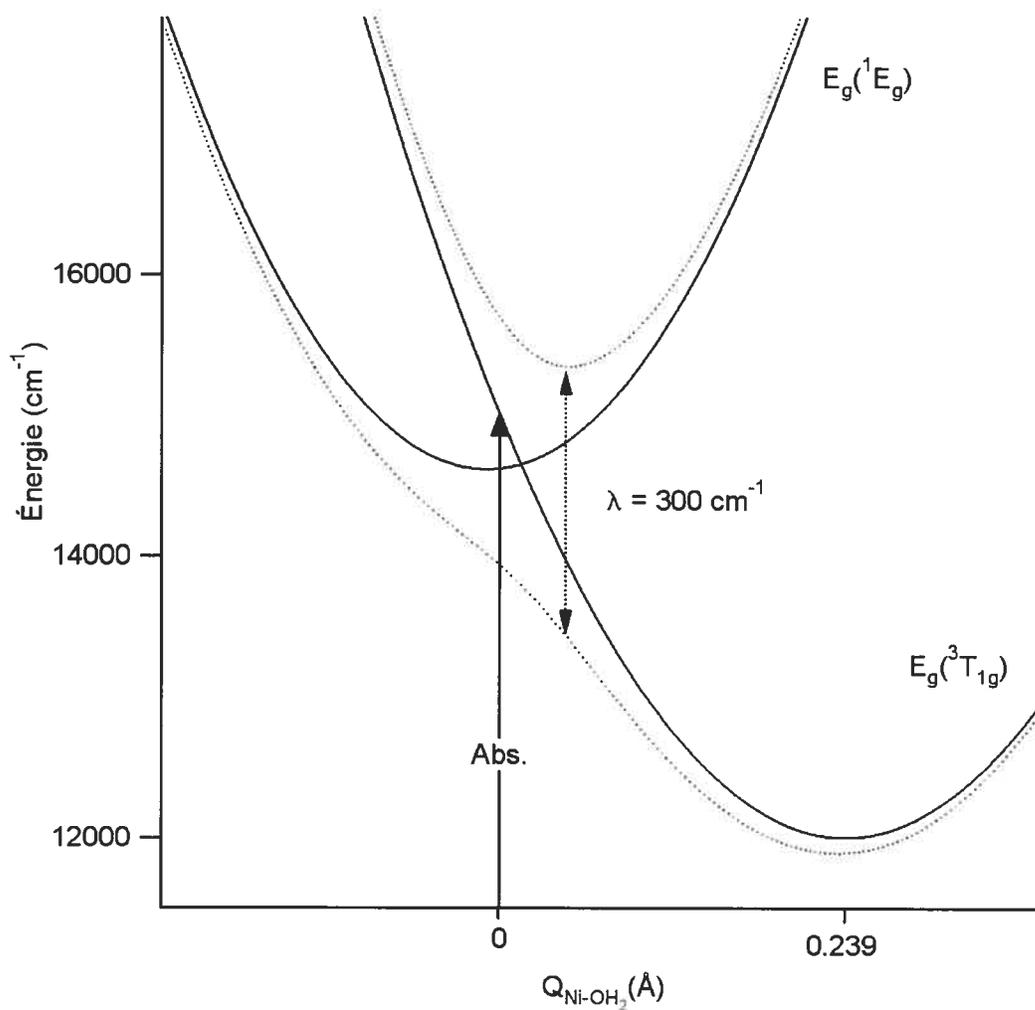


Figure 3.6 : Puits de potentiel diabatiques (traits pleins) et adiabatiques (pointillés) des deux états couplés E_g émergeant des états ${}^3T_{1g}({}^3F)$ et 1E_g du complexe octaédrique $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. La flèche représente la transition Franck-Condon depuis l'état fondamental.

diabatiques sont calculés par les deux équations de la diagonale et les puits de potentiel adiabatiques par les racines du déterminant de cette matrice. Le terme hors diagonale, soit la constante de couplage γ , est responsable du croisement évité entre les deux puits adiabatiques. Entre les deux états E_g issus des états ${}^3T_{1g}$ et 1E_g d'un complexe à configuration d^8 , cette valeur est égale à $\sqrt{6}\lambda$ [7].

La comparaison des calculs des spectres individuels avec le spectre expérimental est reproduite à la figure 3.7. Les spectres correspondant aux transitions vers les états non couplés ont une forme classique, alors que le spectre correspondant aux transitions vers les états E_g couplés possède une structure plus complexe. On peut noter que le spectre des états couplés reproduit la progression vibronique expérimentale aux hautes énergies, ainsi que son caractère anharmonique. Le spectre total de la figure 3.8 est calculé comme la somme des spectres pour chacun des états A_{1g} , T_{1g} , T_{2g} et E_g en normalisant leur intensité à 1:3:3:2, suivant la dégénérescence respective de ces états, comme cela a été suggéré dans la littérature [10, 13]. Ce dernier reproduit fidèlement les tendances observées du spectre expérimental (énergie de la bande, intensité, structure vibronique anharmonique) ainsi que cela avait déjà été vérifié. Seule la progression vibronique à 19000 cm^{-1} n'est pas reproduite, et le calcul ne montre la présence d'aucune structure à cette énergie. Cette progression est décrite comme provenant du mode d'élongation symétrique O-H de la molécule d'eau [11]. Ainsi, la prise en compte, dans le calcul, du mode d'élongation O-H pourrait faire apparaître une telle progression. D'un point de vue théorique, il faudrait prouver la pertinence d'un tel calcul, c'est-à-dire arriver à montrer l'existence d'une déformation de la liaison O-H à l'état excité ${}^3T_{1g}({}^3F)$ par rapport à l'état fondamental. En effet, l'état 1E_g , dont la configuration électronique est identique à celle de l'état fondamental, ne devrait présenter aucune déformation des liaisons O-H. Une telle propriété serait à l'origine du déplacement du minimum du puits de

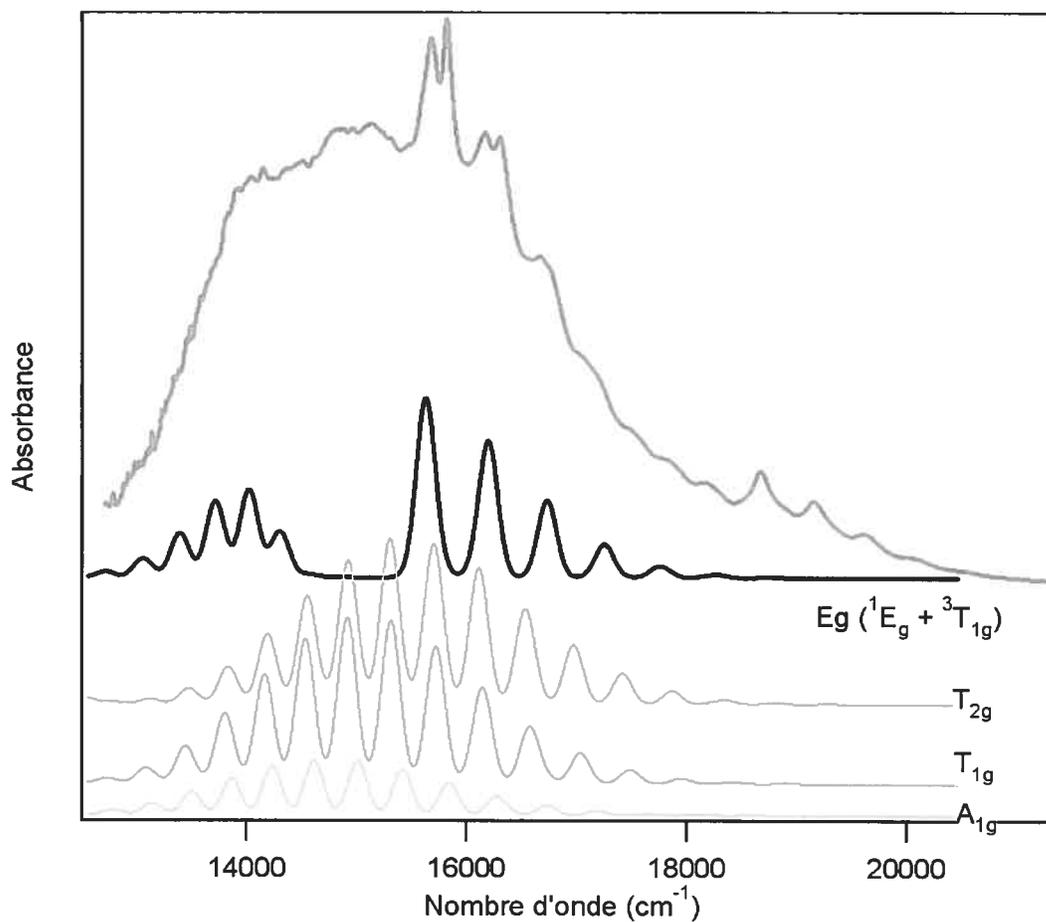


Figure 3.7 : Spectre d'absorption expérimental et spectres calculés des états intervenants pour le complexe du cristal $\text{Ni}(\text{BrO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ utilisant les paramètres du tableau 3.2. Les spectres des états non couplés sont décalés pour une meilleure visibilité.

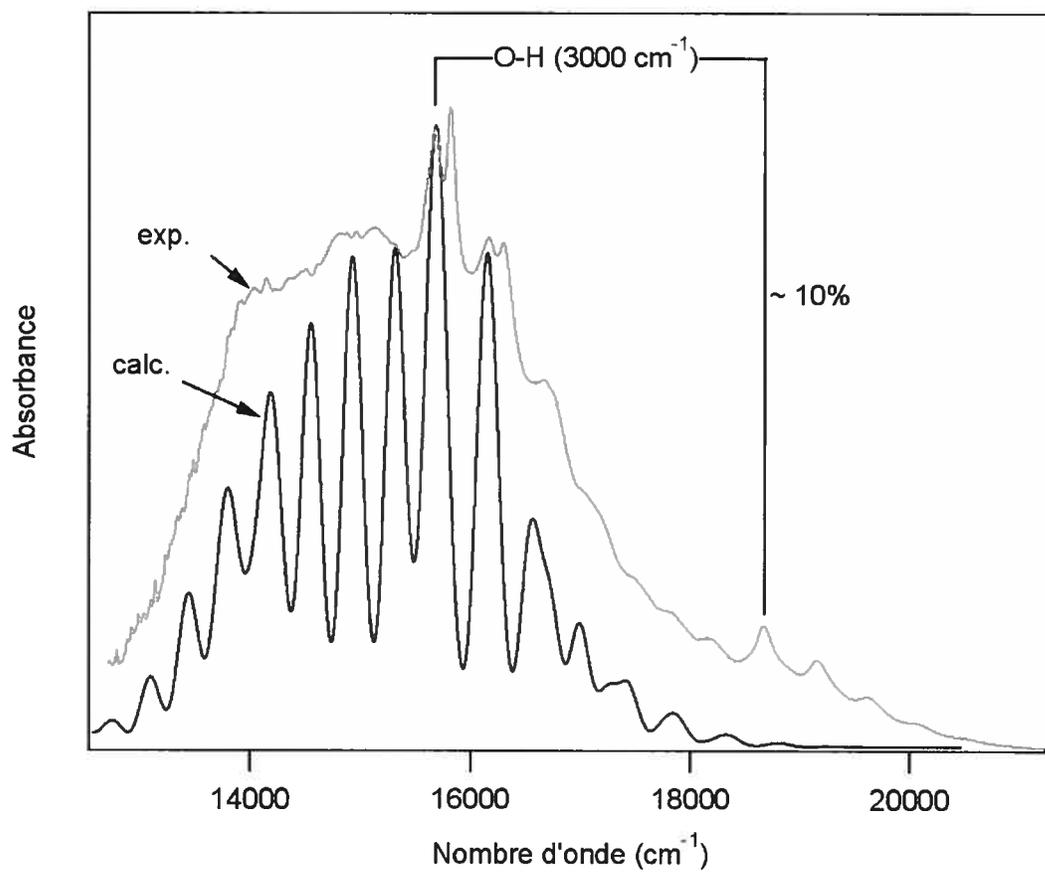


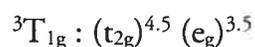
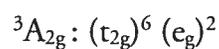
Figure 3.8 : Spectre d'absorption expérimental et spectre total calculé du cristal $\text{Ni}(\text{BrO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

potentiel de l'état ${}^3T_{1g}({}^3F)$ le long de la coordonnée correspondante et ainsi pourrait donner lieu à une progression vibronique suivant ce mode.

3.4 Calcul du spectre suivant deux modes de vibration du complexe $Ni(BrO_3)_2 \cdot 6H_2O$

Pour observer une progression vibronique, le minimum du puits de potentiel de l'état excité doit être décalé le long de la coordonnée totalement symétrique (cf. chapitre 2.6). Les deux progressions de la figure 3.8 sont espacées de 3000 cm^{-1} . La deuxième est moins intense que la première (environ 10% de son intensité totale) et on n'observe aucune trace d'une troisième à 6000 cm^{-1} de la première. Ces observations sont caractéristiques d'un état excité dont le minimum du puits de potentiel est faiblement décalé par rapport au puits de l'état fondamental. Ainsi que cela a été proposé [11], cette progression provient du mode d'étirement de la molécule d'eau O-H, dont l'énergie de vibration est de 3000 cm^{-1} .

Peut-on légitimement affirmer que le puits de potentiel de l'état excité triplet ${}^3T_{1g}$ est déplacé le long de cette coordonnée? Connaissant la configuration électronique de cet état et de celle de l'état fondamental, un examen des orbitales moléculaires peut nous aider à répondre à cette question. Celles-ci sont représentées à la figure 3.9, d'après un calcul utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (cf. chapitre 2.10). Ces orbitales ne sont pas rigoureusement exactes, mais peuvent nous donner une idée qualitative du caractère des liaisons O-H. Les configurations électroniques pour les deux états qui nous intéressent sont fournies par le programme AOMX :



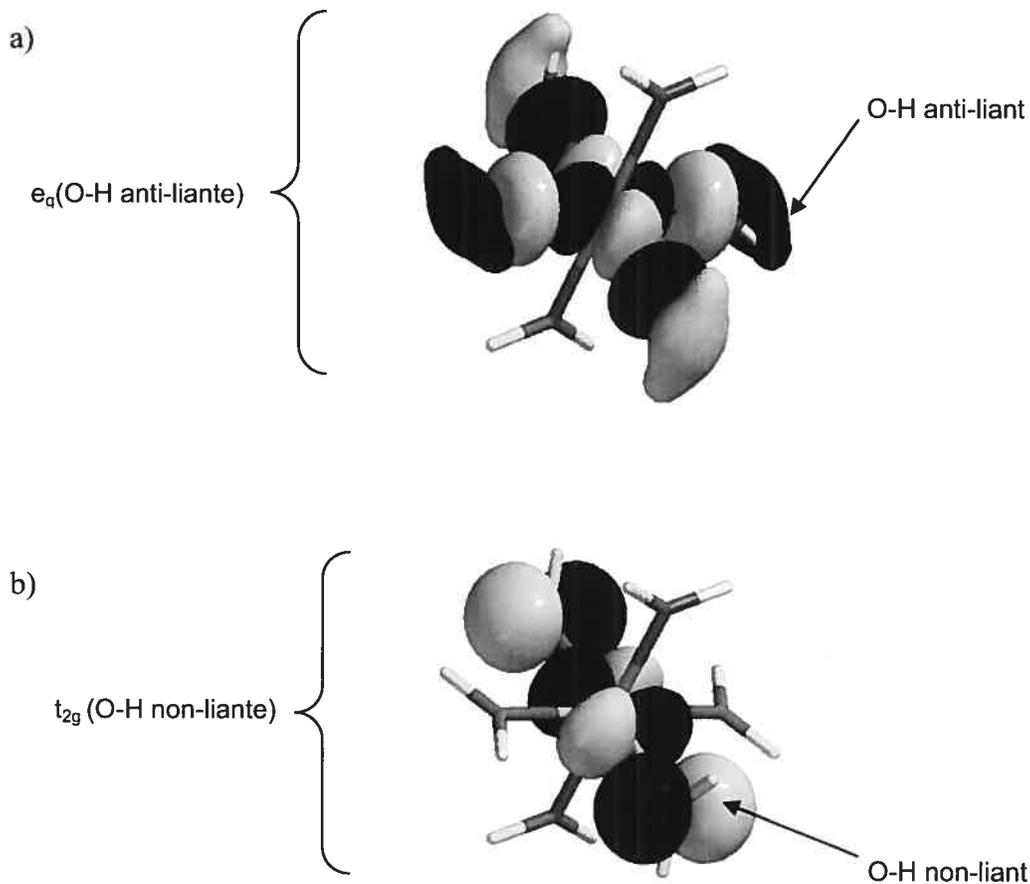


Figure 3.9 : Orbitales LUMO (a) et HOMO (b) du complexe $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ de symétrie T_h à l'état fondamental.

La valeur non conventionnelle de la configuration de l'état ${}^3T_{1g}({}^3F)$, provient du couplage de cet état avec l'état ${}^3T_{1g}({}^3P)$.

Une transition électronique vers l'état triplet correspond à un transfert d'un électron des orbitales non-liantes t_{2g} vers les orbitales anti-liantes e_g . En termes de densité électronique, le peuplement des orbitales à caractère anti-liant augmente (figure 3.9). Cette variation mène à un changement significatif des longueurs des liaisons O-H. En effet, dans chacune des trois orbitales dégénérées t_{2g} , la liaison O-H est perpendiculaire aux lobes positif et négatif centrés sur l'oxygène donnant un caractère non-liant à cette orbitale (figure 3.9b). Dans le cas des deux orbitales dégénérées e_g , l'oxygène et l'hydrogène se trouvent dans des lobes de signes opposés apportant un caractère anti-liant à cette orbitale (figure 3.9a). Ainsi, qualitativement, on peut penser que les atomes O et H seront plus éloignés à l'état triplet (dans lequel les orbitales anti-liantes e_g sont plus peuplées) qu'à l'état fondamental. Il paraît donc légitime de penser que l'état excité ${}^3T_{1g}$ possède un puits de potentiel déplacé le long du mode de vibration O-H, par rapport à celui de l'état fondamental.

3.4.1 Effet de deux coordonnées normales sur une transition permise par le spin

Nous calculons une bande d'absorption issue du couplage de deux états excités, suivant deux coordonnées normales de vibration, soit les modes de vibration d'étirement Ni-O et O-H totalement symétriques. Afin d'analyser de façon efficace l'ensemble du spectre calculé, nous procédons à un calcul en plusieurs étapes. La première sera l'analyse de l'effet d'une deuxième coordonnée sur une transition permise par le spin. Les figures 3.10a et 3.10b nous montrent l'allure de cette bande lorsqu'un seul de ces deux modes est considéré. Le mode aux basses fréquences Ni-O

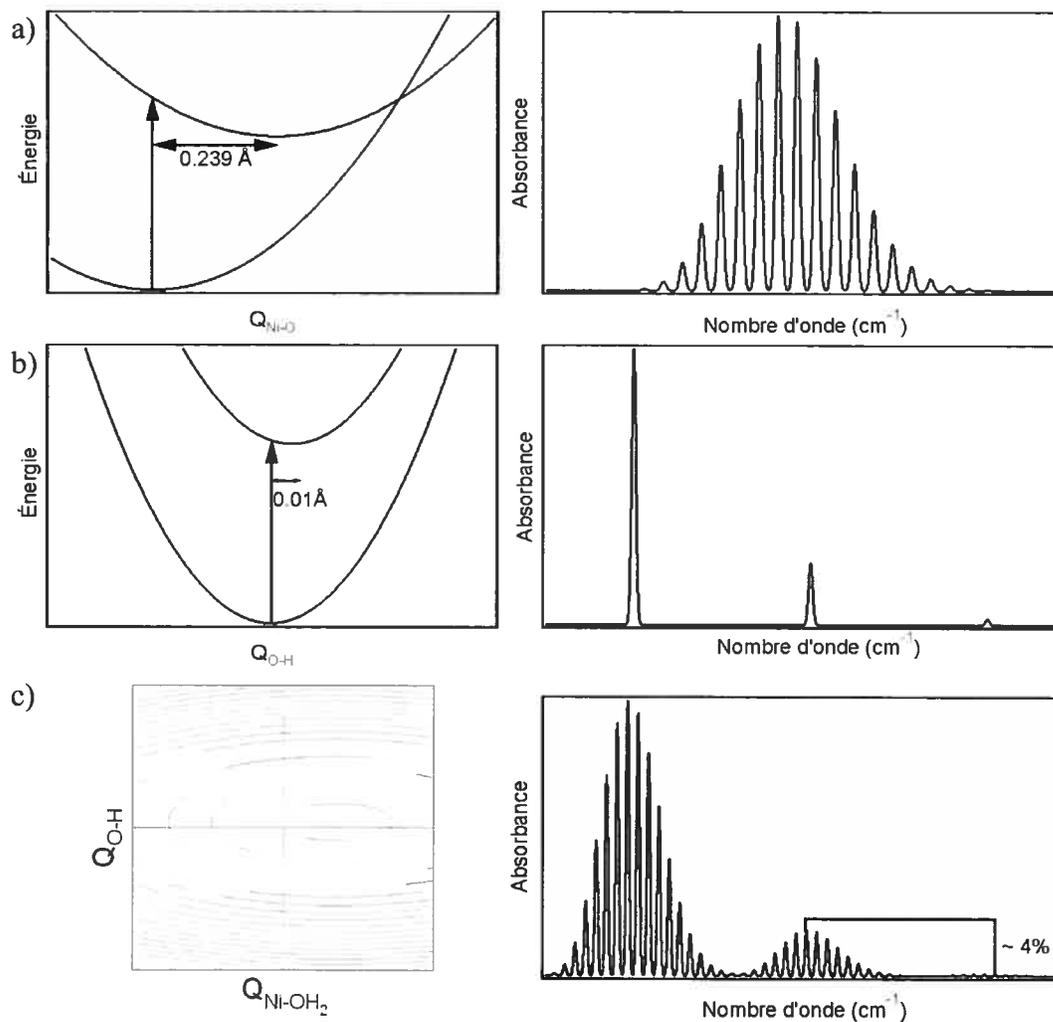


Figure 3.10 : Effet du mode de vibration Ni-O (a), du mode d'étirement O-H (b) et des deux modes combinés (c) sur une bande d'absorption permise par le spin.

est représenté à la figure 3.10a. On observe une bande large qui témoigne d'un décalage relativement élevé et les membres de la progression vibronique sont séparés d'une énergie de 350 cm^{-1} . Les spectres des états non couplés T_{1g} , A_{1g} et T_{2g} calculés précédemment correspondent à ce cas de figure. Le long du mode aux hautes fréquences, le décalage est pratiquement nul ce qui entraîne une progression vibronique constituée de seulement trois membres, le premier étant clairement le plus intense (figure 3.10b). Ces trois pics sont espacés de 3000 cm^{-1} , ce qui correspond à une plage spectrale totale de 6000 cm^{-1} . Lorsque l'on considère ces deux modes simultanément, le spectre total correspond au spectre suivant le mode O-H (trois bandes espacées de 3000 cm^{-1}) où chaque pic de la progression est construit suivant le mode Ni-O (une progression vibronique dont les membres sont espacés de 350 cm^{-1}). Ce spectre est représenté à la figure 3.10c. Il est à noter que l'intensité relative du dernier membre de la progression vibronique équivaut à 4% de celui qui le précède. Sur la bande expérimentale, nous avons vu que l'intensité de la dernière progression vibronique représente 10% de la précédente. Dans la section suivante, nous analyserons l'effet du couplage sur ces intensités relatives.

3.4.2 Effet de la coordonnée normale O-H sur deux surfaces couplées

Si le décalage des puits de potentiels des états excités suivant le mode normal Ni-O est nul, alors seule la progression correspondant au mode O-H sera observée. C'est le cas de figure considéré dans cette section. Pour appliquer notre modèle, nous avons construit les puits de potentiel diabatiques de l'état fondamental ${}^3A_{2g}$, de l'état excité $E_g({}^3T_{1g}({}^3F))$ décalé de seulement 0.01 \AA le long de la coordonnée normale O-H

et de l'état excité E_g , non décalé (figure 3.11). Issue d'un tel décalage, une progression vibronique à trois membres apparaît, difficilement distinguable de la figure 3.10b où seule une transition permise était envisagée. Cependant, la différence d'énergie entre les membres de la progression n'est plus constante, l'écart entre les deux premiers membres est d'environ 3300 cm^{-1} alors que l'écart entre les deux derniers membres est d'environ 3100 cm^{-1} : le couplage spin-orbite est responsable du caractère anharmonique. Vu que, contrairement au cas évoqué au chapitre 3.4.1 et représenté à la figure 3.10b, les bandes sont associées non plus à une seule surface, mais à deux, il devient difficile, à cause de cette similitude entre les spectres, de distinguer la bande provenant de l'état E_g à caractère triplet de celle provenant de l'état E_g à caractère singulet. Nous avons donc réalisé deux autres calculs avec des valeurs supérieures de la constante de couplage, soit $\lambda = 500 \text{ cm}^{-1}$ et $\lambda = 750 \text{ cm}^{-1}$ (figure 3.11). Les deux surfaces adiabatiques se repoussant théoriquement suivant une valeur croissante de la constante de couplage, les bandes qui leur sont associées évoluent en conséquence. C'est ce que nous observons sur la série des trois spectres théoriques de la figure 3.11. Une progression se décale vers le rouge (celle associée au potentiel adiabatique de plus basse énergie) alors qu'une autre progression se décale vers le bleu (celle associée au potentiel adiabatique de plus haute énergie). Cette dernière correspond donc à la transition vers l'état excité 1E_g . Cette progression vibronique, qui ne contient que deux membres, débute à 16000 cm^{-1} et finit à 19000 cm^{-1} , comme sur le spectre expérimental. Un écart se dénote cependant dans l'intensité relative de chaque membre de cette progression. L'intensité du deuxième membre représente cette fois-ci 3 % de l'intensité du premier alors qu'elle était de 4 % pour le cas correspondant à une transition vers un seul état excité et d'environ 10 % expérimentalement.

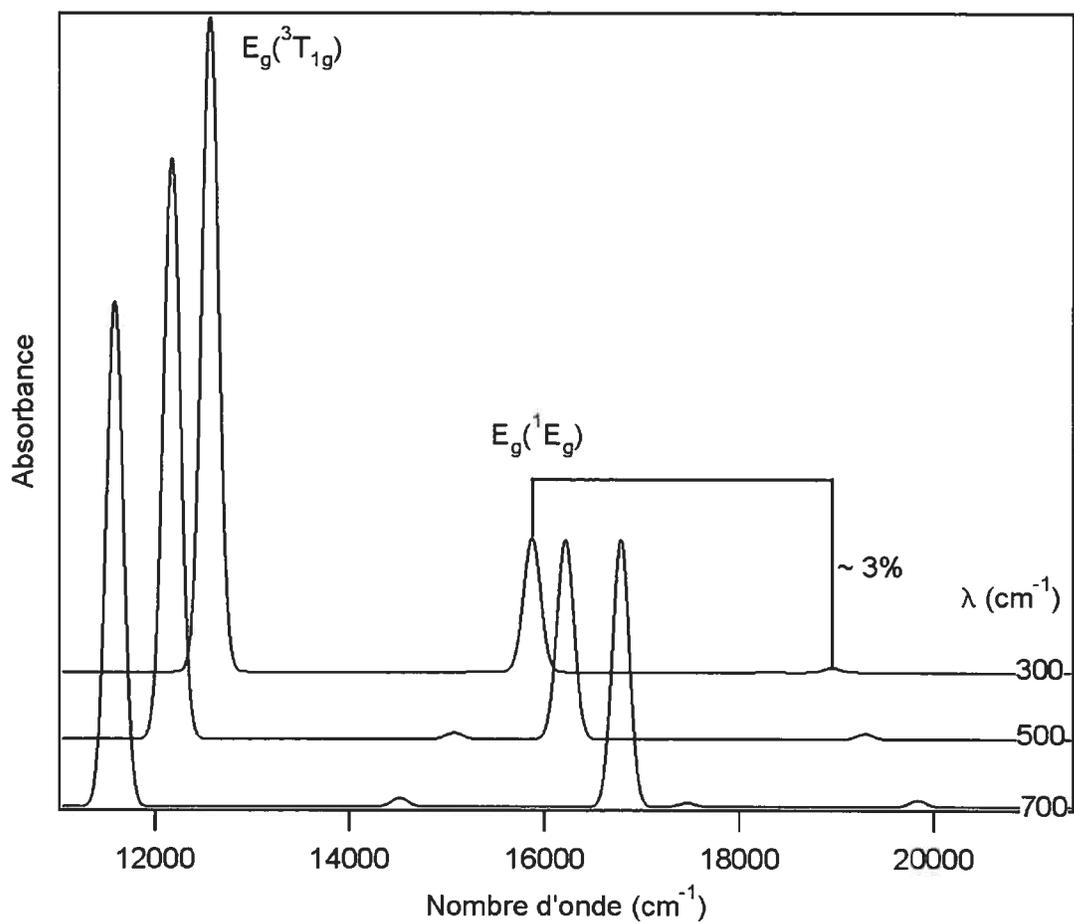


Figure 3.11 : Spectre d'absorption calculé correspondant à la transition vers un état permis couplé à un état interdit lorsque seul le mode O-H est décalé le long de la coordonnée normale, pour trois constantes de couplage différentes ($\lambda = 300, 500$ et 700 cm^{-1}).

3.4.3 Construction du modèle pour le calcul d'un spectre de deux états couplés suivant deux coordonnées normales

La construction des surfaces de potentiel diabatiques suivant deux coordonnées mène à des surfaces de potentiel diabatiques en deux dimensions, dont les équations sont déterminées en littérature [87]. Les paramètres du tableau 3.2 sont utilisés. La principale différence entre les deux modes, outre la valeur correspondant au décalage, réside dans l'énergie de vibration associée. Celle du mode aux basses fréquences (Ni-O) est presque dix fois plus faible que celle du mode aux hautes fréquences (O-H). Les puits de potentiel en une dimension de la figure 3.12a reflètent cette différence : le puits du mode aux hautes fréquences est beaucoup plus étroit que celui du mode aux basses fréquences. Cette différence se retrouve dans les puits de potentiel en deux dimensions de la figure 3.12b. La surface diabatique associée à l'état 1E_g n'est décalée suivant aucune des deux coordonnées. Celle associée à l'état ${}^3T_{1g}({}^3F)$ est décalée suivant les deux coordonnées (figure 3.12b).

La surface adiabatique au caractère triplet dominant (figure 3.13b) est décalée suivant les deux coordonnées normales. La bande résultante sera ainsi composée de deux progressions imbriquées l'une dans l'autre, à l'instar du cas illustré à la figure 3.10c. La déformation apparente du puits va donner un caractère anharmonique à la progression vibronique associée. La surface de potentiel adiabatique au caractère singulet dominant (figure 3.13a), est responsable de l'intense progression vibronique observée vers les hautes énergies de la bande expérimentale ${}^3T_{1g}/{}^1E_g$ (figure 3.1b). Ce puits, contrairement à la surface diabatique correspondante, est décalé non seulement suivant la coordonnée aux basses fréquences -ce qui crée la progression résolue observée dont les membres sont espacés d'environ 490 cm^{-1} -, mais aussi suivant la

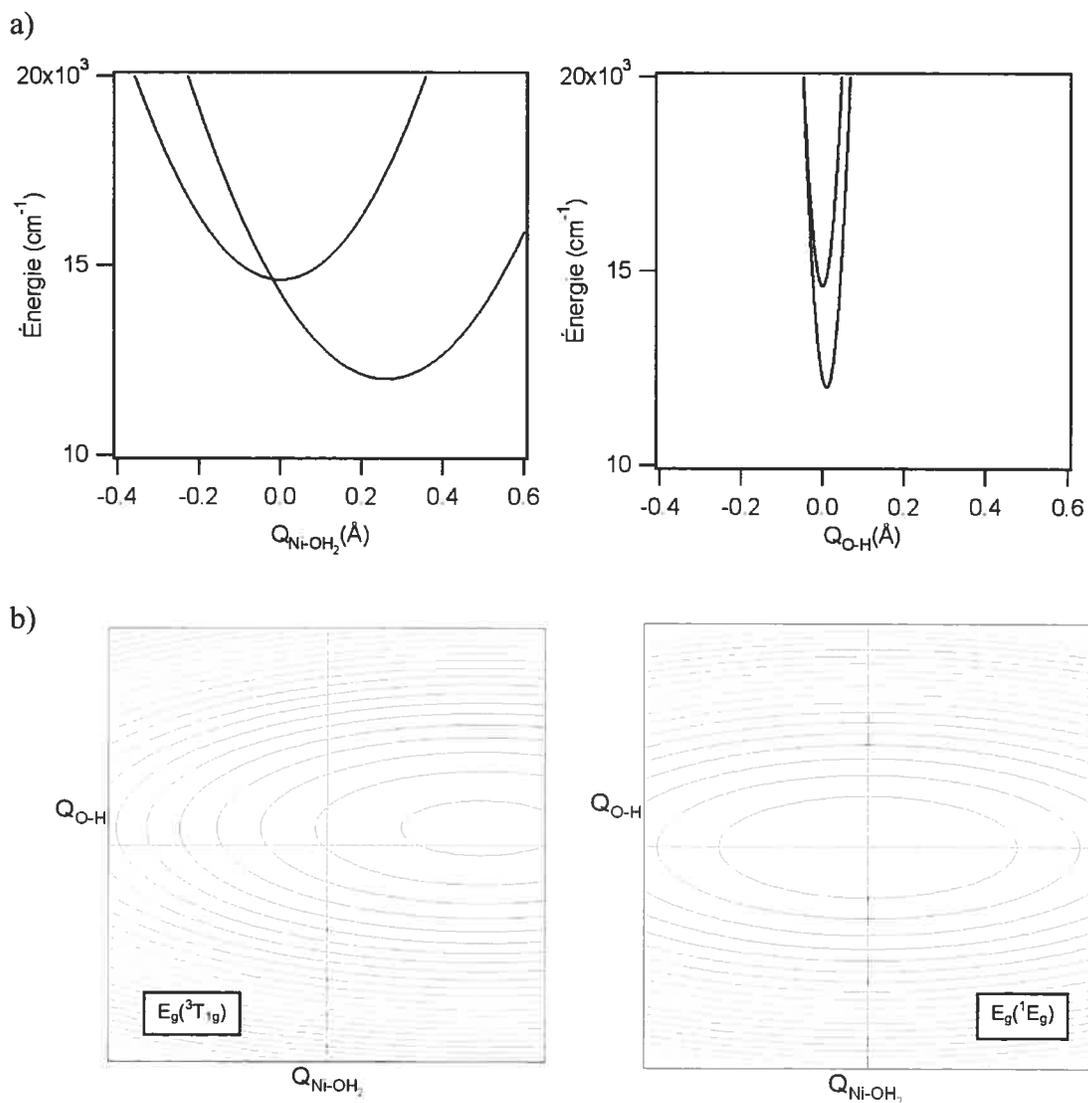


Figure 3.12 : a), puits de potentiel diabatiques suivant chacun des modes considérés pour chacun des états considérés. b), surfaces de potentiel diabatiques suivant deux coordonnées pour l'état excité E_g provenant de l'état triplet et l'état excité E_g provenant de l'état singulet.

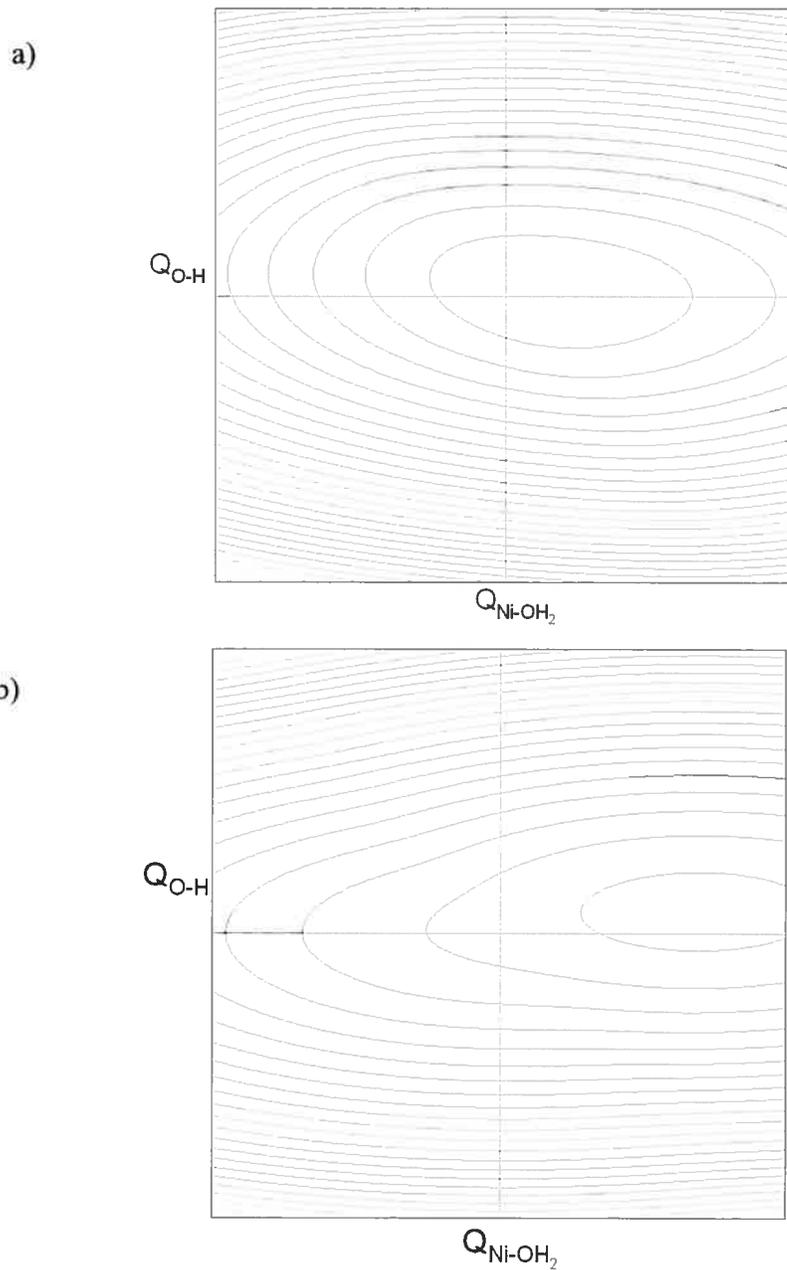


Figure 3.13 : Surfaces de potentiel adiabatiques pour le traitement de deux états couplés suivant deux coordonnées normales. La surface en a) représente le potentiel adiabatique aux hautes énergies et celle en b), représente le potentiel adiabatique aux basses énergies.

coordonnée aux hautes fréquences, créant une progression vibronique dont les membres sont espacés de 3000 cm^{-1} .

Il est un dernier point remarquable dans l'observation de la surface adiabatique de plus haute énergie et qui sera examiné plus loin : la surface paraît avoir pivoté sur elle-même. Cette particularité suppose un mélange inattendu entre les deux coordonnées normales.

3.4.4 Spectre calculé de deux états E_g couplés suivant deux coordonnées normales

La comparaison entre le spectre calculé provenant de deux états E_g couplés et le spectre expérimental est représentée à la figure 3.14. Les paramètres spectroscopiques du tableau 3.2 ont été utilisés. Il est intéressant de noter que, qualitativement, l'allure de la progression vibronique intense débutant à 16000 cm^{-1} dans le spectre expérimental est presque entièrement déterminée par le calcul suivant les deux états couplés. La progression suivant les basses fréquences ainsi que la progression suivant les hautes fréquences apparaissent clairement, vérifiant nos prédictions basées sur l'analyse détaillée des surfaces de potentiel. Ce spectre se distingue de celui, plus approximatif, calculé suivant une seule coordonnée normale par la présence de la récurrence à 19000 cm^{-1} .

Contrairement aux prédictions faites à partir de l'observation des intensités relatives des spectres calculés aux sections 3.4.1 et 3.4.2, la progression à 19000 cm^{-1} a gagné notablement en intensité. Alors qu'elle représentait, dans ces sections, 4% et 3% de l'intensité de la progression précédente, elle représente ici 11%, conformément au taux d'intensité du spectre expérimental. Nous pensons que cette observation

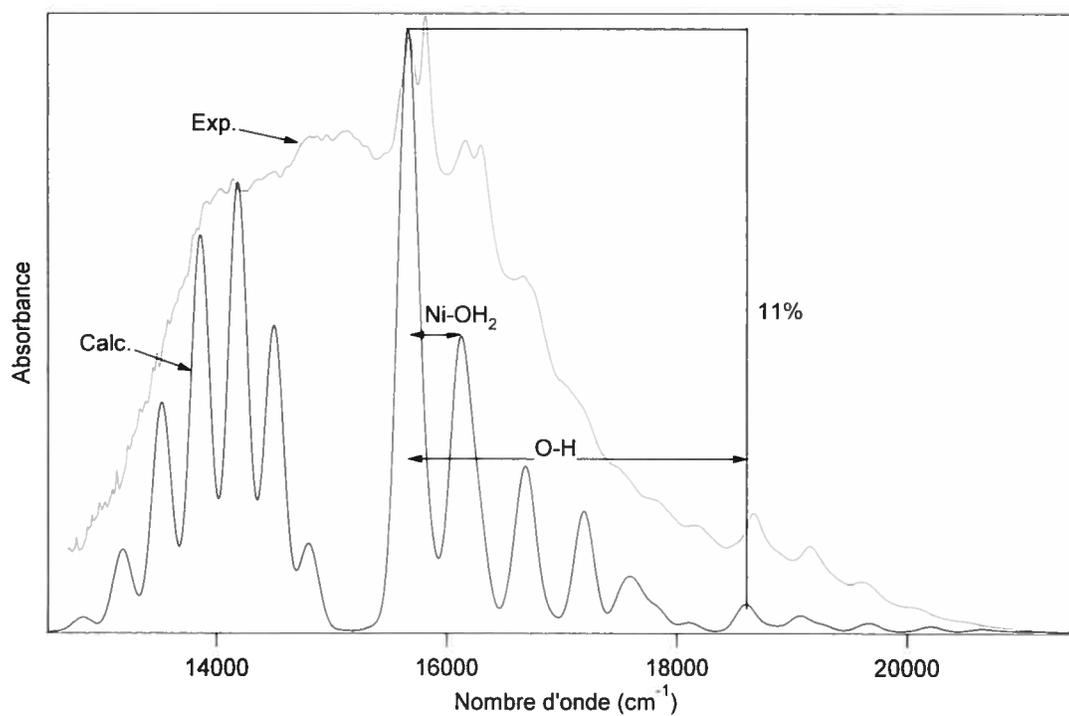


Figure 3.14 : Comparaison du spectre expérimental et du spectre calculé provenant des deux états E_g couplés du cristal $\text{Ni}(\text{BrO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

théorique provient du mélange des coordonnées normales observé dans le pivotement du potentiel adiabatique de plus haute énergie. Ce mélange implique une dynamique originale de la fonction d'onde à l'intérieur des puits de potentiel qui augmente ainsi l'intensité relative des progressions vibroniques construites. Par conséquent, la forme du spectre expérimental provient non seulement du couplage entre des états à caractères différents, mais aussi du couplage inattendu entre deux coordonnées normales.

Le spectre total intégrant les cinq états provenant des états excités ${}^3T_{1g}({}^3F)$ et 1E_g , est reproduit à la figure 3.15. La zone énergétique de la figure 3.14 située autour de 15000 cm^{-1} possède, dans le calcul complet, une structure vibronique qui simule mieux le spectre expérimental. Ce changement provient de l'ajout des états non couplés. On peut voir que ces états n'interviennent que très modestement dans la progression vibronique aux hautes énergies. Les caractères qualitatifs et quantitatifs de cette progression, ainsi que de la récurrence à 19000 cm^{-1} , restent correctement reproduits dans le calcul complet.

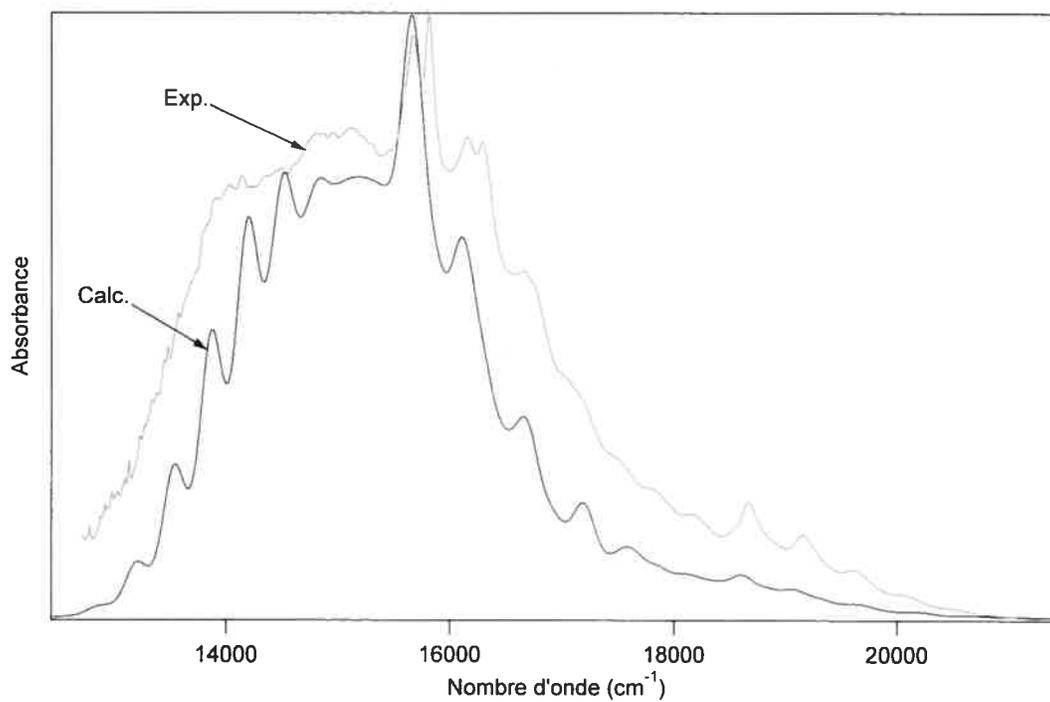


Figure 3.15 : Comparaison des spectres expérimental et calculé du cristal $\text{Ni}(\text{BrO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ suivant les coordonnées normales Ni-O et O-H.

3.5 Calcul du spectre suivant deux modes de vibration du complexe du cristal $\text{Cs}[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{PO}_4)$

Afin de confirmer nos analyses, nous avons appliqué une méthode similaire de calcul à un autre spectre d'un complexe cristallin $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ de symétrie ponctuelle T_h . Il s'agit du spectre résolu à basse température du cristal $\text{Cs}[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{PO}_4)$, présenté à la figure 3.16. Le spectre montre une bande ${}^3T_{1g}, {}^1E_g$ d'allure légèrement différente de celle du complexe $\text{Ni}(\text{BrO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ étudié précédemment, mais présente néanmoins toutes les caractéristiques observées précédemment : une progression vibronique résolue au caractère anharmonique vers les hautes énergies de la bande attribuée à la transition interdite par le spin et une progression vibronique à 3000 cm^{-1} de la précédente attribuée à la coordonnée normale de vibration O-H. Pour les calculs, nous avons considéré une constante de couplage identique entre les deux complexes et des paramètres AOM sensiblement équivalents (tableau 3.3). Une largeur de bande plus importante que celle observée sur le spectre expérimental du complexe $\text{Ni}(\text{BrO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, a nécessité d'augmenter la valeur du décalage le long de la coordonnée normale d'étirement Ni-O totalement symétrique. Les autres paramètres utilisés pour simuler le spectre sont sensiblement équivalents et sont rapportés au tableau 3.4. Le spectre total calculé suivant deux coordonnées normales est montré à la figure 3.17. Il reproduit bien les différents aspects du spectre expérimental, soit les énergies des bandes d'absorption ainsi que les différentes progressions vibroniques et le caractère anharmonique des écarts entre les pics les composant. Quant à l'intensité de la progression à 18000 cm^{-1} , le modèle la reproduit presque parfaitement. Ceci vient confirmer la légitimité de nos analyses et de nos conclusions.

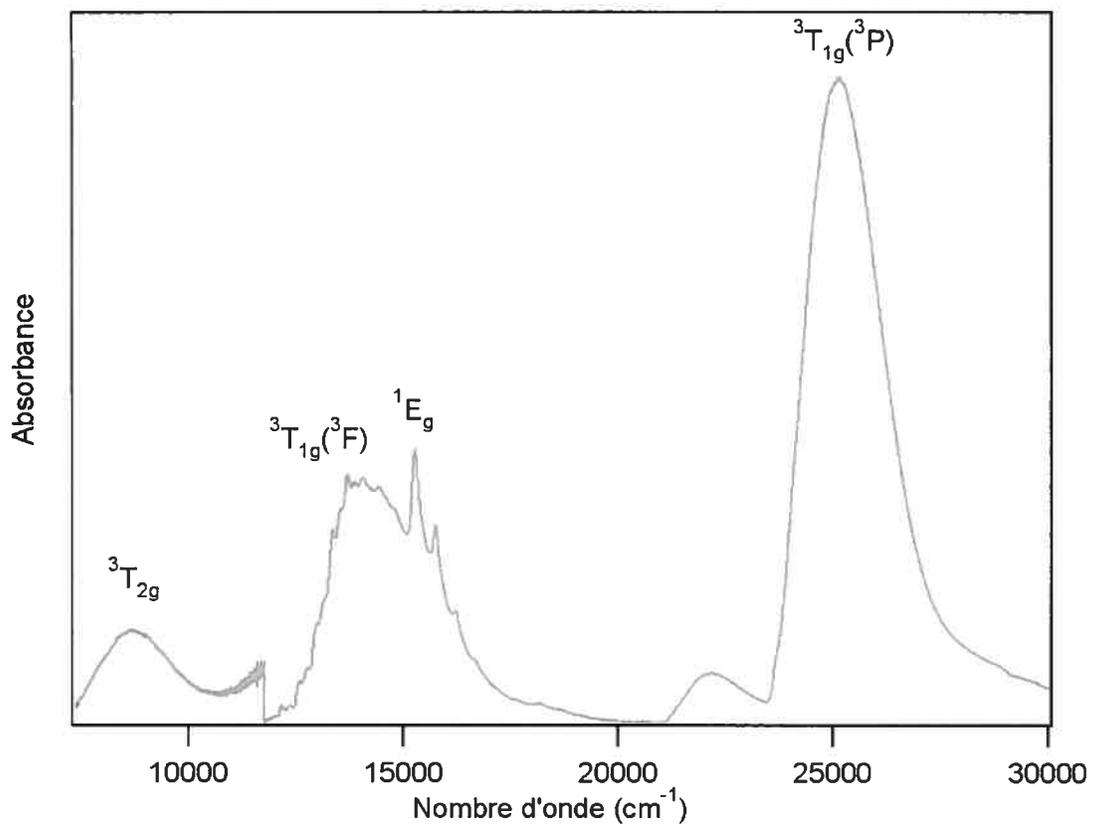


Figure 3.16 : Spectre d'absorption du cristal Cs[Ni(H₂O)₆](PO₄), à 15 K. Les étiquettes sur chacune des bandes représentent la symétrie des états excités en symétrie octaédrique.

Paramètre	Cs[Ni(H ₂ O) ₆](PO ₄)
B (cm ⁻¹)	950
C (cm ⁻¹)	3800
Dq (cm ⁻¹)	6330
e _σ (cm ⁻¹)	3482
e _{π_⊥} (cm ⁻¹)	1029
e _{π_∥} (cm ⁻¹)	0
¹ E _g (cm ⁻¹)	14608
³ T _{1g} (³ F)	14005
ζ (cm ⁻¹) (ζ = -2 λ for Ni ²⁺)	600
E _g (¹ E _g) (cm ⁻¹)	15445
E _g (³ T _{1g}) (cm ⁻¹)	13884
A _{1g} (³ T _{1g}) (cm ⁻¹)	13289
T _{1g} (³ T _{1g}) (cm ⁻¹)	13765
T _{2g} (³ T _{1g}) (cm ⁻¹)	14519

Tableau 3.3 : Paramètres AOM utilisés pour simuler un spectre d'absorption du cristal Cs[Ni(H₂O)₆](PO₄) de symétrie T_h. Seuls les résultats correspondant aux états excités ³T_{1g} et ¹E_g sont présentés.

Les angles Ψ utilisés et qui définissent le cas où e_{π_⊥} est différent de e_{π_∥} sont de 135° et 45°.

Paramètre	Cs[Ni(H ₂ O) ₆](PO ₄)
ω_0 (ground state) (Ni-O/O-H modes) (cm ⁻¹)	397/3000
ω_0 (¹ Γ) (cm ⁻¹)	397/3000
ω_0 (³ Γ) (cm ⁻¹)	350/3000
ΔQ (¹ Γ) (Å)	0.0/0.0
ΔQ (³ Γ) (Å)	0.243/0.01
λ (cm ⁻¹)	300
γ (cm ⁻¹)	$\sqrt{6} \lambda$
Γ (cm ⁻¹)	60
$E_{00} E_g$ (¹ E _g) (cm ⁻¹)	14608 ($\lambda=0$)
$E_{00} E_g$ (³ T _{1g}) (cm ⁻¹)	12007 ($\lambda=0$)
$E_{00} A_{1g}$ (³ T _{1g}) (cm ⁻¹)	11291
$E_{00} T_{1g}$ (³ T _{1g}) (cm ⁻¹)	11767

Tableau 3.4 : Paramètres spectroscopiques utilisés pour calculer la bande correspondant aux états ³T_{1g} et ¹E_g du spectre d'absorption du cristal Cs[Ni(H₂O)₆](PO₄) à 15K. Les barres obliques séparent les valeurs pour le mode d'étirement totalement symétrique Ni-O et le mode d'élongation O-H.

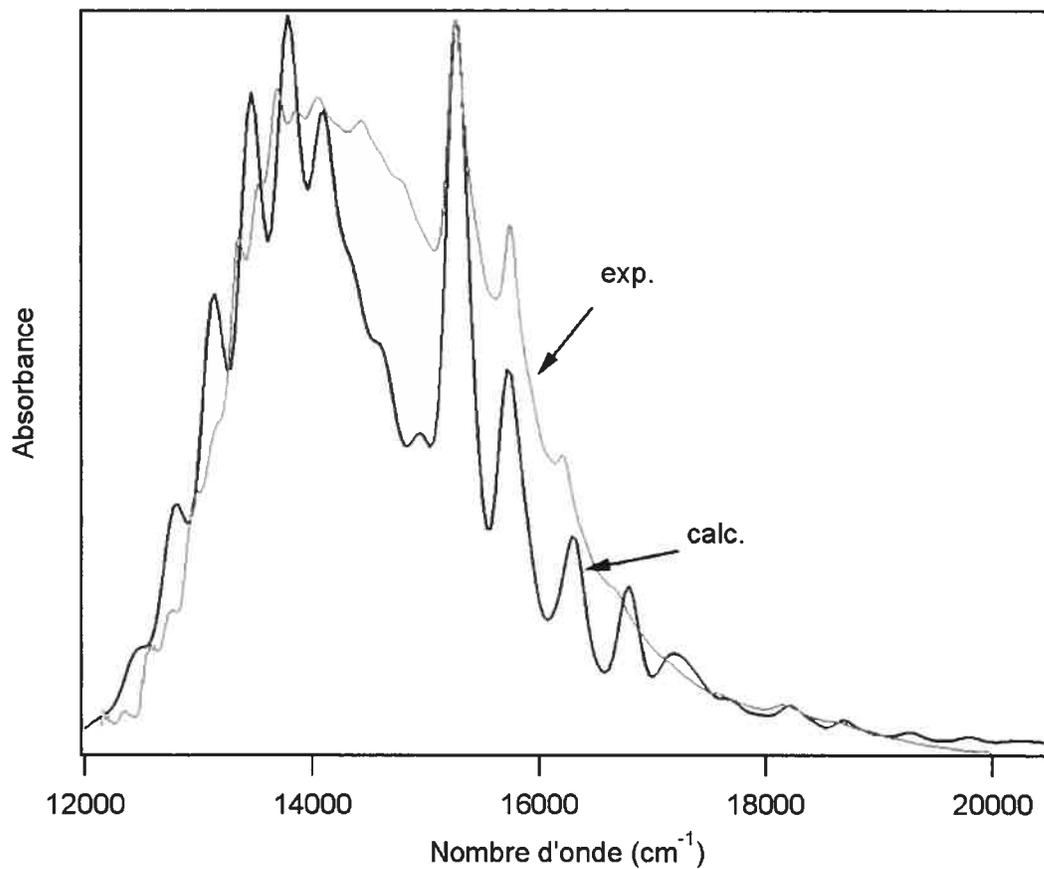


Figure 3.17 : Comparaison du spectre expérimental et du spectre calculé total du complexe du cristal $\text{Cs}[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{PO}_4)$, suivant les coordonnées normales Ni-O et O-H.

3.6 Conclusion

Notre modèle est capable de reproduire quantitativement les spectres expérimentaux de deux complexes cristallins $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. S'il montre un couplage entre les deux états excités qui avait déjà été mis en évidence [10], il nous a permis d'observer un couplage inédit entre deux coordonnées normales. Ainsi, une bande "*spin-flip*", même si elle est directement localisée sur le métal, peut présenter les caractéristiques d'une structure vibronique provenant d'un mode centré sur les ligands.

Chapitre 4 : Calculs de spectres d'absorption résolus de complexes du nickel(II) de symétrie octaédrique déformée

4.1 Introduction

Le chapitre 3 nous a montré la riche source d'information que constituent les spectres à haute résolution. A partir de l'observation des bandes d'absorption et des progressions vibroniques les composant, il est possible de déterminer de nombreux paramètres intrinsèques aux états excités, comme l'énergie de vibration, les propriétés structurales et électroniques. Plusieurs complexes du nickel(II) présentent des spectres d'absorption qualitativement similaires à celui du complexe octaédrique du cristal $\text{Ni}(\text{BrO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ analysé dans le chapitre 3, même si leur symétrie n'est pas exactement octaédrique [8]. A titre d'exemple, plusieurs complexes chloro du nickel(II) de symétrie D_{3d} présentent un spectre d'absorption semblable aux spectres provenant du complexe $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ de symétrie ponctuelle cubique T_h . Des systèmes de bandes provenant du couplage entre les transitions vers les états ${}^3T_{1g}$ et 1E_g et comportant une progression vibronique à trois ou quatre membres vers les hautes énergies sont observés [10]. Le spectre d'absorption du $\text{CsMgCl}_3:\text{Ni}^{2+}$ montre un tel système de bandes dont la progression vibronique résolue présente des membres espacés de 300 cm^{-1} . Cette différence ne correspond pas à la vibration d'étirement totalement symétrique de l'état fondamental, qui est de 255 cm^{-1} [88]. Si le fait d'avoir des fréquences de vibration différentes à l'état fondamental et à l'état excité, n'est pas étonnant, compte tenu des configurations électroniques différentes, une

fréquence de vibration plus importante à l'état excité qu'à l'état fondamental a néanmoins de quoi surprendre : la liaison Ni-Cl ne devrait pas être plus forte à l'état excité qu'à l'état fondamental.

Les complexes octaédriques hexa-bromo du nickel(II) présentent souvent un spectre d'absorption bien résolu [9, 89-91]. Par sa masse molaire élevée, les ligands bromo donnent lieu à des progressions plus longues que dans le cas des ligands chloro : la fréquence diminue si la masse des ligands augmente et par conséquent, les écarts entre les membres de la progression vibronique sont plus faibles. Cet effet permet une observation et une comparaison détaillées des intervalles et des intensités dans le cas des ligands plus lourds. Nous analysons dans ce chapitre des spectres résolus du complexe $[\text{NiBr}_6]^{4-}$ dans les cristaux $\text{MgBr}_2:\text{Ni}^{2+}$ et $\text{CsMgBr}_3:\text{Ni}^{2+}$. Nous porterons une attention particulière à la progression vibronique vers les hautes énergies de la bande expérimentale associée aux transitions vers les états ${}^3\text{T}_{1g}$ et ${}^1\text{E}_g$. La construction et l'application du modèle théorique nous permettront de mettre en évidence l'influence simultanée de plusieurs états dans l'allure de la bande d'absorption.

4.2 Analyse qualitative du spectre résolu à basse température du cristal $\text{MgBr}_2:\text{Ni}^{2+}$

Le spectre résolu du complexe $[\text{NiBr}_6]^{4-}$ dans le cristal $\text{MgBr}_2:\text{Ni}^{2+}$ à 15 K est reproduit à la figure 4.1 [9]. Le spectre du cristal $\text{CsMgBr}_3:\text{Ni}^{2+}$ est qualitativement similaire [9, 89, 91] et nous étudierons la bande correspondant à l'état ${}^1\text{E}_g$ (figure 4.2). Si les sites du Ni^{2+} sont de symétrie identique dans les deux cristaux (D_{3d}), les

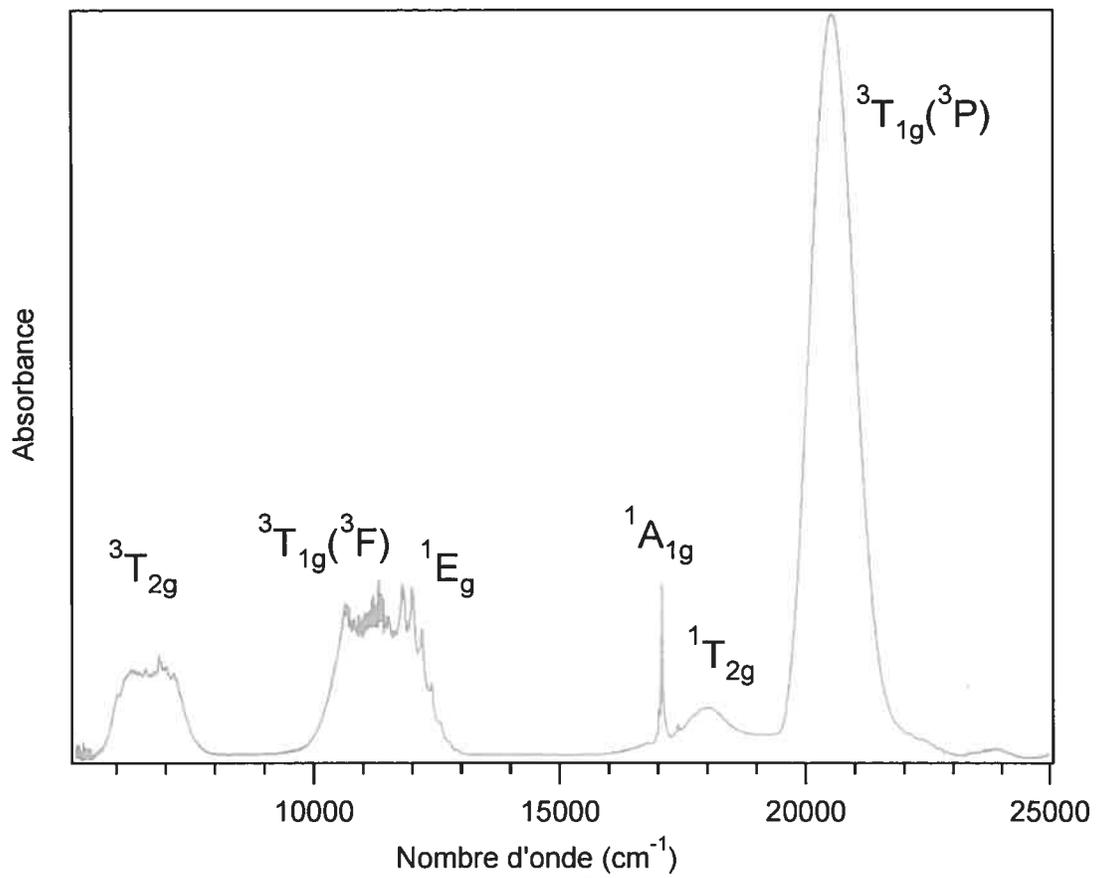


Figure 4.1 : Spectre d'absorption du cristal MgBr₂:Ni²⁺ à 15 K. Les états électroniques sont identifiés en symétrie octaédrique du groupe O_h.

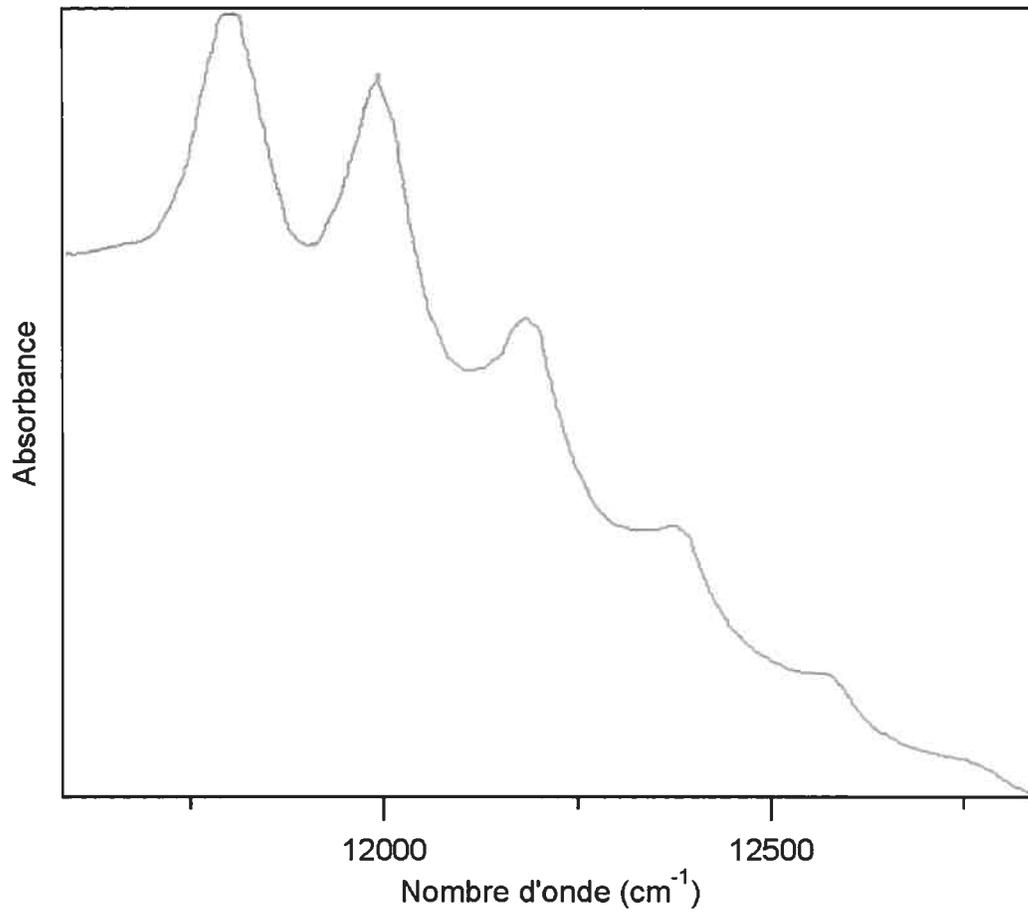


Figure 4.2 : Progression vibronique aux hautes énergies de la bande attribuée à la transition interdite par le spin vers l'état 1E_g (en symétrie du groupe O_h), extraite du spectre d'absorption expérimental du cristal $\text{CsMgBr}_3:\text{Ni}^{2+}$ à 15 K.

deux complexes ont des géométries différentes : $\text{MgBr}_2:\text{Ni}^{2+}$ subit une compression trigonale (le long de l'axe C_3 de l'octaèdre) [92] alors que $\text{CsMgBr}_3:\text{Ni}^{2+}$ subit une élongation trigonale [91, 93]. Il est pratique de raisonner en symétrie ponctuelle O_h pour qualifier les états électroniques. Un diagramme de Tanabe-Sugano, tel que celui de la figure 2.2, peut parfaitement servir à caractériser chacune des bandes d'absorption. Les trois bandes permises par le spin sont facilement identifiables à l'aide du spectre expérimental. La bande large, débutant vers 10000 cm^{-1} , composée d'une progression vibronique résolue vers les hautes énergies correspond aux transitions vers les états ${}^3T_{1g}({}^3F)$ et 1E_g qui sont en interaction. La figure 4.3 montre la progression vibronique à l'intérieur de la bande attribuée à l'état 1E_g de la figure 4.1, suivant les polarisations σ et π . L'écart de la géométrie du complexe par rapport à la symétrie O_h rend pertinent cette expérience. En effet, le complexe ayant une symétrie D_{3d} , la polarisation parallèle à l'axe C_3 (ou polarisation π) ne possède pas la même symétrie que la polarisation perpendiculaire à l'axe C_3 (ou polarisation σ) [94]. Ces différences dans les symétries peuvent transparaître sur l'allure de la bande considérée. Vu qu'aucun déplacement notable dans la position des pics suivant les différentes polarisations n'est détecté, nous analyserons le spectre non polarisé. La progression vibronique débutant vers 11900 cm^{-1} , est composée de six pics bien résolus dont les énergies des maxima, ainsi que les intervalles énergétiques les séparant, sont reproduits au tableau 4.1. Ces intervalles sont en moyenne de 190 cm^{-1} pour $\text{MgBr}_2:\text{Ni}^{2+}$ et de 194 cm^{-1} pour $\text{CsMgBr}_3:\text{Ni}^{2+}$. On retrouve, en littérature, un intervalle moyen similaire de 202 cm^{-1} pour le complexe NiBr_2 [90], supérieur, là aussi, à la valeur de la fréquence totalement symétrique rapportée à 168 cm^{-1} [90] et 170 cm^{-1} [95].

Dans les deux complexes analysés, les intervalles entre les pics de la progression vibronique décroissent avec la valeur du nombre d'onde (tableau 4.1). Ceci est

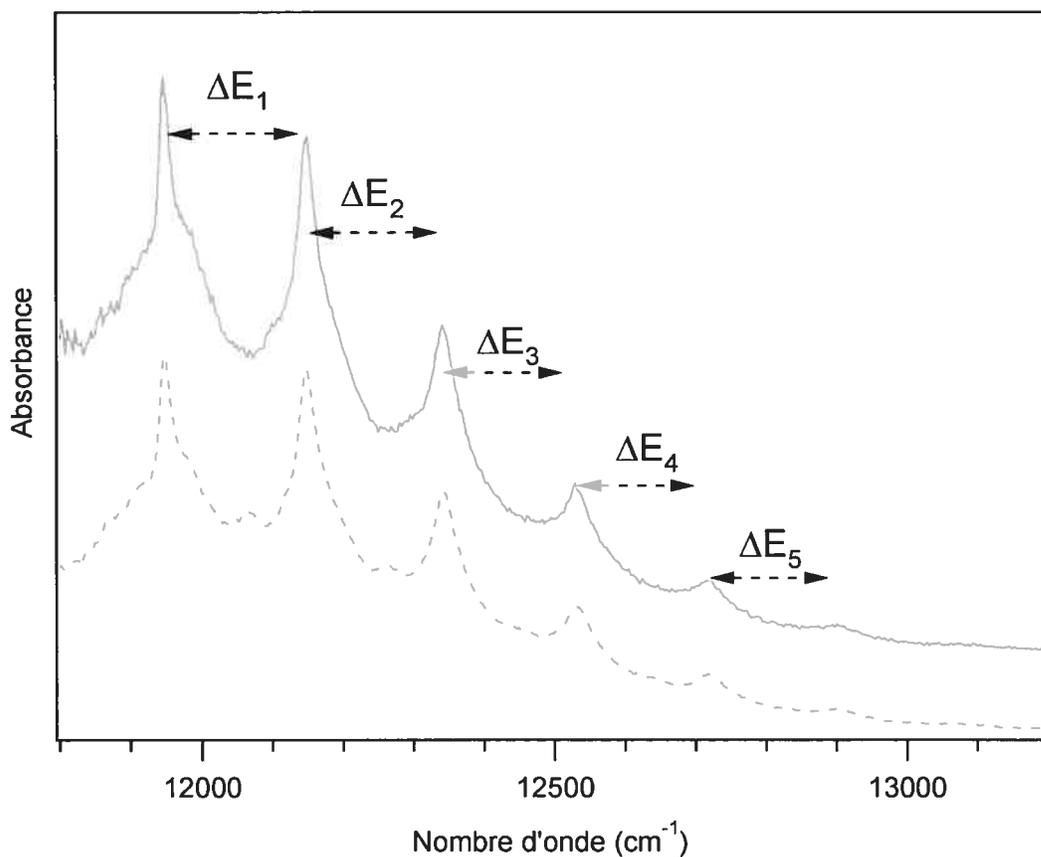


Figure 4.3 : Progression vibronique aux hautes énergies de la bande attribuée à la transition interdite par le spin vers l'état 1E_g (en symétrie du groupe O_h), extraite du spectre d'absorption du cristal $MgBr_2:Ni^{2+}$ à 15 K en polarisation σ (traits pleins) et π (pointillés). Les intervalles ΔE_i sont reportés au tableau 4.1.

Maxima E_i	$MgBr_2:Ni^{2+}$			$CsMgBr_3:Ni^{2+}$		
E_1	11802			13597		
E_2	12005			13791		
E_3	12200			13984		
E_4	12389			14178		
E_5	12574			14376		
E_6	12758			14572		
Intervalles ΔE_i	Exp.	Calc. D_{3d}	Calc. O_h	Exp.	Calc. D_{3d}	Calc. O_h
ΔE_1	201	199	215	192	199	212
ΔE_2	194	197	210	193	198	209
ΔE_3	189	195	207	192	197	206
ΔE_4	186	193	203	198	197	205
ΔE_5	183	192	201	196	195	202

Tableau 4.1 : Energies des maxima de la progression vibronique de la bande attribuée à l'état 1E_g pour les cristaux $MgBr_2:Ni^{2+}$ et $CsMgBr_3:Ni^{2+}$, ainsi que les différences d'énergie entre chacun de ces pics. Les valeurs sont données en cm^{-1} .

identifiable grâce à la résolution exceptionnelle du spectre d'absorption ainsi que grâce à la nature du ligand dont l'énergie de vibration associée (moins importante que pour le ligand H₂O ou Cl⁻) permet une longue progression à plusieurs membres.

4.3 Calcul du spectre de [NiBr₆]⁴⁻ en symétrie octaédrique

Le spectre expérimental et un calcul AOM nous permettent d'obtenir les énergies des états électroniques intervenant dans le spectre. Pour effectuer un calcul AOM, plusieurs paramètres doivent être préalablement déterminés. Les paramètres de Racah B et C sont obtenus à partir de l'énergie des maxima des bandes d'absorption [8]. Les énergies des interactions métal-ligand $e_{\sigma}(Br)$ et $e_{\pi}(Br)$ sont estimées d'après les valeurs moyennes publiées pour le nickel(II) [96] : $e_{\sigma}(Br)$ est fixée à 3800 cm⁻¹ et $e_{\pi}(Br)$ à 800 cm⁻¹. Les valeurs reproduisent bien les énergies des bandes observées à la figure 4.1. Les structures cristallines publiées des deux complexes [91-93], nous permettent de déterminer la série des angles d'Euler en prenant l'axe trigonal C₃ comme axe z (cf. tableau 4.2).

Nous définissons les puits d'énergie potentielle de l'état fondamental, ainsi que de l'état excité ¹E_g (de configuration électronique identique), la valeur expérimentale de 170 cm⁻¹ publiée pour l'énergie de vibration totalement symétrique Ni-Br⁻ [95]. Cette dernière détermine la largeur des puits correspondants. De plus, nous fixons un décalage ΔQ nul entre ces deux états le long de cette même coordonnée normale, alors que l'état excité triplet est déplacé à cause d'une configuration électronique différente de celle de l'état fondamental, comme décrit au chapitre 2. Ce décalage ainsi que l'énergie de vibration de l'état excité triplet sont ajustés pour simuler au

Paramètre	MgBr ₂ :Ni ²⁺	CsMgBr ₃ :Ni ²⁺
B (cm ⁻¹)	800	800
C (cm ⁻¹)	3200	3150
e _σ (cm ⁻¹)	3300	3300
e _π (cm ⁻¹)	800	800
Θ ^a (O _h)	54.74°	54.74°
³ T _{1g} (³ F) (cm ⁻¹)	11243	11227
¹ E _g (cm ⁻¹) (O _h)	12278	12086
Θ ^a (D _{3d})	56.19°	52.36°
³ E _g (cm ⁻¹) ^b	11082	11365
³ A _{2g} (cm ⁻¹) ^b	11501	10777
¹ E _g (cm ⁻¹) (D _{3d})	12274	12075
ω ₀ (cm ⁻¹) (état fondamental)	170	170
ω ₀ (cm ⁻¹) (état excité singulet)	170	170
ω ₀ (cm ⁻¹) (état excité triplet)	155	155
ΔQ (Å) (état excité singulet)	0.0	0.0
ΔQ (Å) (état excité triplet)	0.18	0.18
γ (cm ⁻¹)	500	500
Γ (cm ⁻¹)	15	15
E ₀₀ ³ T _{1g} (O _h) (cm ⁻¹)	9532 ^c	9530 ^c
E ₀₀ ¹ E _g (O _h) (cm ⁻¹)	11490 ^c	11312 ^c
E ₀₀ ³ E _g (D _{3d}) (cm ⁻¹)	9371 ^c	9669 ^c
E ₀₀ ³ A _{2g} (D _{3d}) (cm ⁻¹)	9791 ^c	9081 ^c
E ₀₀ ¹ E _g (D _{3d}) (cm ⁻¹)	11486 ^c	11301 ^c

Tableau 4.2 : Paramètres utilisés pour le modèle des orbitales moléculaires pour [NiBr₆]⁴⁻ déterminés à partir des spectres d'absorption de MgBr₂:Ni²⁺ and CsMgBr₃:Ni²⁺

^a Θ est l'angle le plus petit entre l'axe trigonal et la liaison Ni-Br. Les coordonnées polaires (Θ,Φ) pour les six ligands sont (Θ,0°), (Θ,120°), (Θ,240°), (180°-Θ,60°), (180°-Θ,180°), (180°-Θ,300°)

- ^b Etats émergeant de l'état ${}^3T_{1g}({}^3F)$ en groupe de symétrie du groupe O_h
- ^c Les énergies AOM ont été abaissées de 788 cm^{-1} ($\text{MgBr}_2:\text{Ni}^{2+}$) et 774 cm^{-1} ($\text{CsMgBr}_3:\text{Ni}^{2+}$) pour le calcul du spectre d'absorption

mieux la bande expérimentale. Tous les états électroniques provenant de l'état ${}^3T_{1g}({}^3F)$ sont décalés suivant la même valeur ΔQ attribuée à l'état triplet. L'élément matriciel du couplage γ (équation 2.6) entre les états E_g provenant des états 1E_g et ${}^3T_{1g}({}^3F)$ est $\sqrt{6}\lambda$ [7] et a été fixé à 500 cm^{-1} d'après la valeur expérimentale déterminée par résonance paramagnétique électronique pour des complexes octaédriques du nickel(II) [8, 43].

Les états couplés sont responsables de l'allure de la progression vibronique aux hautes énergies, les autres états étant trop éloignés en énergie pour avoir une influence significative sur cette partie du spectre (cf. section 3.3). Dans le but d'avoir des calculs plus épurés, nous ne les ferons pas participer à la simulation de la progression vibronique. Les surfaces d'énergie potentielle diabatiques sont représentées à la figure 4.4. Seule la surface adiabatique de plus haute énergie est représentée, notre but étant de calculer la progression vibronique à plus haute énergie. Le modèle théorique calculera l'ensemble des transitions, mais nous représenterons seulement la progression aux hautes énergies qui constitue la partie la plus résolue et la plus intéressante de la bande expérimentale, en tant que témoin direct du couplage entre les deux transitions. Par ailleurs, des calculs publiés ont montré l'efficacité de la théorie dépendante du temps dans la reproduction de la partie aux basses énergies de la bande attribuée aux états ${}^3T_{1g}({}^3F)$ et 1E_g , pour des complexes similaires [10].

Le spectre est calculé à partir des surfaces d'énergie potentielle de la figure 4.4. Le calcul simule la bande attribuée à l'état 1E_g du spectre expérimental de la figure 4.1, en utilisant les états couplés E_g émergent, par couplage spin-orbite, des états excités 1E_g et ${}^3T_{1g}$. Nous nous situons, pour la construction des puits de potentiel, dans une symétrie idéalisée O_h . Le couplage spin-orbite génère deux surfaces adiabatiques, où les caractères triplet et singulet des surfaces diabatiques se trouvent mélangés. Sous l'action du couplage spin-orbite, le minimum du puits adiabatique

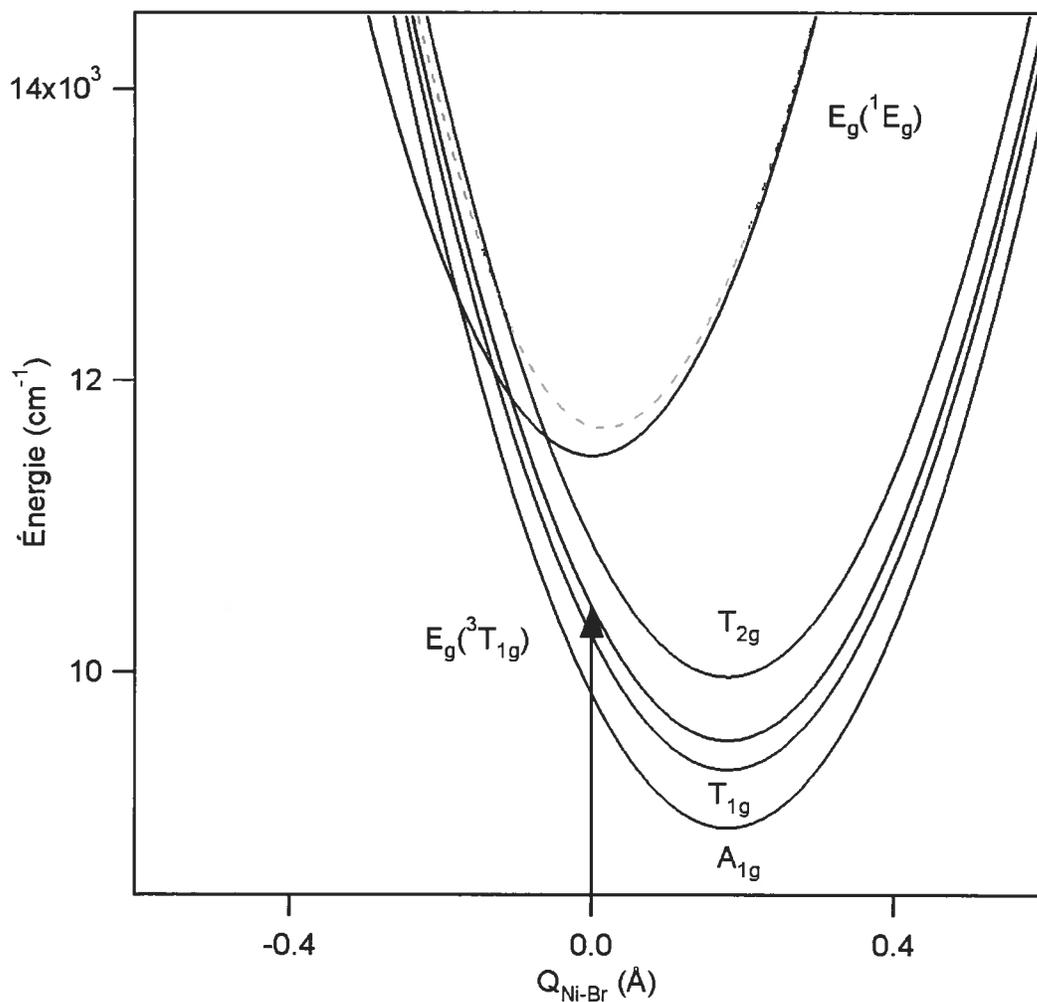


Figure 4.4 : Surfaces d'énergie potentielle utilisées pour calculer le spectre d'absorption du cristal $\text{MgBr}_2:\text{Ni}^{2+}$ en groupe de symétrie du groupe O_h . La flèche verticale représente la transition électronique permise par le spin depuis l'état fondamental vers l'état $^3T_{1g}(^3F)$. La surface en pointillée représente la surface adiabatique de plus haute énergie.

aux hautes énergies voit son potentiel décalé le long de la coordonnée considérée. C'est ce décalage qui mène à la progression vibronique observée sur la figure 4.3. Le spectre calculé est présenté à la figure 4.5a et reproduit parfaitement l'allure expérimentale. Parmi les paramètres qui n'ont pas été déterminés expérimentalement, le calcul prévoit un décalage du minimum du puits de l'état ${}^3T_{1g}({}^3F)$ de 0.18 \AA et une énergie de vibration correspondante de 120 cm^{-1} . Si le premier paramètre paraît légitime, le dernier, au contraire, n'est pas raisonnable. L'énergie de vibration de l'état excité est abaissée de 30% par rapport à l'état fondamental, ce qui paraît trop élevé. En effet, les énergies de vibration des états excités peuvent être déterminées de façon expérimentale dans la faible structure vibronique présente sur les parties aux basses énergies de chacune des bandes d'absorption (cf. figure 3.3). L'écart entre l'énergie de ces progressions et les énergies de vibration de l'état fondamental déterminées expérimentalement par spectroscopie de vibration (cf. figure 3.2), ne montre aucun écart de l'ordre de 30%. Si nous nous limitons, comme dans le calcul présenté au chapitre 3, à une fréquence de l'état excité triplet abaissée de 10% par rapport à l'état fondamental, et gardons le reste des paramètres intact, la progression apparaît avec des intervalles trop grands par rapport au spectre expérimental, comme illustré à la figure 4.5b et au tableau 4.1.

Le chapitre 3 nous a montré comment l'ajout d'une coordonnée normale supplémentaire peut transformer le spectre théorique. Nous avons étudié son influence dans les intensités relatives des progressions vibroniques, mais nous n'avons pas analysé les intervalles énergétiques entre les pics les composant.

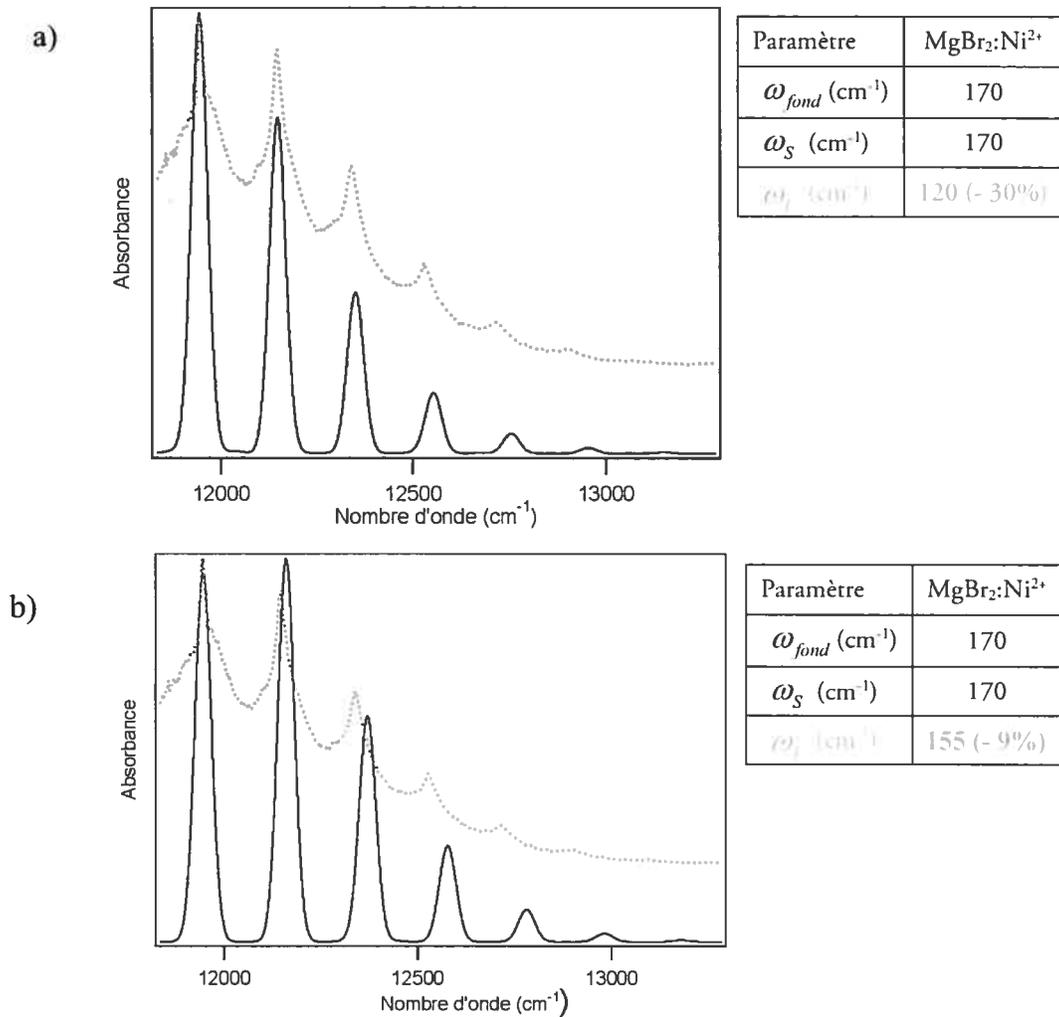


Figure 4.5 : Comparaisons entre la progression vibronique aux hautes énergies de la bande attribuée à l'état 1E_g du spectre expérimental du cristal $MgBr_2:Ni^{2+}$ (pointillés) et le calcul associé en symétrie du groupe O_h (traits pleins) suivant différentes énergies de vibrations. Les énergies de vibration utilisées pour le calcul sont présentées dans les tableaux (ω_{fond} représente l'énergie de vibration de l'état fondamental, ω_s celle de l'état excité singulet et ω_t celle de l'état excité triplet), la valeur des autres paramètres se trouvant au tableau 4.2. Le spectre expérimental est en pointillés.

4.4 Calcul du spectre de $[\text{NiBr}_6]^{4-}$ en symétrie octaédrique suivant deux coordonnées normales

Dans le chapitre 3, nous avons supposé, d'après l'observation des images des orbitales moléculaires et du spectre d'absorption (affaiblissement des liaisons O-H à l'état excité ${}^3T_{1g}({}^3F)$ et présence d'une progression récurrente à 3000 cm^{-1} de la progression vibronique principale), que le minimum du puits de potentiel de l'état excité triplet ${}^3T_{1g}({}^3F)$ du complexe $\text{Ni}(\text{BrO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, se trouve déplacé le long de la coordonnée normale de vibration O-H. Pour le complexe $[\text{NiBr}_6]^{4-}$, le spectre expérimental ne donne pas d'information directe sur un possible décalage du puits selon une autre coordonnée. Un tel décalage supplémentaire est possible d'après le théorème de Jahn-Teller qui stipule qu'un état dégénéré peut être déplacé le long d'un mode de vibration particulier, si le produit direct de l'état dégénéré et du mode de vibration redonne le caractère de cet état [97]. Soit ici, $T_{1g} \times (\text{mode de vibration})$ doit redonner T_{1g} . Les 15 modes normaux de vibration d'un complexe octaédrique ML_6 , possèdent les symétries suivantes [98]:

$$\Gamma_{\text{vibration}} = A_{1g} + E_g + T_{2g} + 2T_{1u} + T_{2u}$$

Seules trois symétries sont éligibles : le mode de vibration totalement symétrique a_{1g} que nous avons déjà utilisé et qui ne modifie pas la symétrie octaédrique du complexe, le mode e_g correspondant aux vibrations anti-symétriques métal-ligand et le mode t_{2g} correspondant aux déformations des angles ligand-métal-ligand. Parmi les deux modes, le mode e_g est celui qui est le plus susceptible d'avoir des puits d'énergie potentielle déplacés à l'état excité ${}^3T_{1g}({}^3F)$ car la déformation s'opère directement le long de la liaison métal-ligand. Les déplacements impliquant la

coordonnée t_{2g} sont très petits parce que la forme des orbitales d n'indique aucun changement des angles Br^-Ni-Br^- . La littérature nous donne une fréquence de vibration du mode e_g de 108 cm^{-1} pour le $NiBr_2$ cristallin [95]. La valeur du décalage ΔQ est difficile à avancer, le spectre expérimental ne nous montrant pas explicitement l'action d'un deuxième mode. Nous avons fait plusieurs calculs avec des valeurs de décalage différentes. Nous reproduisons ici le calcul qui illustre qualitativement le mieux l'action de l'ajout du mode e_g . Les paramètres utilisés dans le modèle sont présentés au tableau 4.3. La figure 4.6 représente les puits d'énergie potentielle diabatiques et adiabatiques utilisés par le modèle théorique. L'analyse des surfaces diabatiques (figure 4.6a), nous montre que le minimum du puits de l'état excité triplet est déplacé suivant les deux modes : 0.18 \AA pour la coordonnée a_{1g} et 0.10 \AA pour la coordonnée e_g . Le minimum du puits de l'état excité singulet n'est décalé suivant aucun mode. Les deux surfaces adiabatiques, mais plus particulièrement la surface aux hautes énergies correspondant à l'état excité singulet, sont décalées suivant les deux coordonnées normales (figure 4.6b). Ce décalage témoigne du mélange de caractères entre les deux états excités E_g . Ainsi, l'observation du puits adiabatique aux hautes énergies laisse prévoir une progression vibronique construite suivant deux modes, apparaissant aux hautes énergies de la bande ${}^3T_{1g}({}^3F)/{}^1E_g$.

Le spectre correspondant est reproduit à la figure 4.7. L'influence du mode e_g s'observe dans les récurrences de faibles intensités qui apparaissent entre les pics de la progression vibronique construite suivant le mode totalement symétrique. La distribution d'intensité sur les pics qui composent cette progression est différente par rapport au calcul en une seule dimension, mais on ne note aucun changement quant aux intervalles entre chaque pic. Le spectre calculé prévoit des intervalles toujours supérieurs par rapport à l'expérience. Les changements mineurs de ces valeurs énergétiques montrent que l'ajout d'un mode normal supplémentaire n'est pas

Paramètres	MgBr ₂ :Ni ²⁺
ω_{fond} (cm ⁻¹)	170/108
ω_s (cm ⁻¹)	170/108
ω_T (cm ⁻¹)	155/100
ΔQ (Å) (¹ E _g)	0.0/0.0
ΔQ (Å) (³ T _{1g} (³ F))	0.18/0.1
γ (cm ⁻¹)	500
Γ (cm ⁻¹)	15
E ₀₀ E _g (³ T _{1g}) (O _h) (cm ⁻¹)	9532
E ₀₀ E _g (¹ E _g) (O _h) (cm ⁻¹)	11490

Tableau 4.3 : Paramètres utilisés pour le calcul du complexe [NiBr₆]⁴⁻ en symétrie du groupe O_h dans le cas d'une déformation de type Jahn-Teller suivant le mode e_g. Les barres obliques séparent les valeurs utilisées pour le mode a_{1g} d'étirement Ni-Br⁻ totalement symétrique et le mode e_g d'étirement Ni-Br⁻ anti-symétrique.

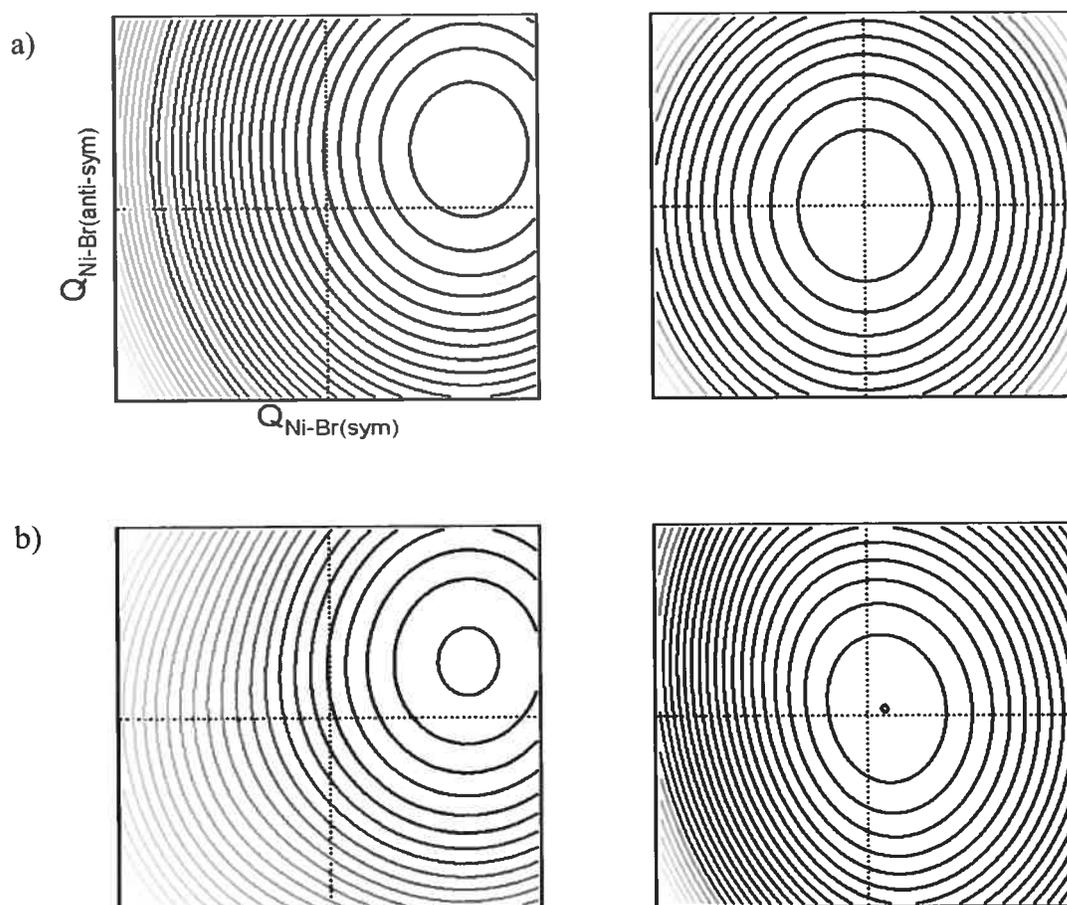


Figure 4.6 : En a : puits de potentiel diabatiques correspondants aux états E_g issus des états ${}^3T_{1g}({}^3F)$ (à gauche) et 1E_g (à droite). En b : puits de potentiel adiabatiques aux basses énergies (à gauche) et aux hautes énergies (à droite). L'axe des abscisses correspond à la coordonnée normale d'étirement $Ni-Br$ totalement symétrique a_{1g} et l'axe des ordonnées à la coordonnée normale d'étirement $Ni-Br$ anti-symétrique e_g .

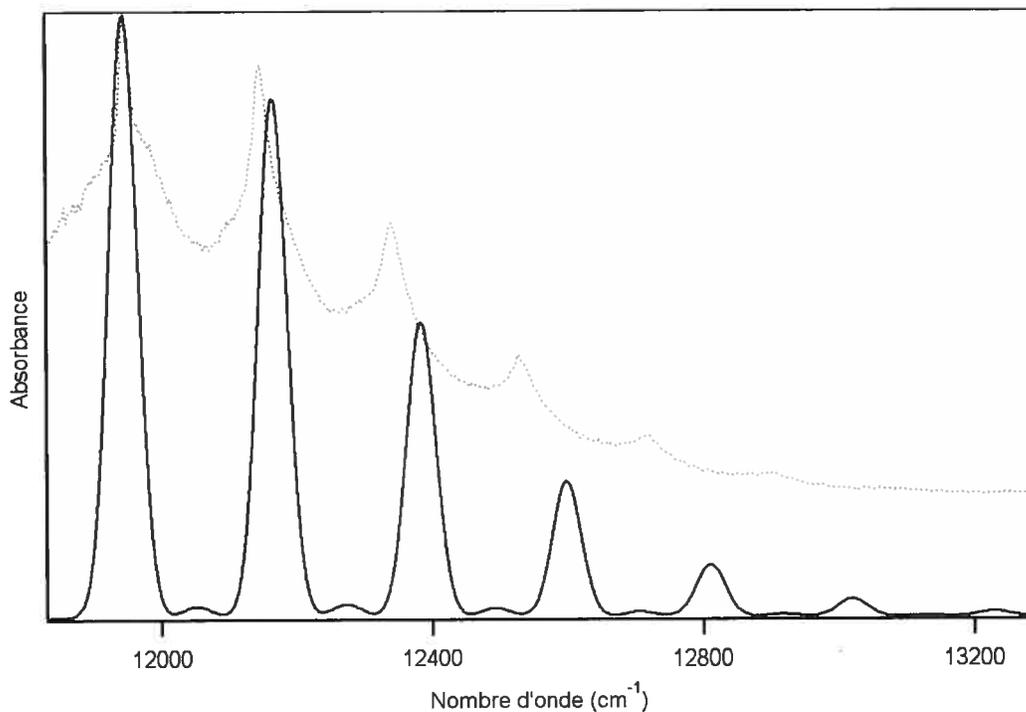


Figure 4.7 : Comparaison entre la progression vibronique aux hautes énergies de la bande attribuée à l'état 1E_g du spectre expérimental du cristal $MgBr_2:Ni^{2+}$ à 15 K (pointillés) et le calcul effectué suivant les modes de vibration a_{1g} et e_g (traits pleins). Les valeurs des paramètres spectroscopiques utilisés pour le calcul, sont présentées au tableau 4.3.

pertinent pour observer un changement dans les intervalles de la progression vibronique construite suivant le mode totalement symétrique.

Si l'ajout d'un mode de vibration supplémentaire n'influence pas ces intervalles, il paraît logique, pour la suite de l'étude, de lever l'approximation octaédrique et effectuer nos calculs en symétrie D_{3d} . Nous verrons que la principale différence réside dans le nombre de surfaces qui sont couplées [10].

4.5 Calcul du spectre de $[NiBr_6]^{4-}$ en symétrie trigonale D_{3d}

La cristallographie fournit des informations sur les déformations trigonales pour chacun de nos deux cristaux étudiés [91-93]. $MgBr_2:Ni^{2+}$ subit une compression trigonale (l'angle d'Euler, correspondant à l'angle entre l'axe C_3 et la liaison Ni-Br, est alors de $\Theta = 56.19^\circ$) alors que $CsMgBr_3:Ni^{2+}$ subit une élongation trigonale ($\Theta = 52.36^\circ$). La valeur de cet angle pour un octaèdre parfait est de 54.74° . L'abaissement de la symétrie lève la dégénérescence des états excités. Ainsi, l'état triplet ${}^3T_{1g}({}^3F)$ se scinde en deux états triplet alors que l'état 1E_g conserve son étiquette :

$$\begin{array}{cc} O_h & D_{3d} \\ {}^1E_g & \rightarrow {}^1E_g \\ {}^3T_{1g} & \rightarrow {}^3E_g, {}^3A_{2g} \end{array}$$

En faisant intervenir le couplage spin-orbite, les états deviennent :

$$\begin{array}{l} {}^1E_g \rightarrow E_g \\ {}^3A_{2g} \rightarrow E_g, A_{1g} \\ {}^3E_g \rightarrow E_g, E_g, A_{1g}, A_{2g} \end{array}$$

La bande observée expérimentalement correspond, en symétrie ponctuelle D_{3d} , aux transitions vers deux états 3E_g et ${}^3A_{2g}$ et vers l'état 1E_g . Le couplage spin-orbite mène à trois états E_g , deux états A_{1g} et un état A_{2g} . Les énergies de ces états peuvent être estimées à partir d'un calcul AOM. Les paramètres utilisés dans un tel calcul sont présentés au tableau 4.2, sous l'étiquette D_{3d} . Le principal écart avec nos calculs précédents est que quatre états électroniques E_g interagissent dans le modèle trigonal, soit une transition interdite par le spin et trois transitions permises. Les surfaces d'énergie potentielle de ces derniers sont représentées à la figure 4.8. La constante de couplage qui lie les états E_g est maintenue constante par rapport à l'approche octaédrique, soit $\sqrt{6}\lambda$. Il est évident que la surface adiabatique de plus haute énergie (celle qui correspond à la progression vibronique de plus haute énergie) se trouve particulièrement affectée par l'interaction entre ces quatre surfaces. Comme nous l'avons vu à maintes reprises, la forme de cette surface détermine l'allure de la progression vibronique qui nous intéresse.

Le spectre d'absorption calculé à partir du modèle à 3 transitions électroniques se trouve à la figure 4.9. Il s'agit de la meilleure simulation du spectre expérimental, mettant ainsi en évidence le couplage entre plusieurs états excités. Les intervalles calculés, représentés au tableau 4.1, sont aussi en meilleur accord avec l'expérience. Les intervalles entre les pics de la progression vibronique ne dépassent pas 200 cm^{-1} , ce qui n'était pas le cas pour un calcul à une seule transition. Ici, l'énergie de vibration des états excités 3E_g et ${}^3A_{2g}$ correspond à environ 90% de celle de l'état fondamental, valeur raisonnable par rapport aux spectres des complexes étudiés jusqu'ici.

Des calculs similaires, utilisant le modèle à trois transitions permises par le spin, ont été adaptés au spectre résolu du cristal $\text{CsMgBr}_3:\text{Ni}^{2+}$. Nous obtenons, là aussi, le meilleur accord avec l'expérience lorsque plusieurs états couplés sont

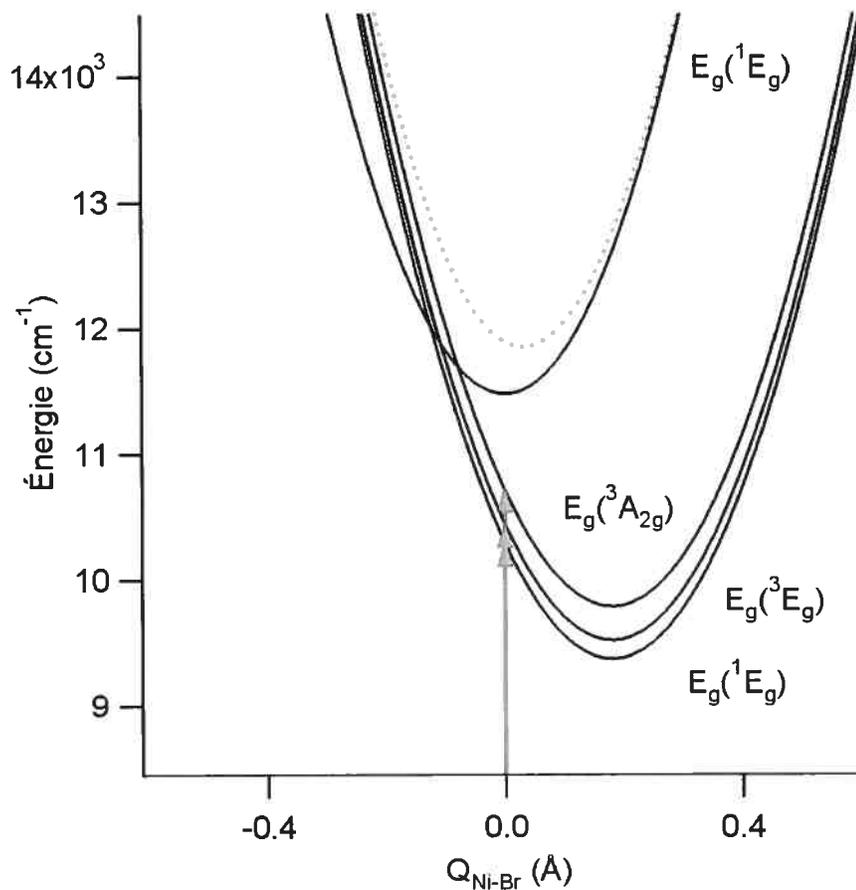


Figure 4.8 : Surfaces d'énergie potentielle utilisées pour calculer le spectre d'absorption de $\text{MgBr}_2:\text{Ni}^{2+}$ en symétrie du groupe D_{3d} . Les trois flèches verticales représentent les transitions électroniques permises par le spin. La surface en pointillée représente la surface adiabatique de plus haute énergie.

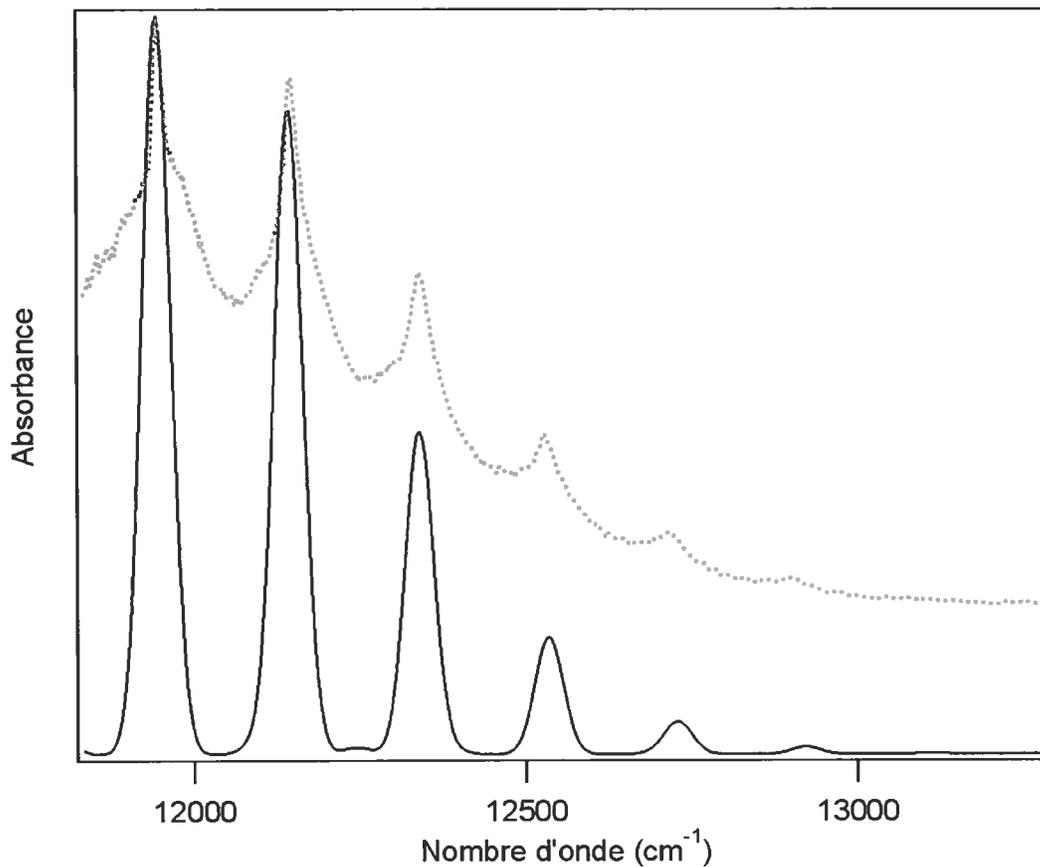


Figure 4.9 : Comparaison entre la progression vibronique aux hautes énergies de la bande attribuée à l'état 1E_g du spectre expérimental du cristal $\text{MgBr}_2:\text{Ni}^{2+}$ à 15 K (pointillés) et le calcul associé (traits pleins). La coordonnée d'étirement métal-ligand totalement symétrique et la symétrie du groupe D_{3d} ont été considérées. Les paramètres se trouvent au tableau 4.2 sous les étiquettes D_{3d} .

considérés. La comparaison de ce calcul avec le modèle à une seule transition est représentée à la figure 4.10. Les valeurs des paramètres utilisés sont données au tableau 4.2 et les écarts énergétiques entre les pics de la progression vibronique sont montrés, pour chaque modèle, au tableau 4.1. Le modèle à une seule transition surestime systématiquement les écarts ΔE . Les paramètres sont pratiquement identiques à ceux de $\text{MgBr}_2:\text{Ni}^{2+}$; les valeurs des angles d'Euler constituent la principale différence entre les deux calculs. Ces différences proviennent de l'environnement différent pour chacun des deux complexes (contre-ion différent).

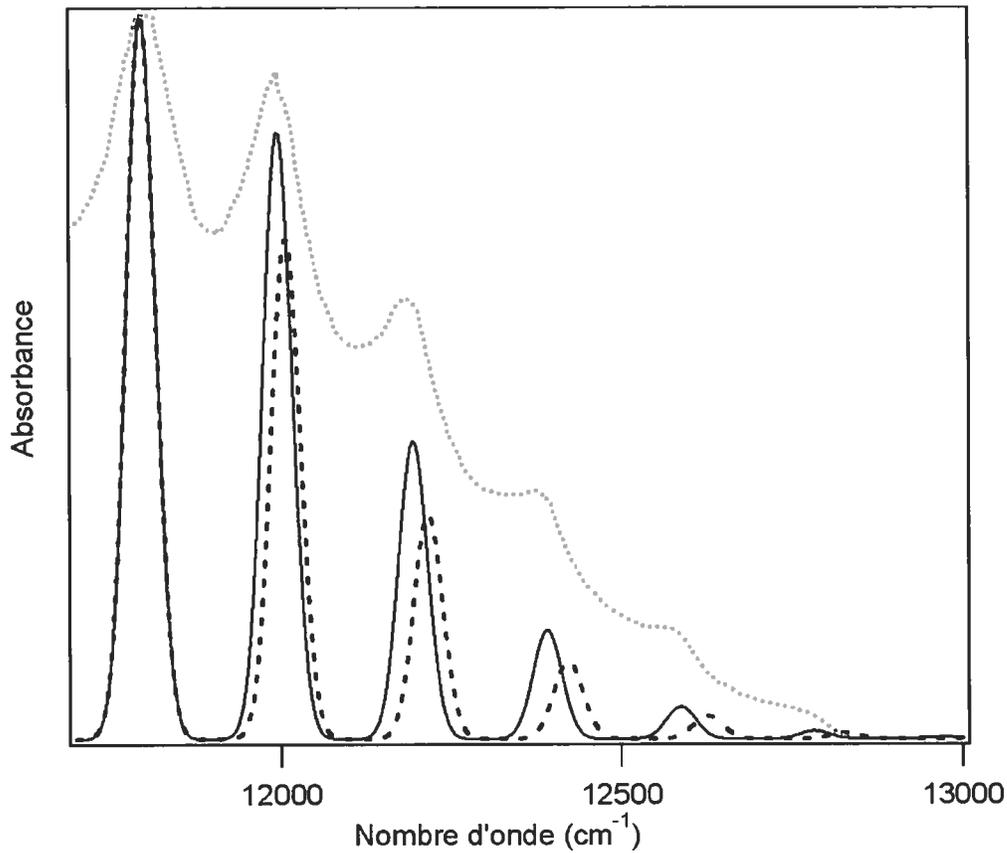


Figure 4.10 : Comparaison entre la progression vibronique aux hautes énergies de la bande attribuée à l'état 1E_g du spectre expérimental du cristal $\text{CsMgBr}_3:\text{Ni}^{2+}$ (pointillés) et les calculs associés en symétrie du groupe D_{3d} (traits pleins) et en symétrie du groupe O_h (spectre résolu en traits espacés). La coordonnée d'étirement métal-ligand totalement symétrique et la symétrie ponctuelle D_{3d} ont été considérées. Les paramètres se trouvent au tableau 4.2 sous les étiquettes D_{3d} .

4.6 Conclusion

Nous avons mis en évidence les lacunes d'une approche à base d'une symétrie idéalisée octaédrique pour l'analyse détaillée du spectre de complexes déformés. La symétrie idéalisée supprime les effets de couplages entre plusieurs états émergent de la plus basse symétrie (D_{3d}). De plus, pour voir apparaître cette différence, les niveaux E_g doivent être traités simultanément et non comme une somme de calculs à deux états couplés. Les intervalles calculés pour le complexe $MgBr_2:Ni^{2+}$ restent cependant légèrement trop grands, surtout vers les hautes énergies. Le calcul ne prend en compte que les états électroniques de la figure 4.7, soit provenant des états électroniques les plus proches en énergie. D'autres états E_g , provenant des états électroniques plus éloignés en énergie, pourraient intervenir et créer ainsi un effet de couplage plus affiné que dans notre modèle.

Si les états électroniques voisins tels que ${}^3T_{2g}$ et ${}^3T_{1g}({}^3P)$ se révèlent avoir une influence sur le calcul, qu'en est-il d'une transition interdite qui se situerait entre deux états permis, par exemple entre les transitions vers les états ${}^3T_{2g}$ et ${}^3T_{1g}({}^3F)$ en symétrie octaédrique ? De nombreux complexes octaédriques du nickel(II), avec des ligands plus forts que ceux que nous avons étudiés jusqu'ici, présentent cette caractéristique [77]. Le chapitre suivant présentera l'analyse des spectres expérimentaux de tels complexes.

Chapitre 5 : Spectroscopie d'absorption d'une série de complexes de nickel(II) : études de l'interaction entre plusieurs états électroniques

5.1 Introduction

La prise en compte de l'abaissement de la symétrie dans un calcul théorique de spectres d'absorption nous a permis de mettre en évidence une interaction entre plusieurs transitions permises par le spin et une transition interdite. Cette interaction se lit directement dans les écarts à l'intérieur d'une progression vibronique résolue du complexe $[\text{NiBr}_6]^{4-}$ (chapitre 4). Compte tenu de ces résultats, il nous a paru intéressant d'explorer, pour de nombreux complexes de nickel(II) de symétrie octaédrique, l'influence des transitions permises vers les états ${}^3\text{T}_{2g}$ et ${}^3\text{T}_{1g}({}^3\text{F})$ sur l'intensité d'une transition interdite ${}^1\text{E}_g$. Le diagramme de Tanabe-Sugano de la figure 2.2 nous montre plusieurs interactions à grande échelle d'énergie. L'intersection évitée entre les états ${}^3\text{T}_{1g}({}^3\text{F})$ et ${}^3\text{T}_{1g}({}^3\text{P})$ de symétrie identique en sont un exemple. Les états ${}^1\text{T}_{2g}({}^1\text{D})$ et ${}^1\text{T}_{2g}({}^1\text{G})$ ont un comportement identique. Pour chacun de ces exemples, les états sont distants de plusieurs milliers de cm^{-1} . Environ 2000 cm^{-1} séparent les états ${}^3\text{T}_{1g}({}^3\text{F})$ et ${}^1\text{E}_g$ dans les complexes présentés aux chapitres 3 et 4. Les premiers états voisins de ${}^3\text{T}_{1g}({}^3\text{F})$, soit ${}^3\text{T}_{2g}$ et ${}^3\text{T}_{1g}({}^3\text{P})$, ne pourraient-ils pas avoir une influence sur la bande attribuée à l'état singulet ? Pour plusieurs

complexes du nickel(II), l'énergie de la transition interdite vers l'état singulet se situe entre celle des transitions vers les états triplet ${}^3T_{2g}$ et ${}^3T_{1g}({}^3F)$, de telle manière qu'il devient difficile d'appliquer un raisonnement théorique n'impliquant que deux de ces trois états excités, comme nous l'avons fait précédemment.

Dans ce chapitre, nous présentons l'influence de la proximité des transitions permises sur la bande interdite par le spin. Au chapitre 4, celle-ci se traduisait par une modification de l'allure de la progression vibronique, plus précisément dans les intervalles énergétiques entre ses membres. Nous allons voir ici comment cette proximité influence aussi l'intensité de la bande considérée, par analogie avec le chapitre 3 où l'influence de plusieurs modes de vibration se répercutait aussi bien dans l'allure de la bande attribuée à l'état singulet, que dans son intensité.

5.2 Intensité de la transition interdite par le spin

Dans les complexes octaédriques de configuration d^8 , la première transition interdite par le spin est celle vers l'état excité 1E_g qui apparaît dans le diagramme de Tanabe-Sugano de la figure 2.2. Elle peut être détectée dans les spectres d'absorption à haute résolution de cristaux de complexes du nickel(II) et peut même posséder une structure vibronique lorsqu'elle est couplée à une transition permise (cf. chapitres 3 et 4). Elle est parfois suffisamment intense pour apparaître dans les spectres de complexes en solution, comme cela a été remarqué en littérature [6, 8, 35, 36, 99]. La figure 5.1 illustre cette observation pour trois complexes différents du nickel(II) : $[\text{Ni}(\text{imidazole})_6]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ et $[\text{Ni}(\text{bipyridine})_3]^{2+}$. On remarque que les énergies des bandes permises par le spin varient sensiblement suivant le ligand alors que celle de la bande interdite ne change presque pas. Ainsi, l'énergie de la bande interdite

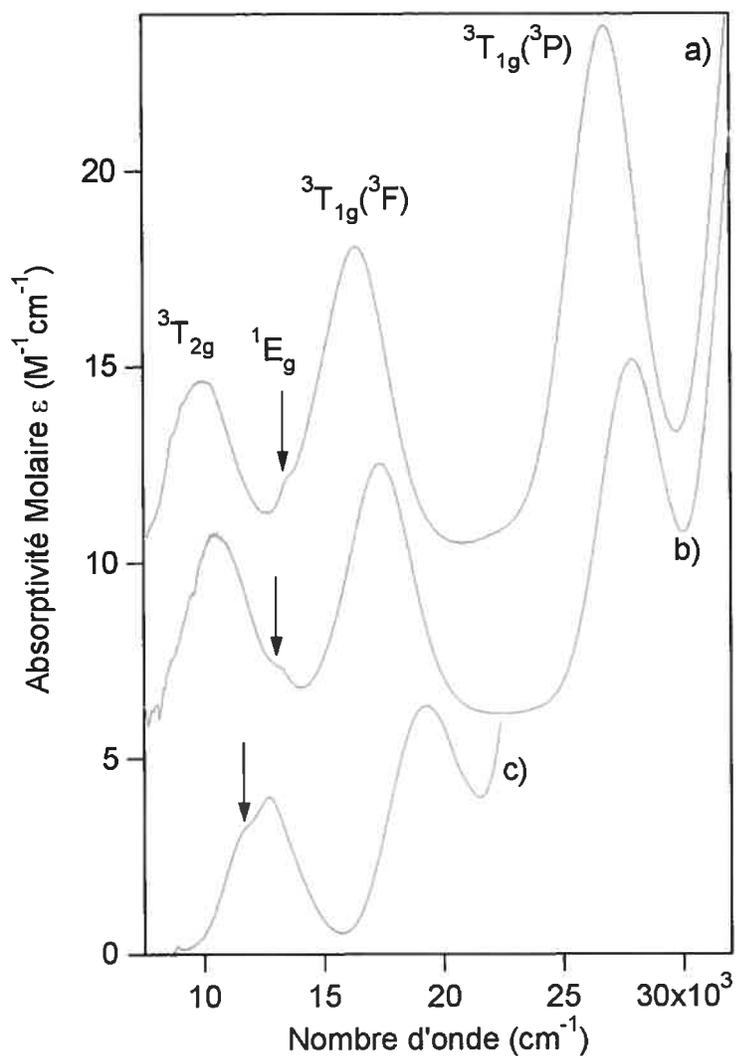


Figure 5.1 : Spectres d'absorption en solution de : a) $[\text{Ni}(\text{imidazole})_6]^{2+}$, b) $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ et c) $[\text{Ni}(\text{bipyridine})_3]^{2+}$. Les spectres a) et b) sont décalés pour un souci de clarté. Les flèches verticales repèrent les transitions interdites par le spin vers l'état excité 1E_g .

oscille entre les deux bandes permises : elle peut se trouver proche de la bande ${}^3T_{1g}({}^3F)$ lorsque le ligand est l'imidazole, ou proche de la première transition permise vers l'état ${}^3T_{2g}$ pour des ligands comme l'ammoniaque ou la bipyridine. Nous avons vu aux chapitres 3 et 4 que les ligands H_2O , Br^- et Cl^- , plus faibles, donnent à la transition interdite une énergie supérieure à celle de la transition ${}^3T_{1g}({}^3F)$ [9, 10, 12-14, 89-91, 99-102]. De manière générale, le diagramme Tanabe-Sugano montre que dans le cas de ligands dont la force se trouve dans l'intervalle symbolisé par la forme ovale de la figure 2.2, les deux premières transitions permises par le spin vers les états ${}^3T_{2g}$ et ${}^3T_{1g}({}^3F)$ ainsi que la transition interdite par le spin vers l'état 1E_g sont proches en énergie. Les spectres de la figure 5.1 représentent cette situation. La troisième transition permise vers l'état ${}^3T_{1g}({}^3P)$ est éloignée en énergie à cause de l'interaction entre les deux états ${}^3T_{1g}$ [101]. Les spectres de la figure 5.1 montrent que l'énergie des transitions permises évolue d'une façon notable pour un changement relativement mineur des ligands (les ligands des trois complexes possèdent chacun l'azote comme atome lié au nickel(II)).

Une analyse de la variation d'intensité de la transition interdite dans les spectres d'absorption de la figure 5.1 montre que l'intensité de la bande interdite est maximale lorsque celle-ci est la plus proche du maximum d'une bande permise, comme c'est le cas pour le complexe $[Ni(bipyridine)_3]^{2+}$. De plus, il semble, d'un point de vue qualitatif, que cette intensité décroisse rapidement lorsque cet écart énergétique s'accroît. Ces observations qualitatives restent vraies lors de l'analyse des spectres publiés en littérature, ainsi que pour ceux qui sont présentés aux chapitres 3 et 4. Issu d'observations similaires, un modèle empirique simple basé sur la théorie de perturbation a été avancé pour quantifier l'intensité observée de la transition interdite par le spin vers l'état excité 1E_g [6]:

$$I = \text{const} \frac{\gamma^2}{\Delta E^2} \quad (5.1)$$

Ici, γ représente le couplage entre un état triplet et l'état singulet. Nous avons vu qu'en symétrie du groupe O_h , sa valeur est de $\sqrt{6}\lambda$ entre les états E_g provenant des états 1E_g , ${}^3T_{2g}$ et ${}^3T_{1g}({}^3F)$ par couplage spin-orbite [7]. Des mesures magnétiques et en résonance paramagnétique nucléaire (RPE) ont montré que λ est de l'ordre de 200 cm^{-1} à 300 cm^{-1} pour des complexes octaédriques du nickel(II) [8, 43]. ΔE représente l'écart énergétique entre le maximum de la bande interdite et celui de la bande permise la plus proche.

L'équation 5.1 prévoit une intensité I de la transition associée à l'état singulet en fonction du carré de la constante de couplage γ et en fonction de l'inverse du carré de l'écart énergétique entre les bandes interdite et permise. Dans les spectres de la figure 5.1, on observe une claire diminution de l'intensité de la bande interdite lorsque l'écart ΔE est grand. L'équation 5.1 semble vérifiée qualitativement, mais il peut se révéler délicat de s'en servir pour une analyse quantitative de l'intensité de la bande interdite pour deux principales raisons. Premièrement, il peut être difficile de différencier précisément les composantes permises et interdites de la bande expérimentale, comme le montre le spectre 5.1c. Ensuite, l'évaluation de l'intensité de la bande interdite se révèle hasardeuse, car on observe davantage un épaulement qu'une bande nette (spectres de la figure 5.1).

Une étude spectroscopique sur des complexes de chrome(III), dont l'état 4A_2 constitue l'état fondamental, a étudié l'intensité de la bande interdite en fonction du paramètre ΔE et a ainsi démontré le caractère quantitatif de l'équation 5.1 [38]. L'intensité de la bande interdite associée à l'état excité 2E a été analysée en fonction de la pression, au travers de mesures de durée de vie. Le changement de pression influençant de façon directe l'énergie de la bande permise associée à l'état excité 4T_2 ,

les écarts énergétiques entre les bandes interdite et permise, soit ΔE , varient en fonction de la pression. Un changement simultané de l'intensité de la transition interdite a été observé. Le modèle basé sur l'équation 5.1 réussit à reproduire quantitativement les observations expérimentales. De plus, il a été montré que la constante de couplage γ obtenue était indépendante de la pression et donc de ΔE . Pour ce cas, l'équation 5.1 donne des résultats quantitatifs en accord avec les durées de vie mesurées.

De tels résultats expérimentaux, ainsi que des études théoriques [27, 32], montrent que l'équation 5.1 donne une bonne analyse quantitative de l'intensité sur le pic interdit lorsque la transition électronique interdite constitue la transition de plus basse énergie. Nous allons voir que cette conclusion n'est plus valable pour des transitions interdites à plus hautes énergies.

5.3 Calcul de bandes d'absorption à partir d'un modèle théorique à une transition permise couplée à une transition interdite

Il a été montré, au chapitre 2.9, qu'un modèle à une transition, soit une transition permise couplée, par couplage spin-orbite, à une transition interdite par le spin, réussit à reproduire correctement les résultats expérimentaux, ce que ne permettent pas les modèles qui ne tiennent pas compte du couplage [14, 35, 36]. Le cas que nous présentons ici semble enclin à une telle analyse. Parmi les aspects non analysés en littérature, il serait intéressant d'aborder la question de l'intensité de la bande interdite et plus précisément de son évolution en fonction des paramètres γ et ΔE de l'équation 5.1.

La figure 5.2 nous permet de comparer théoriquement les intensités obtenues par un modèle à une transition permise avec les prédictions de l'équation 5.1. La bande interdite, étroite et peu intense, apparaît autour de 8000 cm^{-1} . Une variation de l'énergie de la transition permise fait varier le paramètre ΔE (figure 5.2a). L'effet obtenu est visible de façon très nette : plus l'écart ΔE est important, moins la bande interdite est intense. Des intégrations numériques de l'intensité de chacune des bandes interdites par le spin (cercles dans la figure insérée à la figure 5.2a) montrent une décroissance de l'intensité pour une croissance de ΔE . La courbe insérée à la figure 5.2a représente un calcul de l'équation 5.1 lorsque γ est maintenue constante ; elle passe par chacun des cercles déterminés par le modèle. Ainsi, notre calcul à une transition permise et l'équation 5.1 concordent quantitativement. La figure 5.2b montre l'évolution du spectre calculé en fonction de valeurs croissantes de la constante de couplage γ , lorsque l'écart ΔE est maintenu constant. L'intensité de la transition interdite semble croître avec γ . Des intégrations numériques de chacune des bandes interdites par le spin (carrés dans la figure insérée à la figure 5.2b) montrent une augmentation de l'intensité lorsque γ croît. La courbe insérée à la figure 5.2b représente un calcul de l'équation 5.1 lorsque la différence d'énergie ΔE est maintenue constante ; ici encore, elle passe par chacun des carrés déterminés par le modèle. L'accord entre notre calcul et l'équation 5.1 est à nouveau parfait. Ainsi, cette équation décrit qualitativement et quantitativement des spectres d'absorption dans le cas d'un couplage entre deux états électroniques. Une augmentation de γ ou une diminution de ΔE mènent à une hausse du caractère triplet dans la fonction d'onde de l'état 1E_g et donc à une augmentation de l'intensité de la transition interdite.

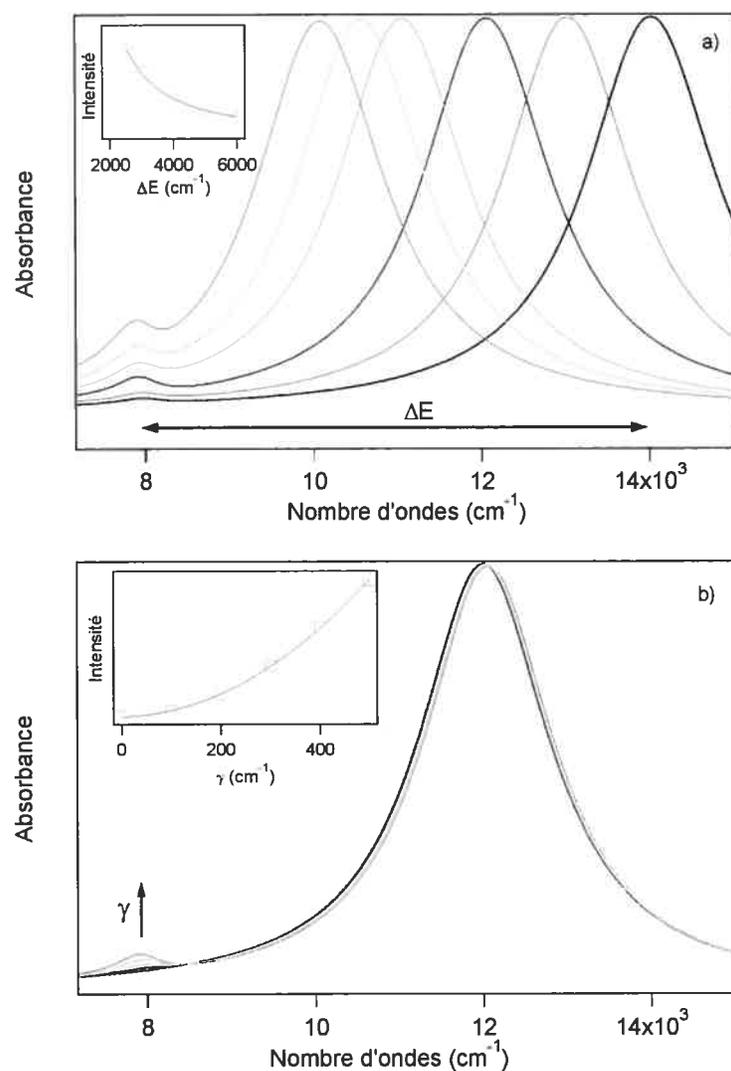


Figure 5.2 : Spectres d'absorption calculés à partir du modèle à deux états couplés. L'énergie de l'état singulet reste fixe pour chacun des calculs. En a), l'écart énergétique ΔE entre le triplet et l'état singulet est varié. La vignette montre l'intensité de la transition vers l'état singulet en fonction de cet écart. En b), la constante de couplage γ est variée. La vignette montre l'intensité de la transition vers l'état singulet en fonction de ce couplage.

5.4 Analyse de spectres d'absorption en solution de complexes du nickel(II), à l'aide du modèle à une transition permise

Comme pour les calculs précédents, un maximum de paramètres sera déterminé à partir de résultats expérimentaux. Les spectres Raman donnent accès aux fréquences de vibration et les spectres d'absorption, les énergies des états électroniques ainsi que d'éventuels décalages le long d'une coordonnée normale. Nous avons vu, plus haut, que les valeurs de λ ne doivent pas excéder 300 cm^{-1} . Seul le paramètre phénoménologique Γ a été ajusté librement.

Le modèle à une transition permise couplée à une transition interdite présenté au chapitre 2.9.2 (équation analytique 2.9), fut utilisé en littérature pour calculer les spectres expérimentaux de plusieurs complexes du nickel(II) [35, 36]. Nous avons reproduit, à la figure 5.3, les calculs correspondant aux trois complexes de la figure 5.1. Les spectres calculés reproduisent fidèlement les spectres expérimentaux pour chacun des complexes, montrant, tel que cela l'a été prouvé plusieurs fois en littérature, que le modèle à deux surfaces couplées fournit un outil quantitatif pratique qui reproduit parfaitement des spectres expérimentaux comportant des creux d'interférence [14, 35, 36].

L'application de l'équation analytique 2.9 pour simuler les spectres d'absorption de 17 complexes du nickel(II), donne un recul intéressant sur l'ensemble des paramètres calculés (tableau 5.1). La fluctuation de la valeur de la constante de couplage γ en est une bonne illustration. Si les autres paramètres correspondent aux valeurs attendues d'après les résultats expérimentaux, la valeur de γ semble évoluer en dépit du fait qu'elle devrait être constante. Cela est flagrant dans le cas du complexe $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ où la valeur calculée (305 cm^{-1}) correspond à seulement la moitié de la valeur attendue pour un complexe octaédrique [8, 43]. Le calcul pour un tel

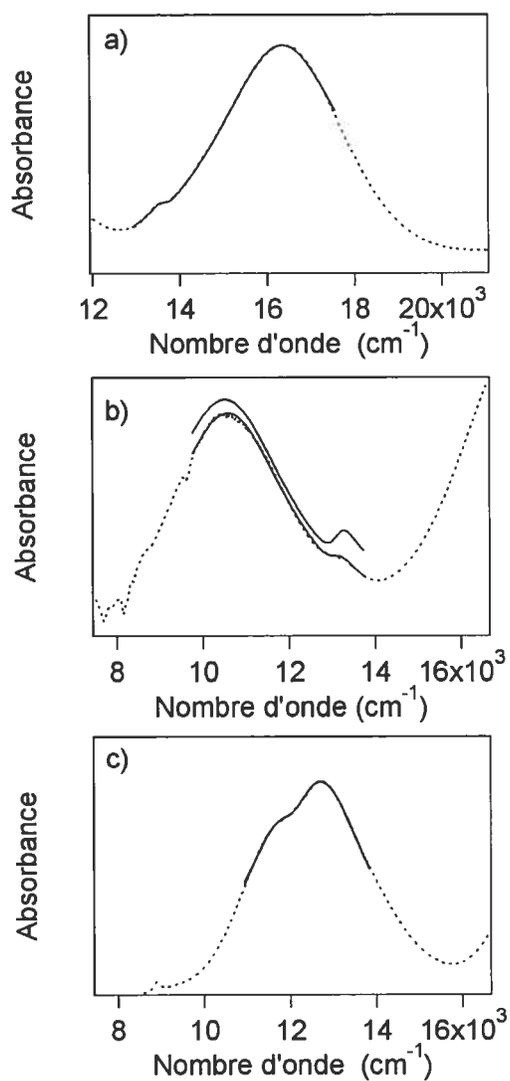


Figure 5.3 : Comparaison des spectres d'absorption expérimentaux (pointillés) et calculés à l'aide du modèle à deux surfaces couplées (traits pleins) pour a) $[\text{Ni}(\text{imidazole})_6]^{2+}$, b) $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ et c) $[\text{Ni}(\text{bipyridine})_3]^{2+}$. Le spectre calculé en offset de la figure b) représente le calcul pour une constante de couplage γ fixée à 500 cm^{-1} . Les paramètres utilisés figurent au tableau 5.1.

Paramètres	ε_F	Δ	ΔE^a	γ	ω_0	λ	Γ
Ni(bipyridine) $_3^{2+}$	11989	12473	-484	338	345	7901	513
Ni(phénanthroline) $_3^{2+}$ ^b	12006	12276	-270	545	450	3022	796
Ni(éthylènediamine) $_3^{2+}$ ^b	12326	11552	774	530	446	5206	900
Ni(en) $_2$ (SCN) $_2$	12659	11444	1215	414	431	6868	883
Ni(tpm) $_2^{2+}$ ^c	12923	11773	1150	450	423	7461	500
Ni(tpm)(NO $_3$) $_2$ ^c	12854	10370	2214	397	222	9460	274
Ni(tpm)(NO $_3$) $_2$ ^c	12873	10389	2484	436	577	3760	274
Ni(NH $_3$) $_6^{2+}$	13079	10620	2459	305	344	9012	303
Ni(tpm)(bpm)(NO) $_3$ ^c	12994	10465	2529	228	416	7454	188
Ni(imidazole) $_6^{2+}$	13626	16339	-2713	186	345	11566	194
Ni(1-méthylimidazole) $_6^{2+}$	13148	16261	-3113	275	398	10628	313
Ni(2-méthylimidazole) $_6^{2+}$	13165	15801	-2636	300	319	8547	400
Ni(pyrazole) $_6^{2+}$ ^d	13300	11200	-2100	300	350	3600	250
Ni(1,2-diméthylimidazole) $_6^{2+}$	13380	15406	-2026	500	535	10321	786
Ni(H $_2$ O) $_6^{2+}$ ^e	14757	14325	432	550	380	7620	630
Ni(dmso) $_6^{2+}$ ^e	14027	13138	889	425	390	6770	556
NiCl $_6^{4-}$ ^f	12400	11000	1400	500	300	1200	300

Tableau 5.1 : Paramètres (en cm⁻¹) utilisés dans l'équation analytique présentée au chapitre 2.9.2, obtenus d'après les calculs des spectres expérimentaux de complexes de nickel(II). Trois exemples de simulation sont représentés à la figure 5.3.

^a [35] ; ^b [36] ; ^c cristaux [103] ; ^d [14] ; ^e cristaux [104]

complexe, avec une valeur plus raisonnable de la constante de couplage, exagère notablement l'intensité de la bande interdite, tel que cela est représenté à la figure 5.3b. On peut noter que la valeur de γ n'est pas grandement influencée par un paramètre tel que la fréquence de vibration, tel que nous le montre le calcul de $[\text{Ni}(\text{tris}(3,5\text{-diméthylpyrazolyl})\text{méthane})(\text{NO}_3)_2]$ [36]. Des fréquences ω_0 différentes, représentant deux fréquences de vibration observées dans les spectres Raman, correspondent à deux valeurs de γ distinctes de seulement 10%. Le paramètre qui semble avoir une influence sur la constante de couplage est ΔE , soit l'écart entre les sommets des bandes permise et interdite.

Afin d'illustrer cette corrélation, nous avons représenté, à la figure 5.4, la valeur de γ en fonction de l'écart ΔE . On peut y lire que les valeurs les plus élevées de la constante de couplage γ , soit celles qui se rapprochent le plus de la valeur expérimentale, sont obtenues pour des écarts ΔE faibles. De plus, on observe une nette et continuelle décroissance de la constante de couplage, à mesure que la bande interdite évolue vers le milieu des bandes permises correspondant aux transitions vers les états triplet ${}^3T_{2g}$ et ${}^3T_{1g}({}^3F)$. Lorsque la bande interdite apparaît en deçà de la bande permise associée à l'état ${}^3T_{2g}$, cette décroissance n'est plus observée comme on peut le voir pour les complexes $[\text{Ni}(\text{bipyridine})_3]^{2+}$ et $[\text{Ni}(\text{phenanthroline})_3]^{2+}$. Ainsi, la constante de couplage atteint un minimum pour la région située au milieu des deux bandes permises. Pour cette région, le choix de la bande permise à inclure dans le modèle à deux surfaces couplées relève de l'arbitraire vu que les différences d'énergies entre l'état singulet et les deux états triplet sont du même ordre. Cette forme en V, obtenue à la figure 5.4 et qui fait varier la constante de couplage de presque de moitié est surprenante. En effet, les constantes de couplage déterminées expérimentalement ne varient pas autant pour différents complexes octaédriques du nickel(II) et elles ne dépendent pas de l'écart énergétique entre les états triplet et singulet [8, 43]. La figure

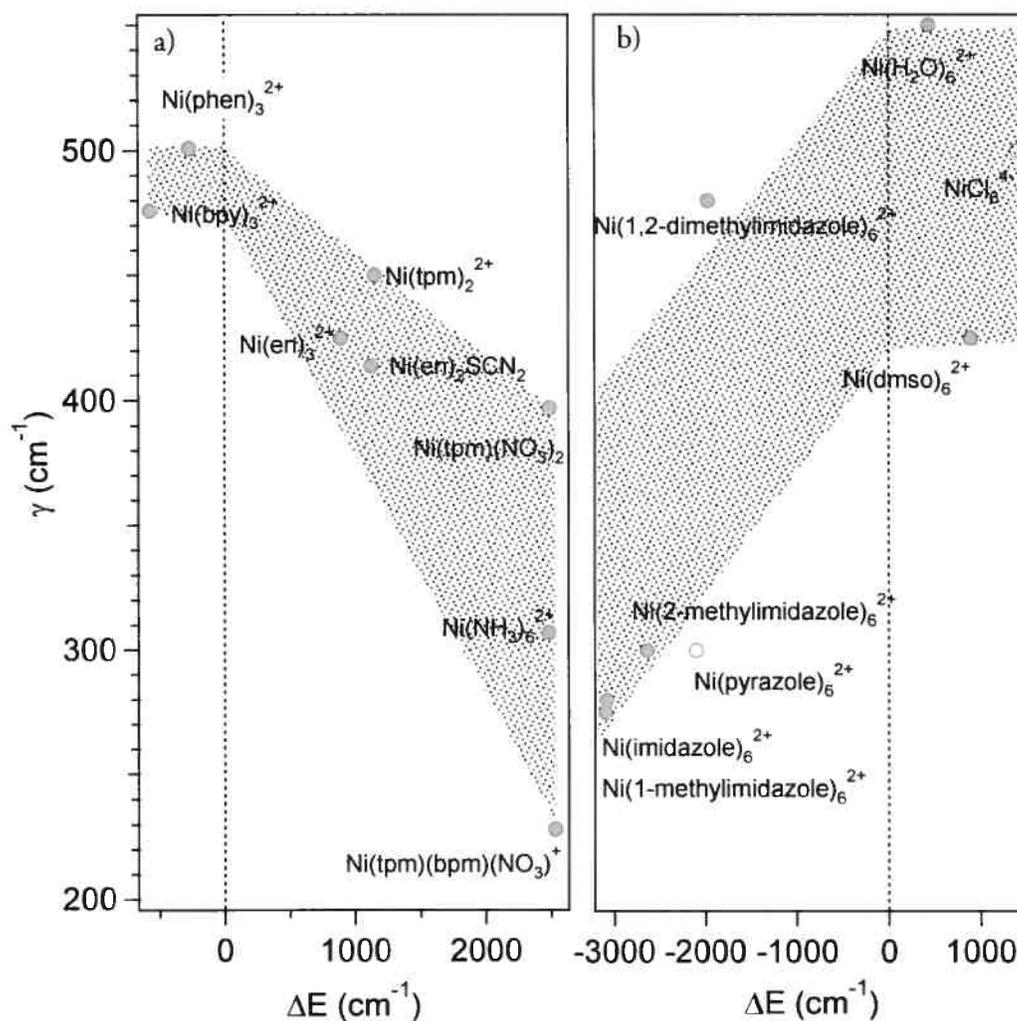


Figure 5.4 : Comparaison des valeurs ΔE et γ obtenues d'après les calculs des spectres d'absorption des complexes du tableau 5.1, à l'aide du modèle à deux surfaces couplées. a) représente les calculs où l'état 1E_g est le plus proche en énergie de l'état $^3T_{2g}$. b) représente les calculs où l'état 1E_g est le plus proche en énergie de l'état $^3T_{1g}(^3F)$. Les lignes verticales repèrent la position de chacun des états triplet.

5.4 montre que le modèle à deux surfaces couplées, même s'il calcule efficacement les spectres d'absorption, est incomplet ; manifestement, d'autres effets entrent en jeu dans le calcul de tels spectres. Des remarques identiques peuvent s'appliquer quant à la validité de l'équation 5.1. Une façon évidente d'améliorer le modèle est d'inclure les deux transitions permises au lieu d'une seule.

5.5 Influence du modèle à deux transitions permises sur l'intensité de la transition interdite 1E_g

Afin d'analyser l'effet de l'ajout d'une transition dans le modèle, nous avons calculé plusieurs spectres en faisant varier la position des états triplet et en gardant constante la position de l'état singulet, dans le but de simuler un changement de ligands. Les deux transitions permises, ainsi que les puits de potentiel diabatiques sont représentés à la figure 5.5. Pour chacun des calculs, nous avons fixé la valeur de la constante de couplage à 500 cm^{-1} . Il n'est pas utile d'impliquer plusieurs coordonnées normales dans notre modèle, les spectres expérimentaux ne nous permettant pas de voir l'action de plusieurs modes normaux. Les calculs sont présentés à la figure 5.6. Les spectres en pointillés représentent les calculs de la section 5.4 (modèle à une transition) et ceux en traits pleins, les calculs à deux transitions vers les états triplet, tous deux couplés à l'état singulet. Encore une fois, on peut vérifier, avec ces nouveaux calculs, que plus la transition interdite se trouve proche en énergie de la transition permise, plus son intensité est forte, comme cela est le cas dans les spectres expérimentaux. La différence la plus flagrante entre les deux niveaux de calculs se dénote lorsque la transition interdite se trouve énergétiquement entre les deux transitions permises (figure 5.6c). Le zoom de la figure 5.6c illustre

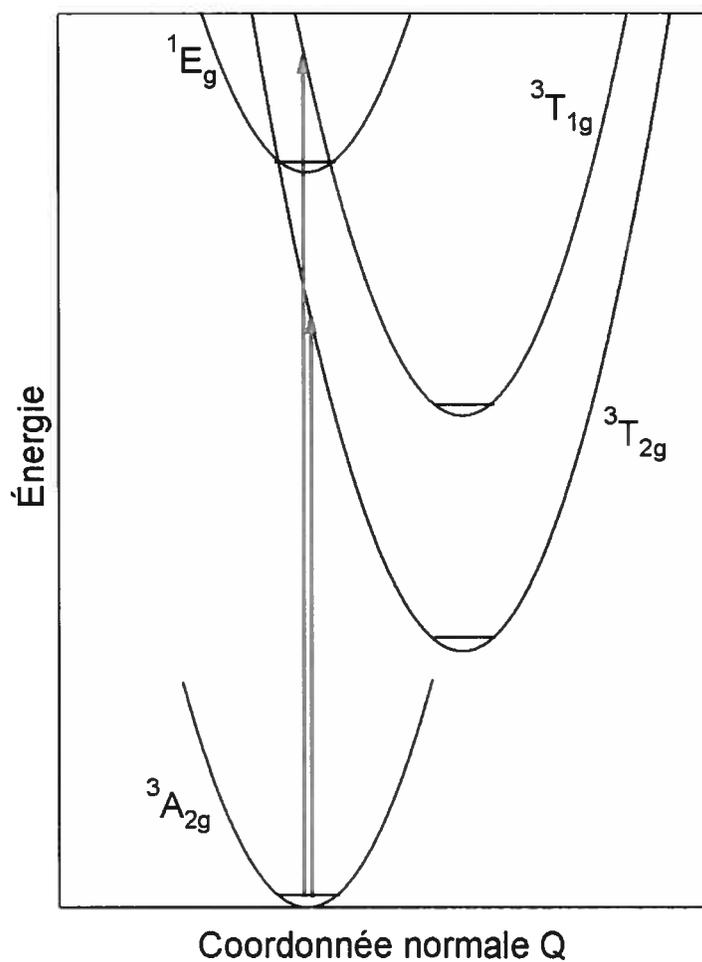


Figure 5.5 : Surfaces d'énergie potentielle diabatiques utilisées pour calculer un spectre d'absorption à trois surfaces couplées, le long d'une seule coordonnée normale, pour des complexes du nickel(II) de symétrie octaédrique. Les flèches verticales représentent les transitions électroniques permises par le spin.

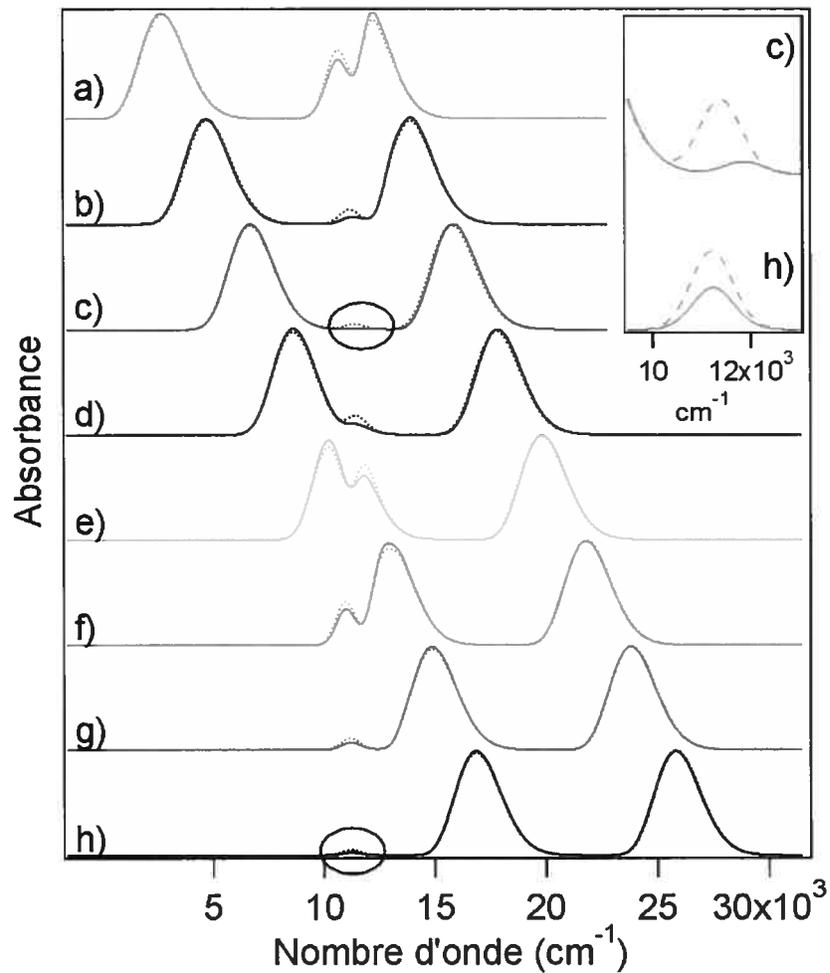


Figure 5.6 : Spectres d'absorption calculés provenant de deux bandes permises couplées à une bande interdite (traits pleins) et provenant d'une bande interdite couplée à la bande permise la plus proche en énergie (pointillés). Pour les spectres a) et b), la bande permise de plus haute énergie est couplée à la bande interdite. Pour les spectres c)-h), la bande permise de plus basse énergie est couplé à la bande interdite. En vignette, se trouvent agrandies les parties encerclées des spectres c) et h).

bien que l'utilisation d'un modèle à une transition mène à une surestimation systématique de l'intensité de la bande interdite. Cette différence devient de plus en plus nette à mesure que l'état singulet s'éloigne énergétiquement de l'un des états triplet. Cela explique la surprenante décroissance de la valeur de la constante de couplage pour les spectres dont la bande interdite se trouve au milieu des bandes permises, ainsi que la forme en V de la figure 5.4. Les deux transitions permises par le spin provoquent une interférence destructrice qui abaisse l'intensité de la bande interdite en dépit d'un caractère triplet indéniablement accru sur cette bande, en raison de ce double couplage.

La comparaison des intensités des bandes interdites, entre le modèle à une transition permise et le modèle à deux transitions permises, montre la force de l'effet d'interférence destructrice. En effet, la figure 5.7 représente la variation de l'intensité relative de la bande interdite en fonction de la valeur de la constante de couplage spin-orbite, lorsque le paramètre ΔE de l'équation 5.1 est maintenu constant. La courbe en pointillés, qui représente le modèle à une transition permise, suit parfaitement l'interprétation de l'équation 5.1. La courbe en traits pleins, qui représente le modèle à deux transitions permises, a une allure tout autre. Si, pour les faibles valeurs de la constante de couplage γ , elle suit le modèle basé sur l'équation 5.1, à partir d'une valeur du couplage de 400 cm^{-1} , la courbe suit une trajectoire différente : l'intensité relative de la bande interdite reste constante, même pour des valeurs volontairement exagérées de γ . L'interférence, d'une façon spectaculaire, semble se renforcer avec des valeurs croissantes de la constante de couplage.

Lorsque la transition interdite constitue la transition de plus faible énergie, on observe un autre type d'interférence (figure 5.6f-h). Le zoom h) de la figure 5.6 montre que la différence d'intensité est moins nette entre les deux modèles, mais on observe néanmoins que le modèle à deux transitions prévoit plus d'intensité sur la

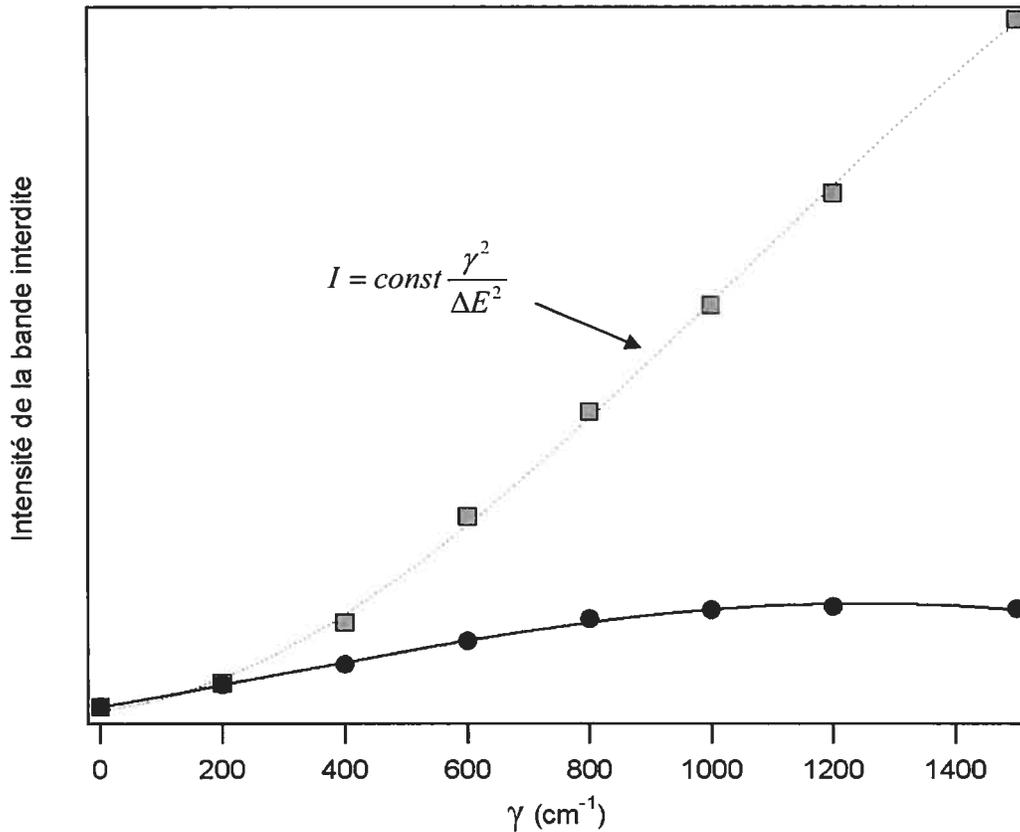


Figure 5.7 : Variation de l'intensité relative de la bande interdite en fonction de la valeur de la constante de couplage γ , dans le modèle à une seule transition permise (carrés) et dans le modèle à deux transitions permises (cercles). La courbe en pointillés représente l'intensité de la bande interdite en fonction de la valeur de la constante de couplage d'après l'application de l'équation 5.1.

bande interdite que le modèle à une transition. C'est une interférence constructive qui apparaît dans ce cas de figure. Les spectres f à h de la figure 5.6 reproduisent, en quelque sorte, les expériences sous pression évoquées plus haut, où étaient analysés les temps de vie de complexes du chrome(III) [38].

Les intensités calculées grâce au modèle à deux transitions peuvent être reproduites avec le modèle à une transition (figure 5.8). Cette expérience, entièrement théorique et sans signification expérimentale, se révèle néanmoins utile pour comprendre la forme en V de la figure 5.4. En effet, la constante de couplage doit être ajustée pour réduire l'intensité de la bande interdite lorsque celle-ci se rapproche de la région se trouvant au milieu des deux bandes permises. La même forme en V est reproduite par ces calculs, démontrant ainsi les limites du modèle à une seule transition permise : en absence de l'interférence provenant de la présence dans le calcul de deux transitions permises, la diminution de γ reste la seule façon de réduire l'intensité de la transition interdite. Pour les valeurs les plus faibles de ΔE , la figure 5.8 nous montre qu'il a été nécessaire d'augmenter la constante de couplage pour reproduire l'intensité de la bande interdite du modèle à deux transitions électroniques, confirmant ainsi la présence d'une interférence constructive.

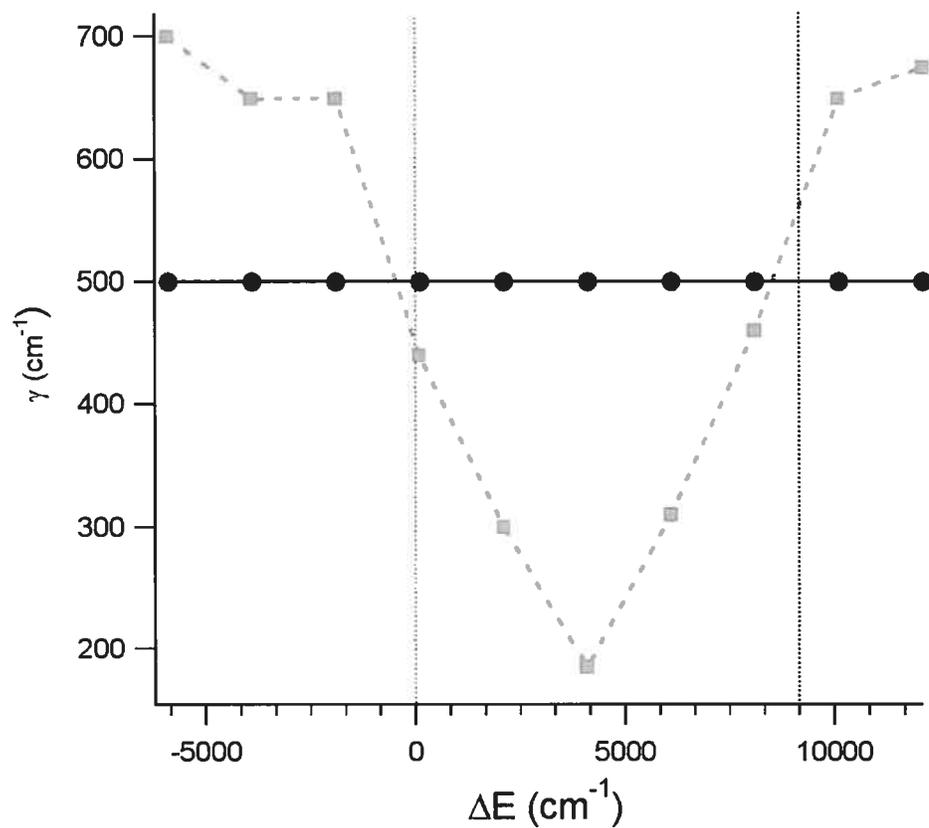


Figure 5.8 : Comparaison entre les constantes de couplage γ utilisées pour calculer les spectres en traits pleins de la figure 5.6 (cercles reliés par une ligne) et les constantes de couplage utilisées pour reproduire l'intensité de la bande interdite à l'aide du modèle à deux surfaces couplées (carrés reliés par les pointillés). Les deux lignes verticales repèrent la position des maxima des bandes permises par le spin espacées de ΔE par rapport à la bande interdite par le spin.

5.6 Conclusion

Les transitions interdites par le spin situées énergétiquement entre deux transitions permises, sont mal reproduites par un modèle qui ne prend en compte qu'une seule de ces deux transitions (équation 5.1, équation analytique 2.9). L'erreur est moins flagrante lorsque la bande interdite se trouve proche d'une bande permise parce que l'écart énergétique avec la deuxième bande permise est plus grand et son influence est donc moins grande. De plus, lorsque l'énergie de la transition interdite est inférieure aux transitions permises, les modèles à une transition électronique sont applicables.

Enfin, l'intensité de la bande interdite ne s'additionne pas avec le nombre d'états permis auxquels on la couple. Les mécanismes sont plus complexes et conduisent à des cas d'interférences destructrice et constructive, suivant l'énergie des transitions électroniques considérées.

Chapitre 6: Couplage entre plusieurs états excités : interférence dans des spectres d'absorption à température variable

6.1 Introduction

Le couplage entre une transition interdite par le spin et deux transitions permises par le spin relativement proches en énergie, mène à l'apparition d'une interférence agissant sur l'intensité des bandes d'absorption. Cette interférence n'est plus observée lorsque l'on considère une transition interdite couplée à une seule transition permise. Un tel calcul ne réussit pas à reproduire quantitativement les intensités observées sur les spectres expérimentaux [77]. Suivant l'agencement des états impliqués, l'interférence peut être constructive ou destructrice. Si la bande interdite se trouve entre les deux bandes permises, l'interférence se révèle destructrice, c'est-à-dire que l'on observe une perte d'intensité sur la bande interdite par rapport à un modèle à une seule transition permise. Par contre, si la transition interdite constitue la transition de plus basse énergie, l'interférence est constructive et l'on observe un gain d'intensité sur la bande interdite par rapport à un modèle à une seule transition permise.

Cette observation est apparue après les calculs théoriques de 17 spectres expérimentaux de complexes du nickel(II). Les différents ligands liés au métal modifient les énergies de transition vers les états excités triplet ce qui a pour effet de changer les positions des bandes sur le spectre d'absorption. La bande interdite voit sa

position relative évoluer et un modèle à une transition électronique ne reproduit correctement son intensité qu'à condition d'abaisser la valeur de la constante de couplage γ ; la présence d'une deuxième transition permise couplée elle aussi à la transition interdite, provoque une interférence et se traduit par une modification de l'intensité de la bande interdite.

Une analyse des dynamiques théoriques à l'origine de cette interférence qui serait basée sur des spectres de complexes différents s'avère risquée. En effet, des paramètres différents (énergies des liaisons, énergies des états excités, force des ligands) pourraient perturber les comparaisons effectuées. Afin d'éliminer ces différences, nous avons étudié deux complexes du nickel(II), le $[\text{Ni}(1,2\text{-diméthylimidazole})_6]^{2+}$ et le $[\text{Ni}(4\text{-méthylimidazole})_6]^{2+}$, dont l'énergie des bandes permises évolue suivant la température. Ainsi, la position relative de la bande interdite évolue elle aussi et son intensité varie avec sa position. De cette manière, nous avons pu travailler sur des spectres différents provenant d'un même complexe et satisfaire ainsi à une certaine cohésion des résultats.

6.2 Intensité des transitions interdites par le spin dans les spectres d'absorption de complexes du nickel(II) en solution

Nous avons vu, dans le chapitre 5, que pour un même complexe du chrome(III), une variation de la pression entraînait un déplacement des bandes permises par le spin (et donc de l'écart énergétique ΔE , défini au chapitre 5) dans les spectres de luminescence [38]. Des expériences similaires de spectroscopie d'absorption sous pression de complexes du nickel(II) ont été publiées et un même comportement des bandes permises a été observé [39]. Pour satisfaire à notre analyse,

le déplacement sous pression des bandes permises devrait être tel que la bande interdite, tantôt proche d'une bande permise, se retrouve dans la zone correspondant au milieu des bandes permises, c'est-à-dire à l'endroit où l'effet d'interférence est maximal. Le déplacement désiré peut nécessiter une forte pression (une variation de 1000 cm^{-1} requiert une pression variant autour de 50000 atmosphères pour certains complexes du nickel(II) [39]). D'une manière générale, l'augmentation de la pression provoque une baisse de résolution dans les spectres, ainsi qu'une modification de l'allure des bandes. Une étude quantitative, telle que celle nous proposons, doit s'appuyer sur des spectres dont la résolution et la forme des bandes sont de bonne qualité, afin d'analyser les effets sur l'intensité d'une bande particulière. Ainsi, nous n'avons pas privilégié la piste qu'offraient les changements de pression.

Une hausse de la température provoque, à l'état fondamental, une hausse de population des niveaux vibrationnels supérieurs, entraînant ainsi une diminution de l'énergie de l'origine électronique E_{00} (figure 2.3). On peut donc s'attendre à un déplacement vers le rouge des bandes permises quand on augmente les températures. Afin d'optimiser l'effet d'une variation de la température, notre attention s'est naturellement dirigée vers des ligands qui présentaient une bande interdite dont l'énergie est proche de la région correspondant au milieu des deux bandes permises. D'après la figure 5.4, les ligands imidazoles présentent de telles caractéristiques.

L'effet de la température sur la transition intraconfigurationnelle interdite va être moindre, comme cela est visible dans les spectres expérimentaux (figure 6.2). La position de la bande interdite dépend du couplage entre la transition interdite et les transitions permises et dépend ainsi moins de la température.

La figure 6.1 montre les spectres d'absorption en solution à 323 K du $[\text{Ni}(\text{1,2-diméthylimidazole})_6]^{2+}$ et du $[\text{Ni}(\text{4-méthylimidazole})_6]^{2+}$. Le diagramme Tanabe-Sugano de la figure 2.2 permet d'identifier facilement chacune des bandes

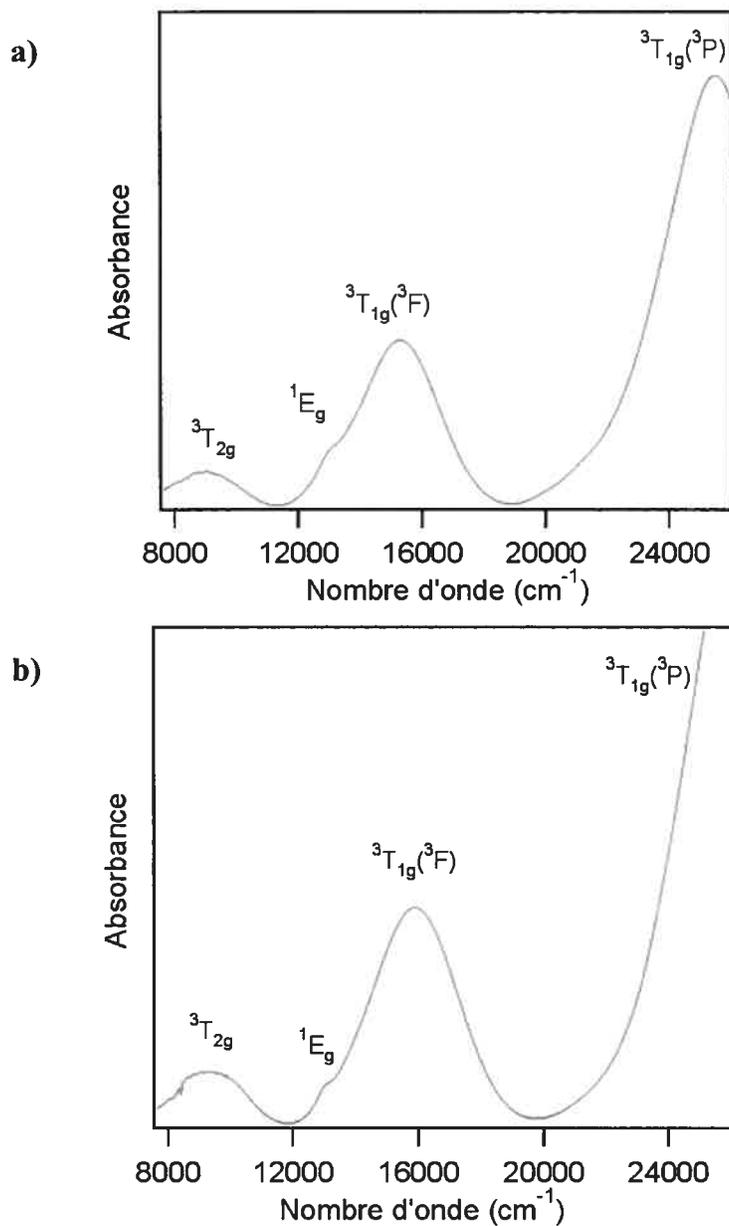


Figure 6.1 : Spectres d'absorption en solution des complexes $[\text{Ni}(1,2\text{-diméthylimidazole})_6]^{2+}$ (a) et $[\text{Ni}(4\text{-méthylimidazole})_6]^{2+}$ (b) en solution, à 323 K. Les états électroniques sont identifiés en symétrie du groupe O_h .

présentes dans ces spectres. Les deux spectres sont sensiblement identiques et seules les positions des bandes permises diffèrent dans les deux cas. Ceci se distingue nettement dans la position relative de la bande interdite 1E_g . Le $[\text{Ni}(1,2\text{-diméthylimidazole})_6]^{2+}$ présente une bande interdite plus proche de l'état ${}^3T_{1g}({}^3F)$ que pour l'autre complexe. L'intensité s'en trouve affectée : la bande attribuée à l'état singulet est légèrement moins intense dans le cas du $[\text{Ni}(4\text{-méthylimidazole})_6]^{2+}$.

En variant la température, les positions des bandes correspondant à des états à configurations électroniques différentes de celle de l'état fondamental évoluent, comme on peut le voir à la figure 6.2. La position de la bande interdite n'évoluant presque pas, on observe un déplacement relatif de cette dernière en fonction de la température, vers la région correspondant au milieu des bandes permises. Plus la bande interdite se rapproche de cette région et plus son intensité diminue : cette corrélation est clairement visible à la figure 6.2b où la bande attribuable à l'état singulet n'est pratiquement plus perceptible à 263 K. La figure 6.2a montre une même tendance, mais l'intensité de la bande interdite est beaucoup moins affectée par le déplacement relatif, du fait de sa plus forte proximité énergétique avec la bande permise ${}^3T_{1g}({}^3F)$.

Nos observations ne nous permettent pas de déceler la trace de l'interférence mise en évidence au chapitre 4. En effet, l'application de l'équation 5.1 suffit à répondre qualitativement à nos observations : il semble que plus la bande interdite s'éloigne de la bande permise, moins elle est intense et ceci est démontré par l'équation 5.1 (cf. chapitre 5). Pourtant, un modèle qui reprendrait les interprétations quantitatives de cette équation est insuffisant pour reproduire les évolutions des intensités en fonction de la température, dans ces deux complexes du nickel(II). L'interférence provoquée par la présence du deuxième état triplet proche

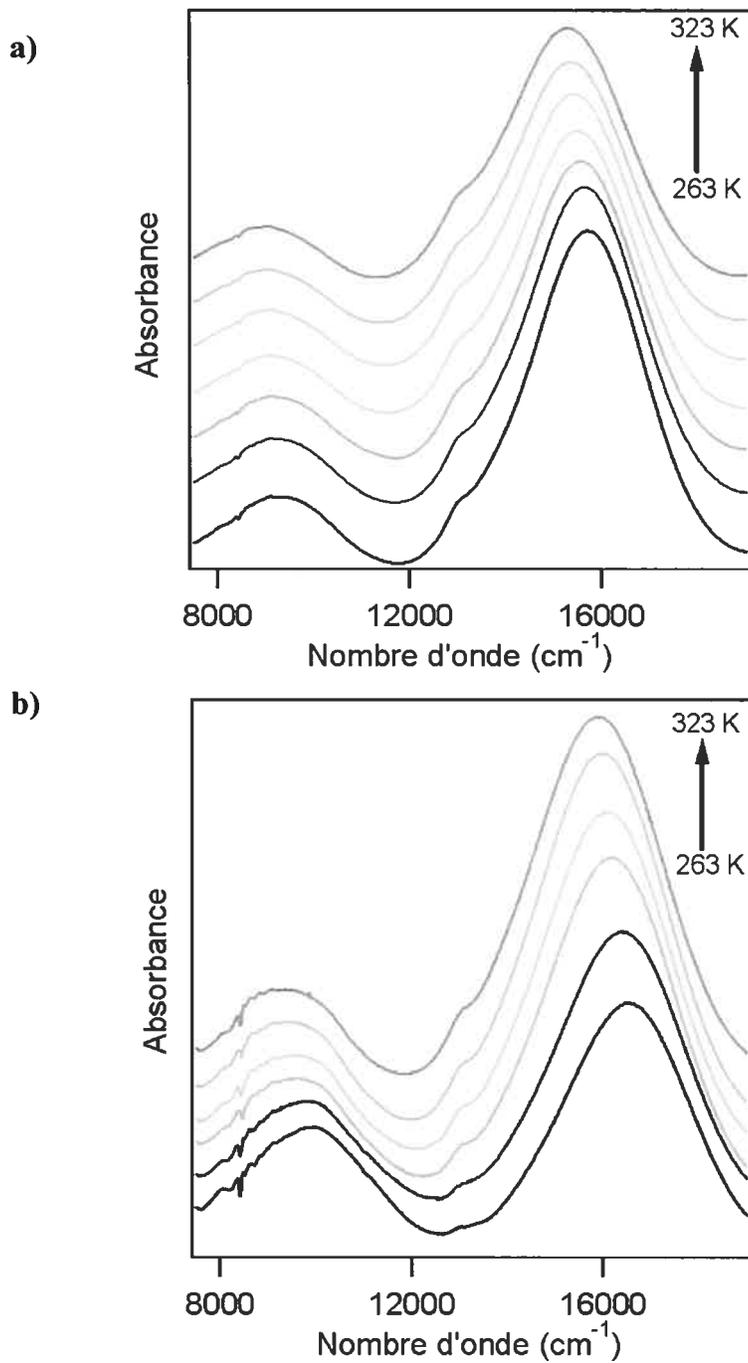


Figure 6.2 : Spectres d'absorption en solution en fonction de la température des complexes $[\text{Ni}(\text{1,2-diméthylimidazole})_6]^{2+}$ (a) et $[\text{Ni}(\text{4-méthylimidazole})_6]^{2+}$ (b).

en énergie, soit ${}^3T_{2g}$ est la principale raison de cet échec. La comparaison des calculs théoriques à deux et trois états couplés nous permet de mettre en évidence ces différences et de caractériser cette interférence.

6.3 Spectres expérimentaux et théoriques des complexes $[Ni(\text{imidazole})_6]^{2+}$

Le tableau 6.1 présente les paramètres utilisés pour construire le modèle théorique. Un nombre maximal de ces paramètres a été déterminé expérimentalement afin d'ajuster le moins possible de valeurs au cours du calcul. Les fréquences de vibration totalement symétriques Ni-N observées en spectroscopie Raman ont été relevées à une énergie de 340 cm^{-1} pour des complexes du nickel(II) avec des ligands de type imidazole [35]. Les énergies de vibration de l'état fondamental et de l'état excité singulet ont été fixées à 350 cm^{-1} et celle des états excités triplet, à 310 cm^{-1} . Un écart d'environ 10% sépare ces deux valeurs ce qui reste raisonnable si l'on considère un affaiblissement de la liaison Ni-N à l'état excité. Nous avons fait le choix de garder des fréquences identiques pour les deux complexes considérés, afin d'avoir, entre deux calculs, le plus de paramètres constants et ainsi mieux analyser l'effet d'interférence.

Le couplage spin-orbite lève la dégénérescence des états ${}^3T_{2g}$, ${}^3T_{1g}({}^3F)$ et 1E_g :

$${}^3T_{2g} \rightarrow E_g, T_{1g}, A_{2g}, T_{2g}$$

$${}^3T_{1g} \rightarrow E_g, T_{1g}, A_{1g}, T_{2g}$$

$${}^1E_g \rightarrow E_g$$

Complexe	[Ni(1,2-diméthylimidazole) ₆] ²⁺	[Ni(4-méthylimidazole) ₆] ²⁺
ω_0 (³ A _{2g}) (cm ⁻¹)	350	350
ω_0 (¹ E _g) (cm ⁻¹)	350	350
ω_0 (³ T _{1g} (³ F)) (cm ⁻¹)	310	310
ω_0 (³ T _{2g}) (cm ⁻¹)	310	310
ΔQ (³ T _{1g} (³ F)) (Å)	0.22	0.22
ΔQ (³ T _{2g}) (Å)	0.15	0.15
ΔQ (¹ E _g) (Å)	0.0	0.0
μ (¹ E _g)	0.0	0.0
μ (³ T _{1g} (³ F))	1.0	1.0
μ (³ T _{2g})	0.4	0.5
γ (cm ⁻¹)	400	400

Tableau 6.1 : Paramètres spectroscopiques utilisés dans le calcul des spectres expérimentaux des deux complexes du nickel(II). Les états électroniques sont tous identifiés en symétrie du groupe O_h. ω_0 représente l'énergie de vibration, μ la valeur du moment de transition, ΔQ le décalage des puits par rapport à la position de l'état fondamental et γ la valeur du couplage entre les transitions permise et la transition interdite.

Les états de multiplicités différentes sont couplés au travers des états E_g issus du couplage spin-orbite. Nos calculs ne considéreront que ces états E_g , les autres états n'influençant pas l'intensité de la bande interdite (cf. chapitre 3.4.4). La valeur de la constante de couplage γ est fixée à 400 cm^{-1} . Cela est inférieur aux valeurs expérimentales qui déterminent une valeur attendue pour γ autour de 500 cm^{-1} [8, 43]. Un couplage de 500 cm^{-1} exagérerait constamment l'intensité de la bande interdite. Les origines électroniques des états E_g couplés ont été variées en fonction de la température (figure 6.3) et déterminées d'après la position des bandes d'absorption expérimentales, comme l'a été la valeur du facteur phénoménologique Γ , responsable de la largeur des bandes vibroniques individuelles. La faible résolution de nos spectres expérimentaux explique la valeur relativement élevée de Γ . Le décalage des puits excités par rapport à celui de l'état fondamental est un paramètre qu'il a fallu ajuster afin que le spectre calculé simule au mieux le spectre expérimental. Nous avons néanmoins tenu compte des réponses différentes de chacun des états excités par rapport à la force du champ des ligands. Ainsi, le puits correspondant à l'état 1E_g , dont l'énergie ne dépend pas de la force du champ des ligands (il est représenté par une droite parallèle à l'état fondamental dans le diagramme de Tanabe-Sugano de la figure 2.2), n'est pas déplacé par rapport à l'état fondamental. Les deux états triplet dépendent fortement de la force du champ des ligands, comme on peut le voir sur le même diagramme, et les minima des puits de potentiel correspondant sont donc décalés par rapport à l'état fondamental. L'écart entre les deux décalages provient d'une réponse différente de ces deux états face à la force du champ des ligands. Le diagramme Tanabe-Sugano nous montre des pentes différentes pour les deux états triplet : la pente associée à l'état ${}^3T_{1g}({}^3F)$ est presque deux fois supérieure à celle de l'état ${}^3T_{2g}$. En conséquence, le décalage du puits correspondant à l'état ${}^3T_{1g}({}^3F)$ est presque deux fois supérieur à celui correspondant à l'état ${}^3T_{2g}$.

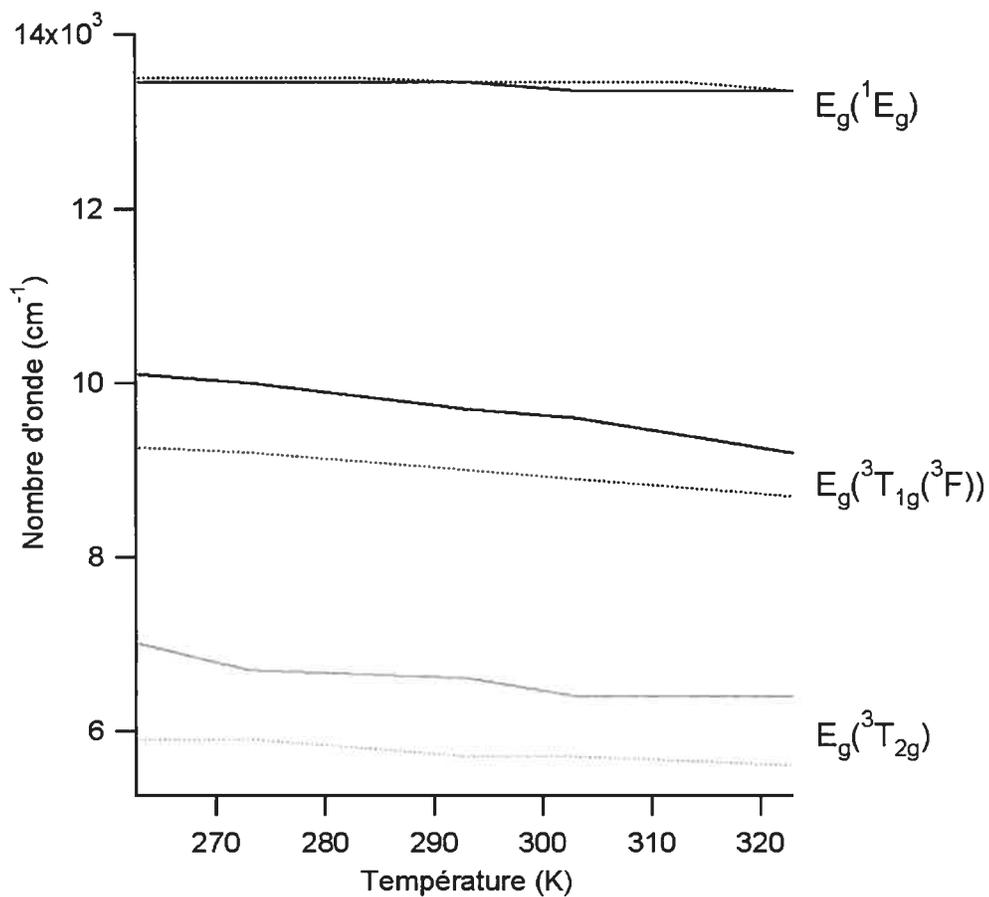


Figure 6.3 : Variations des énergies des origines électroniques des états E_g provenant des états $^3T_{2g}$, 1E_g et $^3T_{1g}(^3F)$ en fonction de la température. Ces énergies ont servi à calculer les spectres d'absorption des complexes $[\text{Ni}(1,2\text{-diméthylimidazole})_6]^{2+}$ (en pointillés) et $[\text{Ni}(4\text{-méthylimidazole})_6]^{2+}$ (traits pleins), en fonction de la température.

Le dernier paramètre que nous avons dû adapter aux spectres expérimentaux, est la valeur du moment de transition. L'intensité observée de la transition vers le premier état triplet est moins importante que celle de la transition vers le deuxième. Cet écart peut s'expliquer en considérant deux paramètres. Si l'on observe la figure 6.1, on se rend compte que l'intensité des bandes croît lorsque l'énergie d'absorption croît. L'intensité d'une bande d'absorption dépend de la fréquence de la lumière ω (cf. équation 2.7). Lorsque ω croît, alors l'intensité d'une bande devient plus forte. De plus, chacune des transitions interdites par la règle de Laporte et permises par le spin est couplée aux transitions beaucoup plus intenses permises par Laporte et permises par le spin se situant à de plus hautes énergies. Nous avons vu que plus l'écart énergétique est faible entre une transition interdite et une transition permise couplées et plus l'intensité de la bande interdite est forte. Ainsi la bande associée à l'état ${}^3T_{1g}({}^3P)$ de la figure 6.1 est-elle plus intense que les précédentes. Il a fallu en rendre compte de ces phénomènes sur les spectres calculés et cela explique la différence entre les valeurs des deux moments de transition du tableau 6.1.

Les deux modèles de calcul (modèle à une transition permise et modèle à deux transitions permises) utilisent le même ensemble de paramètres. Le modèle à une transition peut reproduire fidèlement les spectres expérimentaux, mais cela nécessite de modifier la valeur γ du couplage, car ainsi que nous l'avons vu au chapitre 5 et représenté aux figures 5.4 et 5.7, il surestime la valeur de l'intensité de la bande interdite. Nous avons donc effectué nos calculs à l'aide du modèle à deux transitions permises. Ceux-ci sont reproduits à la figure 6.4. Nous nous sommes efforcés de reproduire l'intensité de la bande interdite, le modèle n'incluant pas les effets que peut avoir une hausse de la température sur l'allure générale de la bande d'absorption. Le modèle est basé sur l'approximation que seul le niveau vibrationnel de plus basse énergie est peuplé. Les effets provenant du peuplement des niveaux vibrationnels

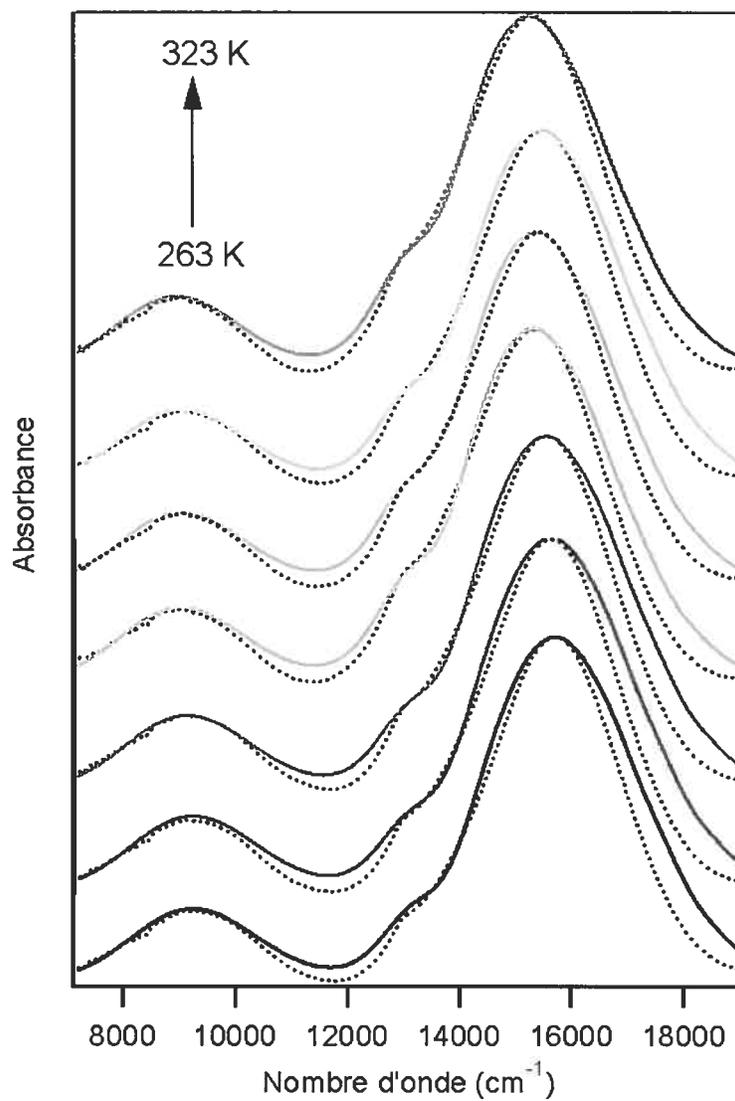


Figure 6.4 : Spectres expérimentaux (en pointillés) et spectres calculés correspondant (en trait plein) du complexe $[\text{Ni}(1,2\text{-diméthylimidazole})_6]^{2+}$ en fonction de la température. Les spectres ont été calculés à l'aide du modèle prenant en compte deux transitions permises.

supérieurs sont donc éludés. L'intensité sur la bande interdite 1E_g est bien reproduite à chaque température. On peut observer que la valeur du couplage n'a pas été modifiée suivant le spectre, ce qui n'aurait pas été possible avec un modèle à une seule transition permise. A titre d'illustration, la figure 6.5 montre la différence observée entre les calculs à une et deux transitions. Si l'allure générale des bandes est identique, la différence majeure entre les deux modèles réside dans l'estimation de l'intensité de la bande interdite.

Le complexe $[\text{Ni}(\text{4-méthylimidazole})_6]^{2+}$ offre un exemple intéressant à analyser, car la bande associée à l'état 1E_g se trouve dans la zone correspondant au milieu des deux transitions permises. L'intensité de cette bande diminue lorsque la température baisse et, à 263 K, elle devient presque nulle (figure 6.2). Nous avons tenté de reproduire cette extinction de la bande interdite avec des paramètres identiques à ceux du complexe $[\text{Ni}(\text{1,2-diméthylimidazole})_6]^{2+}$, à l'exception des énergies des bandes d'absorption permises. Les spectres calculés avec le modèle à deux transitions permises sont présentés à la figure 6.6. Là encore, les intensités de la bande correspondant à l'état singulet sont bien reproduites et le modèle réussit même à reproduire l'intensité pratiquement nulle de la bande correspondant à l'état singulet à 263 K. Pour des paramètres identiques, le modèle à deux états couplés surestime de manière encore plus évidente cette intensité, comme on peut le voir à la figure 6.7.

6.4 Analyse de l'interférence intervenant dans le couplage de plusieurs états excités

Une interférence destructrice apparaît lorsque la transition interdite par le spin se situe entre deux transitions permises et que ces trois transitions sont couplées. Elle

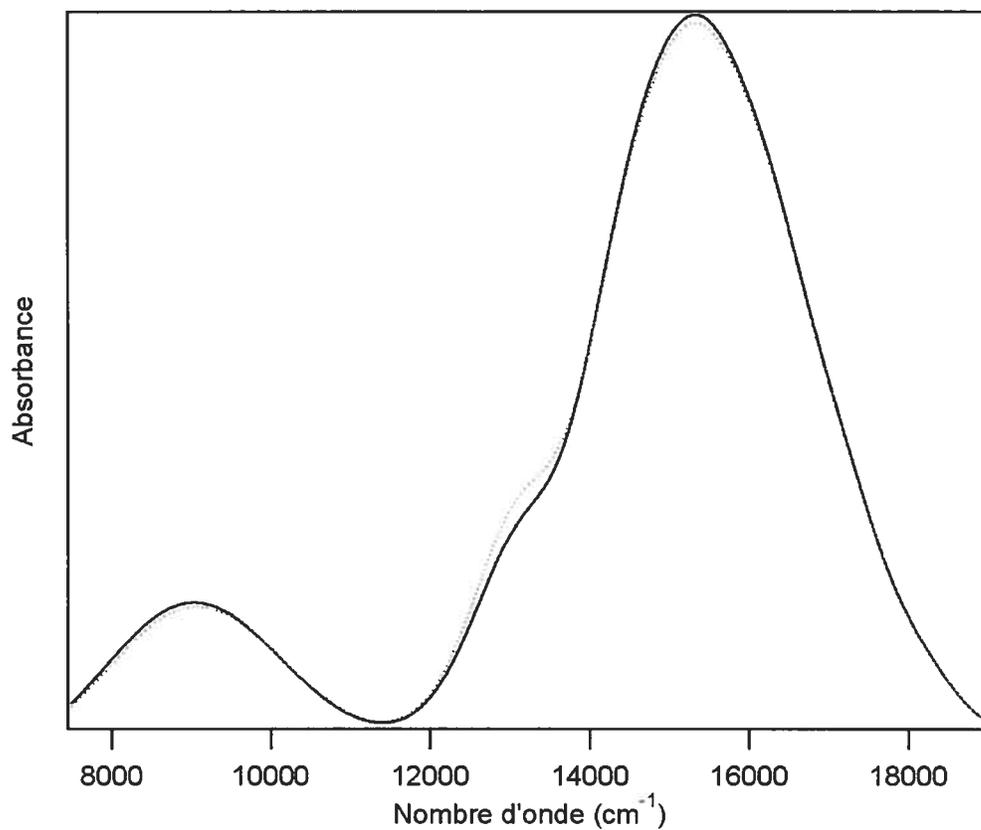


Figure 6.5 : Comparaison des calculs théoriques à une transition permise (en pointillés) et à deux transitions permises (en traits pleins) pour la simulation du spectre expérimental du complexe $[\text{Ni}(\text{1,2-diméthylimidazole})_6]^{2+}$ à 313 K.

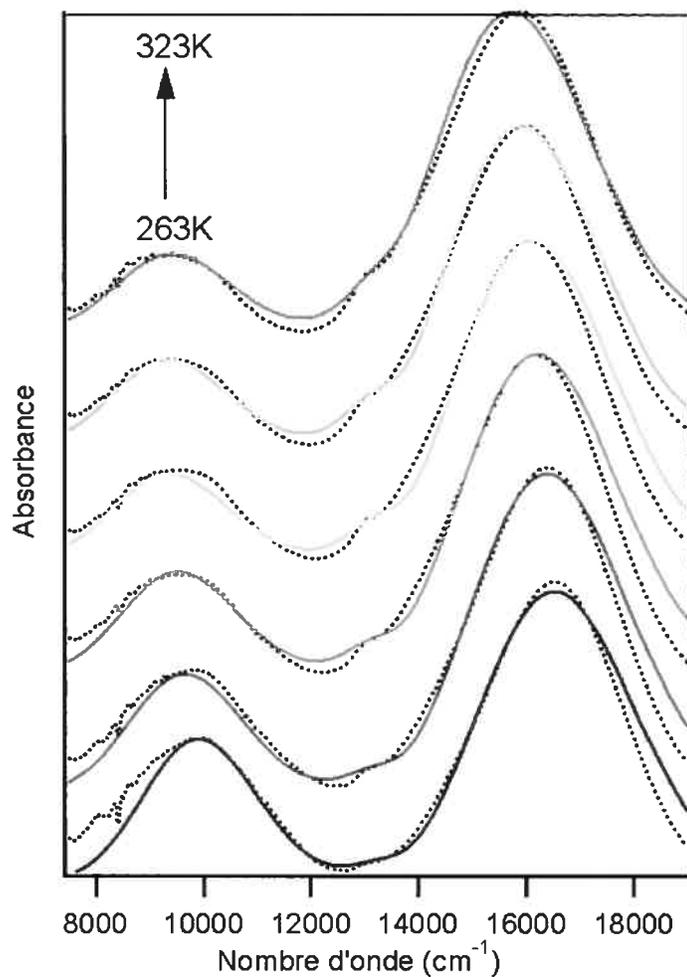


Figure 6.6 : Spectres expérimentaux (en pointillés) et spectres calculés correspondant (en trait plein) du complexe $[\text{Ni}(\text{4-méthylimidazole})_6]^{2+}$ en fonction de la température. Les spectres ont été calculés à l'aide du modèle prenant en compte deux transitions permises.

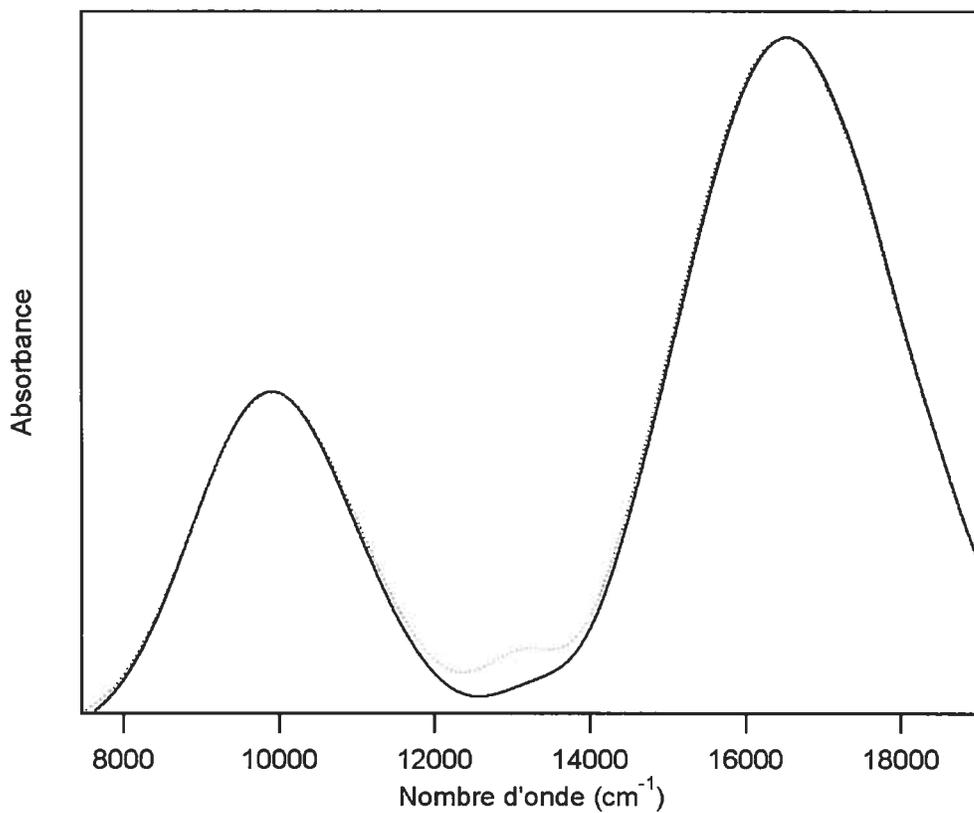


Figure 6.7 : Comparaison des calculs théoriques à une transition permise (en pointillés) et à deux transitions permises (en traits pleins) pour la simulation du spectre expérimental du complexe $[\text{Ni}(\text{4-méthylimidazole})_6]^{2+}$ à 263 K.

est responsable de la faible intensité de la bande interdite. Lorsque la transition interdite est la transition à plus basse énergie, le modèle à deux transitions calcule une interférence constructive et prévoit une intensité plus importante de la bande interdite par rapport à un modèle qui ne prend en compte qu'une seule transition électronique permise. Dans cette section, nous expliquons les dynamiques théoriques qui entrent en jeu dans le modèle à deux transitions permises. La comparaison avec l'autre modèle nous permettra d'analyser les origines de l'interférence.

Dans les calculs qui suivent, nous avons fait l'approximation que les deux états triplet ne sont pas couplés entre eux. Un couplage existe et sa valeur est connue [7]. Notre but est de pouvoir identifier l'origine de l'effet d'interférence et le couplage entre les deux états triplet, paramètre qui ne participe que d'une manière mineure à l'interférence, peut brouiller les observations. Cette approximation ne change en rien les observations sur l'extinction de l'intensité de la bande interdite, ni ne modifie la structure des bandes d'absorption. Les comparaisons entre un calcul considérant un couplage nul entre les états triplet et un calcul intégrant ce couplage sont représentées en annexe 3.

6.4.1 La bande interdite par le spin se trouve entre les bandes permises par le spin

Le chapitre 2 nous a montré comment les fonctions d'autocorrélation jouent un rôle primordial dans l'étude des dynamiques des transitions, en étant le témoin direct du mouvement de la fonction d'onde sur l'état excité. De plus, nous avons vu que son observation aux temps très faibles (et notamment aux temps cruciaux T_1 , T_2 et T_3 définis au chapitre 2.9) permet de caractériser complètement le spectre calculé.

La comparaison entre les fonctions d'autocorrélation d'une transition "classique" vers un seul état excité et d'une transition permise couplée à une transition interdite nous permettra d'aborder un problème plus complexe, c'est-à-dire lorsque la transition interdite est couplée à deux transitions permises. Cette comparaison est représentée à la figure 6.8. En a), le spectre en pointillés qui correspond à une transition vers un seul état excité présente une bande à l'allure classique. La fonction d'autocorrélation correspondante (figure 6.8b) décrit une décroissance constante dans le temps, à mesure que la fonction vibrationnelle de l'état fondamental s'éloigne de sa position initiale au moment de la transition (figure 2.5). La transition vers deux états couplés génère deux bandes aux intensités différentes (figure 6.8a en traits pleins) que nous avons analysées dans les chapitres précédents. La forme de la fonction d'autocorrélation correspondante se trouve affectée par la présence de la transition interdite. En effet, le croisement entre les surfaces de potentiel n'étant plus "étanche" à cause du couplage spin-orbite, une partie de la fonction d'onde vibrationnelle se propage dans le puits de potentiel correspondant à l'état singulet. Ce dernier provoque ainsi une perte de population dans l'état triplet (figure 6.8b, ligne en traits espacés). En conséquence, la décroissance de la fonction d'autocorrélation est plus accentuée que lors d'une transition vers un seul état excité. L'apparition d'une récurrence autour de 8 fs correspond à un retour d'amplitude provenant de la surface de potentiel de l'état singulet ; la population de l'état triplet nous permet de déceler très nettement cette étape (figure 6.8b). Ces 8 fs (Δt sur la figure 6.8b) correspondent à l'écart ΔE entre les deux bandes sur le spectre d'absorption (cf. chapitre 2.9.1).

La figure 6.9 montre les fonctions d'autocorrélation des calculs à deux transitions permises lorsque celles-ci sont couplées à la transition interdite, et lorsque seulement la transition permise la plus haute en énergie est couplée à la transition

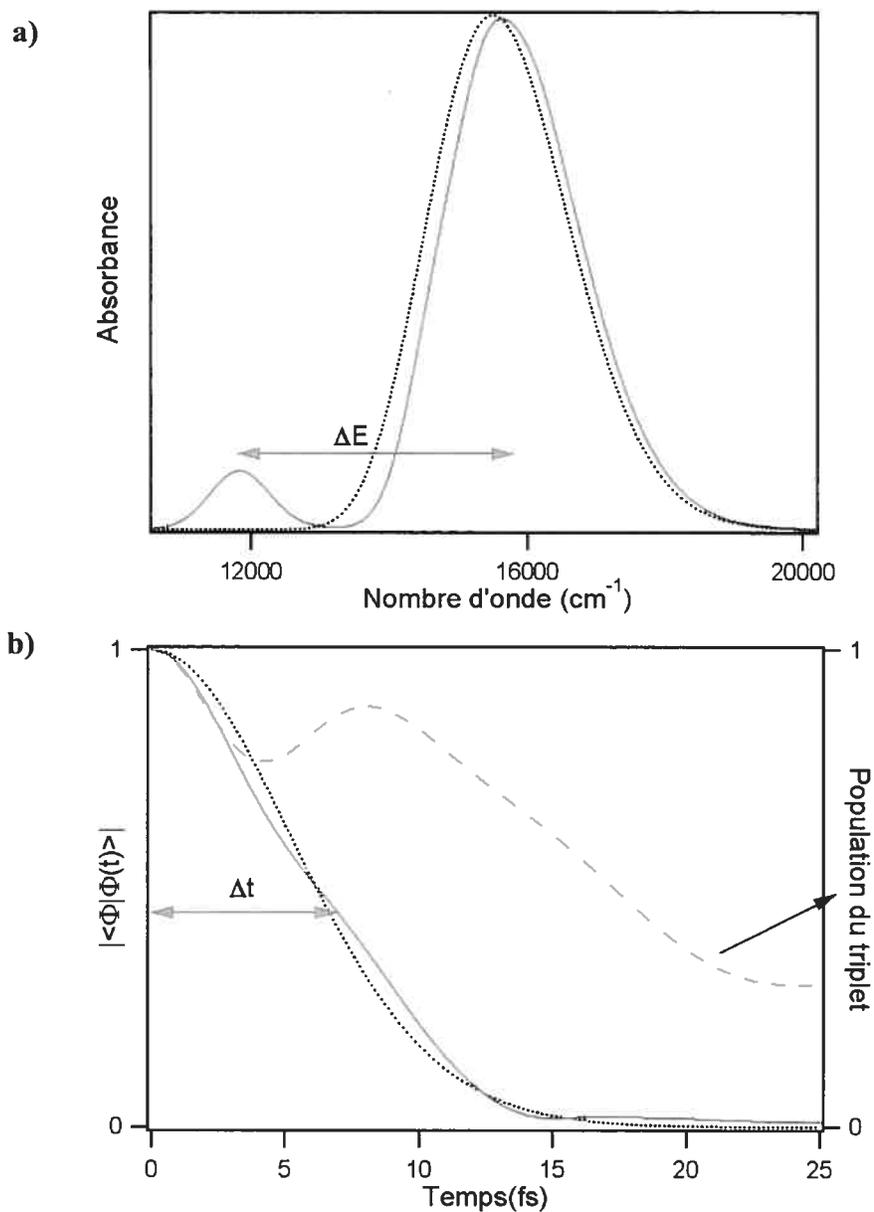


Figure 6.8 : En a), comparaison des spectres d'absorption calculés correspondant à une transition permises (en pointillés) et à une transition permise couplée à une transition interdite (en traits pleins). En b), fonction d'autocorrélation correspondant aux spectres en a). La ligne en traits espacés correspond à la population de l'état triplet lorsque celui-ci est couplé à un état interdit.

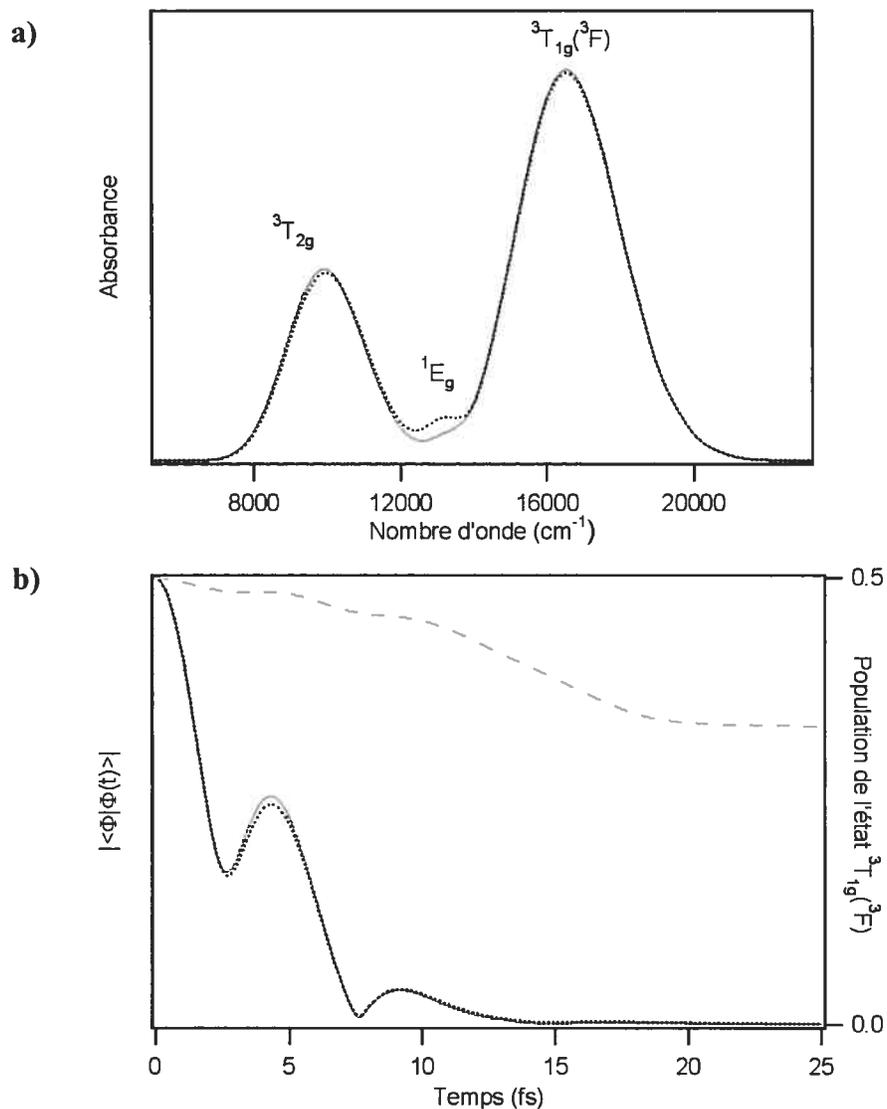


Figure 6.9 : En a), comparaison des spectres d'absorption calculés correspondant aux transitions vers les états ${}^3T_{2g}$ et ${}^3T_{1g}({}^3F)$ lorsque ce dernier est couplé à l'état 1E_g (en pointillés), et aux transitions vers les mêmes états lorsque ceux-ci sont couplés à l'état 1E_g (en trait plein). En b), fonctions d'autocorrélation correspondant aux spectres en a). La ligne en traits espacés correspond à la population de l'état ${}^3T_{1g}({}^3F)$ dans le cas où les trois états sont couplés.

interdite. Ces fonctions sont associées aux calculs de simulation du spectre du complexe $[\text{Ni}(\text{4-méthylimidazole})_6]^{2+}$ à 263 K. Nous avons spécifiquement choisi ce spectre en raison de la nette extinction de l'intensité de la bande correspondant à l'état singulet. Des raisonnements similaires peuvent, bien entendu, s'appliquer aux spectres pris à d'autres températures, ainsi qu'aux spectres obtenus à partir du complexe $[\text{Ni}(\text{1,2-diméthylimidazole})_6]^{2+}$.

La présence d'une troisième bande entraîne un écart important de la fonction d'autocorrélation par rapport au modèle à une transition permise présenté à la figure 6.8. La décroissance aux temps faibles, beaucoup plus accentuée, s'interprète par la large gamme spectrale occupée par les trois bandes d'absorption, comme pourrait le montrer la comparaison des temps T_1 , étroitement liés à cette gamme énergétique (cf. chapitre 2.9). L'analyse des valeurs comparées des temps T_2 (représenté par Δt à la figure 6.8b) devient plus délicate ici, car elle doit inclure la troisième bande. Ainsi, à cause de cette dernière, il devient difficile d'identifier, dans l'allure de la fonction d'autocorrélation, un facteur responsable de la baisse d'intensité de la bande interdite. De plus, la forme des spectres étant qualitativement très proche, les fonctions d'autocorrélation sont sensiblement identiques, comme on peut le voir à la figure 6.9b. Ainsi que nous l'avons observé dans le modèle à une seule transition permise, la fonction d'autocorrélation correspondant à trois états couplés suit fidèlement les fluctuations de la population sur l'état triplet de plus haute énergie. La figure 6.10 compare les populations de l'état triplet dans les calculs à deux états couplés et à trois états couplés dans le modèle à deux transitions électroniques. Une différence de phase apparaît assez nettement aux temps faibles, entre les deux populations. Dans le cas où seulement deux états sont couplés, la variation de population s'apparente étonnamment à celle du modèle à une seule transition et deux états couplés (figure 6.8b), même si leurs fonctions d'autocorrélation se révèlent radicalement différentes.

Une décroissance, correspondant à la perte de la population vers l'état singulet, précède, dans les deux cas, une remontée due à un retour de population au détriment de la surface interdite. Le temps Δt correspondant à ce deuxième maximum est lié, comme nous l'avons vu, à la présence de la transition interdite dans le spectre. Lorsque les trois états sont couplés, ces fluctuations s'opèrent beaucoup plus rapidement et l'on observe clairement, entre 3 et 10 fs, une opposition de phase dans les variations des populations (figure 6.10). De plus, le temps Δt correspond, cette fois-ci, à un minimum de population. Cette opposition de phase entre les deux calculs est le témoin de l'interférence destructrice qui agit sur l'intensité de la bande interdite.

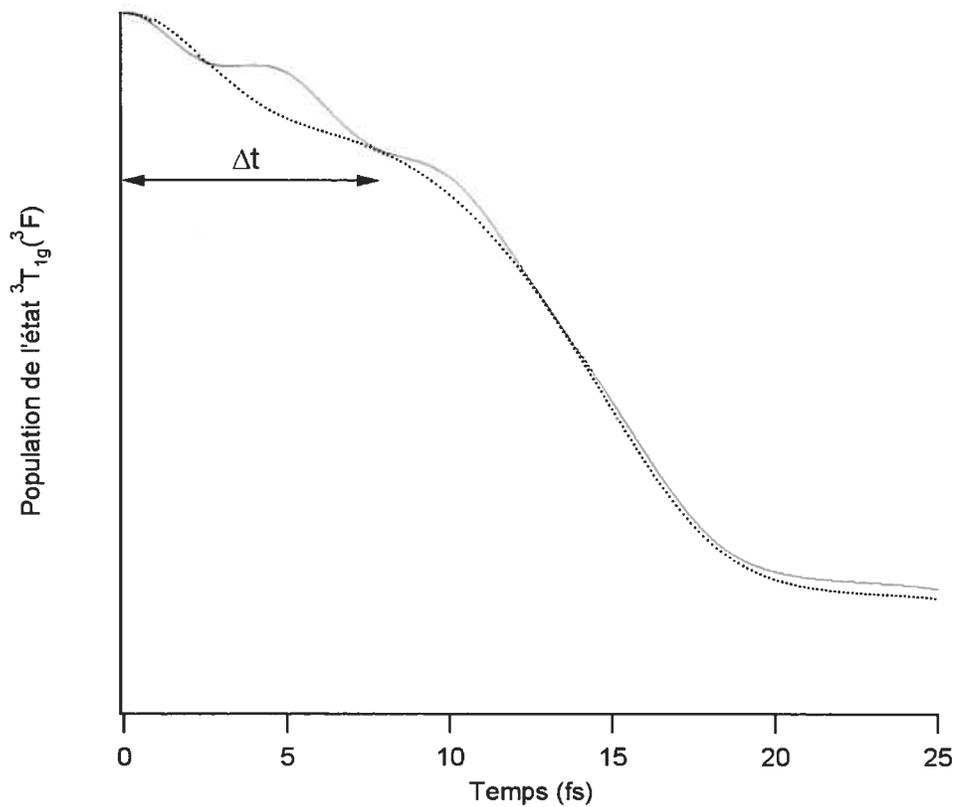


Figure 6.10 : Comparaison des populations de l'état ${}^3T_{1g}({}^3F)$ correspondant aux transitions vers les états ${}^3T_{2g}$ et ${}^3T_{1g}({}^3F)$ lorsque ce dernier est couplé à l'état 1E_g (en pointillés), et aux transitions vers les mêmes états lorsque ceux-ci sont couplés à l'état 1E_g (en trait plein).

6.4.2 La transition interdite est la transition de plus basse énergie

Lorsque la transition interdite constitue la transition de plus basse énergie, la figure 5.6 nous montre que l'interférence devient constructive et accroît l'intensité de la bande interdite. Nous allons, dans cette section, analyser une telle situation. Dans un souci de cohérence avec les calculs précédents et afin de pouvoir comparer les deux cas de figure en conservant un maximum de paramètres inchangé, nous avons utilisé les valeurs des paramètres utilisées dans le calcul du spectre du complexe $[\text{Ni}(\text{4-méthylimidazole})_6]^{2+}$ à 263 K. Seule l'énergie de l'état 1E_g a été modifiée, afin que la bande correspondante soit la première à apparaître sur le spectre. Ainsi, même si ce spectre calculé n'est pas directement lié à un spectre expérimental, il possède néanmoins l'avantage d'offrir une analyse comparée tout à fait intéressante.

Les paramètres figurent au tableau 6.2 et le spectre correspondant est présenté à la figure 6.11. Comme attendu, l'intensité de la bande associée à l'état singulet est surestimée dans le spectre à trois transitions couplées. Afin d'analyser cette interférence constructive, nous avons représenté et comparé, à la figure 6.12, les populations de l'état triplet le plus proche en énergie de la bande interdite, soit $^3T_{2g}$. Comme précédemment, la population qui correspond au cas où seulement deux bandes sont couplées (en pointillés) s'apparente à celle du modèle ne considérant qu'une seule transition permise (figure 6.8b) : une chute de la population suivie par une première récurrence au temps Δt . Lorsque les trois bandes sont couplées, on observe une variation plus rapide de la population. La différence fondamentale s'observe néanmoins dans l'accord des phases : alors que les fluctuations étaient en opposition de phase lorsque l'énergie de la transition interdite se trouvait entre les

Paramètre	Valeur
$\omega_0 (^3A_{2g}) (\text{cm}^{-1})$	350
$\omega_0 (^1E_g) (\text{cm}^{-1})$	350
$\omega_0 (^3T_{2g}) (\text{cm}^{-1})$	310
$\omega_0 (^3T_{1g}(^3F)) (\text{cm}^{-1})$	310
$E_{00} (^1E_g) (\text{cm}^{-1})$	6350
$E_{00} (^3T_{2g}) (\text{cm}^{-1})$	7000
$E_{00} (^3T_{1g}) (\text{cm}^{-1})$	10100
$\Delta Q (^3T_{1g}) (\text{Å})$	0.22
$\Delta Q (^3T_{2g}) (\text{Å})$	0.15
$\mu (^1E_g)$	0.0
$\mu (^3T_{1g})$	1.0
$\mu (^3T_{2g})$	0.4
$\gamma (\text{cm}^{-1})$	400

Tableau 6.2 : Paramètres spectroscopiques utilisés dans le calcul du spectre d'un complexe ayant une transition interdite comme première transition. Les états électroniques sont tous identifiés en symétrie octaédrique du groupe O_h .

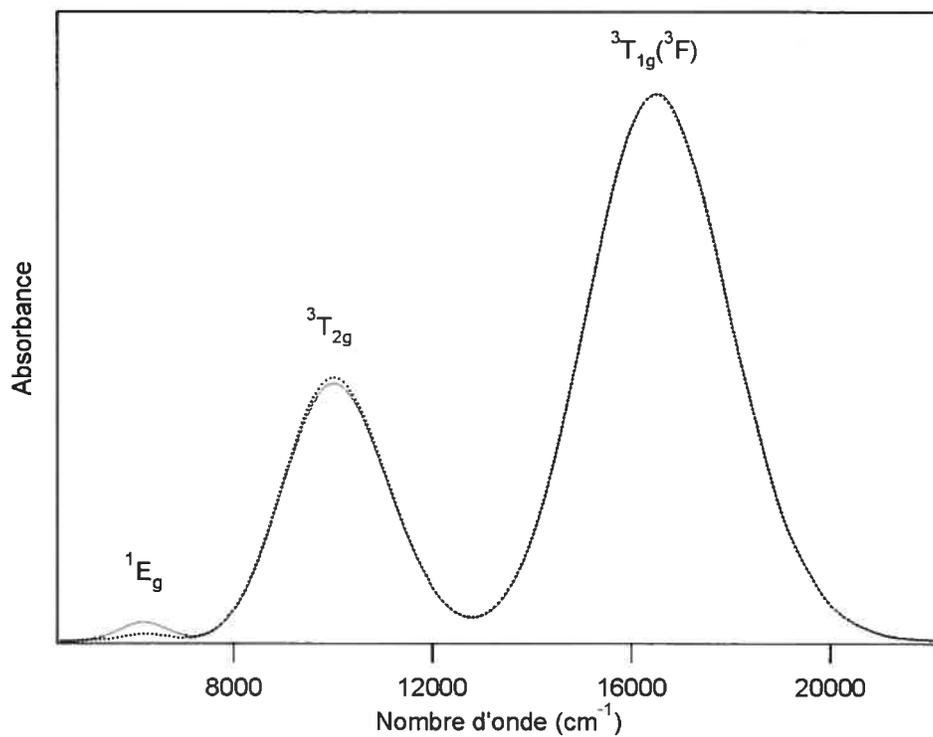


Figure 6.11 : Comparaison des spectres d'absorption calculés correspondant aux transitions vers les états ${}^3T_{2g}$ et ${}^3T_{1g}({}^3F)$ lorsque ce premier est couplé à l'état 1E_g (en pointillés), et aux transitions vers les mêmes états lorsque ceux-ci sont couplés à l'état 1E_g (en trait plein).

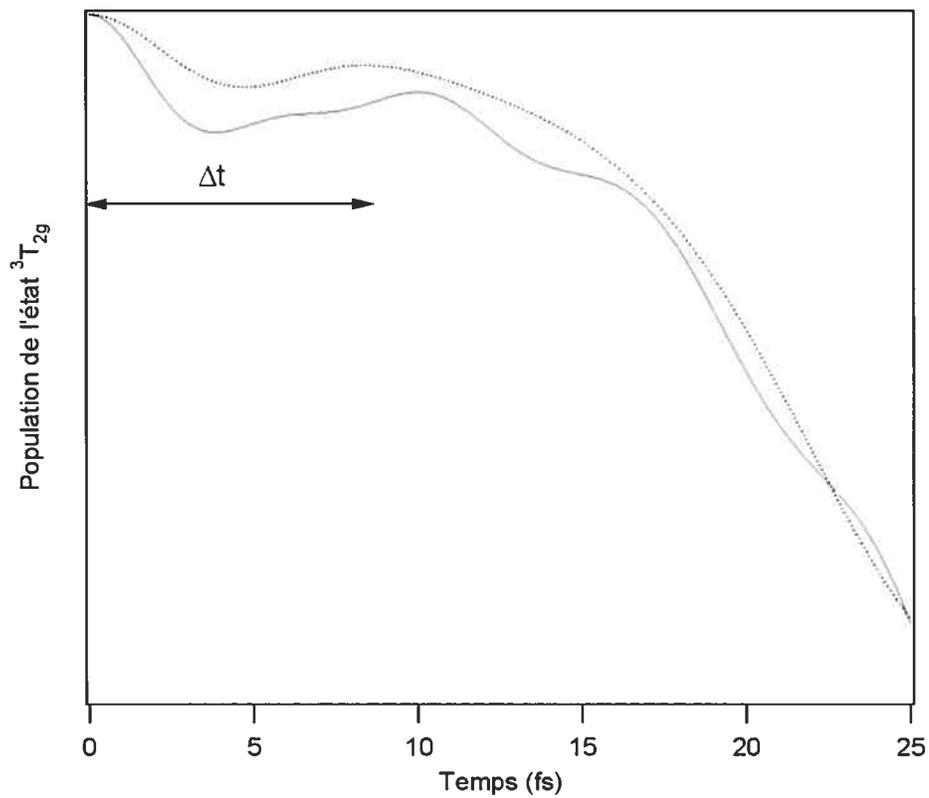


Figure 6.12 : Comparaison des populations de l'état ${}^3T_{2g}$ correspondant aux transitions vers les états ${}^3T_{2g}$ et ${}^3T_{1g}({}^3F)$ lorsque ce premier est couplé à l'état 1E_g (en pointillés), et aux transitions vers les mêmes états lorsque ceux-ci sont couplés à l'état 1E_g (en trait plein).

énergies des transitions permises, elles apparaissent maintenant en phase. Le temps Δt correspond non plus à un minimum de population, mais à un maximum. Si nous avons une interférence destructrice, on peut penser que nous avons affaire ici à une interférence opposée, soit constructive.

6.4.3 La transition interdite est supérieure en énergie aux transitions permises

Pour des ligands faibles (Cl⁻, Br⁻, DMSO, H₂O), la bande interdite 1E_g apparaît à plus haute énergie que les bandes permises $^3T_{2g}$ et $^3T_{1g}(^3F)$ (cf. chapitres 2 et 3). Un modèle théorique qui analyse quantitativement l'intensité de la bande interdite ne devrait pas simplement considérer les deux transitions permises vers les états $^3T_{2g}$ et $^3T_{1g}(^3F)$ car les transitions vers les états à plus haute énergie, comme $^3T_{1g}(^3P)$, se rapprochent en énergie de la transition interdite (figure 2.2). Ainsi, il devient plus délicat de soutenir que l'état $^3T_{2g}$ est un état "proche en énergie" alors que l'état $^3T_{1g}(^3P)$ ne l'est pas. Pour analyser un tel cas, on peut penser que faire un calcul complet, considérant non pas seulement deux transitions permises, mais l'ensemble des transitions électroniques impliquées dans le spectre d'absorption, peut aider. Ce type de calcul présente cependant un intérêt mineur dans l'analyse de l'origine du phénomène d'interférence, le nombre important de transitions électroniques venant "brouiller" la création de cette interférence.

6.5 Conclusion

Les calculs de spectres expérimentaux nous ont permis de mettre à jour une interférence apparaissant lorsque plusieurs transitions permises sont couplées à une transition interdite. Celle-ci peut être constructive, si la transition vers l'état singulet est la première transition sur le spectre, ou destructrice si la bande interdite se trouve entre deux bandes permises. Un modèle à trois états couplés nous a permis de faire ces observations ainsi que de reproduire quantitativement les intensités expérimentales, ce que ne peuvent faire les modèles largement utilisés ne considérant qu'une seule transition électronique permise.

Nous nous sommes attardés à des calculs de spectres d'absorption de complexes du nickel(II), qui nous ont servi à mettre en évidence une telle interférence, mais il nous paraît clair que cette dernière doit intervenir lorsque plusieurs transitions sont couplées, quelque soit l'outil spectroscopique utilisé. De nombreux problèmes liés à la reproduction quantitative des bandes spectroscopiques ont été relevés en Raman de résonance [33] ainsi qu'en luminescence [105, 106]. Il serait intéressant d'analyser l'influence de l'interférence de phases sur de telles transitions.

Le faible nombre de bandes interdites observées dans les spectres d'absorption que nous avons étudié, pourrait trouver sa justification dans l'interférence que nous avons mis en évidence. En effet, bien que le diagramme de Tanabe-Sugano de la figure 2.1 nous montre 6 transitions interdites présentes dans un spectre d'absorption, nous n'en décelons clairement qu'une seule dans les spectres d'absorption en solution (figure 2.1, 5.1 et 6.1) et deux autres (les transitions vers les états $^1A_{1g}$ et $^1T_{2g}$) dans les spectres à haute résolution (figures 3.1 et 4.1), celle que nous avons étudiés tout au long de notre recherche. Le couplage de ces transitions interdites avec les transitions permises observées pourrait constituer un cadre favorable à l'apparition de

l'interférence destructrice et ainsi abaisser l'intensité de ces bandes. De telles observations pourraient se répercuter en spectroscopie électronique d'une manière générale.

Chapitre 7 : Conclusion

7.1 Contributions à l'avancement des connaissances

Les analyses comparées des calculs théoriques et des observations de spectres d'absorption se révèlent être très pertinentes, permettant de déterminer les propriétés moléculaires et électroniques de plusieurs complexes du nickel(II). Au chapitre 3, l'analyse du spectre résolu du complexe $\text{Ni}(\text{BrO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ nous a amenés à considérer l'ajout d'une seconde coordonnée normale dans le modèle théorique. Dans ce chapitre, nous avons utilisé la théorie dépendante du temps pour simuler la bande correspondant aux états électroniques couplés $^1\text{E}_g$ et $^3\text{T}_{1g}({}^3\text{F})$ dans un spectre à haute résolution du complexe $\text{Ni}(\text{BrO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Une analyse théorique basée sur le couplage entre ces deux transitions a permis de déchiffrer la forme particulière de la progression vibronique à 16000 cm^{-1} . La prise en compte de ce couplage se révèle particulièrement intéressante dans l'analyse de la progression vibronique débutant vers 19000 cm^{-1} (figure 3.1). En effet, si la considération d'une autre coordonnée normale, soit le mode correspondant à la vibration du ligand O-H, réussit à expliquer la présence d'une telle progression, elle ne suffit pas à en expliquer l'intensité observée. Des calculs théoriques ont prouvé qu'un mélange simultané entre les caractères électroniques de chacune des transitions et les coordonnées normales de vibration, doit être pris en considération pour une analyse quantitative correcte de ce spectre. Nous avons pu ainsi définir que non seulement la structure de la progression vibronique observée à 19000 cm^{-1} , mais aussi son intensité provenaient d'un couplage entre plusieurs transitions et d'un couplage entre plusieurs coordonnées normales.

Les calculs effectués au chapitre 4 sur deux cristaux différents du complexe $[\text{NiBr}_6]^{4-}$ de symétrie D_{3d} , nous ont montré l'importance de l'intégration, dans le modèle, du couplage entre une transition interdite et plusieurs transitions permises. Ces couplages interviennent dans la structure de la progression vibronique associée à la transition interdite, aussi bien que dans son intensité. Ces résultats nous ont motivés à étendre notre analyse à plusieurs complexes du nickel(II) de symétrie octaédrique idéalisée (chapitre 5). Une tendance assez frappante s'est dégagée des calculs théoriques simulant les spectres d'absorption : la valeur de la constante de couplage doit être modifiée en fonction de l'écart énergétique entre la transition interdite et la transition permise la plus proche en énergie. C'est pour comprendre cette anomalie que nous avons entrepris d'introduire dans les calculs une deuxième transition permise, correspondant à la transition vers le deuxième état excité le plus proche en énergie de la transition interdite. Une interférence jamais reconnue s'est dégagée de ce modèle et a permis de rendre compte des intensités observées, ainsi que des lacunes des modèles traditionnels à une seule transition permise. De plus, le calcul prévoit une interférence destructrice lorsque l'énergie de la transition interdite se situe entre celles des transitions permises et une interférence constructive lorsque l'énergie de la transition interdite est la plus basse. De ce constat, nous avons établi un modèle théorique basé sur plusieurs transitions permises et ainsi analysé les mécanismes à l'origine de cette interférence : des dynamiques en opposition de phase constituent l'origine des interférences destructrices alors que des dynamiques en phase sont à l'origine des interférences constructives (chapitre 6). L'ensemble de ces résultats montre toute l'importance de la complémentarité entre l'analyse expérimentale et les résultats théoriques.

Les effets que nous avons identifiés et caractérisés dans ces chapitres témoignent de l'utilité de modèles théoriques simples et flexibles. Il aurait été plus

difficile d'identifier l'effet du couplage entre coordonnées normales et l'effet d'interférence avec un calcul qui aurait pris en compte l'ensemble des transitions électroniques. Notre but était moins la perfection de nos simulations théoriques par rapport au spectre expérimental, que la maîtrise des approximations qui entraient en jeu à l'intérieur de ces modèles, c'est-à-dire la compréhension de l'effet engendré par l'ajout ou le retrait d'un paramètre de calcul (modèle à une ou plusieurs coordonnées normales, à une ou plusieurs transitions couplées).

7.2 Travaux futurs

L'effet d'interférence entre plusieurs transitions permises et interdite observé et analysé ici est celui qui, de tous les éléments mis en évidence dans cette thèse, est susceptible de générer le plus de possibilités de travaux futurs. Il peut se révéler intéressant d'analyser cet effet à d'autres spectroscopies électroniques, telles que la spectroscopie Raman de résonance ou la luminescence. Il est probable, en effet, que l'interférence observée ne s'arrête pas aux simples spectres d'absorption. D'autres analyses quantitatives utilisant d'autres techniques seraient donc utiles afin de caractériser et attester l'action de l'effet d'interférence en spectroscopie électronique.

Le modèle théorique à deux transitions permises a montré, au chapitre 4, que l'intensité de la bande interdite ne dépend presque pas de la force du couplage spin-orbite (intensité relative constante pour des valeurs croissantes de la constante de couplage à la figure 5.7). La synthèse de complexes de métaux possédant une constante de couplage bien plus élevée que celle du nickel prouverait l'existence d'un tel plateau théorique.

Dans le chapitre 6, nous avons fait évoluer la position relative de la bande interdite en variant la température. L'augmentation de température provoque un déplacement vers le rouge des bandes permises. L'application d'une pression variable, en déstabilisant les orbitales moléculaires à caractère anti-liant, entraîne un déplacement des bandes permises vers le bleu. Ces deux outils permettent ainsi d'accroître le nombre de complexes qui peuvent offrir une analyse expérimentale pertinente de l'effet d'interférence. La synthèse de plusieurs complexes inorganiques et l'analyse de leurs spectres en fonction de la pression et de la température pourraient ainsi se révéler utiles dans l'observation de l'interférence destructrice et constructive.

Nous avons vu toute l'étendue de possibilité d'analyse qu'offrent des spectres d'absorption à haute résolution. De tels spectres seraient particulièrement utiles dans la description du phénomène d'interférence. On peut imaginer, à ce sujet, tout l'attrait qu'offrirait un spectre hautement résolu du complexe $[\text{Ni}(\text{4-méthylimidazole})_6]^{2+}$ à basse température, quant à l'analyse quantitative des bandes expérimentales.

Il serait enfin intéressant, afin de rendre compte des intensités observées dans un spectre expérimental, d'effectuer un calcul intégrant l'ensemble des transitions électroniques impliquées et non pas seulement deux transitions permises comme nous l'avons fait. La comparaison d'un tel calcul avec un modèle plus approximatif permettrait de nous rendre compte de l'apparition d'effets supplémentaires dus à la présence de nombreux états excités.

Annexe 1 : Comparaison entre l'équation analytique et le modèle à une transition permise

Le complexe qui a servi à une telle comparaison est analysé dans le chapitre 5, soit le $[\text{Ni}(1,2\text{-diméthylimidazole})_6]^{2+}$. La figure 1 compare qualitativement les calculs obtenus pour la bande expérimentale correspondant aux états couplés 1E_g et ${}^3T_{1g}({}^3F)$. Les paramètres calculés sont comparés au tableau 1.

Globalement, l'expression analytique calcule des valeurs du même ordre de grandeur que celles obtenues par propagation du paquet d'ondes ainsi que cela avait déjà été montré en littérature pour le spectre d'absorption de $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ [14]. Le principal écart qualitatif entre le spectre calculé à l'aide de l'équation analytique et le spectre expérimental se dénote dans des largeurs de bandes différentes. La forme de la bande permise est assimilée, dans l'équation analytique, à un profil de Lorentz alors que la bande expérimentale a une forme de Poisson, ce que reproduit bien le modèle exact. Cette différence ne pose cependant pas de problème pour nos observations, car le calcul reproduit parfaitement la région autour du creux d'interférence [14].

Un maximum de paramètres, lors du calcul utilisant la propagation de la fonction d'onde, a été fixé d'après des résultats expérimentaux (cf. chapitre 6.3). Les paramètres générés par l'équation analytique restent très proches de ceux du calcul exact, légitimant l'utilisation d'une telle équation. Les reproductions de l'intensité de la bande interdite à la figure 1 sont qualitativement similaires. Ainsi, à chaque fois que cela est possible (c'est-à-dire lorsque nous avons affaire à un spectre d'absorption à faible résolution), nous utiliserons, comme modèle à une seule transition permise, l'équation analytique, car c'est une méthode pratique et rapide de simuler les bandes d'absorption [34].

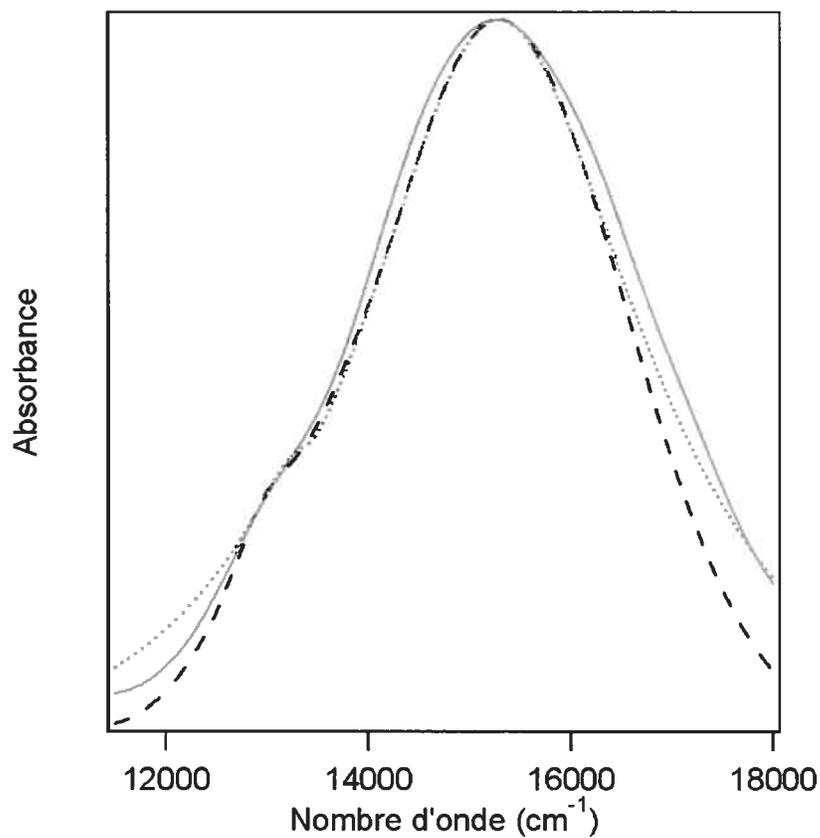


Figure 1 : Comparaisons des calculs du spectre d'absorption en solution du $[\text{Ni}(1,2\text{-diméthylimidazole})_6]^{2+}$ à 323 K. Le spectre expérimental est en tirets. En pointillés, l'équation analytique a été utilisée et le calcul exact est représenté en lignes pleines.

Paramètre	Equation analytique	Calcul exact
ε_A (cm ⁻¹)		9322
Δ (cm ⁻¹)	15261	15533
ε_F (cm ⁻¹)	13330	13500
λ (cm ⁻¹)	8830	
ΔQ (Å)		0.2
Γ (cm ⁻¹)	340	340
ω_A (cm ⁻¹)	350	330
ω_F (cm ⁻¹)	350	350
γ (cm ⁻¹)	250	280

Tableau 1 : Paramètres utilisés pour calculer les spectres d'absorption du [Ni(1,2-diméthylimidazole)₆]²⁺ de la figure 1.

Annexe 2 : Présentation pratique du programme de propagation sur plusieurs surfaces le long de plusieurs coordonnées normales

Ce programme, développé par le professeur D. Neuhauser et D. Walter, est destiné à calculer des spectres d'absorption ou des profils Raman de résonance. Il peut fonctionner avec des calculs impliquant jusqu'à trois modes normaux de vibration et n'a aucune limite quant au nombre de surfaces de potentiel considérées.

Les unités utilisées dans le programme sont :

Temps : $\text{cm}^2\pi$, avec $1 \text{ s} = 1.883651\text{e}11 \text{ cm}^2\pi$

Energie : en nombre d'onde (cm^{-1})

Distance : $\text{cm}^2\pi$, avec $1 \text{ \AA} = 6.283185\text{e}-08 \text{ cm}^2\pi$

Masse : cm^{-1} , avec $1 \text{ cm}^{-1} = 7.5128263\text{e}12 \text{ amu}$

Exemple d'un calcul d'un spectre d'absorption :

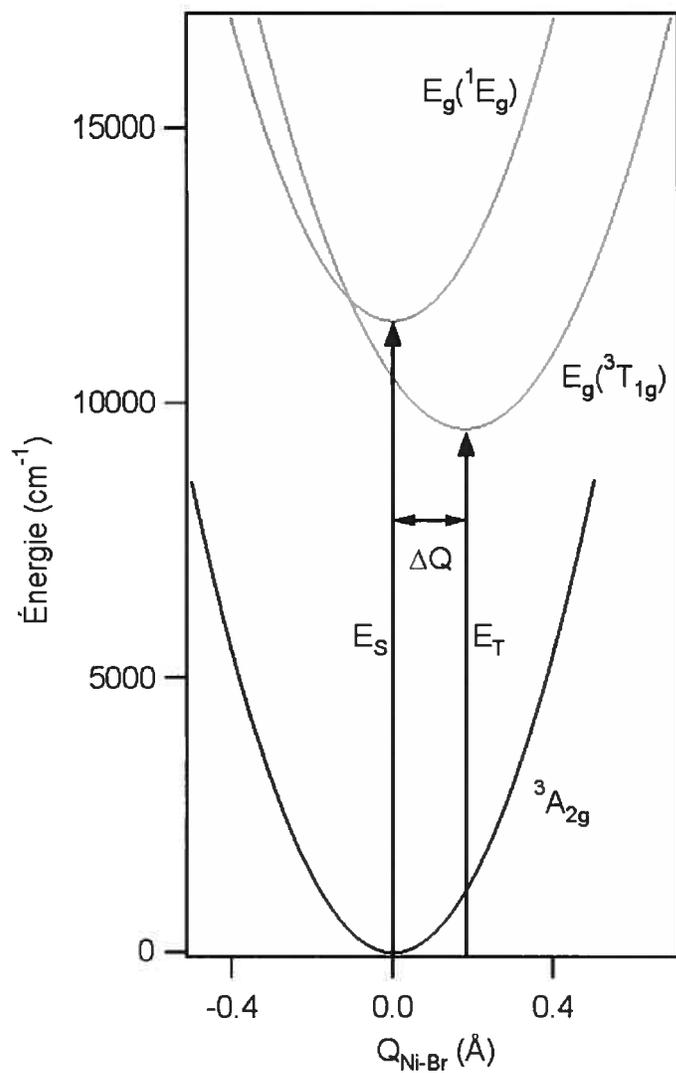
Le programme comprend deux parties. Un premier programme `fribergs_canvas.py` demande à l'utilisateur d'entrer les données nécessaires au calcul. On obtient donc, à partir de ce premier programme, un fichier *input* qui va être directement lu par le deuxième programme qui va faire les calculs : `propagator_multiple`. Il va falloir utiliser ces deux programmes trois fois pour obtenir le spectre attendu :

- une première phase calcule la fonction d'onde de l'état fondamental

- une seconde phase détermine l'énergie au point zéro (pour un système simple à une dimension cette valeur correspond tout simplement à $1/2 \omega_0$, ω_0 étant l'énergie de vibration)
- la troisième phase calcule le spectre d'absorption

NB : J'utiliserai, à titre d'exemple, les paramètres calculés pour le complexe $\text{MgBr}_2:\text{Ni}^{2+}$ utilisés dans le chapitre 4 :

Paramètres	$\text{MgBr}_2:\text{Ni}^{2+}$
ω_0 (cm^{-1}) (${}^3\text{A}_{2g}$)	170
ω_0 (cm^{-1}) (${}^1\text{E}_g$)	170
ω_0 (cm^{-1}) (${}^3\text{T}_{1g}({}^3\text{F})$)	155
ΔQ (Å) (${}^1\text{E}_g$)	0.0
ΔQ (Å) (${}^3\text{T}_{1g}({}^3\text{F})$)	0.18
γ (cm^{-1})	500
Γ (cm^{-1})	15
E_T (cm^{-1})	9532
E_S (cm^{-1})	11490



Les paramètres utilisés pour les surfaces d'énergie potentielle sont ceux calculés pour le complexe $\text{MgBr}_2:\text{Ni}^{2+}$ du chapitre 4

La première phase du programme va calculer la forme de la fonction d'onde. Seul l'état fondamental est nécessaire pour un tel calcul. Cependant, pour des raisons pratiques, je vais considérer l'ensemble des états impliqués dans le fichier *input*. Ce dernier est appelé ici *phase1.txt* :

- `./fribergs_canvas.py < phase1.txt`

Le fichier *phase1.txt*, tel qu'il doit être entré (sans les phrases surlignées explicatives), est représenté ci-dessous:

```
nt: 16384 (temps de propagation. Doit être un multiple de 2)
dt in cm: 0.0001
nQ: 256 (construction des surfaces de potentiel. Multiple de 2)
nR: 1 (fixé à 1 pour un calcul en une seule dimension)
nS: 1 (fixé à 1 pour un calcul en une seule dimension)
dQ in cm: 1e-9
dR in cm: 1.0 (fixé à 1 pour un calcul en une seule dimension)
dS in cm: 1.0 (fixé à 1 pour un calcul en une seule dimension)
Q mass in wavenumbers: 6.002748e14 (ici la masse de Br: 79.9 amu)
R mass in wavenumbers: 6.002748e14
S mass in wavenumbers: 6.002748e14
# surfaces: 3
damping exponent: 2.0 (lorentzienne=1.0, gaussienne=2.0)
gamma in wavenumbers: 15 (facteur phénoménologique  $\Gamma$ )
energy shift in wavenumbers: 0 (pour la 1ère phase on le fixe à 0)
spectrum?: .T.
```

average position?: .F.

imaginary time?: .T. ("Vrai" pour calculer la fonction d'onde)

populations?: .F.

raman profile?: .F.

window style: 2 0) 1.0

1) $1 - \cos(2\pi t/T)$

2) $\exp(-\gamma t)$

of functions: 0 (utile pour le calcul Raman)

ket_1 (nom du fichier où sera stockée la fonction d'onde initiale sur la surface1)

3 1) Données depuis un fichier

2) Expression mathématique

3) Nombres aléatoires

ket_2

3

ket_3

3

dipole_1 (nom du fichier où sera stockée la valeur du dipôle vers la surface 1)

2 1) Données depuis un fichier

2) Expression mathématique

3) Nombres aléatoires

1.0 (valeur du dipôle de la transition)

dipole_2

2

1.0

dipole_3

2

1.0

surface_1 (nom du fichier où sera stockée la surface de l'état fondamental)

- 2
 - 1) Données depuis un fichier
 - 2) Expression mathématique
 - 3) Nombres aléatoires

$0.5*79.9*7.5128263e12*170*170*Q*Q$ (équation du puits correspondant)

surface_2 (nom du fichier où sera stockée la surface de l'état excité permis)

2

$0.5*79.9*7.5128263e12*160*160*(Q-0.18*6.283185307*1e-8)*(Q-0.18*6.283185307*1e-8)+9532$ (équation du puits correspondant)

surface_3 (nom du fichier où sera stockée la surface de l'état excité interdit)

2

$0.5*79.9*7.5128263e12*170*170*Q*Q+11490$ (équation du puits correspondant)

coup_12 (nom du fichier où sera stocké le couplage entre les surfaces 1 et 2)

- 2
 - 1) Données depuis un fichier
 - 2) Expression mathématique
 - 3) Nombres aléatoires

0 (valeur du couplage)

coup_13

2

0

coup_32

2

0

NB: S'il y a plus de trois surfaces, il faudra spécifier au programme autant de lignes qu'il y a de couplage possible, et respecter l'ordre suivant (exemple pour six surfaces) :
coup_12, coup_13, coup_32, coup_41, coup_42, coup_43, coup_51, coup_52,
coup_53, coup_54, coup_61, coup_62, coup_63 etc.

- ./propagator_multiple

Le but dans ce calcul est de générer la forme de la fonction d'onde de l'état fondamental. On ne précise donc ni l'énergie au point zéro (energy shift), ni le couplage spin orbite. La fonction d'onde initialement entrée est constituée de valeurs aléatoires (choix 3 pour ket_1) que le programme va faire converger par des itérations successives. Ce que l'on va donc recueillir, c'est la fonction d'onde construite sur l'état fondamental, soit le fichier ket_1. Les autres fichiers ket_x générés ne sont pas utiles pour le calcul, leur présence étant facultative pour le calcul de la phase 1.

NB : Il est utile de renommer les fichiers ket_x obtenus, car la phase suivante générera elle aussi des fichiers ket_x qui remplaceront les premiers. Ici je les renomme gs_x.

- ./fribergs_canvas.py < phase2.txt

Durant cette phase on va calculer l'énergie au point zéro. Dans notre cas, il est inutile de faire une telle phase, car on n'a qu'un seul mode de vibration à 160 cm^{-1} . Le décalage sera donc de 80 cm^{-1} .

Il n'y a que peu de lignes qui vont changer dans le programme :
imaginary time?: .F.

```
...
ket_1
1
gs_1
ket_2
1
gs_2
ket_3
1
gs_3
```

Nous avons associé la fonction d'onde calculée à la phase 1 au fichier ket_1, le reste est identique.

- ./propagator_multiple

L'énergie au point zéro va être déterminée à partir du spectre calculé (fichier **spectrum**). La valeur en abscisse (en cm^{-1}) du sommet de la bande au décalage en énergie que l'on spécifiera dans la phase3.

- ./fribergs_canvas.py < phase3.txt

Cette dernière phase nous calculera, dans le fichier de sortie : **spectrum**, soit le spectre d'absorption. Il est nécessaire de spécifier l'énergie au point zéro, calculée durant la phase 2 :

energy shift in wavenumbers: 80

Il faut ensuite “déposer” la fonction d’onde de l’état fondamental sur la surface de l’état excité permis :

ket_1

2

0

ket_2

1

gs_1

ket_3

2

0

La valeur que l’on donne aux fonctions des autres états importe peu. Il faut ensuite déterminer la valeur du couplage spin-orbite :

coup_12

2

0

coup_13

2

0

coup_32

2

500

- ./propagator_multiple

Le spectre (**spectrum**), la fonction d'autocorrélation (**correlation**), les puits de potentiel diabatiques (**potentiel_x**) et adiabatiques (**adiabatic_x**) ainsi que les populations (**pop_x**), vont se trouver dans les fichiers output. Pour obtenir le spectre d'absorption à partir du fichier spectrum, il suffira de multiplier celui-ci par la fréquence de la lumière ω . Pour obtenir le spectre d'émission, on le multipliera par ω^3 .

Annexe 3 : Modèle à deux transitions permises : cas où la transition interdite est couplée à une transition permise et cas où la transition interdite est couplée à deux transitions permises

Cette annexe représente les comparaisons, à l'intérieur du modèle à deux transitions permises, entre un calcul considérant un couplage nul entre les états triplets et un calcul intégrant ce couplage. Dans nos calculs du chapitre 6, nous avons fait l'approximation que ce couplage était négligeable.

La figure 1 représente une telle comparaison entre les calculs du spectre du complexe $[\text{Ni}(1,2\text{-diméthylimidazole})_6]^{2+}$ à 323 K. Le spectre en traits pleins intègre une valeur du couplage spin-orbite de -245 cm^{-1} . Cette valeur représente le couplage spin-orbite entre les états E_g provenant des états ${}^3T_{2g}$ et ${}^1T_{3g}({}^3F)$ en symétrie octaédrique. Elle est égale à $-3/2\lambda$ pour une telle symétrie [7]. La bande interdite du calcul où les deux transitions permises sont couplées est légèrement plus intense que dans le calcul où le couplage entre les deux transitions permises n'est pas considéré. La figure 2 nous montre que l'effet d'interférence n'est pas perturbé par la présence du couplage entre les deux transitions permises. En effet, la bande interdite du calcul où la transition interdite est seulement couplée à la transition permise de plus haute énergie (calcul assimilé au modèle à une seule transition permise) reste plus intense, confirmant la présence d'une interférence dans le calcul où les deux transitions permises sont couplées entre elles.

Afin d'analyser l'effet d'interférence qui provient d'un couplage entre une transition interdite et plusieurs transitions permises, nous ne considérerons pas, dans nos calculs, le couplage entre les deux transitions permises.

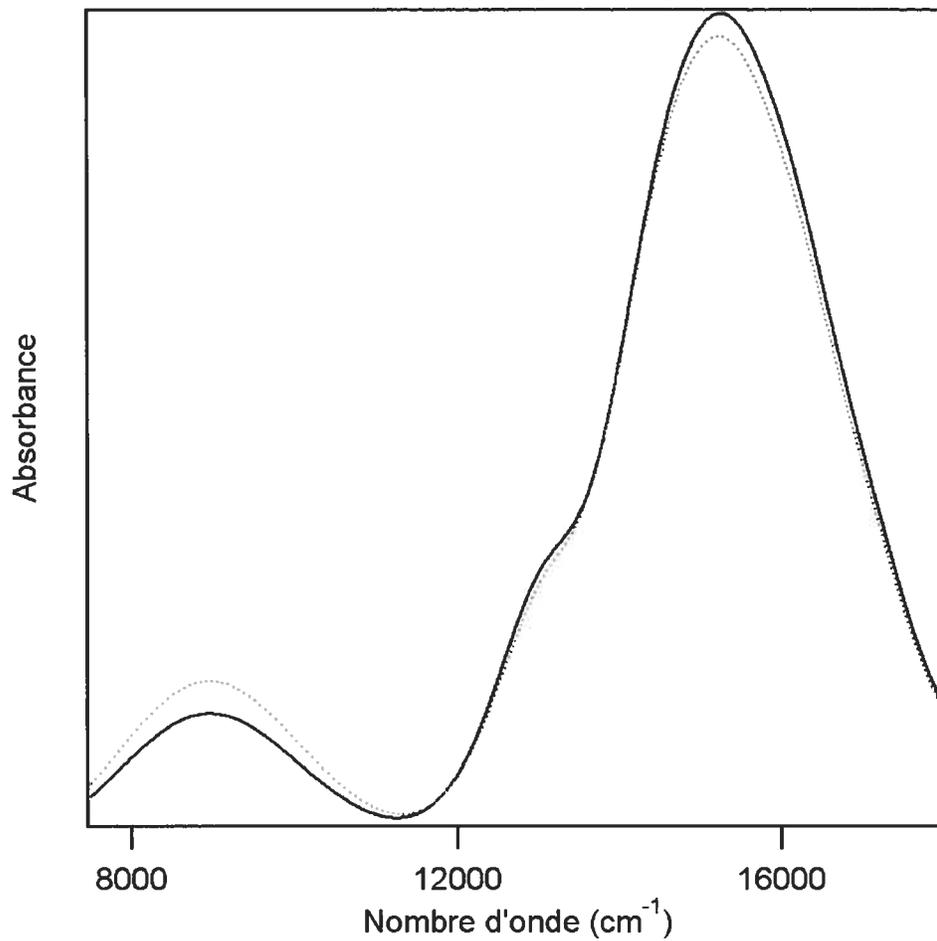


Figure 1 : Comparaison entre le calcul présentant un couplage entre les deux états triplets (traits pleins) et le calcul où ce couplage est nul (pointillés). Ces spectres théoriques représentent le calcul des trois premières bandes d'absorption du complexe $[\text{Ni}(\text{1,2-diméthylimidazole})_6]^{2+}$ à 323 K.

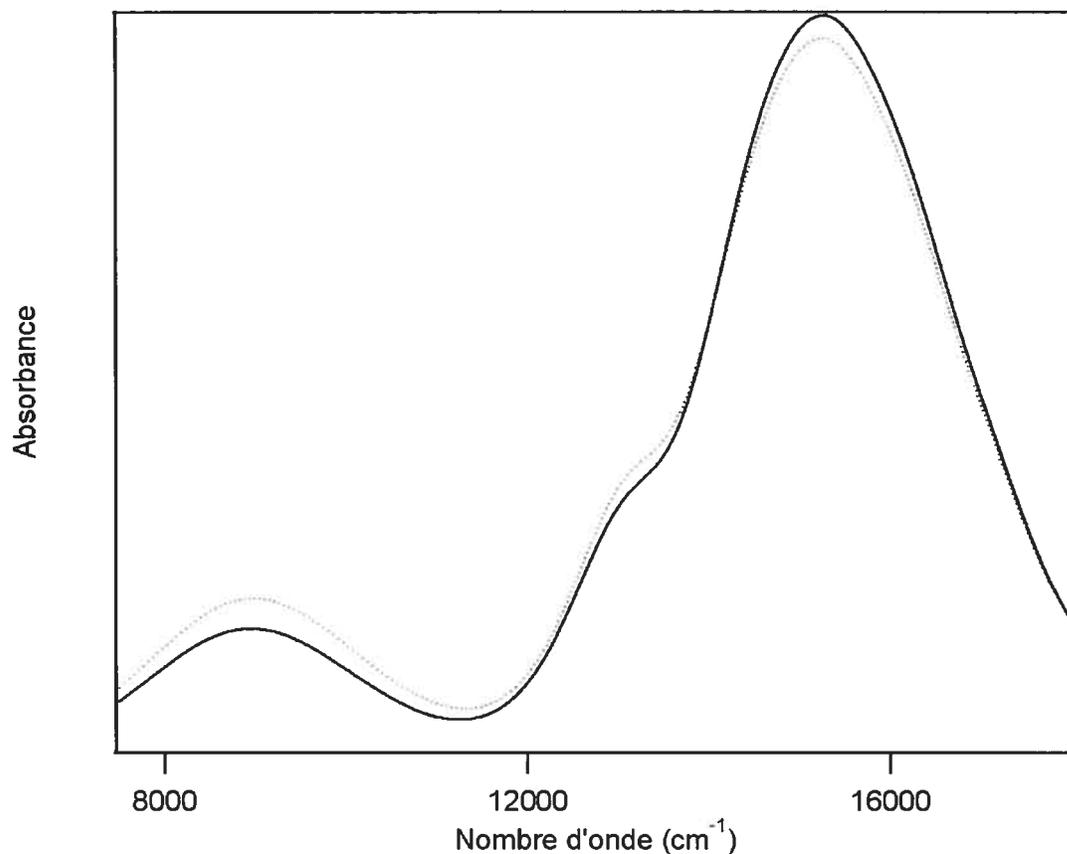


Figure 2 : Comparaison entre le calcul présentant un couplage entre les deux états triplets (traits pleins) et le calcul où la transition interdite est couplée à la transition permise de plus haute énergie (pointillés). Ces spectres théoriques représentent le calcul des trois premières bandes d'absorption du complexe $[\text{Ni}(\text{1,2-diméthylimidazole})_6]^{2+}$ à 323 K.

Bibliographie

1. Valverde-Aguilar, G.; Wang, X.; Nelsen, S. F.; Zink, J. I., *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 6180.
2. Bernardi, F.; Olivucci, M.; Robb, M. A., *Chem. Soc. Rev.* 1996, 322.
3. Romstad, D.; Granucci, G.; Persico, M., *Chem. Phys.* 1997, 219, 21.
4. Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G., d-Block Chemistry: Coordination Complexes. In *Inorganic Chemistry, 2nd Edition*, Pearson Education Limited, Ed. Harlow, 2005; p 555.
5. Zink, J. I., *Coord. Chem. Rev.* 2001, 211, 69.
6. Jørgensen, C. K., *Acta Chem. Scand.* 1955, 9, 1362.
7. Liehr, A. D.; Ballhausen, C. J., *Ann. Phys.* 1959, 2, 134.
8. Reedijk, J.; Leeuwen, P. W. N. M. V.; Groenveld, W. L., *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 1968, 87, 129.
9. Wenger, O. S.; Bénard, S.; Güdel, H. U., *Inorg. Chem.* 2002, 41, 5968.
10. Bussière, G.; Reber, C., *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120, 6306

11. Piper, T. S.; Koertge, N., *J. Chem. Phys.* 1959, 32, 559.
12. Pryce, M. H. L.; Agnetta, G.; Garofano, T.; Palma-Vittorelli, M. B.; Palma, M. U., *Phil. Mag.* 1964, 10, 77.
13. Solomon, E. I.; Ballhausen, C. J., *Mol. Phys.* 1975, 29, 279.
14. Bussière, G.; Reber, C.; Neuhauser, D.; Walter, D. A.; Zink, J. I., *J. Phys. Chem. A* 2003, 107, 1258.
15. Buñuel, M. A.; Alcalá, R.; Cases, R., *Sol. Stat. Commun.* 1998, 107, 491.
16. Illarramendi, A.; Balda, R.; Fernández, J., *Phys. Rev. B* 1993, 47, 8411.
17. Illarramendi, A.; Fernandez, J.; Balda, R., *J. Lumin.* 1992, 53, 461.
18. Illarramendi, A.; Fernández, J.; Balda, R., *J. Phys. : Cond. Matter* 2002, 14, 555.
19. Lempicki, A.; Andrews, L.; Nettel, S. J.; McCollum, B. C.; Solomon, E. I., *Phys. Rev. Lett.* 1980, 44, 1234.
20. Meijerink, A.; Blasse, G., *Phys. Rev. B* 1989, 40, 7288.
21. Mendonça, C. R.; Costa, B. J.; Messaddeq, Y.; Zilio, S. C., *Phys. Rev. B* 1997, 56, 2483.

22. Rodríguez-Mendoza, U. R.; Rodríguez, V. D.; Lavin, V.; Martín, I. R.; Nuñez, P., *Spectrochim. Acta* 1999, A55, 1319.
23. Voda, M.; Garcia-Solé, J.; Vergara, I.; Kaminskii, A.; Mill, B.; Butashin, A., *Phys. Rev. B* 1994, 49, 3755.
24. Fano, U., *Phys. Rev.* 1961, 124, 1866.
25. Fano, U.; Cooper, J. W., *Phys. Rev.* 1965, 137, 1364.
26. Sturge, M. D.; Guggenheim, H. J.; Pryce, M. H. L., *Phys. Rev. B* 1970, 2, 2459.
27. Reber, C.; Zink, J. I., *Comm. Inorg. Chem* 1992, 13, 177.
28. Reber, C.; Zink, J. I., *J. Chem. Phys.* 1992, 96, 2681.
29. Schenker, R.; Triest, M.; Reber, C.; Güdel, H. U., *Inorg. Chem.* 2001, 40, 5787.
30. Reber, C.; Zink, J. I., *J. Phys. Chem.* 1992, 96, 571.
31. Wexler, K. L.; Zink, J. I., *Inorg. Chem.* 1995, 34, 1500.
32. Wexler, K. L.; Zink, J. I.; Reber, C., *J. Phys. Chem.* 1992, 96, 8757.

33. Zink, J. I.; Shin, K. S. K., *Adv. Photochem.* 1991, 16, 119.
34. Neuhauser, D.; Park, T. J.; Zink, J. I., *Phys. Rev. Lett.* 2000, 85, 5304.
35. Nolet, M.-C.; Beaulac, R.; Boulanger, A.-M.; Reber, C., *Struct. Bond.* 2004, 107, 145.
36. Nolet, M.-C.; Michaud, A.; Bain, C.; Zargarian, D.; Reber, C., *Photochem. Photobiol.* 2006, 82, 57.
37. Bloomquist, D. R.; Willett, R. D., *Coord. Chem. Rev.* 1982, 47, 125.
38. Bray, K. L., *Top. Curr. Chem.* 2001, 213, 1.
39. Parsons, R. W.; Drickamer, H. G., *J. Chem. Phys.* 1958, 29, 930.
40. Stephens, D. R.; Drickamer, H. G., *J. Chem. Phys.* 1961, 34, 937.
41. Basolo, F.; Pearson, R. G., *Mechanisms of Inorganic Reactions*. John Wiley: New York, 1967.
42. Ferguson, J., Spectroscopy of 3d Complexes. *Progress in Inorganic Chemistry* 1970, 12, 159.
43. Abragam, A.; Bleaney, B., Electron Paramagnetic Resonance of Transition Metal Ions. In Clarendon Press, Oxford: 1970; p 451.

44. Ballhausen, C. J., *Introduction to Ligand Field Theory*. McGraw-Hill: New York, 1962.
45. Bethe, H., *Ann. Phys.* 1929, 3, 133.
46. Figgis, B. N., Ligand Field Theory. In *Comprehensive Coordination Chemistry, 1st Edition*, Pergamon: 1987; p 213.
47. Shriver, D. F.; Atkins, P. W., *Inorganic Chemistry*. Freeman, New York, 2006.
48. Harris, D. C.; Bertolucci, M. D., Electronic Spectroscopy. In *Symmetry and Spectroscopy: An Introduction to Vibrational and Electronic Spectroscopy* Dover Publications: Mineola, 1989; p 307.
49. König, E., *Struct. Bond.* 1971, 9, 175.
50. Schäffer, C. E.; Jørgensen, C. K., *Mol. Phys.* 1965, 9, 401.
51. Bermudez, V. R.; McClure, D. S., *J. Phys. Chem. Sol.* 1979, 40, 129.
52. Gutzov, S.; Wasgestian, F.; Barthel, T.; Assmus, W. Z., *Phys. Chem.* 1998, 205, 41.
53. Hazenkamp, M. F.; Güdel, H. U.; Atanasov, M.; Kesper, U.; Reinen, D., *Phys. Rev. B* 1996, 53, 2367.

54. Illarramendi, A.; Fernández, J.; Balda, R.; Lucas, J.; Adam, J. L., *J. Lumin.* 1991, 47, 207.
55. Kück, S.; Hartung, S.; Hurling, S.; Petermann, K.; Huber, G., *Phys. Rev. B* 1998, 57, 2203.
56. McDonald, R. G.; Stranger, R.; Hitchman, M. A.; Smith, P. W., *Chem. Phys.* 1991, 154, 179.
57. Noginov, M. A.; Loutts, G. B.; Warren, M., *J. Opt. Soc. Am. B* 1999, 16, 475.
58. Riesen, H.; Güdel, H. U., *Mol. Phys.* 1987, 60, 1221.
59. Stranger, R.; McMahon, K. L.; Gahan, L. R.; Bruce, J. I.; Hambley, T. W., *Inorg. Chem.* 1997, 36, 3466.
60. Born, M.; Oppenheimer, R., *Ann. Phys.* 1927, 84, 457.
61. Cohen-Tannoudji, C.; Diu, B.; Laloë, F., Complément A du chapitre 5. In *Mécanique Quantique*, Hermann, Ed. Paris, 1998; Vol. II, p 511.
62. Brunold, T.; Güdel, H. U., Luminescence Spectroscopy. In *Inorganic Electronic Structure and Spectroscopy, Volume I: Methodology*, E.I. Solomon; A.B.P. Lever, Eds. New York, 1999; Vol. 1, p 259.
63. Condon, E. U., *Phys. Rev.* 1928, 32, 858.

64. Franck, J., *Trans. Farad. Soc.* 1925, 21, 536.
65. Heller, E. J., *J. Chem. Phys.* 1975, 62, 1544.
66. Reber, C.; Landry-Hum, J., Time-dependent Theory of Electronic Spectroscopy. In *Comprehensive Coordination Chemistry, 2nd Edition*, J.A. McCleverty; T.J. Meyer, Eds. 2003; Vol. 2, p 559.
67. Schatz, G. C.; Ratner, M. A., *Quantum Mechanics in Chemistry*. Prentice-Hall: Englewood Cliffs, NJ, 1993.
68. Tannor, D. J., *Introduction to Quantum Mechanics: A Time-Dependent Perspective*. University Science Books: Sausalito, CA, 2007.
69. Bandrauk, A. D.; Shen, H., *Chem. Phys. Lett.* 1991, 176, 428.
70. Feit, M. D.; Fleck Jr., J. A.; Steiger, A. J., *J. Comp. Phys.* 1982, 47, 412.
71. Hansen, J. C.; Kouri, D. J.; Hoffman, D. K., *J. Chem. Ed.* 1997, 74, 335.
72. Kosloff, D.; Kosloff, R., *J. Comp. Phys.* 1983, 52, 35.
73. Kosloff, R., *J. Phys. Chem.* 1988, 92, 2087.
74. Nowak, A. M.; Eno, L., *Chem. Ed.* 2000, 5, 175.

75. Tanner, J. J., *J. Chem. Ed.* 1990, 67, 917.
76. Atkins, P. W.; Friedman, R. S., *Molecular Quantum Mechanics, Fourth Edition*. Oxford University Press: Oxford, 2005.
77. Gonzalez, E.; Rodrigue-Witchel, A.; Reber, C., *Coord. Chem. Rev.* 2007, 251, 351.
78. Adamsky, H.; Schönherr, T.; Atanasov, M. A., AOMX : Angular Overlap Model Computation. In *Comprehensive Coordination Chemistry, Volume II, 2nd Edition*, J.A. McCleverty; T.J. Meyer, Eds. Elsevier: Oxford, 2004; p 661.
79. Heller, E. J.; Sundberg, R. L.; Tannor, D., *J. Phys. Chem.* 1982, 86, 1822.
80. Lee, S.-Y.; Heller, E. J., *J. Chem. Phys.* 1979, 71, 4777.
81. Talaga, D. S.; Zink, J. I., *J. Phys. Chem.* 1996, 100, 8712.
82. Tannor, D. J.; Heller, E. J., *J. Chem. Phys.* 1982, 77, 202.
83. *Spartan*, 04; 2004.
84. Adams, D. M.; Lock, P. J., *J. Chem. Soc.* 1971, A, 2801.
85. Bussière, G.; Beaulac, R.; Cardinal-David, B.; Reber, C., *Coord. Chem. Rev.* 2001, 509.

86. Flint, C. D., *Coord. Chem. Rev.* 1974, 14, 47.
87. Landry-Hum, J.; Tessier, V.; Ernzerhof, M.; Reber, C., *Coord. Chem. Rev.* 2002, 233-234, 63.
88. Johnstone, I. W.; Jones, G. D.; Lockwood, D. J., *Sol. Stat. Commun.* 1981, 39, 395.
89. Ackerman, J.; Holt, E. M.; Holt, S. M., *J. Sol. State Chem.* 1974, 9, 279.
90. Benedek, G.; Pollini, I.; Piseri, L.; Turbino, R., *Phys. Rev. B* 1979, 20, 4303.
91. McPherson, G. L.; Stucky, G. D., *J. Chem. Phys.* 1972, 57, 3780.
92. Wyckoff, R. W. G., *Crystal Structures*. In Interscience, Ed. New York, 1963; Vol. 1, p 268.
93. McPherson, G. L.; McPherson, A. M.; Atwood, J. L., *J. Phys. Chem. Sol.* 1980, 41, 495.
94. Ferguson, J., *Spectroscopy of 3d Complexes*. In *Progress in Inorganic Chemistry*, S. J. Lippard, Ed. Interscience: New York, 1970; Vol. 12, p 182.
95. Anderson, A.; Lo, Y. W.; Todoeschuck, J. P., *Spectr. Lett.* 1981, 14, 105.
96. Bencini, A.; Benelli, C.; Gateschi, D., *Coord. Chem. Rev.* 1984, 60, 131.

97. Jahn, H. A.; Teller, E., *Proc. Roy. Soc.* 1937, A161, 220.
98. Kahn, O., Abaissement de Symétrie et Effet Jahn-Teller. In *Structure Électronique des Éléments de Transition et Molécules Complexes*, Presses Universitaires de France, Ed. Paris, 1977; p 107.
99. Triest, M.; Bussière, G.; Bélisle, H.; Reber, C., *J. Chem. Ed.* 2000, 77, 670.
100. Kozielski, M.; pollini, I.; Spinolo, G., *Sol. Stat. Phys.* 1972, 5, 1253.
101. Landry-Hum, J.; Bussière, G.; Daniel, C.; Reber, C., *Inorg. Chem.* 2001, 40, 2595.
102. Reber, C.; Güdel, H. U., *Inorg. Chem.* 1986, 25, 1196.
103. Reimann, C. W., *J. Phys. Chem.* 1970, 74, 561.
104. Oetliker, U.; Riley, M. J.; Güdel, H. U., *J. Lumin.* 1995, 63, 63.
105. May, S. M.; Güdel, H. U., *Chem. Phys. Lett.* 1990, 175, 488.
106. May, S. M.; Güdel, H. U., *J. Chem. Phys.* 1991, 95, 6343.

Remerciements

Je voudrais remercier mon directeur de recherche, le professeur Christian Reber, pour m'avoir accueilli dans son groupe et pour toutes les passionnantes discussions sur la spectroscopie des complexes des métaux de transition. Merci à Hans U. Güdel, Philip L. W. Tregenna-Piggott et Christopher Dobe de l'Université de Berne pour les spectres d'absorption à haute résolution présentés dans cette thèse. Merci à Marie-Christine Nolet et Alexandre Rodrigue-Witchel pour les spectres en solutions présentés dans cette thèse.

Je tiens enfin à remercier les personnes avec lesquelles j'ai travaillé : François Baril-Robert, Rémi Beaulac, John K. Grey, Étienne Lanthier, Geneviève Levasseur-Thériault, Gwenaël Malbec, Marie-Christine Nolet, Carmen Prala et Alexandre Rodrigue-Witchel.