INFORMATION TO USERS

This manuscript has been reproduced from the microfilm master. UMI films the text directly from the original or copy submitted. Thus, some thesis and dissertation copies are in typewriter face, while others may be from any type of computer printer.

The quality of this reproduction is dependent upon the quality of the copy submitted. Broken or indistinct print, colored or poor quality illustrations and photographs, print bleedthrough, substandard margins, and improper alignment can adversely affect reproduction.

In the unlikely event that the author did not send UMI a complete manuscript and there are missing pages, these will be noted. Also, if unauthorized copyright material had to be removed, a note will indicate the deletion.

Oversize materials (e.g., maps, drawings, charts) are reproduced by sectioning the original, beginning at the upper left-hand corner and continuing from left to right in equal sections with small overlaps.

Photographs included in the original manuscript have been reproduced xerographically in this copy. Higher quality 6" x 9" black and white photographic prints are available for any photographs or illustrations appearing in this copy for an additional charge. Contact UMI directly to order.

Bell & Howell Information and Learning
300 North Zeeb Road, Ann Arbor, MI 48106-1346 USA

UMI®
800-521-0600

Université de Montréal

Spectroscopie électronique de composés de coordination et de matériaux inorganiques.

par

Yanick Pelletier

Département de Chimie, Université de Montréal

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

Mai, 1998

©Yanick Pelletier, 1998

Faculté des Études Supérieures
Grade octroyé
DEC 8 1998
Université de Montréal

National Library of Canada
Bibliothèque nationale du Canada

Acquisitions and Bibliographic Services
Acquisitions et services bibliographiques

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence

Our file Notre référence

The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.

The author retains ownership of the copyright in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

0-612-42267-4

Canada

Page d'identification du jury

Université de Montréal

Faculté des études supérieures

Cette thèse intitulée:

Spectroscopie électronique de composés de coordination et de matériaux inorganiques.

présentée par:

Yanick Pelletier

a été évaluée par un jury composé des personnes suivantes:

André Beauchamp	Président-rapporteur
Christian Reber	Directeur de recherche
Gilles Durocher	Membre du jury
A.B.P. Lever	Examinateur externe
Anthony Moffat	Représentant du doyen de la FES

Thèse acceptée le: 20 octobre 1998

Sommaire

Cette thèse porte sur la spectroscopie électronique de complexes métalliques. La spectroscopie électronique est utilisée comme méthode de caractérisation. Cette gamme de techniques nous donne des informations sur les états excités que possèdent les molécules, elle nous permet donc d'étudier les différents processus photochimiques et photophysiques.

Premier sujet: nous avons caractérisé l'état électronique excité de plus basse énergie pour $[PdCl_4]^{2-}$, $[PdBr_4]^{2-}$ et $[Pd(SCN)_4]^{2-}$. Les spectres résolus de luminescence et d'absorption à basse température montrent deux caractéristiques inhabituelles. Premièrement, la structure vibronique des spectres d'émission implique des distorsions selon deux différentes coordonnées normales dont une de symétrie non-totalement symétrique. Deuxièmement, les spectres électroniques montrent une séparation énergétique aussi élevée que 950 cm^{-1} entre le début des bandes d'absorption et d'émission. Ces transitions électroniques à basse énergie sont attribuées à l'aide d'un modèle basé sur la théorie du champ des ligands. Nous utilisons un modèle basé sur la mécanique quantique dépendante du temps pour interpréter simultanément la structure vibronique et la séparation énergétique des spectres.

Deuxième sujet: les composés carbonyles du tungstène du type $(CO)_5W$-Al[(Cl)(TMPDA)] et $(CO)_5W$-Al[(^iBu)(TMPDA)] (où TMPDA = N, N, N', N'-tétraméthyl-1, 3-propanediamine) ont été synthétisés et caractérisés. Ces molécules sont d'intérêt comme précurseurs moléculaires pour les alliages W-Al qui sont utilisés comme contacts en microélectronique. La caractérisation spectroscopique de ces molécules indique que l'état électronique émissif est similaire à celui des systèmes possédant des ligands N-donneur tels $W(CO)_5$(pyridine). Les spectres des cristaux

changent de façon significative avec la température, une conséquence probable de la présence de plusieurs sites avec des états émissifs différents.

Troisième sujet: les complexes binucléaires du fer, du manganèse, du vanadium et du chrome ayant des ligands pontants oxo, hydroxo ou carboxylato sont des constituants importants des sites actifs dans certaines métalloprotéines.

Les spectres d'absorption détaillés en fonction de la température de plusieurs composés binucléaires nous ont permis de déterminer les effets de couplage d'échange entre les deux centres métalliques dans l'état fondamental. La comparaison avec les valeurs spectroscopiques des composés isoélectroniques montre une grande variation de propriétés spectroscopiques et magnétiques. Ces variations constituent un potentiel considérable pour contrôler les propriétés par la variation du système de ligands et du degré d'oxydation des centres métalliques.

Nous avons déterminé les intensités des bandes individuelles d'absorption en ajustant une somme de gaussiennes aux spectres expérimentaux. La variation des intensités avec la température nous permet de déterminer quantitativement la constante de couplage d'échange J pour les composés binucléaires. Elle nous permet également de déterminer le spin des niveaux de l'état fondamental à partir des transitions observées. Les valeurs des constantes de couplage sont, en général, assez semblables aux valeurs déterminées à partir des moments magnétiques, même si ces deux techniques sont indépendantes. La spectroscopie optique possède donc un certain potentiel comme méthode alternative pour la détermination de propriétés magnétiques.

Table des matières

Sommaire iii

Liste des tableaux ix

Liste des figures x

Liste des abréviations xvii

Chapitre 1: Introduction 1

Chapitre 2: Partie instrumentale 10

2.1 Spectroscopie d'absorption 10

2.2 Spectroscopie Raman 11

2.3 Spectroscopie de luminescence 11

2.4 Spectroscopie d'excitation 13

2.5 Les durées de vie de luminescence 17

Chapitre 3: Spectroscopie électronique d'halogénures du palladium(II) (symétrie D_{4h}) 19

3.1 Introduction 19

3.2 Synthèse et cristallisation de K_2PdBr_4 et K_2PdCl_4 23

3.3 Résultats spectroscopiques 24

3.4 Modèles théoriques 43

3.4.1 Attribution des niveaux énergétiques 43

3.4.2 La structure vibronique des spectres de luminescence 47

3.4.3 Partie théorique 52

3.4.4 Comparaison des spectres théoriques et expérimentaux 57

3.4.5 La séparation énergétique 57

3.4.6 La géométrie de l'état émissif....65

3.4.7 Approximation des erreurs du modèle théorique....68

3.5 Conclusion....80

Chapitre 4: Spectroscopie électronique de $[Pd(SCN)_4]^{2-}$ (symétrie C_i)....82

4.1 Introduction....82

4.2 Synthèse et cristallisation des complexes $[Pd(SCN)_4]^{2-}$....85

4.3 Résultats spectroscopiques....86

4.4 Modèles théoriques....104

4.4.1 La structure vibronique dans les spectres de luminescence....104

4.4.2 Comparaison des spectres théoriques et expérimentaux....110

4.4.3 La séparation énergétique....110

4.4.4 La géométrie de l'état émissif....113

4.4 Résumé....114

Chapitre 5: Spectroscopie de luminescence d'une solution de $[PdBr_4]^{2-}$ en suspension colloïdale de TiO_2....116

5.1 Introduction....116

5.2 Section expérimentale....119

5.2.1 Les spectres de luminescence....119

5.2.2 Durée de vie de la luminescence....120

5.3 Résultats spectroscopiques et discussion....121

Chapitre 6: Spectroscopie électronique d'une nouvelle catégorie de carbonyles du tungstène....133

6.1 Introduction....133

6.2 Synthèse et purification de $(CO)_5W$-Al[(R)(TMPDA)]....134

6.3 Partie instrumentale....137

6.3.1 Les spectres de luminescence 137

6.4 Résultats spectroscopiques 137

6.5 Discussion 151

6.5.1 La nature de l'état excité de plus basse énergie 151

6.5.2 Les effets du transfert d'énergie dans les échantillons solides 152

6.5.3 Structure vibronique 154

Chapitre 7: Détermination d'effets magnétiques par spectroscopie d'absorption dans quelques complexes binucléaires du fer, du manganèse, du chrome et du vanadium 156

7.1 Introduction 156

7.2 Partie expérimentale 163

7.3 Résultats spectroscopiques 164

7.3.1 La spectroscopie électronique de {Fe(III)-Fe(III)} et de {Mn(III)-Mn(III)} 164

7.3.2 La spectroscopie électronique de {Fe(II)-Fe(III)} et de {Mn(II)-Mn(III)} 170

7.3.3 La spectroscopie électronique de {Cr(III)-Mn(IV)} 175

7.3.4 La spectroscopie électronique de {Cr(III)-V(III)} 175

7.4 Discussion 179

7.4.1 Analyses des intensités des bandes d'absorption 179

7.4.2 Effets de la température sur les spectres d'absorption de {Fe(III)-Fe(III)} 181

7.4.3 Effets de la température sur les spectres d'absorption de {Mn(III)-Mn(III)} 189

7.4.4 Effets de la température sur les spectres d'absorption de {Fe(II)-Fe(III)} 192

7.4.5 Effets de la température sur les spectres d'absorption de {Mn(II)-Mn(III)} 196

7.5 Résumé 199

Chapitre 8: Conclusion 201

Références 207

Annexe 1: Le modèle de recouvrement angulaire A.1

Annexe 2: Effet Jahn-Teller A.6

Annexe 3: Fichiers ayant servis aux calculs théoriques des spectres électroniques A.7

Liste des tableaux

Tableau 3.1 Énergies des états électroniques de K_2PdBr_4 et K_2PdCl_4.....45

Tableau 3.2 Paramètres spectroscopiques de K_2PdBr_4 et K_2PdCl_4.....56

Tableau 4.1 Analyse du spectre infrarouge de $K_2Pd(SCN)_4$.....88

Tableau 4.2 Paramètres spectroscopiques de $X_2Pd(SCN)_4$ (X = l'ion K^+ ou l'ion lignocaïne$^+$).....109

Tableau 6.1 Résultats de la spectroscopie d'absorption, de luminescence, des durées de vie de luminescence et du Raman de $(CO)_5W$-Al[(Cl)(TMPDA)] et de $(CO)_5WAl[(^iBu)(TMPDA)]$.....150

Tableau 7.1 Résumé des résultats de l'étude des complexes binucléaires.....199

Liste des figures

Figure 1.1 Exemple schématique de transitions électroniques entre l'état fondamental et le premier état excité 2

Figure 1.2 Représentation schématique de transitions vibrationnelles provenant de la spectroscopie Raman 4

Figure 1.3 Diagramme schématique de deux états électroniques 8

Schéma 2.1 Montage expérimental pour la spectroscopie de luminescence 15

Schéma 2.2 Montage expérimental pour la spectroscopie d'excitation 16

Schéma 2.3 Montage expérimental pour les mesures des durées de vie de luminescence 18

Figure 3.1 Anions $[PdBr_4]^{2-}$ et $[PdCl_4]^{2-}$ de symétrie D_{4h} 20

Figure 3.2 Représentation des orbitales moléculaires et des états électroniques pour un composé du palladium(II) ayant une symétrie plan carré 21

Figure 3.3 Spectres de luminescence et d'absorption en lumière polarisée d'un cristal de K_2PdBr_4 à 8 K 26

Figure 3.4 Spectres de luminescence en fonction de la température d'un cristal de K_2PdBr_4 à 8 K 27

Figure 3.5 Spectres de luminescence et d'absorption d'un cristal de K_2PdCl_4 à 8 K 29

Figure 3.6 Spectres de luminescence de K_2PtCl_4, K_2PdCl_4 et de matériaux dopés à 0,6%, 2% et 13% de K_2PdCl_4 dans une matrice de K_2PtCl_4 31

Figure 3.7 Les durées de vie de luminescence de K_2PtCl_4, de K_2PdCl_4 et de matériau dopé en fonction de la température et de la longueur d'onde de détection 34

Figure 3.8 Courbe de décroissance expérimentale à 50 K et l'analyse par affinement de moindres carrés de K_2PdBr_4 et K_2PdCl_4.....35

Figure 3.9 Les durées de vie de luminescence de K_2PdBr_4 en fonction de la température et de la longueur d'onde de détection 37

Figure 3.10 Les durées de vie de luminescence et les intensités de luminescence intégrés de K_2PdBr_4 et de K_2PdCl_4 en fonction de la température 41

Figure 3.11 Spectres de luminescence calculés et expérimentaux de K_2PdBr_4 et K_2PdCl_4.....49

Figure 3.12 Les surfaces d'énergie potentielle décrivant les transitions de luminescence et d'absorption à basse énergie de K_2PdBr_4.....51

Figure 3.13 Les spectres calculés et expérimentaux de luminescence et d'absorption de K_2PdBr_4.....59

Figure 3.14 Les fonctions d'autocorrélation utilisées dans le calcul du spectre d'absorption de K_2PdBr_4.....60

Figure 3.15 L'évolution de la fonction d'onde dépendante du temps sur les surfaces d'énergies potentielle selon la coordonnée b_{1g} 62

Figure 3.16 Géométrie des anions $[PdBr_4]^{2-}$ et $[PdCl_4]^{2-}$ dans le premier état excité 67

Figure 3.17 Spectres de luminescence calculés et expérimentaux de K_2PdBr_4 avec des variations de $\Delta a_{1g} \pm 10\%$ 69

Figure 3.18 Spectres de luminescence calculés et expérimentaux de K_2PdBr_4 avec des variations de $\Delta a_{1g} \pm 2\%$ 70

Figure 3.19 Spectres de luminescence calculés et expérimentaux de K_2PdBr_4 avec des variations de $\Delta a_{1g} \pm 2\%$ ($ka_{1g} = 187{,}4\ cm^{-1}$ (état excité)) 72

Figure 3.20 Spectres de luminescence calculés et expérimentaux de K_2PdBr_4 avec des variations de ka_{1g} (état excité) 73

Figure 3.21 Spectres de luminescence calculés et expérimentaux de K_2PdBr_4 avec des variations de $\Delta b_{1g} \pm 40\%$ 75

Figure 3.22 Les variations des fonctions propres de K_2PdBr_4 lorsque Δb_{1g} $\pm 10\%$ et $\pm 40\%$ 76

Figure 3.23 Spectres de luminescence calculés et expérimentaux de K_2PdBr_4 avec des variations de $\Delta b_{1g} \pm 10\%$ 78

Figure 3.24 Spectres de luminescence calculés et expérimentaux de K_2PdBr_4 avec des variations de ka_{1g} (état excité) avec $E_{00} = 12\,712\ cm^{-1}$ 79

Figure 4.1 Anions $[Pd(SCN)_4]^{2-}$ dans $K2Pd(SCN)_4$ 82

Figure 4.2 Représentation du complexe $[K(18\text{-couronne-}6)]_2[Pd(SCN)_4]$ 83

Figure 4.3 Représentation du complexe $(\text{lignocaïne})_2[Pd(SCN)_4]$ 84

Figure 4.4 Spectres de luminescence et d'excitation de $K_2Pd(SCN)_4$.....90

Figure 4.5 Les durées de vie de luminescence et les intensités de luminescence intégrées de $K_2Pd(SCN)_4$ en fonction de la température.....92

Figure 4.6 Spectres de luminescence et d'excitation de [K(18-couronne-6)]$_2$[Pd(SCN)$_4$].....95

Figure 4.7 Les durées de vie de luminescence et les intensités de luminescence intégrées de 18-couronne-6 $[Pd(SCN)_4]^{2-}$ en fonction de la température.....97

Figure 4.8 Spectres de luminescence et d'excitation de (lignocaïne)$_2$[Pd(SCN)$_4$].....99

Figure 4.9 Les durées de vie de luminescence de (lignocaïne)$_2$[Pd(SCN)$_4$] en fonction de la température et de la longueur d'onde de détection..... 102

Figure 4.10 Les durées de vie de luminescence et les intensités de luminescence intégrées de (lignocaïne)$_2$[Pd(SCN)$_4$]..... 103

Figure 4.11 Spectres de luminescence calculés et expérimentaux de (lignocaïne)$_2$[Pd(SCN)$_4$] et de $K_2Pd(SCN)_4$..... 106

Figure 4.12 Les surfaces d'énergie potentielle décrivant les transitions de luminescence et d'excitation à basse énergie de $K_2Pd(SCN)_4$..... 108

Figure 4.13 Les spectres calculés et expérimentaux de luminescence et d'excitation de (lignocaïne)$_2$[Pd(SCN)$_4$]..... 112

Figure 4.14 Géométrie de l'anion $[Pd(SCN)_4]^{2-}$ dans le premier état excité..... 114

Figure 5.1 Spectres de luminescence de $[PdBr_4]^{2-}$ en solution gelée (éthanol/eau, 95/5 v/v) pour des températures allant de 10 à 50 K 122

Figure 5.2 Les durées de vie de luminescence de $[PdBr_4]^{2-}$ en solution gelée (éthanol/eau, 95/5 v/v) en fonction de la température..... 123

Figure 5.3 Spectres de luminescence en fonction de la température de $[PdBr_4]^{2-}$ et d'un excès de TiO_2 en solution gelée..... 125

Figure 5.4 Intensité de luminescence intégrée en fonction de la température pour une solution gelée de K_2PdBr_4 et pour la même solution comprenant du TiO_2 126

Figure 5.5 Spectres de luminescence à 20 K d'une solution de K_2PdBr_4 en suspension colloïdale de TiO_2 en fonction de la puissance laser..... 128

Figure 5.6 Durée de vie de luminescence d'une solution colloïdale de TiO_2 et K_2PdBr_4 en fonction de la température et de la puissance laser..... 130

Figure 6.1 Structures des composés $(CO)_5W$-Al[(Cl)(TMPDA)] et $(CO)_5W$-Al[(^{i}Bu)(TMPDA)] 133

Figure 6.2 Spectres de luminescence et d'absorption de solutions gelées de $(CO)_5W$-Al[(Cl)(TMPDA)]..... 139

Figure 6.3 Spectres de luminescence et d'absorption de solutions gelées de $(CO)_5W$-Al[(^{i}Bu)(TMPDA)] 140

Figure 6.4 Durées de vie de luminescence de solutions gelées en fonction de la température de $(CO)_5W$-Al[(Cl)(TMPDA)] et de $(CO)_5W$-Al[(^{i}Bu)(TMPDA)] 143

Figure 6.5 Les durées de vie de luminescence et les intensités de luminescence intégrées d'un échantillon polycristallin de $(CO)_5W$-Al[(Cl)(TMPDA)] en fonction de la température 146

Figure 6.6 Les durées de vie de luminescence et les intensités de luminescence intégrées d'un échantillon polycristallin de $(CO)_5W$-Al[(^iBu)(TMPDA)] en fonction de la température 147

Figure 6.7 Courbes de décroissance de luminescence en fonction de la température d'un échantillon polycristallin de $(CO)_5W$-Al[(Cl)(TMPDA)] 149

Figure 7.1 Structure schématique des composés [LM (μ - O) (μ - $CH_3CO_2)_2$ ML'] $(ClO_4)_2$ 158

Figure 7.2 Structure schématique des composés à valence mixte [$L'_2M'M''$ (μ - OH) (μ - $(CH_3)_3CCO_2)_2$] $(ClO_4)_2$ 159

Figure 7.3 Structure schématique des composés [LCr (μ - O) (μ - $CH_3CO_2)_2$ ML'] X 160

Figure 7.4 Diagrammes de Tanabe-Sugano pour un complexe octaédrique de configurations d^4, d^5 et d^6 162

Figure 7.5 Spectres d'absorption d'un monocristal de {Fe(III)-Fe(III)} en fonction de la température 167

Figure 7.6 Spectres d'absorption d'un monocristal de {Mn(III)-Mn(III)} en fonction de la température 169

Figure 7.7 Spectres d'absorption polarisés d'un monocristal de {Fe(II)-Fe(III)} en fonction de la température 172

Figure 7.8 Spectres d'absorption polarisés E⊥c d'un monocristal de {Mn(II)-Mn(III)} en fonction de la température 174

Figure 7.9 Spectres de luminescence et d'absorption de {Cr(III)-V(III)} en fonction de la température 177

Figure 7.10 Spectres d'excitation de {Cr(III)-V(III)} à 80 K 178

Figure 7.11 Ajustement à partir d'une somme de quatre gaussiennes du spectre d'absorption de K_2PdBr_4 mesuré à 200 K 183

Figure 7.12 Les intensités relatives des bandes d'absorption de {Fe(III)-Fe(III)} en fonction de la température 186

Figure 7.13 Intensité de la bande chaude de {Mn(III)-Mn(III)} en fonction de la température 190

Figure 7.14 Les niveaux énergétiques et les transitions observées, utilisés dans la détermination des constantes de couplage de {Fe(III)-Fe(III)} et de {Mn(III)-Mn(III)} 191

Figure 7.15 Intensités des bandes de {Fe(II)-Fe(III)} en fonction de la température 195

Figure 7.16 Intensité de la bande froide de {Mn(II)-Mn(III)} en fonction de la température 197

Figure 7.17 Les niveaux énergétiques et les transitions observées utilisés dans la détermination des constantes de couplage de {Fe(II)-Fe(III)} et de {Mn(II)-Mn(III)} 198

Liste des abréviations

AOMX: logiciel de calcul des énergies et fonctions d'onde dans le cadre du modèle de recouvrement angulaire ("angular overlap model", voir annexe 1)

Å: Ångstrom (10^{-10} mètre)

cm: centimètre (10^{-2} mètre)

cm^{-1}: unité d'énergie utilisée en spectroscopie (nombre d'ondes)

{Cr(III)-Mn(IV)}: [1,4,7-triazacyclononane Cr^{3+} (μ - O) (μ - $CH_3CO_2)_2$ Mn^{4+} 1,4,7-triméthyl-1,4,7-triazacyclononane] $(PF_6)_3$

{Cr(III)-V(III)}: [1,4,7-triazacyclononane Cr^{3+} (μ - O) (μ - $CH_3CO_2)_2$ V^{3+} 1,4,7-triméthyl-1,4,7-triazacyclononane] $(ClO_4)_2$

Do: ligand donneur

E_{00}: énergie de l'origine électronique

{Fe(II)-Fe(III)}: [1,4,7-triméthyl-1,4,7-triazacyclononane Fe^{2+} (μ - OH) (μ - $(CH_3)_3CCO_2)_2$ Fe^{3+} 1,4,7-triméthyl-1,4,7-triazacyclononane] $(ClO_4)_2$

{Fe(III)-Fe(III)}: [1,4,7-triazacyclononane Fe^{3+} (μ - O) (μ - $CH_3CO_2)_2$ Fe^{3+} 1,4,7-triméthyl-1,4,7-triazacyclononane] $(ClO_4)_2$

fs: femtoseconde (10^{-15} seconde)

Hz: Hertz

^{i}Bu: iso-butyle

J: constante de couplage d'échange

J*: constante de couplage d'échange de l'état excité

K: Kelvin

k: constante de Boltzmann [0.695009 cm^{-1} / K]

m: mètre

MHz: mégahertz (10^6 hertz)

mJ: millijoule (10^{-3} joule)

mM: millimolaire

{Mn(II)-Mn(III)}: [1,4,7-triméthyl-1,4,7-triazacyclononane Mn^{2+} (μ - OH) (μ - $(CH_3)_3CCO_2)_2$ Mn^{3+} 1,4,7-triméthyl-1,4,7-triazacyclononane] $(ClO_4)_2$

{Mn(III)-Mn(III)}: [1,4,7-triazacyclononane Mn^{3+} (μ - O) (μ - $CH_3CO_2)_2$ Mn^{3+} 1,4,7-triméthyl-1,4,7-triazacyclononane] $(ClO_4)_2 \cdot H_2O$

ms: milliseconde (10^{-3} seconde)

n: indice de réfraction

nm: nanomètre (10^{-9} mètre)

ns: nanoseconde (10^{-9} seconde)

pH: moyen de représenter l'acidité d'une solution

PIR: domaine du proche infrarouge

Q: coordonnée normale d'une molécule

ΔQ: distorsion entre l'état fondamental et l'état excité d'une coordonnée normale

réf: référence

S: spin total

S*: spin total de l'état excité

t: temps

T: température

TMPDA: N, N, N', N'-tétraméthyl-1, 3-propanediamine

UV: domaine de l'ultraviolet

V_{12}:	constante de couplage
VIS:	domaine du visible
v/v:	volume par volume
δr:	changement de la longueur de liaison
λ:	longueur d'onde
μm:	micromètre (10^{-6} mètre)
μs:	microseconde (10^{-6} seconde)
τ:	durée de vie de luminescence
ζ:	constante de couplage spin-orbite
ϕ:	paquet d'ondes
ω:	fréquence

À Nicole et Simon,

mes parents

Chapitre 1: Introduction

La spectroscopie électronique des composés inorganiques se concentre dans un domaine de longueurs d'onde se situant dans le proche infrarouge (PIR), le visible (VIS) et l'ultraviolet (UV). La lumière dans ce domaine de longueurs d'onde est assez énergétique pour promouvoir la redistribution des électrons dans une molécule. Ainsi l'énergie électronique de la molécule change. C'est pour cette raison que la spectroscopie dans le PIR, le VIS et l'UV est dite électronique.

Les molécules peuvent interagir avec le champ magnétique et électrique de la lumière pouvant ainsi absorber l'énergie que celle-ci possède. Les molécules n'interagissent pas avec toutes les énergies de la lumière venant dans leur direction, mais seulement avec la lumière possédant la même énergie que la séparation énergétique entre deux états électroniques de la molécule. La Figure 1.1 représente l'énergie potentielle en fonction d'une coordonnée normale de la molécule (Q). L'ordre de grandeur de l'énergie pour les transitions électroniques des composés étudiés dans ce travail est d'environ 30 000 cm^{-1}. Dans la Figure 1.1, nous représentons une transition électronique de l'état fondamental vers le troisième niveau vibrationnel de l'état électronique excité. Lorsque ceci se produit, on dit qu'il y a eu une transition d'absorption vibronique entre l'état fondamental et le premier état excité. La transition d'émission est représentée par la flèche allant de l'état électronique excité vers l'état électronique fondamental.

Lorsque nous analysons dans cette thèse les spectres électroniques à l'aide d'un modèle théorique, nous nous concentrons essentiellement sur les transitions entre l'état fondamental et le premier état excité. Ces analyses ont été faites pour les composés du palladium (chapitres 3 et 4) et pour les composés carbonyles du tungstène (chapitre 6).

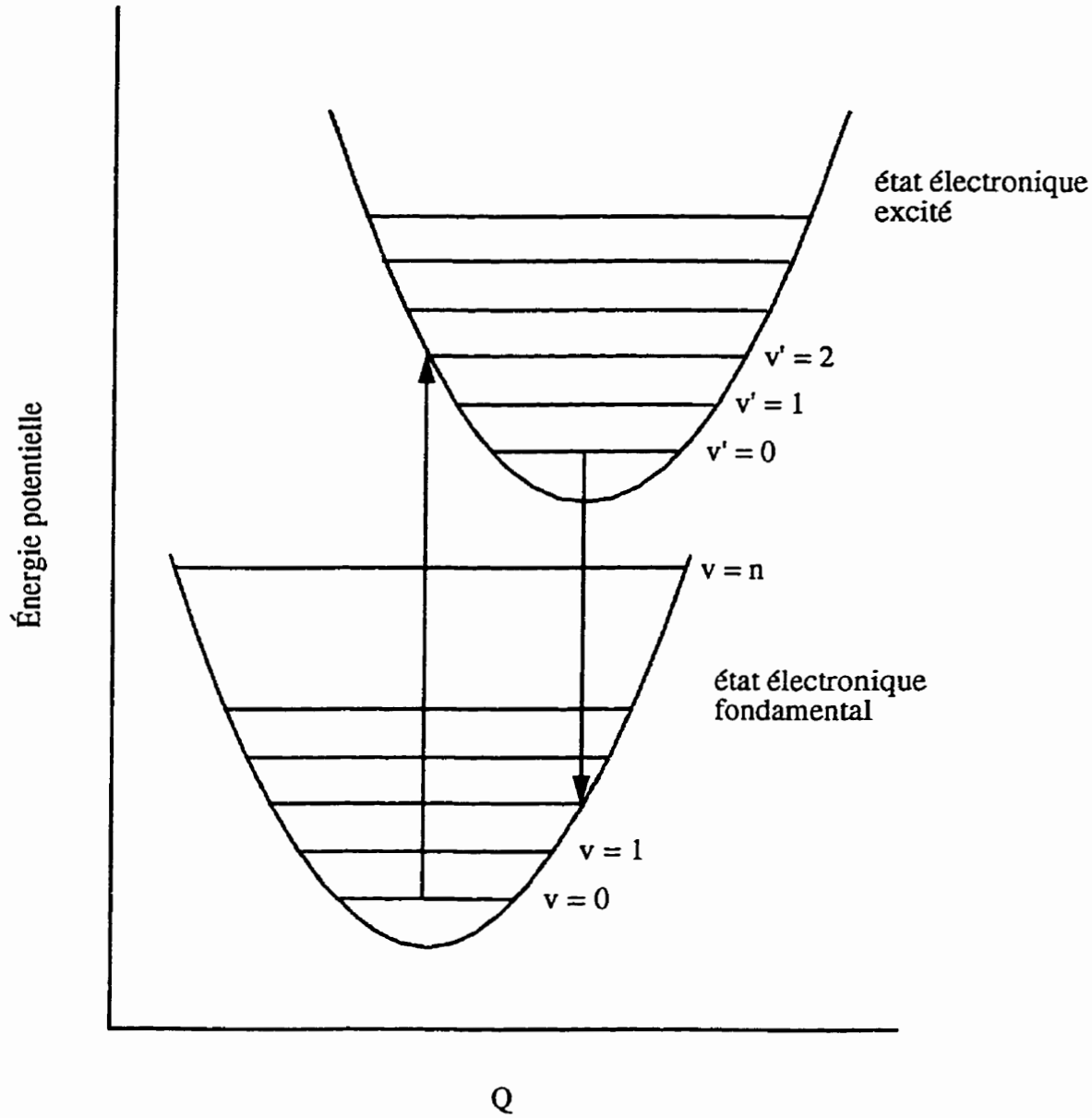


Figure 1.1 Exemple schématique de transitions électroniques entre l'état fondamental et le premier état excité.

Une énergie de la lumière suffisante pour provoquer une transition électronique cause simultanément des transitions vibrationnelles et rotationnelles. Les rotations ne sont toutefois jamais observées au cours de nos expériences en matière condensée.

Les spectres d'absorption et de luminescence de la majorité des composés en solution ne fournissent aucune information vibrationnelle sur la moiécule. Par contre, la spectroscopie en phase solide à basse température peut dans certain cas posséder une structure vibronique résolue dans les spectres électroniques. Cette structure fine est la clé de l'interprétation et de l'analyse des spectres faites dans ce travail. Les spectres électroniques des composés du palladium de symétrie D_{4h} (chapitre 3 et 5) et de symétrie C_i (chapitre 4) possèdent une structure vibronique.

Les fréquences vibrationnelles sont ordinairement mesurées par deux différentes techniques: la spectroscopie infrarouge et la spectroscopie Raman. Les molécules d'intérêt dans cette thèse possèdent un centre d'inversion, il y a donc deux types de vibrations importantes pour ces molécules: les vibrations de parité u et de parité g. Les vibrations de parité u actives le sont exclusivement en spectroscopie infrarouge tandis que celles de parité g actives le sont exclusivement en spectroscopie Raman. Les vibrations de symétrie totale pour les molécules possédant un centre d'inversion sont de parité g. La spectroscopie Raman sera donc celle utilisée dans ce travail. Contrairement à l'infrarouge, l'effet Raman est un processus de diffusion plutôt qu'un processus d'absorption. La diffusion est un processus collisionnel entre le photon incident (visible ou ultraviolet) et la molécule à étudier. La Figure 1.2 représente une description qualitative de la diffusion Raman.

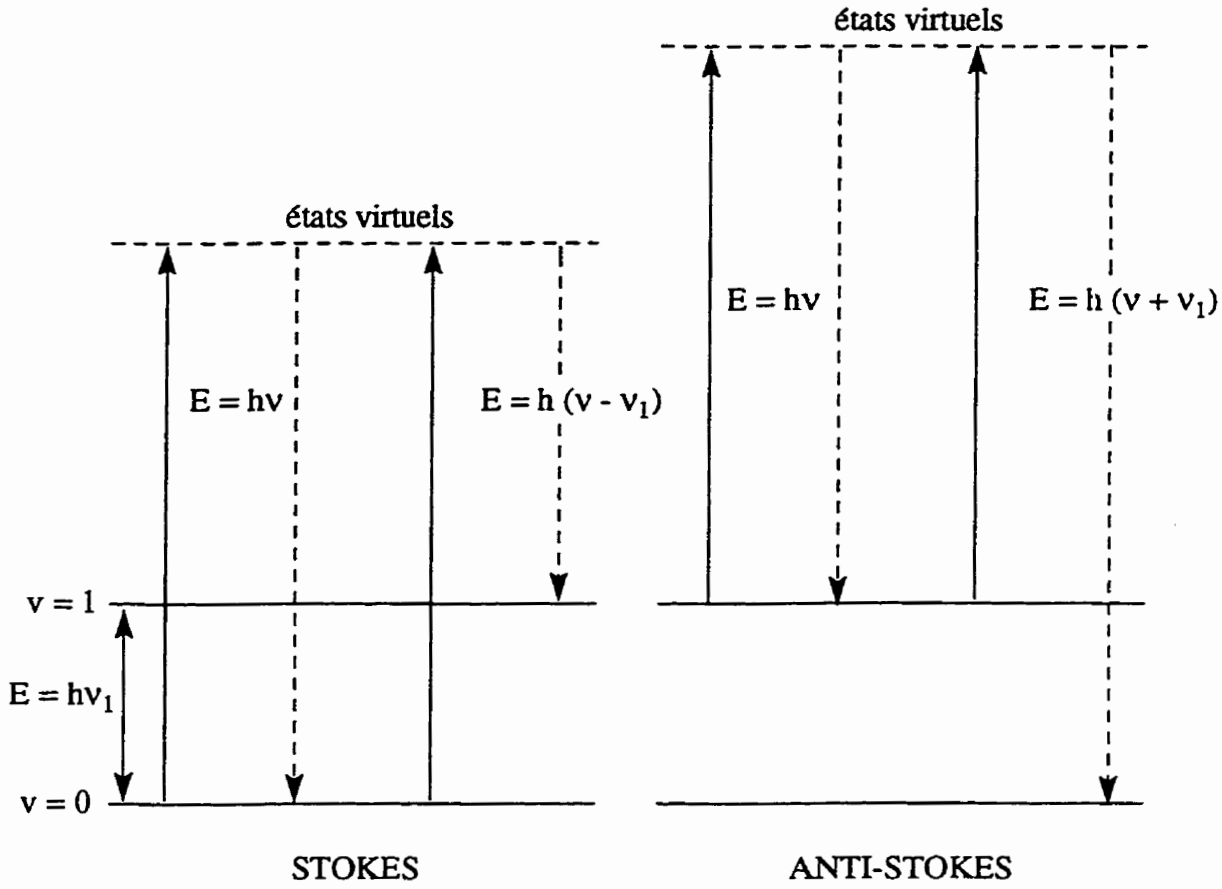


Figure 1.2 Représentation schématique de transitions vibrationnelles provenant de la spectroscopie Raman.

Les états virtuels ne sont pas des états vibrationnels propres à la molécule puisqu'ils possèdent une durée de vie à peine suffisante pour l'échange énergétique. Le Raman anti-Stokes représente l'énergie du photon diffusé lorsque cette énergie augmente tandis que le Raman Stokes se produit lorsque l'énergie du photon diffusé diminue.[1] Le Raman Stokes a été la technique utilisée pour mesurer les différentes fréquences de vibration pour les composés du palladium (chapitre 3, 4 et 5) et pour les composés carbonyles du tungstène (chapitre 6).

Dans les complexes, les transitions électroniques sont des transitions entre différents états de la molécule. On parle souvent d'orbitales au lieu de parler d'états

électroniques dans l'analyse spectroscopique des éléments de transition. Les orbitales donnent un aperçu simple des changements de la distribution de densité électronique au cours de la transition. On utilise les orbitales car elles sont plus simples à visualiser que les états électroniques. Dans la théorie du champ des ligands, les états sont construits à partir des orbitales d et il y a généralement des transitions entre les orbitales d des métaux. Ces transitions sont appelées d-d parce qu'elles concernent des orbitales qui ont un caractère métallique d. L'espacement entre les états électroniques dépend de facteurs comme la géométrie du complexe, la nature des ligands, le degré d'oxydation du centre métallique et les propriétés des liaisons métal-ligand. L'analyse des énergies et des intensités des différentes bandes d'absorption est la clé de l'interprétation des espacements entre les différents états de la molécule. L'énergie des différentes bandes d'absorption observées dans le proche infrarouge, le visible et l'ultraviolet pour les complexes métalliques peut généralement être expliquée par la théorie du champ des ligands ou par des transitions de transfert de charge. Une analyse des différents états électroniques a été faite pour les composés du palladium (chapitre 3 et 4), pour les composés carbonyles du tungstène (chapitre 6) et pour les complexes binucléaires (chapitre 7).

L'intensité des bandes d'absorption est régie par les règles de sélection. Toute transition violant une règle de sélection est appelée interdite. Une règle importante dans le cadre de ce travail est la règle de sélection de Laporte. Cette règle stipule que les seules transitions permises sont celles qui impliquent un changement de parité. Pour un complexe octaédrique, les transitions d-d sont toujours interdites par la règle de sélection de Laporte parce que tous les états sont de symétrie paire (g). Les intensités des bandes d'absorption d'un complexe octaédrique sont généralement faibles car elles correspondent à des transitions interdites.

Toute transition entre états de parité g d'une molécule possédant un centre d'inversion doit inclure un mode de vibration de parité u. La présence d'un mode de

parité u influence de deux façons les spectres électroniques. Le premier effet est que le spectre d'absorption commencera à une énergie plus élevé, cette augmentation est égale à la fréquence du mode de vibration u. Deuxièmement, un mode de vibration u créera un abaissement énergétique du spectre de luminescence. Un mode ayant une fréquence de vibration assez élevée créera une lacune énergétique entre le spectre de luminescence et la première bande d'absorption. Ce phénomène est observé pour les halogénures du palladium (II) (chapitre 3) car ceux-ci possèdent une symétrie D_{4h}, donc un centre d'inversion. Nous observons également une lacune énergétique pour les composés $[Pd(SCN)_4]^{2-}$ du chapitre 4 car ils possèdent également un centre d'inversion (symétrie C_i).

Une deuxième règle de sélection stipule qu'une transition électronique est permise entre deux états de même multiplicité. Il faut remarquer que la règle de sélection de spin devient un peu moins rigoureuse pour les composés des éléments de transition lourds à cause d'un couplage spin-orbite important.

Un des principes qui simplifie l'analyse spectrale est celui de Franck-Condon. Ce principe stipule que l'absorption électronique est tellement rapide ($\cong 10^{-15}$s) que durant cette période, les atomes de la molécule n'auront pas le temps de modifier leurs positions. En conséquence, la configuration nucléaire de l'état excité est celle de l'état fondamental.[1] La transition d'absorption électronique la plus probable est donc la transition verticale comme représentée dans la Figure 1.3.

Lorsque nous obtenons des spectres de bonne qualité, nous utilisons un modèle théorique nous permettant de calculer les spectres d'absorption et de luminescence. Le diagramme de la Figure 1.3 montre un exemple de modèle théorique utilisé dans l'analyse spectrale. Premièrement, nous utilisons un modèle où les surfaces d'énergies potentielles sont harmoniques. L'utilisation des surfaces harmoniques est justifiée parce que des puits anharmoniques ou de Morse augmentent le nombre de variables de notre modèle sans pour autant améliorer les spectres calculés. Les énergies

vibrationnelles obtenues à l'aide de la spectroscopie Raman sont utilisées pour définir ces surfaces d'énergies potentielles. Généralement, l'énergie vibrationnelle de l'état excité est inférieure à celle de l'état fondamental car si on excite un électron d'une orbitale liante à une orbitale antiliante, on diminue l'indice de liaison. Une diminution de l'indice de liaison correspond aussi à une augmentation de la longueur de liaison.

L'énergie des états excités est définie à partir de l'origine électronique (E_{00}) déterminée à l'aide des spectres expérimentaux, tel que montré dans la Figure 1.3. La distorsion (ΔQ) entre l'état fondamental et l'état excité est montrée par les lignes pointillées au bas de la figure. Lors de l'analyse de nos spectres, nous ajustons cette distorsion jusqu'à ce que le spectre calculé corresponde au spectre expérimental. Plus il y a un décalage important entre l'état excité et l'état fondamental (plus ΔQ est grand), plus on obtiendra une bande large composée d'une progression de pics. Si au contraire il n'y a aucun décalage entre l'état excité et l'état fondamental ($\Delta Q=0$), on obtiendra un seul pic étroit comme spectre électronique. Les progressions vibroniques sont donc déterminées par les distorsions lorsque $\Delta Q>0$.

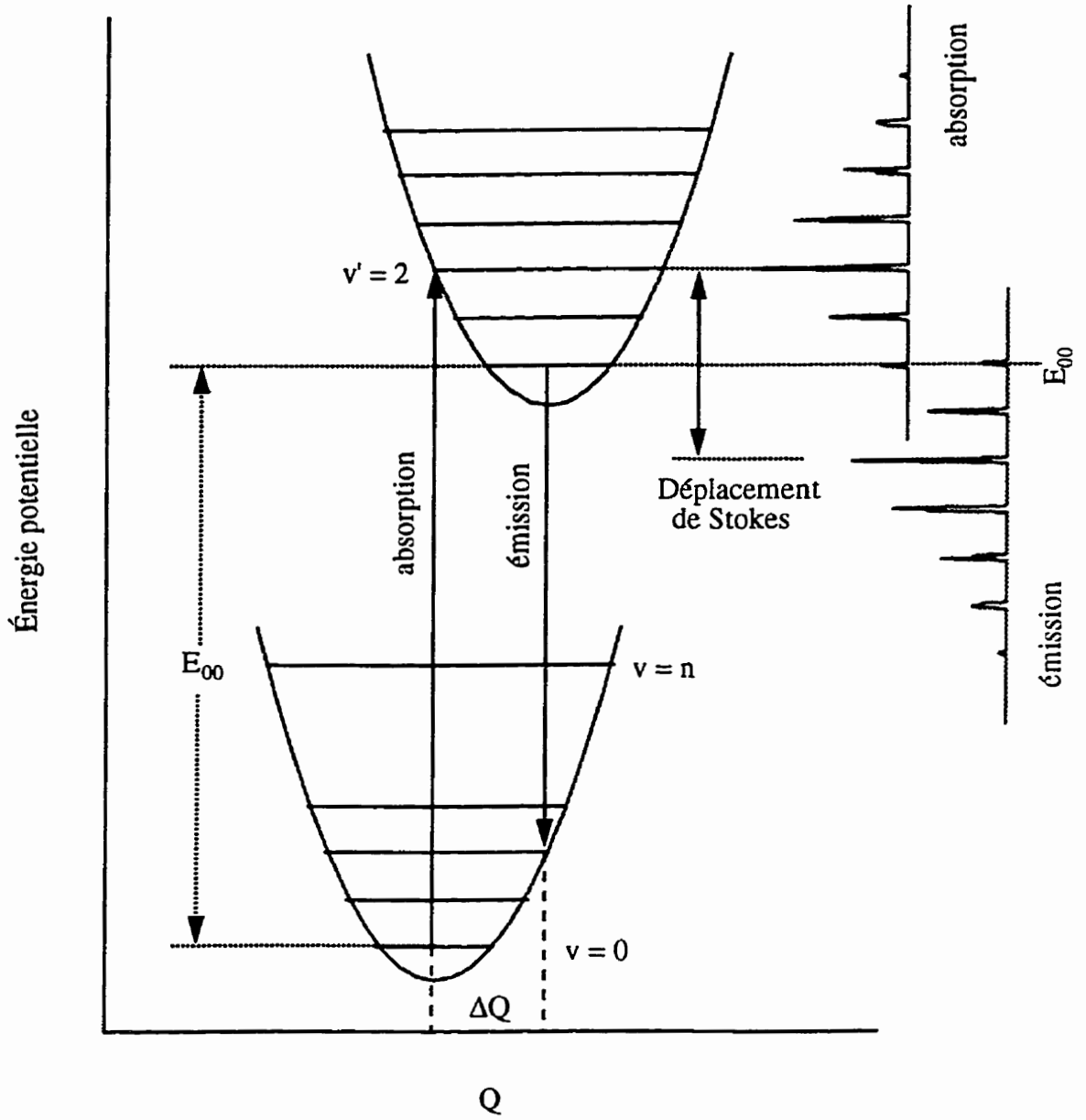


Figure 1.3 Diagramme schématique de deux états électroniques. Les spectres à haute résolution de luminescence et d'absorption sont montrés à droite de la figure. La différence énergétique entre le maximum du spectre de luminescence et le maximum du spectre d'absorption est nommée le déplacement de Stokes.

Comme l'espacement des différents états électroniques dépend, entre autres, de la géométrie des complexes, l'utilisation des propriétés de symétrie moléculaire est un outil indispensable en spectroscopie. Les propriétés de symétrie simplifient énormément l'analyse des spectres d'une molécule. Une technique importante qui implique la symétrie moléculaire est la spectroscopie d'absorption polarisée. Pour les complexes octaédriques (groupe ponctuel O_h), on voit que la direction du vecteur électrique de la lumière n'a aucune influence parce que les directions x, y et z sont équivalentes, c'est-à-dire qu'elles sont interchangeables par des opérations de symétrie de la molécule. Les intensités des bandes d'absorption sont donc indépendantes de la direction de polarisation. Par contre, pour un complexe de symétrie plan carré (groupe ponctuel D_{4h}) où x, y et z ne sont pas tous équivalents, on observe des phénomènes de polarisation. Les spectres d'absorption polarisés du complexe plan carré K_2PdBr_4 (chapitre 3) montrent l'effet de la polarisation sur les intensités des bandes d'absorption.

Ce travail démontre la diversité des applications de la spectroscopie électronique. Nous utiliserons cette technique pour obtenir diverses informations photochimiques et photophysiques telles: les énergies des différents états électroniques, les propriétés des diverses liaisons et la géométrie du premier état excité. Des informations photochimiques seront obtenues pour les composés du palladium (chapitre 3, 4 et 5) et pour les composés organométalliques du tungstène (chapitre 6). La spectroscopie d'absorption en fonction de la température permettra de déterminer certains effets magnétiques pour des complexes binucléaires (chapitre 7).

Chapitre 2: Partie instrumentale

Ce chapitre donne une description détaillée des instruments utilisés pour toutes les expériences faites dans cette thèse. Cependant, chaque chapitre possède des spécificités instrumentales et les détails individuels sont donnés dans chaque chapitre.

2.1 Spectroscopie d'absorption

Les échantillons ont été montés dans un cryostat à circulation continue d'hélium gazeux (Oxford Instruments CF 1204). La température à l'intérieur du cryostat est mesurée à l'aide de deux résistances Rh-Fe. Ces résistances sont reliées à un contrôleur de température que nous pouvons ajuster à la température désirée. À l'aide de ce contrôleur, il est possible d'ajuster le chauffage du gaz avec un élément chauffant situé à l'intérieur du cryostat, mais nous pouvons également ajuster le débit de gaz à l'entrée du cryostat à l'aide d'une valve faisant partie d'une ligne de transfert située entre le cryostat et l'hélium liquide. Pour la majorité des mesures faites dans ce travail, le chauffage ainsi que le débit de gaz ont été utilisés pour obtenir les températures désirées.

Les spectres d'absorption en lumière polarisée à basse température ont été mesurés sur un spectrophotomètre Varian Instruments Cary 5E. Cet appareil est contrôlé par ordinateur. Il est possible de réduire l'intensité du faisceau de référence pour que le faisceau incident et celui-ci soient d'intensité comparable, ce qui est un grand avantage pour les échantillons de petite taille. L'utilisation de prismes nous a permis d'obtenir des spectres polarisés.[2]

La qualité optique des échantillons solides pour les spectres polarisés a été examinée avec un microscope entre polariseurs croisés et les directions d'extinction ont

été déterminées. L'abscisse de tous nos spectres a été convertie en nombre d'ondes (cm^{-1}).

2.2 Spectroscopie Raman

La source d'excitation pour les spectres Raman est un laser à Argon (Coherent Innova 90-5, longueur d'onde: 488,0 nm). Le signal a été dispersé par un monochromateur double Spex 14018 long de 0,85 m. La détection se fait avec un photomultiplicateur refroidi (Hamamatsu R955) et un compteur de photons. L'instrument est contrôlé par un ordinateur personnel qui effectue la collection des données utilisant un logiciel écrit dans notre laboratoire.

2.3 Spectroscopie de luminescence

Le montage principal pour effectuer une expérience de luminescence est présenté au schéma 2.1. Les échantillons sont montés dans le cryostat à circulation continue d'hélium gazeux. La source d'excitation pour la majorité des spectres de luminescence est une lampe au xénon d'une puissance de 150 W (ICL LX-150UV). Le faisceau de la lampe est filtré par une solution de sulfate de cuivre contenue dans une cellule de 10 cm ayant des fenêtres en quartz. Cette solution est utilisée pour enlever la radiation infrarouge (IR). L'excitation ultraviolette (UV) a été sélectionnée à l'aide principalement de deux filtres: le Schott UG 1 et le Schott UG 11. L'excitation visible se fait à partir du filtre Schott BG 18. Les filtres UG 1 et UG 11 laissent passer presque toutes les longueurs d'onde entre 400 nm et 650 nm, et ils deviennent un peu moins transparents pour une longueur d'onde supérieure à 700 nm, tandis que le BG 18 laisse passer beaucoup de lumière entre 650 nm et 1 100 nm. Le faisceau de lumière est concentré sur l'échantillon à l'aide d'une lentille en quartz. Un miroir sphérique a servi pour la collection de la luminescence et pour concentrer le faisceau vers la fente d'entrée du monochromateur Spex 1800-II, long de 0,75 m. Un second filtre, soit un

KV 418, un OG 570, un RG 610 ou un RG 645, dépendant du domaine spectral à examiner, a été placé devant la fente d'entrée du monochromateur. Ce monochromateur est équipé d'un réseau de diffraction de 1200 lignes/mm avec une réflectivité maximale à 500 nm. Le système de détection consiste soit en un photomultiplicateur (Hamamatsu R4632) relié à un compteur de photons (Stanford Research SR400), soit en un photomultiplicateur refroidi (Hamamatsu R406) connecté à un amplificateur lock-in (Stanford Research SR510). Pour l'utilisation de l'amplificateur, un modulateur (Stanford Research SR540) a été placé devant la fente d'entrée du monochromateur à une fréquence d'exactement 284 Hz. Le temps d'intégration était généralement de 4 secondes par longueur d'onde. Pour les spectres mieux résolus, un temps d'intégration de 10 secondes par longueur d'onde a été utilisé. Une sensibilité allant de 50 μV à 2 mV a été utilisée dépendant de l'intensité de la bande de luminescence ainsi que de la largeur de la fente du monochromateur.

Dans le but de faire de l'excitation sélective, deux autres sources d'excitation ont été utilisées: un laser à excimères Lumonics HyperEx-400 XeCl donnant des impulsions à une longueur d'onde de 308 nm pour une durée inférieure à 40 ns et la raie à 514,5 nm d'un laser à argon Coherent Innova CR-12. Lorsque la source d'excitation est un laser, le signal de luminescence est dispersé à l'aide d'un monochromateur Spex 500M long de 0,5 m. Un filtre Schott RG 610 est placé devant la fente d'entrée du monochromateur. Le système de détection consiste en un photomultiplicateur refroidi (Hamamatsu R406) connecté à un amplificateur lock-in (Stanford Research SR510) ou connecté à un oscilloscope digital (Tektronix TDS 380) déclenché par une photodiode en Si (Thorlabs FDS 100) qui détecte les pulsations de l'excitation.

Les amplificateurs sont reliés par une interface à un ordinateur personnel qui a effectué la collection des données utilisant un logiciel écrit dans notre laboratoire. Tous les spectres de luminescence ont été corrigés pour les imperfections du système.[3] Pour

éliminer les imperfections du système, on mesure le spectre de luminescence d'une lampe au tungstène (correspondant à un corps noir à 3 000 K). Le spectre théorique est calculé et un rapport est effectué entre le spectre théorique et le spectre expérimental du corps noir. Nous obtenons alors le facteur de correction (F_C) en fonction de la longueur d'onde avec:

$$F_C = I_{théorique} / I_{expérimentale} \qquad \textbf{équation 2.1}$$

Nous obtenons le spectre de luminescence corrigé, en multipliant le spectre expérimental par le facteur de correction (F_C). Il est important de corriger les spectres de luminescence car la sensibilité des différents détecteurs peut changer selon les différents domaines de longueurs d'onde étudiés dans ce travail. Un exemple est la sensibilité du détecteur R406 qui varie énormément entre 800 nm et 1 100 nm, domaine d'intérêt des chapitres 3, 4 et 5.

2.4 Spectroscopie d'excitation

Le montage utilisé pour les spectres d'excitation est sensiblement le même que celui utilisé pour les spectres de luminescence. Ce montage est montré au schéma 2.2. Les échantillons ont été montés dans un cryostat à circulation continue d'hélium gazeux. La source d'excitation est la lampe au xénon et le faisceau de la lampe est filtré avec de l'eau et un monochromateur Spex 500M long de 0,5 m (résolution 6,4 nm). Les spectres ont été mesurés à l'aide d'un monochromateur Spex 1800-II long de 0,75 m. Un filtre est placé devant la fente d'entrée du monochromateur, soit un Schott KV 418, KV 450, GG 475, KV 520 ou un RG 645, dépendant de la région spectrale à analyser.

Le système de détection consiste en un photomultiplicateur (Hamamatsu R4632) relié à un compteur de photons (Stanford Research SR400). L'ajout de lentilles de quartz a facilité la concentration du faisceau lumineux vers l'échantillon.

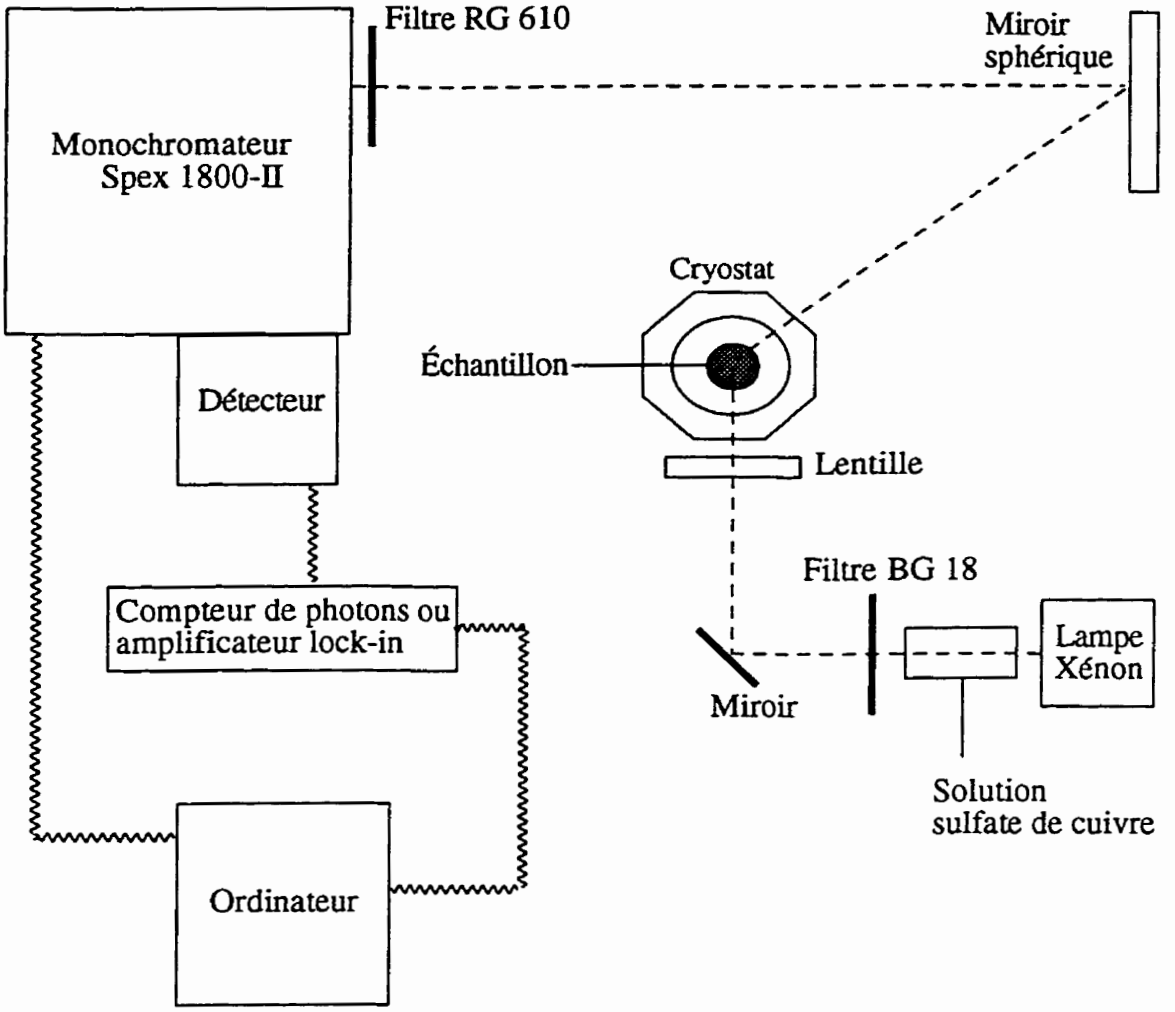


Schéma 2.1 Montage expérimental pour la spectroscopie de luminescence.

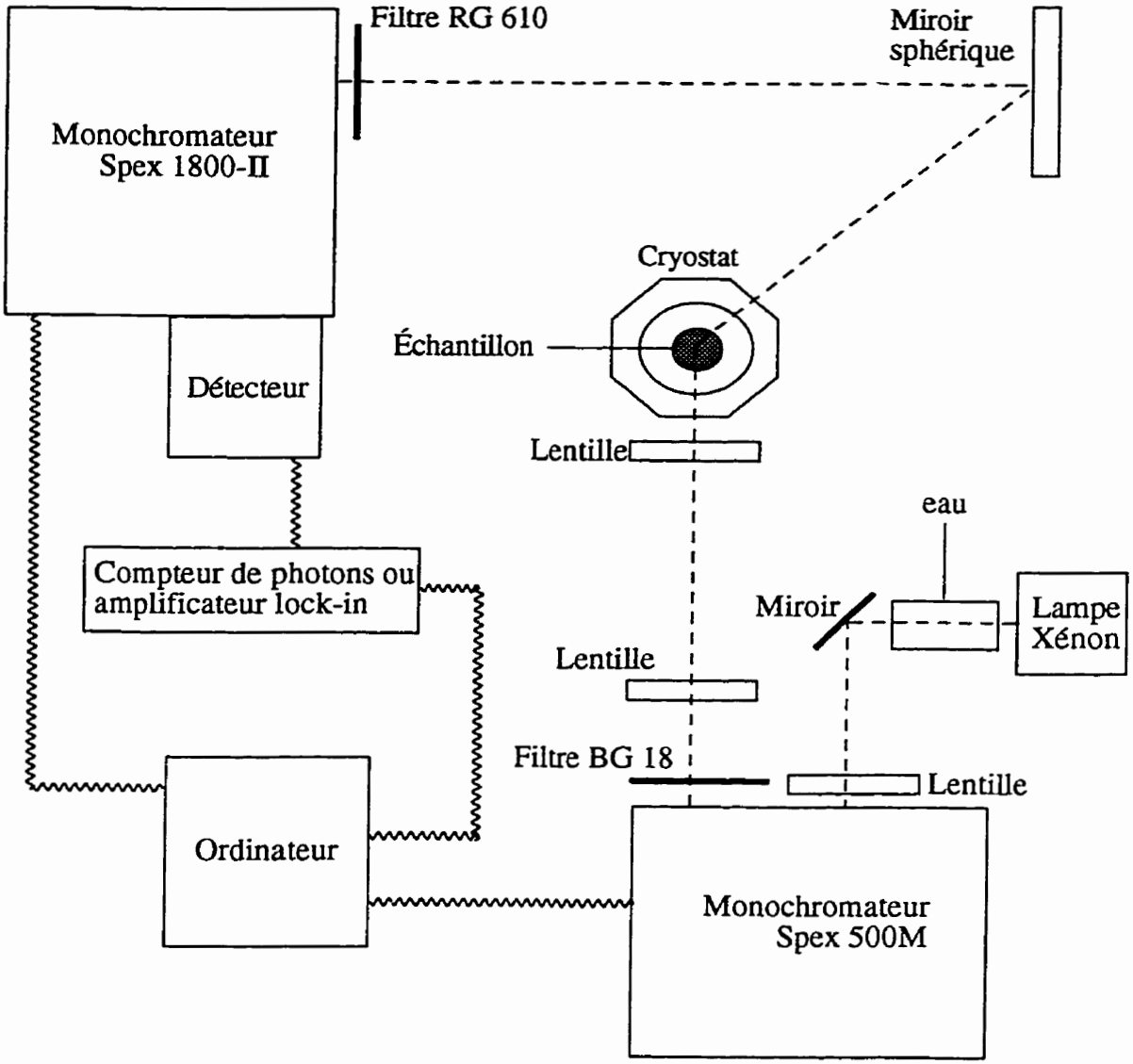


Schéma 2.2 Montage expérimental pour la spectroscopie d'excitation.

2.5 Les durées de vie de luminescence

Les échantillons sont refroidis à basse température à l'aide du cryostat. Ils sont excités avec un laser à excimères Lumonics HyperEx-400 XeCl donnant des impulsions à une longueur d'onde de 308 nm pour une durée inférieure à 40 ns. La puissance du laser n'a pas excédé 5,5 mJ/pulsation et cette puissance a été mesurée à la fenêtre de sortie du laser. Le signal de la luminescence dépendant du temps est dispersé à l'aide du monochromateur Spex 500M. La fente du monochromateur correspond à une largeur de bande spectrale de 3,2 nm. Un filtre, soit un OG 515, un RG 610 ou un RG 645 dépendant de la longueur d'onde à examiner, a été placé devant la fente d'entrée du monochromateur. Le monochromateur est équipé d'un réseau de diffraction de 600 lignes/mm avec une réflectivité maximale à 500 nm. Le système de détection consiste en un photomultiplicateur refroidi Hamamatsu R406 et un oscilloscope digital 500 MHz de Hewlett Packard HP54503A.[3] Le photomultiplicateur peut également être relié à un oscilloscope digital (Tektronix TDS 380). Les oscilloscopes sont déclenchés par une photodiode en Si (Thorlabs FDS 100) qui détecte les impulsions du laser. Le montage expérimental est montré au schéma 2.3.

Une moyenne de 1 000 à 10 000 impulsions a été utilisée pour les traces de décroissance de luminescence en fonction du temps. Un affinement par moindres carrés a été utilisé dans l'analyse des décroissances monoexponentielles ou biexponentielles.[4] Un signal de décroissance de luminescence est biexponentiel lorsqu'il y a deux espèces moléculaires différentes qui émettent. L'intensité (I(t)) de la décroissance de luminescence correspondant à une fonction biexponentielle peut être décrite selon les durées de vie (τ_1 et τ_2) de chacune des espèces d'après l'équation 2.2.

$$I(t) = C_1 exp(-t / \tau_1) + C_2 exp(-t / \tau_2) \qquad \textbf{équation 2.2}$$

où C_1 et C_2 sont des constantes et t représente le temps. L'intensité à t=0 est donnée par $C_1 + C_2$. L'intensité intégrée de chacune des espèces ($\int_x$) est donnée par:

$$\int_x = 1 / (C_x \cdot \tau_x) \qquad \textbf{équation 2.3}$$

où x=1 correspond à la première espèce et x=2 correspond à la deuxième. Le pourcentage de contribution de chacune des espèces est le rapport $\int_x$ sur l'intensité totale ($\int_1 + \int_2$).

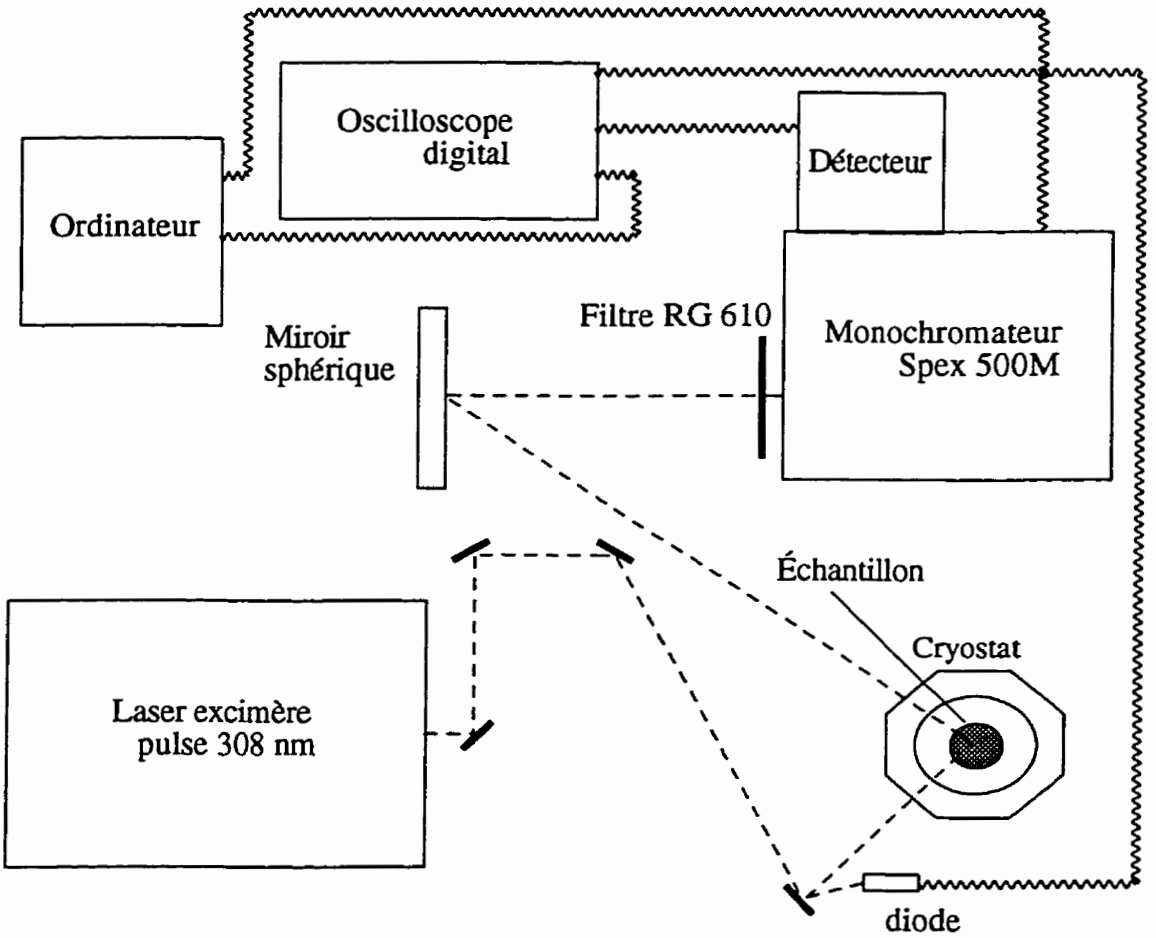


Schéma 2.3 Montage expérimental pour les mesures des durées de vie de luminescence.

Chapitre 3: Spectroscopie électronique d'halogénures du palladium(II) (symétrie D_{4h})

3.1 Introduction

Les complexes métalliques de géométrie plan carré furent parmi les premiers composés de coordination à être découverts et leurs structures cristallines et moléculaires ont été caractérisées en détail.[5,6] En général, on obtient des complexes plan carré avec les ions qui ont la configuration électronique d^8 comme le Rh^+, l'Ir^+, le Ni^{2+}, le Pt^{2+}, le Pd^{2+} et l'Au^{3+}. Lorsque les ligands créent un champ fort, on peut obtenir des complexes plan carré avec des ions de configuration électronique d^9 comme le Cu^{2+}. Dans le cas des éléments d^8 des 2e et 3e périodes, les ligands n'ont pas besoin de créer un champ fort pour que la coordination plan carré soit observée. Dans ce chapitre nous allons nous concentrer sur les composés plan carré du palladium et du platine.

Les complexes tétrahaloplatinate(II) et leurs dérivés ont une structure électronique intéressante car certains d'entre eux possèdent une lacune électronique entre le spectre de luminescence et la première bande d'absorption.[7] Ces composés ont été grandement étudiés et ils sont représentatifs de la géométrie de coordination du plan carré.[8-20] Une caractéristique commune de plusieurs composés plan carré du platine(II) est l'organisation unidimensionnelle des chromophores selon l'axe cristallographique c, perpendiculaire au plan du complexe. Les interactions entre les centres métalliques situés le long de cet axe ont été étudiées en détail.[21]

Quelques composés isostructuraux des halogénures du palladium(II) sont connus depuis plus de 150 ans,[22] mais leurs spectres électroniques ont reçu beaucoup

moins d'attention que ceux des composés analogues du platine.[23,24] Les spectres et les durées de vie de luminescence n'ont été rapportés que pour un petit nombre de complexes du palladium(II).[12,25,26] La luminescence du palladium(II) à l'état solide est observée dans le domaine spectral du proche infrarouge (PIR), un domaine difficilement accessible avec les spectrophotomètres standards. C'est pour cette raison que dans la littérature, on ne retrouve que des maxima de bandes[12] ou des spectres incomplets.[25] La structure cristalline tétragonale[27,28] et la haute symétrie (groupe ponctuel D_{4h}) font de ces complexes des unités très intéressantes du point de vue spectroscopique. Les structures de $[PdBr_4]^{2-}$ et $[PdCl_4]^{2-}$ dans K_2PdBr_4 et K_2PdCl_4 sont:

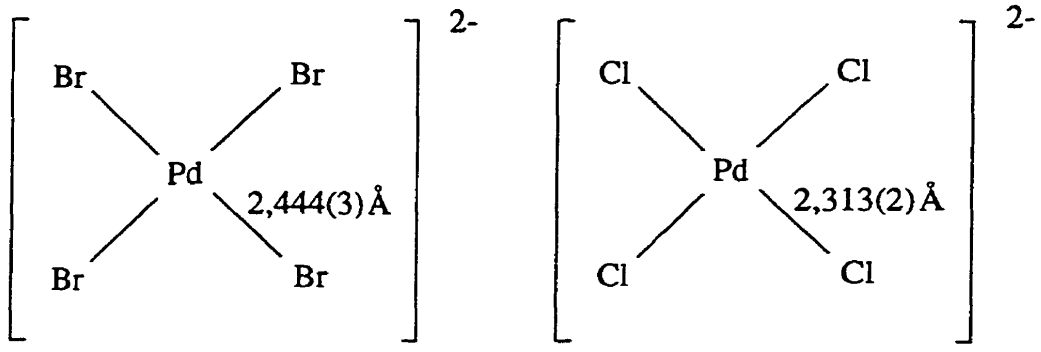


Figure 3.1 Anions $[PdBr_4]^{2-}$ et $[PdCl_4]^{2-}$ de symétrie D_{4h}.

Pour K_2PdBr_4, la distance entre chaque palladium selon l'axe cristallographique c est de 4,309(7) Å, tandis que la distance Pd-Br est de 2,444(3) Å.[28] Pour K_2PdCl_4, les distances sont plus faibles, soit 4,112(3) Å pour la distance Pd-Pd et 2,313(2) Å pour la longueur de liaison Pd-Cl.[27] Ces complexes sont donc séparés et peuvent être traités comme des molécules individuelles.

Le Pd(II) est un centre métallique d^8 diamagnétique. Dans l'état fondamental, les 4 électrons les moins stabilisés se situent dans les orbitales e_g dégénérées. Les

orbitales moléculaires représentant les électrons d d'un complexe octaédrique et d'un complexe possédant une géométrie plan carré sont représentés dans la Figure 3.2.

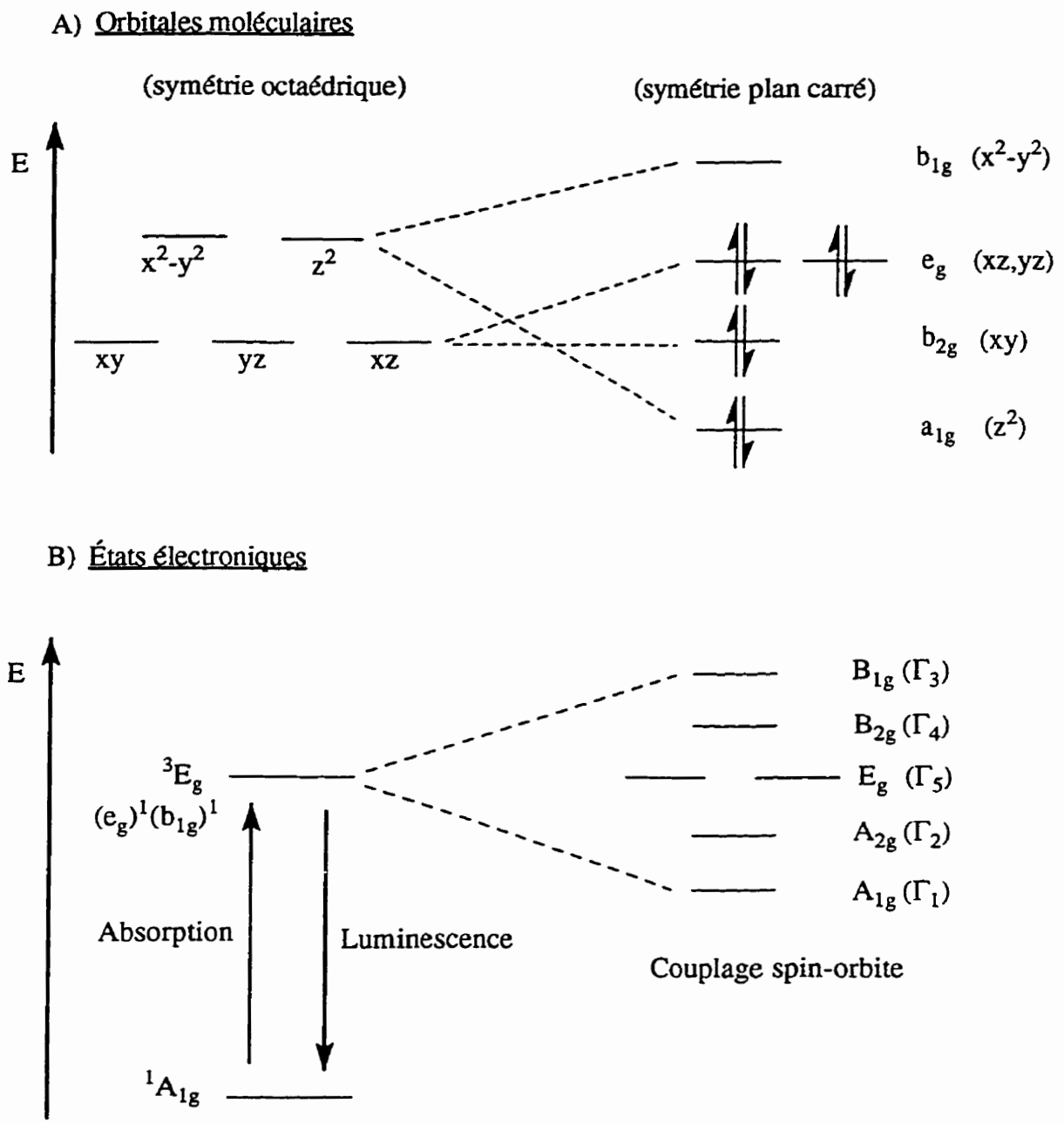


Figure 3.2 Représentation des orbitales moléculaires (A) et des états électroniques (B) pour un composé du palladium(II) ayant une symétrie plan carré.

Durant le processus d'absorption électronique, un électron est excité de l'état fondamental $^1A_{1g}$ vers un état triplet ^3E_g. Avec la théorie des doubles groupes, on voit que le triplet ^3E_g se sépare en six états: A_{1g}, A_{2g}, E_g, B_{2g} et B_{1g}.

Dans ce chapitre, nous caractérisons l'état électronique excité de plus basse énergie des complexes K_2PdCl_4 et K_2PdBr_4. Les spectres résolus de luminescence et d'absorption à basse température montrent deux caractéristiques inhabituelles. Premièrement, la structure vibronique des spectres d'émission contient des transitions impliquant un mode vibrationnel non-totalement symétrique. Deuxièmement, les spectres d'émission et d'absorption montrent une séparation énergétique aussi élevée que 950 cm^{-1} entre le début de la bande d'absorption et celle de la bande d'émission. Ces transitions électroniques à basse énergie sont attribuées à l'aide d'un modèle basé sur la théorie du champ des ligands.[10] Le modèle confirme également l'attribution déjà faite à partir des spectres d'absorption pour les états excités de plus haute énergie pour les composés K_2PdCl_4 et K_2PdBr_4.[14] Nous utilisons la théorie dépendante du temps de la spectroscopie[19,29,30] pour déterminer la structure vibronique dans le spectre de luminescence et la séparation énergétique observée entre le spectre d'absorption et d'émission. Cette détermination se fait à l'aide d'un ensemble de surfaces d'énergie potentielle pour l'état fondamental et pour l'état excité de plus basse énergie. Finalement, nous comparons les géométries de l'état émissif de plus basse énergie de K_2PdCl_4 et K_2PdBr_4 à leurs analogues du platine. Cette comparaison illustre les différences importantes de la structure électronique entre les complexes du palladium et ceux du platine.

Les transitions provenant d'ions métalliques avec un environnement d'halogène ou d'oxyde ont été récemment le point d'intérêt dans le domaine des matériaux lasers à l'état solide. Cet intérêt provient de la bande de luminescence dans le domaine du proche infrarouge (PIR) qui est très intense sur un large domaine de longueur d'onde.[31,32] Les ions de la deuxième rangée, comme le palladium(II), ont reçu moins

d'attention pour ces applications, ce qui en fait une autre source de motivation dans l'étude spectroscopique de K_2PdCl_4 et K_2PdBr_4.

3.2 Synthèse et cristallisation de K_2PdBr_4 et K_2PdCl_4

Les cristaux pour les mesures spectroscopiques ont été obtenus par évaporation lente d'une solution saturée de K_2PdBr_4 ou de K_2PdCl_4 dans un mélange éthanol/eau (60/40 v/v) à la température de la pièce. Le temps d'évaporation a été de quelques semaines pour les cristaux utilisés. Les matériaux de départ ont été achetés de Strem Chemicals. Les numéros des produits sont 93-4611 pour K_2PdBr_4, 46-2126 pour K_2PdCl_4, 78-1970 pour K_2PtCl_4 et 46-2110 pour PdO. Tous les échantillons ont été conservés dans un dessiccateur contenant des solutions concentrées de HCl et de HBr pour K_2PdCl_4 et K_2PdBr_4, respectivement. K_2PdCl_4 et K_2PdBr_4 ont également été synthétisés à partir de PdO en utilisant les procédures décrites dans la littérature.[24] On fait réagir l'oxyde de palladium avec une solution de $HCl:HNO_3$ pour former du H_2PdCl_4. L'ajout de KOH à la solution de H_2PdCl_4 permet la cristallisation de K_2PdCl_4 vers un pH de 2. Pour l'obtention de K_2PdBr_4, on ajoute du HBr concentré à la solution de H_2PdCl_4. Cette dernière est évaporée jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de solvant. Cette manipulation est répétée plusieurs fois. La précipitation du K_2PdBr_4 se fait lorsque le pH de la solution est d'environ de 2 suite à l'ajout de KOH. Les spectres électroniques de ces cristaux sont identiques à ceux provenant de la recristallisation des composés commerciaux. Nos conditions de cristallisation sont semblables à celles utilisées pour les études structurales de K_2PdBr_4 et de K_2PdCl_4.[27,28] On ne peut exclure la formation du dihydrate $K_2PdBr_4 \cdot 2H_2O$,[12] mais sa formation ne change en rien l'analyse spectroscopique car dans la littérature son spectre d'absorption est identique à celui du K_2PdBr_4.[12]

3.3 Résultats spectroscopiques

La description expérimentale pour les spectres d'absorption, de luminescence, d'excitation et les mesures des durées de vie est donnée dans la partie instrumentale de la thèse. Pour les spécificités de ce chapitre, quelques informations sont à rajouter pour la spectroscopie d'absorption et la spectroscopie de luminescence. L'épaisseur des échantillons pour lesquels les spectres d'absorption en lumière polarisée sont rapportés sont de 230 µm pour K_2PdCl_4 et de 620 µm pour K_2PdBr_4. Le montage utilisé pour effectuer la spectroscopie de luminescence est montré au schéma 2.1. Les filtres utilisés sont le Schott BG 18 et le Schott RG 610. Pour ce qui est du système de détection, le photomultiplicateur R406 connecté à un amplificateur lock-in a été utilisé.

Les spectres de luminescence et d'absorption en lumière polarisée du K_2PdBr_4 à 8 K montrent une structure vibronique bien résolue, tel qu'illustré à la Figure 3.3. L'énergie de l'origine électronique est de 12 525 cm^{-1}, déterminée à partir du spectre d'émission et indiquée par la ligne pointillée dans la Figure 3.3. Les spectres de luminescence de K_2PdBr_4 en fonction de la température sont montrés à la Figure 3.4. Des spectres non-résolus sont observés à des températures supérieures à 70 K. Les positions et les intensités relatives des pics vibroniques ne montrent pas de changements significatifs entre 8 K et 70 K. Cependant l'intensité et la largeur à mi-hauteur de la bande augmentent avec une diminution de la température. Le début de la première bande d'absorption se situe à 13 580 cm^{-1}. Cette énergie est plus élevée que le début du spectre de luminescence par 950 cm^{-1}. Le maximum de la bande d'émission est à 11 225 cm^{-1} et montre une progression vibronique avec une séparation de 184 ± 3 cm^{-1} entre ses membres. Tous les pics vibroniques ont des épaulements et

la forme des pics change selon la progression. La structure vibronique sera discutée et analysée dans la section 3.4.2.

Nous observons un spectre de luminescence non-résolu pour $[PdBr_4]^{2-}$ en solution gelée (éthanol/eau, 95/5 v/v) à une température de 8 K. Cette bande a son maximum à 10 520 cm^{-1} et sa largeur approximative est de 840 cm^{-1}, comparativement à 11 225 cm^{-1} et 1 000 cm^{-1} pour le spectre des cristaux. Ces ressemblances entre les spectres de luminescence de complexes possédant un environnement différent indiquent qu'il y a très peu d'effets spectroscopiques résultant d'interactions entre les chromophores plan carré dans le cristal. Aucune luminescence n'a pu être détectée pour une solution gelée de $[PdCl_4]^{2-}$ à basse température.

À la Figure 3.3, nous voyons que trois bandes d'absorption résolues à basse énergie dans le visible et le PIR ont été obtenues. Leurs maxima sont à 14 645 cm^{-1}, 16 035 cm^{-1} et 17 420 cm^{-1}, et toutes ces bandes ont une progression résolue de 165 ± 2 cm^{-1} dans les deux polarisations, E//c et E⊥c. La bande à plus basse énergie n'a pas été rapportée dans la littérature,[12,24] probablement à cause de sa très faible intensité. Pour les bandes à plus hautes énergies, nous observons que les polarisations et les absorptivités molaires (ε) sont très semblables aux résultats présentés en littérature.[12,24] Le déplacement de Stokes obtenu à partir du maximum de la bande d'absorption à basse énergie et du maximum de la bande d'émission est de 3 420 cm^{-1}. Ce déplacement de Stokes est 30% moins élevé que celui de l'analogue du platine.[12]

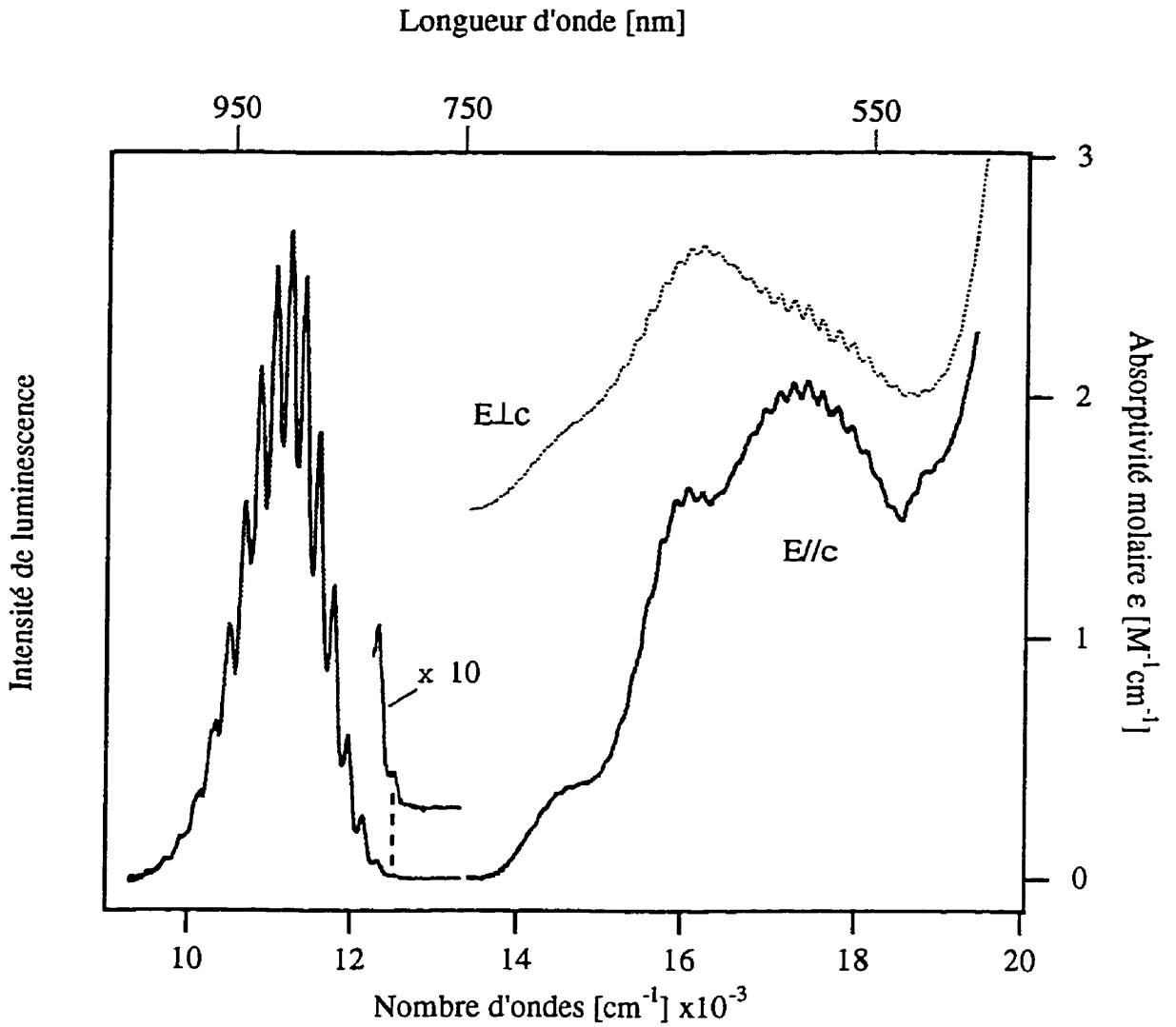


Figure 3.3 Spectres de luminescence et d'absorption en lumière polarisée d'un cristal de K_2PdBr_4 à 8K.

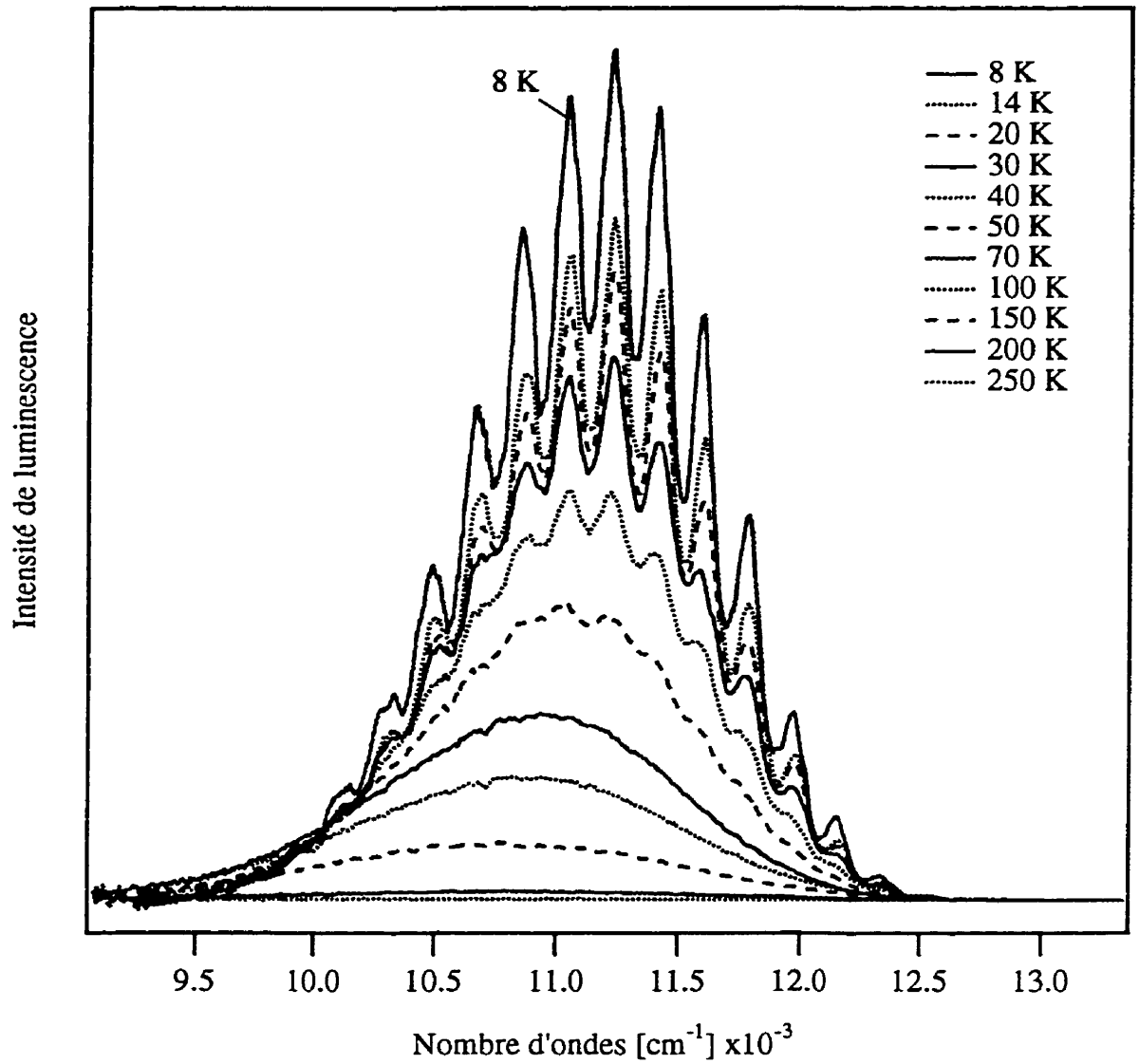


Figure 3.4 Spectres de luminescence en fonction de la température d'un cristal de K_2PdBr_4 à 8K.

La Figure 3.5 montre les spectres de luminescence et d'absorption d'un monocristal de K_2PdCl_4 mesurés à une température de 8 K. L'énergie de l'origine électronique est de 12 735 cm^{-1}. Cette énergie est plus élevée de 210 cm^{-1} que pour le composé K_2PdBr_4. La séparation énergétique entre la luminescence et l'absorption est approximativement 700 cm^{-1}, une valeur plus faible que celle obtenue pour K_2PdBr_4. Le maximum de la bande d'émission est à 10 935 cm^{-1} et une progression de 300 ± 9 cm^{-1} est observée.

Les maxima des bandes d'absorption à basse énergie se situent à 14 800 cm^{-1} et à 17 005 cm^{-1}. Une progression de 257 ± 5 cm^{-1} est observée pour la bande à 17 005 cm^{-1} dans la polarisation $E \perp c$. Dans l'autre polarisation aucune structure vibronique résolue n'est observée. Comme pour K_2PdBr_4, la première bande d'absorption n'a pas été rapportée en littérature,[12,23,24] à cause de sa très faible intensité. L'absorptivité molaire et les résultats des polarisations pour les bandes à plus hautes énergies sont très semblables aux valeurs de la littérature.[12,23,24] Le spectre de luminescence de K_2PdCl_4 présenté à la Figure 3.5 est similaire à celui trouvé dans la littérature.[26] En particulier, le maximum de la bande d'excitation à basse énergie est publié et se situe à environ 15 300 cm^{-1},[26] confirmant ainsi la bande d'absorption à basse énergie de la Figure 3.5. Le déplacement de Stokes est de 3 865 cm^{-1}, encore une fois inférieur au déplacement de Stokes pour le K_2PtCl_4, qui est de 5 000 cm^{-1}.[12]

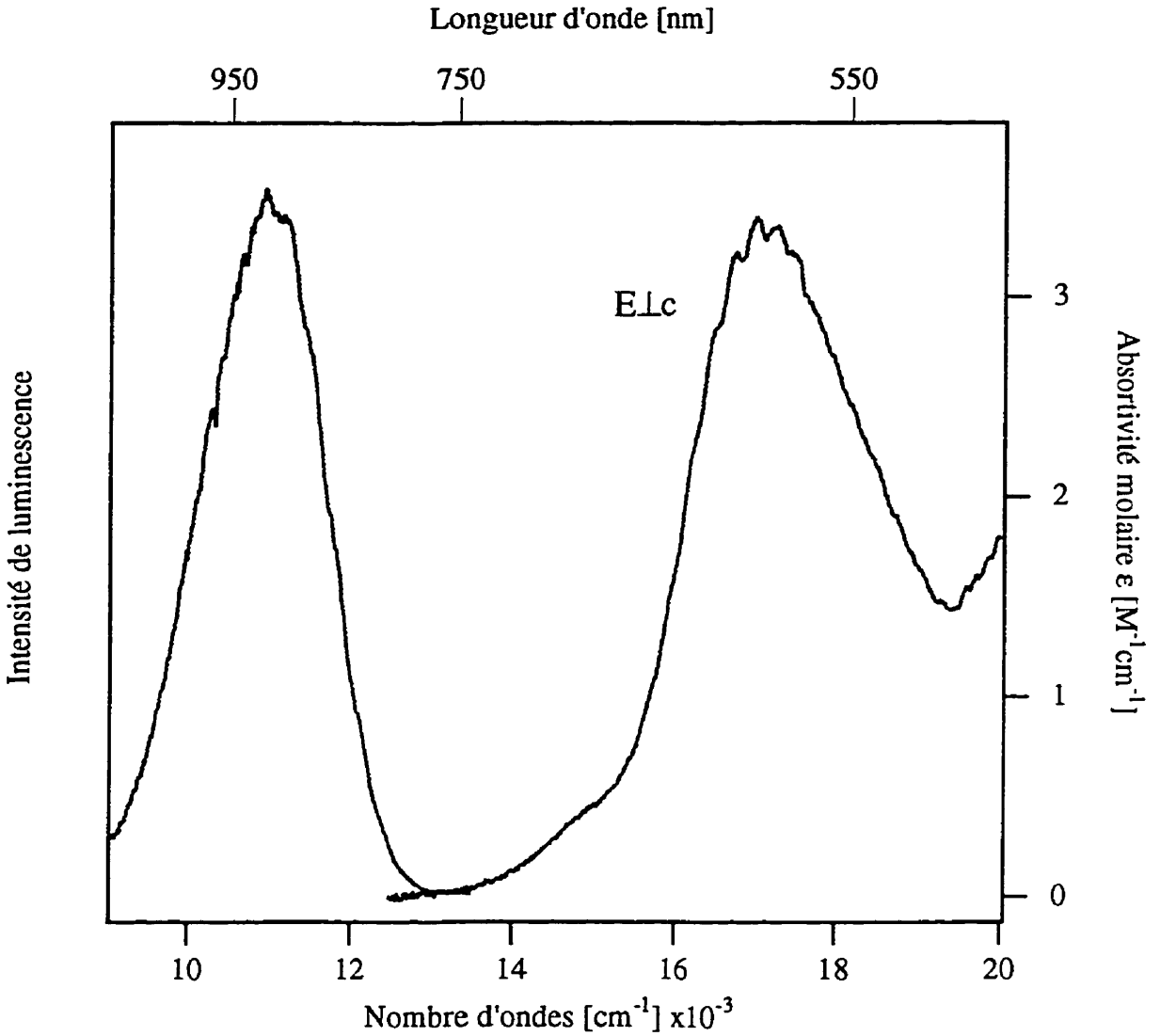


Figure 3.5 Spectres de luminescence et d'absorption d'un cristal de K_2PdCl_4 à 8 K.

Dans le but d'obtenir une meilleure résolution pour le spectre de $[PdCl_4]^{2-}$,[7,13] nous avons dopé K_2PtCl_4 avec du K_2PdCl_4. K_2PtCl_4 montre une émission résolue à plus haute énergie que K_2PdCl_4 et les structures cristallines des deux systèmes sont très semblables.[7] Nous avons préparé plusieurs solutions mixtes possédant des concentrations différentes en Pd^{2+} soit: 0,1%, 0,3%, 0,6%, 2%, 3%, 4%, 5%, 6%, 11% et 13%. Le pourcentage de Pd^{2+} a été calculé à partir des concentrations en solution dans un mélange éthanol/eau (60/40 v/v). Aux différentes concentrations de dopage, les spectres de luminescence sont une superposition de l'émission de K_2PtCl_4 pur et de la bande peu résolue de K_2PdCl_4.

La Figure 3.6 montre les spectres de luminescence de K_2PtCl_4 pur, de K_2PdCl_4 pur et de trois matériaux dopés avec 0,6%, 2% et 13% de Pd^{2+}. Les spectres de luminescence sont montrés pour des températures de 10 K et de 280 K. Dans la Figure 3.6, nous utilisons deux échelles d'intensité de luminescence parce que l'émission du complexe du platine pur est beaucoup plus intense que celle du complexe du palladium pur et des matériaux dopés. Plus le pourcentage en Pd^{2+} est élevé, plus la bande de luminescence correspond à celle du K_2PdCl_4. Nous obtenons donc une superposition des bandes de luminescence des deux composés purs. À basse température, plus le pourcentage en Pd^{2+} est élevé, plus l'intensité de luminescence diminue. Nous obtenons l'effet contraire à haute température car le transfert d'énergie entre le K_2PtCl_4 et le K_2PdCl_4 est plus efficace.

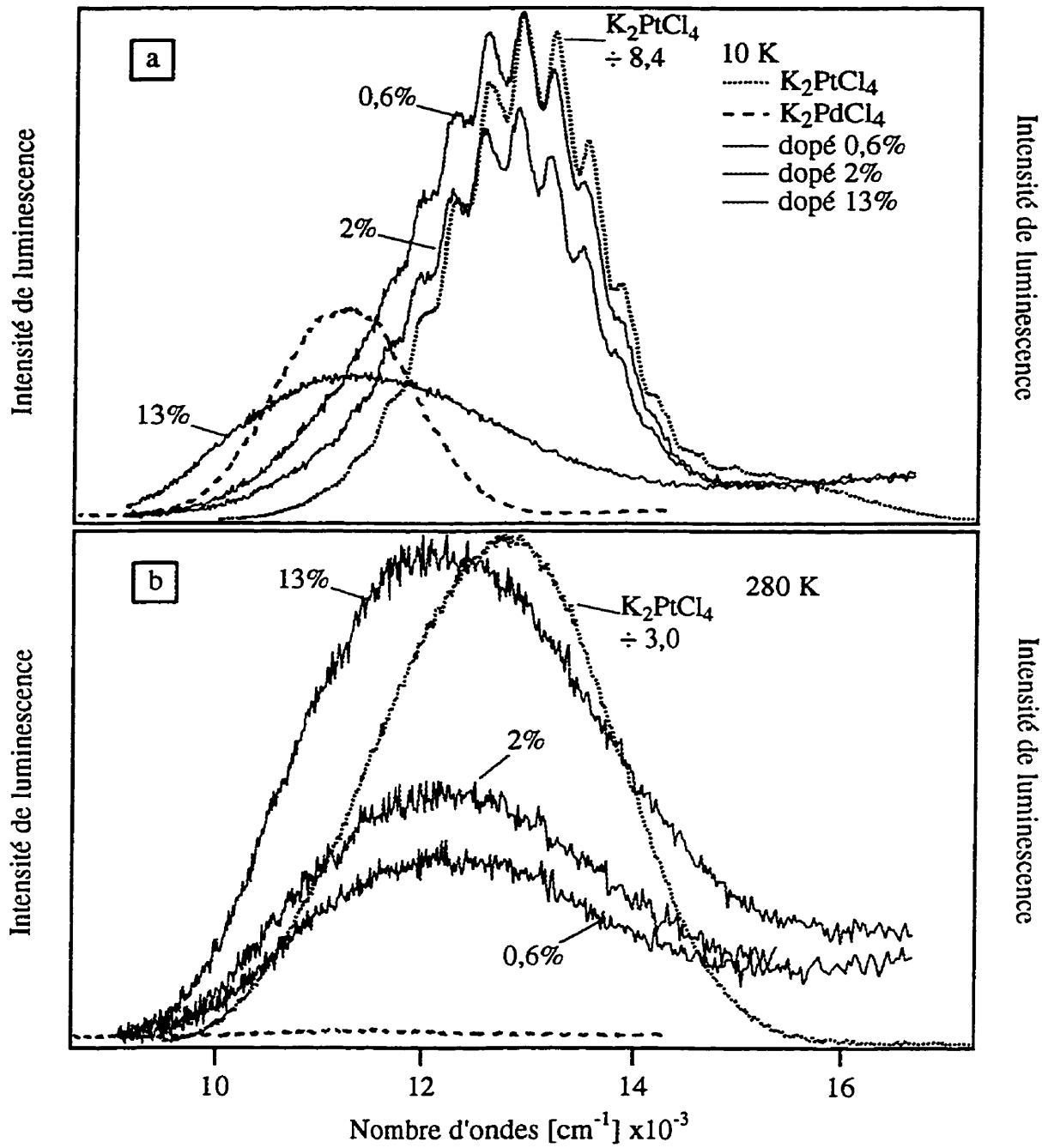


Figure 3.6 Spectres de luminescence de K_2PtCl_4, K_2PdCl_4 et de matériaux dopés à 0,6%, 2% et 13% de K_2PdCl_4 dans une matrice de K_2PtCl_4. (a) représente les spectres à 10 K et la courbe de K_2PtCl_4 à été divisée par 8,4. (b) représente les spectres à 280 K et la courbe de K_2PtCl_4 à été divisée par 3,0. Les composés dopés sont représentés par les lignes pleines.

Les spectres de luminescence en fonction du temps de cristallisation des matériaux dopés avec différentes concentrations en Pd^{2+} n'ont pas menés à une meilleure résolution de la bande correspondante à $[PdCl_4]^{2-}$.

Les durées de vie en fonction de la température et de la longueur d'onde d'excitation sont montrées à la Figure 3.7. Il est impossible de séparer les deux bandes à partir de leurs durées de vie car la sensibilité de l'appareillage est trop faible. Dans la Figure 3.7, le K_2PtCl_4 est représenté par les cercles, le K_2PdCl_4 est représenté par les carrés et les matériaux dopés par les triangles. Lorsque la longueur d'onde de détection est égale ou inférieure à la position du maximum de la bande d'émission du K_2PtCl_4, qui est d'environ 775 nm, les durées de vie des matériaux dopés se situent entre les durées de vie de K_2PtCl_4 et celles du K_2PdCl_4. Mais lorsque la longueur d'onde de détection est supérieure à 825 nm, les durées de vie des matériaux dopés sont toujours plus faibles que celles des composés purs.

Pour une longueur d'onde de détection inférieure à 775 nm, les intensités de luminescence de K_2PdCl_4 sont très faibles. Il est donc difficile de déterminer la durée de vie exacte. La même observation est valable pour le K_2PtCl_4 lorsque la longueur d'onde de détection est supérieure à 890 nm, celle-ci étant la longueur d'onde de la position du maximum de la bande de luminescence de K_2PdCl_4. À 13 K, la durée de vie de luminescence est d'environ 710 μs pour K_2PdCl_4 et de 130 μs pour K_2PtCl_4 à la position de leur maxima de luminescence respectif. À une concentration inférieure à 6%, les spectres de luminescence correspondent plus aux spectres du composé du platine qu'à ceux du palladium. Dans la Figure 3.7 le dopage est de 4%. Par les mesures de durée de vie nous voyons que pour une longueur d'onde d'excitation plus élevée que 800 nm, les durées de vie sont toutes inférieures aux durées de vie des composés à l'état pur. Ces durées de vie ressemblent beaucoup plus à celles de K_2PtCl_4.

La Figure 3.8 représente les courbes de décroissance de luminescence de K_2PdBr_4 et de K_2PdCl_4 pour une température de 50 K. Les lignes pointillées représentent l'ajustement par moindres carrés d'une courbe de décroissance monoexponentielle ou biexponentielle. Nous choisissons la fonction monoexponentielle lorsque le χ^2 de cette fonction est comparable au χ^2 de la fonction biexponentielle. L'ajustement d'une fonction monoexponentielle est acceptable lorsque le χ^2 est plus faible que 0,03. Lorsque les χ^2 ont des valeurs analogues, la durée de vie de luminescence pour une fonction monoexponentielle est semblable à la durée de vie de luminescence longue d'une fonction biexponentielle. Pour K_2PdBr_4, l'ajustement à partir d'une monoexponentielle ne représente pas adéquatement les valeurs expérimentales (χ^2 = 0,9980), tandis que la fonction biexponentielle correspond très bien aux courbes de décroissance de ce composé (χ^2 = 0,0247). Pour K_2PdCl_4, l'ajustement d'une fonction monoexponentielle est suffisante pour représenter les valeurs expérimentales (χ^2 = 0,0001), comme montré à la Figure 3.8c.

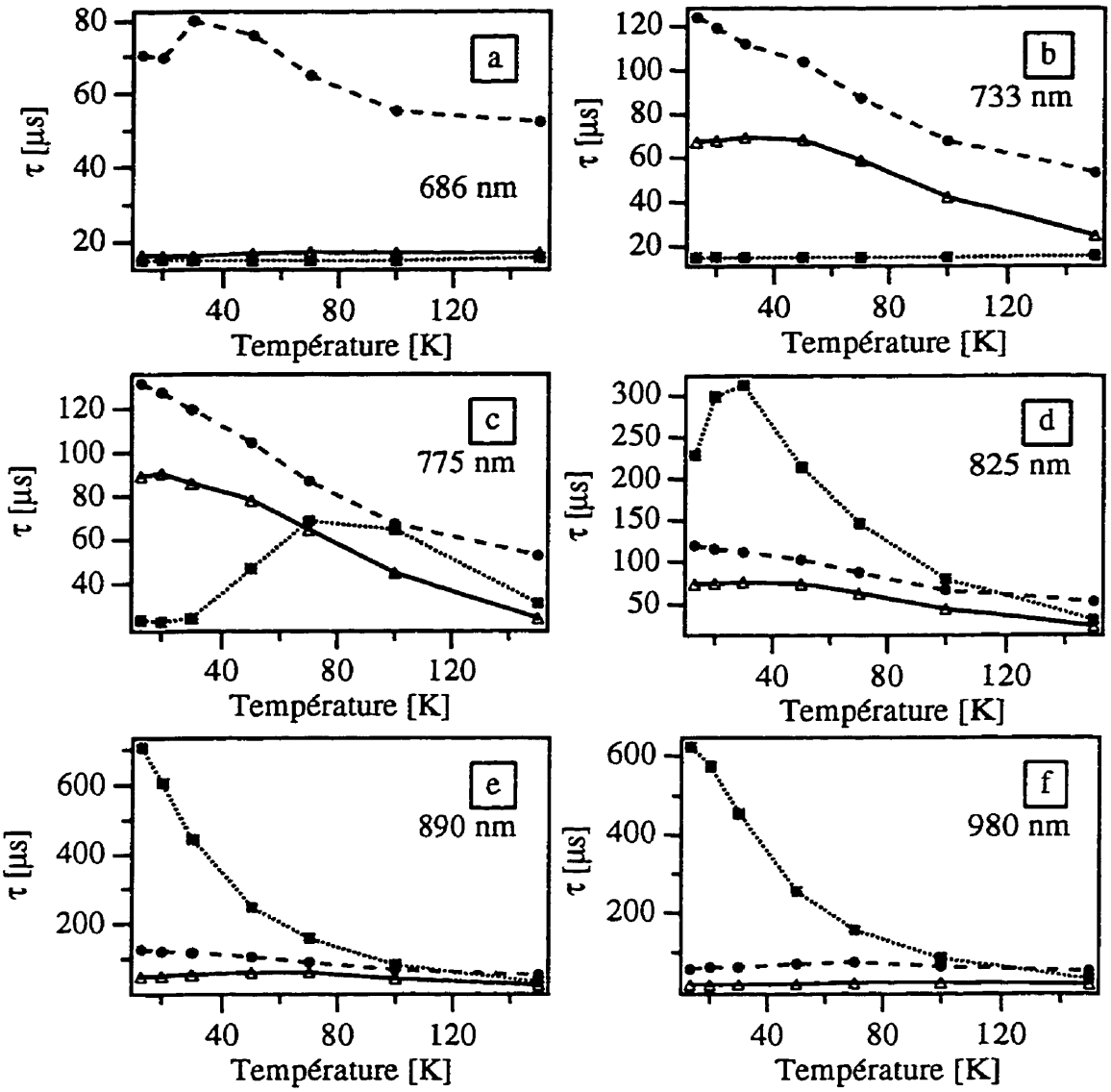


Figure 3.7 Les durées de vie de luminescence du K_2PtCl_4 (●), du K_2PdCl_4 (■) et du matériau dopé à 4% (▲) en fonction de la température et de la longueur d'onde de détection. (a), (b), (c), (d), (e) et (f) représentent les différentes longueurs d'onde de détection.

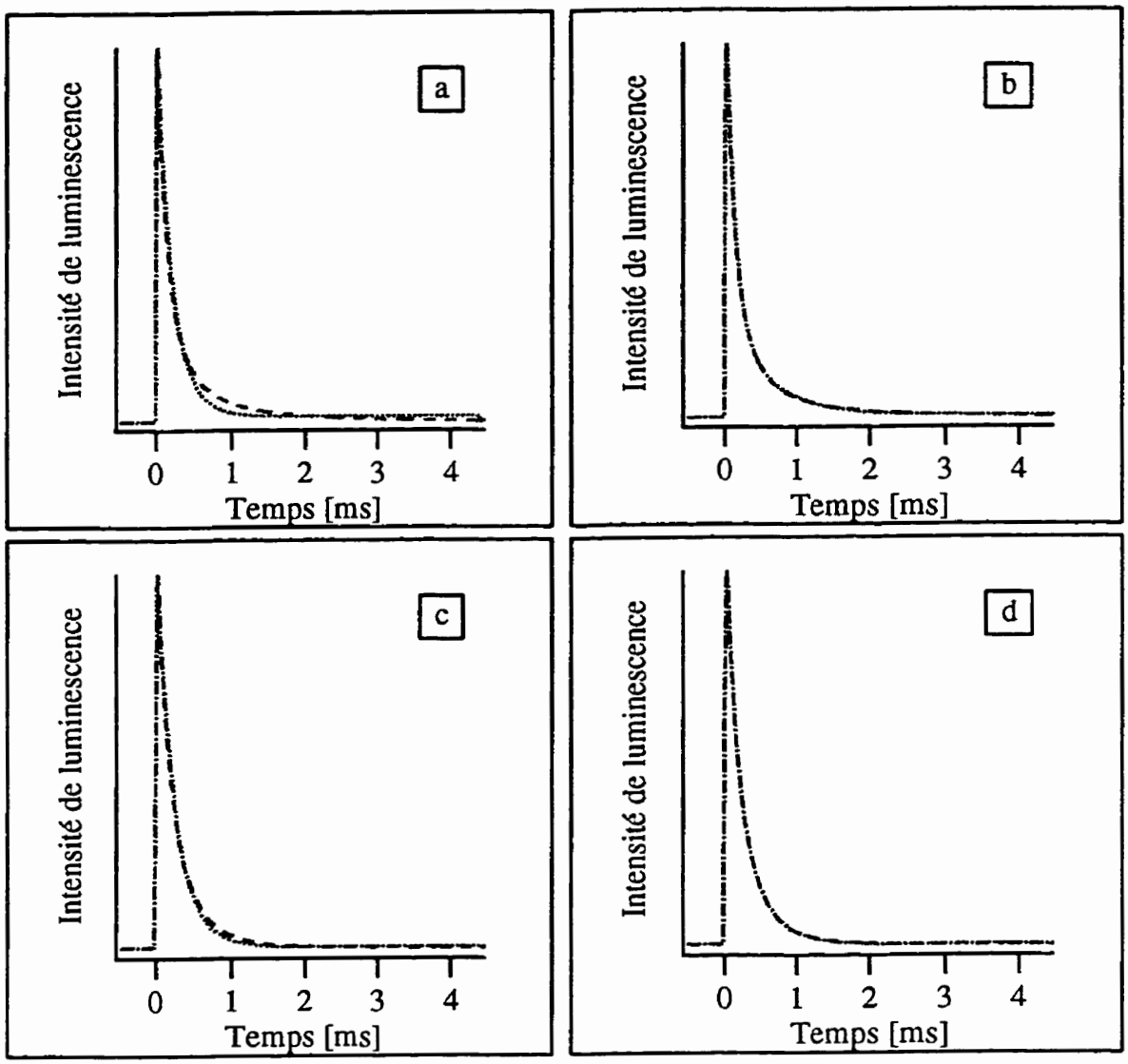


Figure 3.8 Courbe de décroissance expérimentale (---) à 50 K et l'analyse par affinement de moindres carrés (···) de:

(a) K_2PdBr_4, affinement d'une fonction monoexponentielle

(b) K_2PdBr_4, affinement d'une fonction biexponentielle

(c) K_2PdCl_4, affinement d'une fonction monoexponentielle

(d) K_2PdCl_4, affinement d'une fonction biexponentielle.

Les durées de vie de luminescence en fonction de la température et de la longueur d'onde de détection pour le K_2PdBr_4 sont représentées à la Figure 3.9. Une série de mesures a été effectuée à 890 nm (11 225 cm^{-1}), correspondant à la position du maximum de la bande d'émission. Deux autres séries de mesures ont été effectuées à proximité du maximum de la bande de luminescence soit à 850 nm (11 765 cm^{-1}) et à 940 nm (10 638 cm^{-1}). Finalement, une série de mesures a été effectuée à haute énergie, soit à 800 nm (12 500 cm^{-1}), et une dernière à basse énergie, soit à 1 000 nm (10 000 cm^{-1}). Les fonctions biexponentielles permettent de mieux analyser les durées de vie pour une température inférieure à 80 K. À 13 K, au maximum de la bande de luminescence (890 nm), la durée de vie élevée est de 1 030 µs et la durée de vie courte est de 140 µs. Les durées de vie ainsi que l'influence de la température sur ces dernières sont très semblables pour des mesures faites à des longueurs d'onde d'excitation près du maximum de luminescence (850 nm, 890 nm et 940 nm). Pour les mesures à basse énergie (1 000 nm) et pour les mesures à haute énergie (800 nm), les durées de vie sont plus courtes. Nous notons que cette diminution n'est probablement pas significative à cause des très grandes erreurs des durées de vie causées par la faible intensité de luminescence à ces longueurs d'onde.

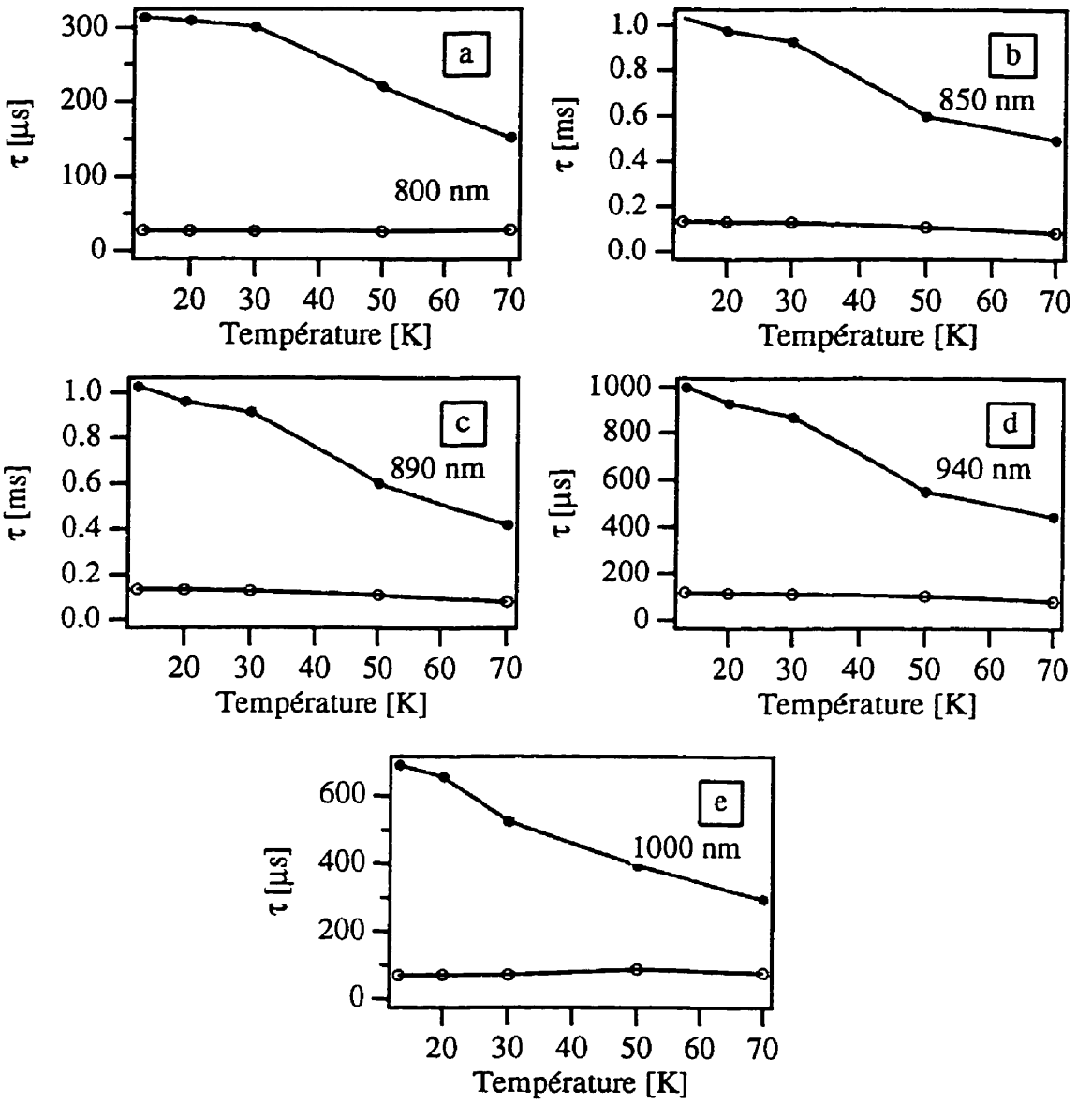


Figure 3.9 Les durées de vie de luminescence de K_2PdBr_4 en fonction de la température et de la longueur d'onde de détection. (a), (b), (c), (d) et (e) représentent les différentes longueurs d'onde de détection.

La Figure 3.10 montre les durées de vie et les intensités en fonction de la température pour K_2PdBr_4 et K_2PdCl_4. Les durées de vie présentées à la Figure 3.10 ont été obtenues avec des échantillons différents de ceux utilisés pour les Figures 3.7 et 3.9. C'est la raison pour laquelle les durées de vie entre les mêmes composés changent de quelques %. Pour les composés de la Figure 3.10, les mesures ont été effectuées à 890 nm, une longueur d'onde proche du maximum de la bande d'émission. Les durées de vie à 850 nm et 940 nm diffèrent par moins de 5% des valeurs obtenues à 890 nm. Pour K_2PdBr_4 à 30 K, la durée de vie élevée est de 960 µs (890 nm) et constitue 83% de l'intensité d'émission totale. La durée de vie courte est de 150 µs, composant 17% de l'intensité totale. Les deux durées de vie sont montrées par des cercles solides à la Figure 3.10a. Les contributions relatives des durées de vie longue et courte restent constante dans un ratio de 4:1 selon un changement d'au moins deux ordres de grandeur de la puissance du laser. Cette observation indique qu'il n'y a pas de décomposition photochimique et qu'il n'y a aucun effet important de chauffage provenant du laser.

Voici quelques évidences expérimentales que le spectre de luminescence provient de chromophores ayant une symétrie plan carré et non d'une minorité de trappes émettrices: l'observation de spectres identiques avec des cristaux provenant de différents matériaux de départ et en utilisant différentes synthèses, les déplacements de Stokes relativement petits comparativement à leurs analogues du platine et enfin la position similaire du maximum de la bande de luminescence pour le spectre de cristaux et celui de la solution gelée. $[PdCl_4]^{2-}$ dans K_2PtCl_4 joue le rôle d'une impureté émettrice et d'après les mesures des spectres de luminescence de K_2PtCl_4 dopé avec du K_2PdCl_4 (Figure 3.6), les processus de transfert d'énergie vers les trappes émettrices dans le cristal ne sont pas très efficaces. Le cristal dopé montre une luminescence des deux composés, provenant du $[PtCl_4]^{2-}$ (maximum de la bande à 12 900 cm^{-1}) et du $[PdCl_4]^{2-}$ (10 935 cm^{-1}). La durée de vie de luminescence à 13 K mesurée avec un

échantillon contenant 4% de $[PdCl_4]^{2-}$ est 90 µs à 12 900 cm^{-1}. Cependant, la durée de vie est de 3 µs lorsque mesurée au maximum de la bande de luminescence de $[PdCl_4]^{2-}$ (10 935 cm^{-1}). Ces deux mesures seraient identiques si la luminescence était déterminée par l'efficacité du transfert d'énergie vers les trappes mais, pour nos expériences, ces deux mesures diffèrent par un facteur de 30.

Les durées de vie radiatives ont été calculées à partir de la force d'oscillateur de la bande d'absorption à basse température. Une analyse de la bande à basse énergie de la Figure 3.3 avec un ajustement de gaussiennes[33,34] nous procure une force d'oscillateur de $1{,}2\times10^{-6}$. La durée de vie radiative (τ) peut être calculée avec le mécanisme du dipôle électrique[35] défini par l'équation 3.1

$$f(ed)\tau = 1.5\times10^{4}\frac{\lambda_0^2}{\left[\frac{1}{3}\left(n^2+2\right)\right]^2 n} \qquad \textbf{équation 3.1}$$

où f(ed) est le force d'oscillateur, λ_0 est la longueur d'onde au maximum de la bande d'absorption et n est l'indice de réfraction. Nous utilisons des valeurs de 1,5804 et 1,5389 pour les indices de réfraction de K_2PdBr_4 et K_2PdCl_4, respectivement.[24] La valeur de la durée de vie radiative calculée pour K_2PdBr_4 correspond à 1,6 ms, comparativement à une valeur de 1,07 ms à 13 K pour la durée de vie expérimentale. Les durées de vie calculées et expérimentales sont très semblables malgré les erreurs importantes dues aux incertitudes sur la force d'oscillateur expérimentale et à la variation de l'indice de réfraction avec la longueur d'onde. Cette comparaison confirme que les spectres d'absorption et de luminescence proviennent du même chromophore et indique un rendement quantique élevé à basse température.

Les durées de vie de K_2PdCl_4 montrent une décroissance constante avec la température, comme illustrée dans la Figure 3.10a. À 30 K, nous déterminons une durée de vie de 450 μs à 890 nm, près du maximum de la bande (Figure 3.5). Une durée de vie de 460 μs à 960 nm montre encore une très faible variation des durées de vie avec la longueur d'onde. L'ajustement d'une fonction monoexponentielle[4] des courbes de décroissance pour K_2PdCl_4 est satisfaisant. La durée de vie radiative calculée à partir de la force d'oscillateur, qui est de $1{,}0\times10^{-6}$, est de 2,9 ms. La valeur obtenue pour la durée de vie radiative calculée est supérieure à celle obtenue expérimentalement, soit 0,7 ms à 13 K. Ceci démontre un rendement quantique plus faible pour K_2PdCl_4 que pour K_2PdBr_4.

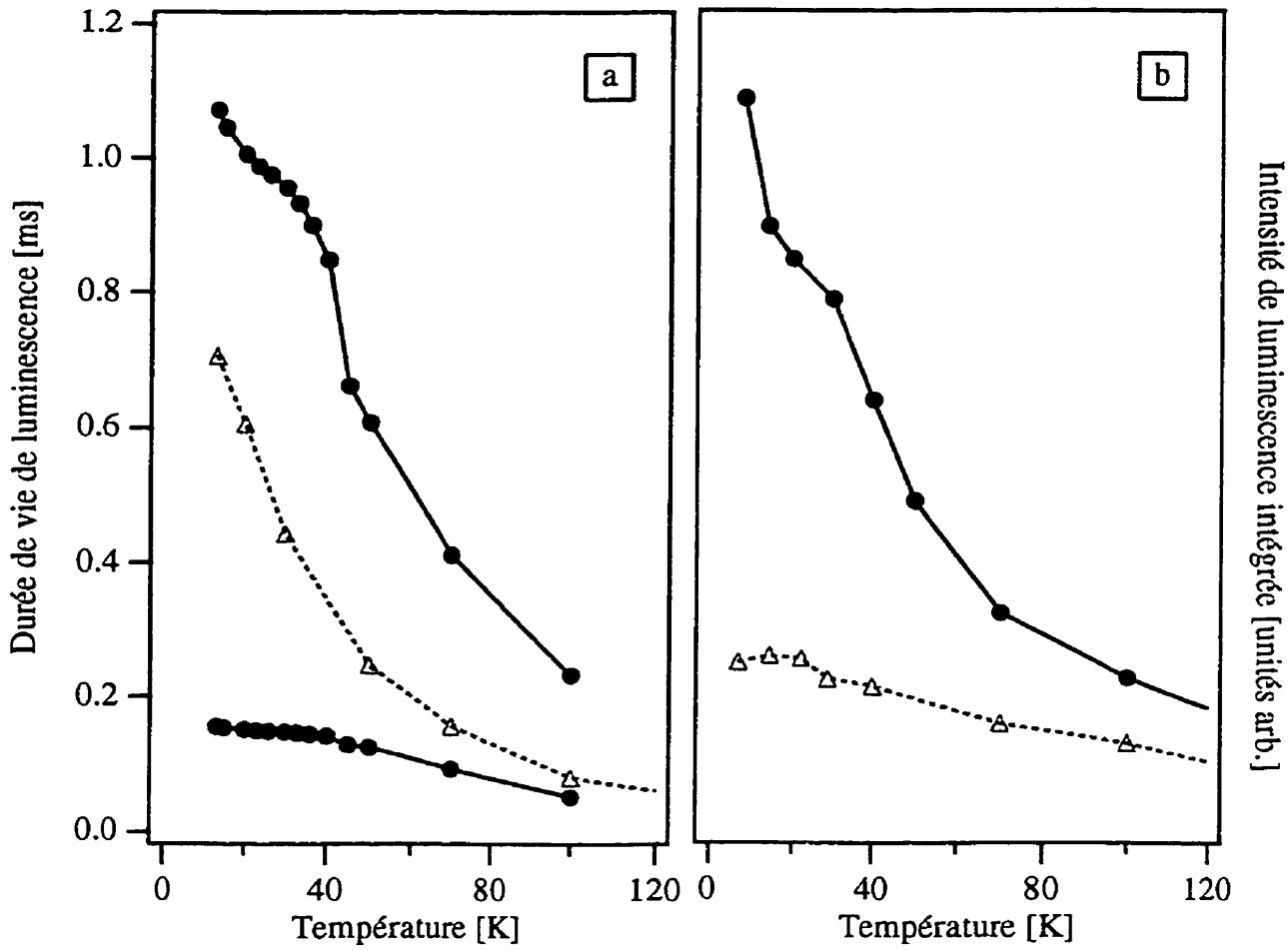


Figure 3.10 (a) Durée de vie de luminescence à 890 nm de K_2PdBr_4 (double exponentielle, ●) et de K_2PdCl_4 (simple exponentielle, Δ) en fonction de la température. (b) Les intensités de luminescence intégrées en fonction de la température de K_2PdBr_4 (●) et de K_2PdCl_4 (Δ).

Les intensités de luminescence intégrées pour les deux composés de ce chapitre décroissent avec un accroissement de la température, comme illustré à la Figure 3.10b. L'intensité de la luminescence absolue de K_2PdBr_4 est plus élevée que celle de K_2PdCl_4. Cet effet est principalement dû à une bande d'absorption très intense pour K_2PdBr_4 dans le domaine de longueurs d'onde de notre source d'excitation. L'intensité de luminescence et la durée de vie de K_2PdBr_4 en fonction de la température montrent toutes deux un épaulement près de 30 K. Cet épaulement n'est cependant pas observé pour K_2PdCl_4. Une des raisons possibles pour expliquer cette déviation est la présence d'un deuxième état se situant à une énergie plus élevée d'environ 10 cm^{-1} de l'état émissif. Ce deuxième état ne provient pas d'une impureté mais plutôt d'un état excité de K_2PdBr_4. Ces deux niveaux proviennent probablement des différents niveaux de l'état excité ^3E_g, lequel est séparé par le couplage spin-orbite. L'épaulement observé à 30 K est donc le résultat d'un changement de la population de Boltzmann. Dans la littérature, des modèles semblables ont été utilisés avec succès pour l'analyse des vitesses de relaxation en fonction de la température.[36] La grande influence de la température sur l'intensité de luminescence pour les composés étudiés démontre l'importance des processus de relaxation non-radiatifs et rend une analyse quantitative des populations de Boltzmann impossible pour les données de la Figure 3.10.

Pour K_2PdBr_4 et K_2PdCl_4, nous avons observé la même influence de la température sur l'intensité de luminescence pour trois échantillons différents. Les mesures de durée de vie pour deux échantillons ont mené à des rapports qui diffèrent de moins de 4% entre les valeurs obtenues des Figures 3.7 et 3.9 et les valeurs obtenues à la Figure 3.10a.

3.4 Modèles théoriques

3.4.1 Attribution des niveaux énergétiques

La spectroscopie électronique nous fournit des informations sur la séparation énergétique entre les différents états électroniques d'une molécule. L'analyse spectrale nous permet de déduire que les transitions observées entre 9 000 cm^{-1} et 20 000 cm^{-1}, pour les complexes halogénés, proviennent des transitions d-d du métal.

Les liaisons σ et π entre les ligands et un centre métallique peuvent être analysées à l'aide des spectres électroniques. Les interactions σ et π peuvent être déterminées à partir des transitions d-d et interprétées en utilisant le modèle de recouvrement angulaire ("*Angular overlap model*",[37] approche équivalente à la théorie du champ des ligands, voir description de l'annexe 1). La formation d'orbitales moléculaires entre une orbitale d provenant d'un centre métallique et celles d'un ligand aura lieu si les orbitales du ligand ont la bonne géométrie pour former des liaisons σ ou π avec le métal. La formation des orbitales moléculaires provoque un abaissement énergétique des orbitales liantes (orbitales moléculaires ayant une contribution principale provenant du ligand) par rapport aux orbitales atomiques de départ. Mais elle provoque également une augmentation en énergie des orbitales antiliantes (orbitales moléculaires ayant une contribution principale provenant du métal). Ces changements énergétiques des orbitales d sont compris dans le modèle de recouvrement angulaire.

Les spectres d'absorption des tétrahalopalladates et ceux des tétrahaloplatinates ont été publiés et des attributions pour les bandes dans les régions de l'UV et du visible ont été faites.[8,12,23,24] Le modèle que nous utilisons ici est basé sur les éléments de matrice tels que présentés par Francke et Moncuit.[10] Nous avons utilisé ce modèle pour attribuer les bandes d'absorption à basse énergie présentées aux Figures 3.3 et 3.5. Ce modèle comprend une interaction entre les orbitales 5s et $4d_{z^2}$ du centre

métallique. Cette interaction est possible car pour une symétrie D_{4h}, les orbitales 5s et $4d_{Z^2}$ possèdent la même symétrie (a_g). Le modèle de Francke et Moncuit comprend une approximation car seulement les états excités provenant des configurations électroniques $a_{1g}^2b_{2g}^2e_g^3b_{1g}^1$, $a_{1g}^2b_{2g}^1e_g^4b_{1g}^1$ et $a_{1g}^1b_{2g}^2e_g^4b_{1g}^1$(Figure 3.2) sont traités. Cette approximation est très bonne pour les premiers états excités.

Les paramètres du recouvrement angulaire (e_σ, e_π) et les paramètres de Racah (B, C) sont donnés pour K_2PdBr_4 et K_2PdCl_4 dans la littérature.[14] Ils ont été utilisés comme point de départ pour l'attribution des bandes d'absorption. Les symboles e_σ, e_π, B, C, a, a_0, b et ζ sont définis en annexe 1 de la thèse.

Nous augmentons e_σ par 4% pour K_2PdBr_4 et par 2% pour K_2PdCl_4 dans le but de reproduire les positions des maxima de bandes observées à basse énergie. Le paramètre B pour les deux composés est réduit à 64% de la valeur de l'ion libre.[38] Une valeur de 4,2 a été utilisée pour le ratio C/B. Ces paramètres de répulsion interélectronique sont dans le domaine usuel pour une variété de composés des métaux de transitions[39] et sont identiques à ceux publiés dans la littérature.[14] L'accord entre les maxima des bandes calculées et observées est satisfaisant. Le tableau 3.1 représente les comparaisons entre les énergies calculées et expérimentales.

Un autre ensemble de paramètres du champ des ligands a été publié récemment. Cet ensemble implique une réduction pour le paramètre B à 12% de la valeur de l'ion libre et un ratio C/B de 21. Dans notre analyse, nous avons utilisé les valeurs des paramètres de Racah dans le domaine usuel. Les différences entre le modèle utilisé pour les calculs présentés au tableau 3.1 et le modèle alternatif[20] ont été discutées récemment.[40,41]

Tableau 3.1 Énergies des états électroniques de K_2PdBr_4 et K_2PdCl_4.

		K_2PdBr_4		K_2PdCl_4	
États		Énergies calculées [cm^{-1}]	Énergies observées [cm^{-1}]	Énergies calculées [cm^{-1}]	Énergies observées [cm^{-1}]
$^1A_{1g}$	Γ_1	0		0	
^3E_g	Γ_1	14 452		14 456	
	Γ_2	14 506		14 635	
	Γ_5	14 637	14 645[a]	14 754	14 800[a]
	Γ_4	14 835		15 093	
	Γ_3	14 992		15 491	
$^3A_{2g}$	Γ_5	15 981	16 035[a]	16 158	17 005[a]
	Γ_1	16 071		16 444	17 000[c]
$^3B_{1g}$	Γ_5	16 842	17 420[a]	17 614	17 700[c]
	Γ_4	16 980	17 000[b], 17 400[b] 16 960[c], 17 400[c]	17 997	17 700[d]
$^1A_{2g}$	Γ_2	20 369	20 200[b] 20 200[c]	20 915	21 700[c] 21 000[d]
^1E_g	Γ_5	22 410	21 800[b] 22 100[c]	23 356	23 200[c] 22 500[d], 23 300[d]
$^1B_{1g}$	Γ_3	25 463	27 100[b] 26 990[c]	26 719	28 500[d]

K_2PdBr_4: $e_\sigma = e'_\sigma = 9\,900\ cm^{-1}$, $e_{\pi\perp} = e_{\pi\parallel} = 1\,800\ cm^{-1}$, $a = a_0 = b = 0$;
$B = 530\ cm^{-1}$, $C = 2\,200\ cm^{-1}$; $\zeta = 500\ cm^{-1}$

K_2PdCl_4: $e_\sigma = e'_\sigma = 10\,340\ cm^{-1}$, $e_{\pi\perp} = e_{\pi\parallel} = 1\,980\ cm^{-1}$, $a = a_0 = b = 0$;
$B = 540\ cm^{-1}$, $C = 2\,400\ cm^{-1}$; $\zeta = 900\ cm^{-1}$

$\Gamma_1 = A_{1g}$, $\Gamma_2 = A_{2g}$, $\Gamma_3 = B_{1g}$, $\Gamma_4 = B_{2g}$ et $\Gamma_5 = E_g$

[a] ce travail [b] réf.[12] [c] réf.[24] [d] réf.[23]

L'état excité de plus basse énergie pour les complexes K_2PdBr_4 et K_2PdCl_4 est ^3E_g. Cet état est séparé par le couplage spin-orbite en quatre états non-dégénérés (A_{1g}, A_{2g}, B_{2g} et B_{1g}) et en un état dégénéré (E_g). Dans nos spectres, nous n'avons aucune évidence expérimentale de la présence des états individuels. C'est d'ailleurs pour cette raison que la constante de couplage spin-orbite ζ pour l'état ^3E_g ne peut être déterminée à l'aide de nos données expérimentales. La valeur de la constante de couplage spin-orbite de l'ion libre pour le palladium(II) est de 1 412 cm^{-1}.[38] Il est normal que cette valeur soit inférieure pour un complexe du palladium(II). À cause de l'effet de réduction de Ham, la valeur de la constante de couplage spin-orbite est encore plus faible pour un état Jahn-Teller.[42-45] La variation des intensités et des durées de vie de luminescence en fonction de la température (Figure 3.10) démontre quelques effets pouvant provenir de la population de différents états séparés par moins de 100 cm^{-1}, supportant qualitativement notre attribution. On s'attend à une constante de couplage spin-orbite plus élevée pour K_2PdBr_4 que pour K_2PdCl_4 car le brome est plus lourd que le chlore. Cependant, dans les calculs des états du champ des ligands du tableau 3.1, nous avons utilisé des constantes de couplages spin-orbite ζ de 500 cm^{-1} et 900 cm^{-1} pour K_2PdBr_4 et K_2PdCl_4, respectivement. Les deux états les plus bas en énergie provenant du couplage spin-orbite de l'état ^3E_g (A_{1g} et A_{2g}) pour K_2PdBr_4 sont séparés par 54 cm^{-1} (Tableau 3.1). D'après les durées de vie et les intensités de luminescence (Figure 3.10), cette séparation énergétique est de l'ordre de 10 cm^{-1}, qualitativement en accord avec les calculs. Cette diminution de la séparation énergétique s'explique avec un effet de réduction de Ham important. Cet effet est responsable de la grande variation de la constante de couplage spin-orbite.

Nous avons utilisé un deuxième logiciel de recouvrement angulaire pour vérifier nos résultats. Ce logiciel se nomme AOMX.[46] Les résultats obtenus par AOMX sont exacts pour une analyse des états provenant des orbitales d parce qu'il utilise toutes les

configurations électroniques. Les calculs ont été faits pour K_2PdBr_4 et les résultats obtenus sont similaires à ceux du tableau 3.1. Il n'y a aucun changement dans l'ordre des états obtenus par couplage spin-orbite du premier état excité. La différence est que l'état ^3E_g ne se situe pas à 14 452 cm^{-1} mais à 14 864 cm^{-1} avec le logiciel AOMX. Tous les autres états se situent aussi à des énergies légèrement supérieures mais semblables à celles dans le tableau 3.1.

Nous avons refaits les calculs avec les paramètres de la littérature publiés par Vanquickenborne et Ceulemans.[14] Les résultats obtenus avec le logiciel AOMX pour K_2PdBr_4, K_2PdCl_4, K_2PtBr_4 et K_2PtCl_4 correspondent à $\pm$ 10 cm^{-1} aux résultats de la littérature. Les différences viennent de l'arrondissement des valeurs de la réf.14.

Les différences entre les modèles utilisés pour la théorie du recouvrement angulaire peuvent engendrer certaines difficultés. Pour comparer les résultats il faut choisir le même système de paramétrisation, ce qui n'est pas le cas entre notre modèle et celui de Bridgeman et Gerloch.[20]

Les résultats présentés au tableau 3.1 donnent un aperçu de l'ensemble des énergies et des symétries des différents états électroniques excités. Ces calculs ne nous permettent pas de faire une analyse de la structure vibronique observée dans les spectres, ni de déterminer les changements structuraux des états excités. Ces analyses seront présentées dans les prochaines sections.

3.4.2 La structure vibronique des spectres de luminescence

Les spectres de luminescence et d'absorption de K_2PdBr_4 et K_2PdCl_4 dans les Figures 3.3 et 3.5 nous permettent de déterminer les coordonnées normales pour lesquelles il y a des changements de longueurs de liaison dans l'état émissif. Dans cette section, les distorsions de l'état excité de plus basse énergie des deux tétrahalopalladates seront caractérisées à partir de la structure vibronique des spectres. Nous nous concentrons sur K_2PdBr_4 pour notre analyse puisque les spectres de ce

composé démontrent une meilleure résolution que ceux du K_2PdCl_4. L'approche utilisée est la même pour les deux composés et les valeurs numériques pour tous les paramètres de notre modèle sont compilés dans le tableau 3.2 (p.56).

Dans le spectre de luminescence du K_2PdBr_4, nous déterminons une origine électronique qui est de 12 525 cm^{-1}. La progression principale correspond au mode de vibration de symétrie totale (a_{1g}), ayant une fréquence de vibration de 187,4 cm^{-1}. Cette fréquence de vibration est déterminée par spectroscopie Raman.[47] La longue progression indique un changement majeur dans la structure du composé entre l'état fondamental et les états émissifs. Tous les pics dans le spectre de luminescence de la Figure 3.11 ont au moins deux épaulements correspondant à une distorsion selon une autre coordonnée normale. D'après la différence d'énergie entre les maxima des pics et des épaulements, nous attribuons un deuxième mode normal correspondant à la vibration non-totalement symétrique b_{1g}, d'une fréquence de 166,6 cm^{-1}.[47] La présence d'une structure vibronique impliquant un mode vibrationnel non-totalement symétrique de parité paire est une évidence expérimentale d'un effet Jahn-Teller.[43,48] Ces composés sont des exemples très rares de molécules avec un spectre résolu correspondant à un effet Jahn-Teller $E_g \times b_{1g}$ dans l'état excité.[43,48]

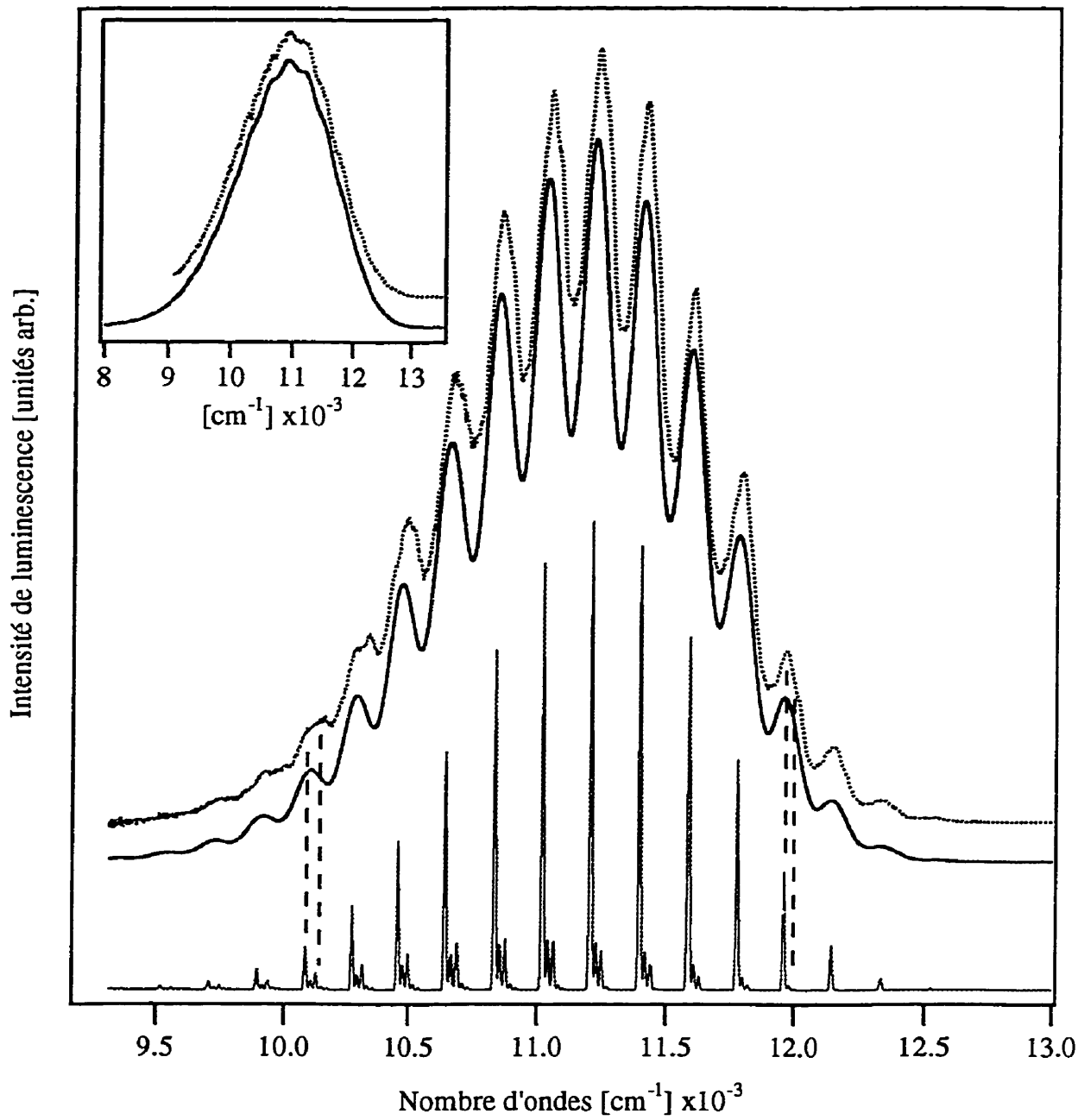


Figure 3.11 Spectres de luminescence calculés (—) et expérimentaux (---) de K_2PdBr_4 (figure principale) et K_2PdCl_4 (encadré). Le meilleur ajustement des spectres est calculé avec les paramètres du tableau 3.2.

Dans notre modèle, des surfaces d'énergie potentielle harmoniques ont été choisies pour représenter les états initiaux et finaux des transitions électroniques montrées à la Figure 3.12. Notre but est de garder à un minimum le nombre de paramètres. Pour l'état excité, nous avons utilisé deux surfaces d'énergie potentielle espacées par $\pm\Delta_{b_{1g}}$ selon la coordonnée normale $Q_{b_{1g}}$. Ceci est une approximation aux niveaux Γ_1, Γ_2, Γ_5, Γ_4 et Γ_3 de l'état ^3E_g séparé par le couplage spin-orbite, comme mentionné dans le tableau 3.1. Les résultats spectroscopiques ne nous permettent pas de déterminer des paramètres indépendants pour chacun de ces niveaux. Selon l'analyse du champ des ligands, dont les résultats sont rapportés dans le tableau 3.1, le niveau le plus bas en énergie est un niveau non-dégénéré pour les deux composés. Il est intéressant de noter que dans les cumulènes organiques ayant une symétrie D_{2d}, la structure vibronique provenant de modes vibrationnels non-totalement symétriques est observée pour des niveaux non-dégénérés, et ce dans le cas où un niveau dégénéré se situe à proximité.[48] Donc, les spectres de K_2PdCl_4 et K_2PdBr_4 montrent le même effet que celui discuté dans la littérature.[48] Notre modèle est une simplification de la réalité car nous nous sommes limités à seulement un mode non-totalement symétrique. Pour une symétrie D_{4h}, il peut exister une distorsion selon un deuxième mode de vibration non-totalement symétrique correspondant à la symétrie b_{2g} (voir annexe 2).[48] La structure vibronique dans nos spectres ne nous permet pas de démontrer l'existence d'une distorsion selon une coordonnée normale additionnelle. Cet effet d'un mode additionnel a été simulé tel que montré dans la Figure 4b de la réf.48.

Nous avons introduit un couplage entre les deux surfaces selon la coordonnée b_{1g}, menant aux surfaces d'énergie potentielle pour l'état fondamental et excité de la Figure 3.12b.

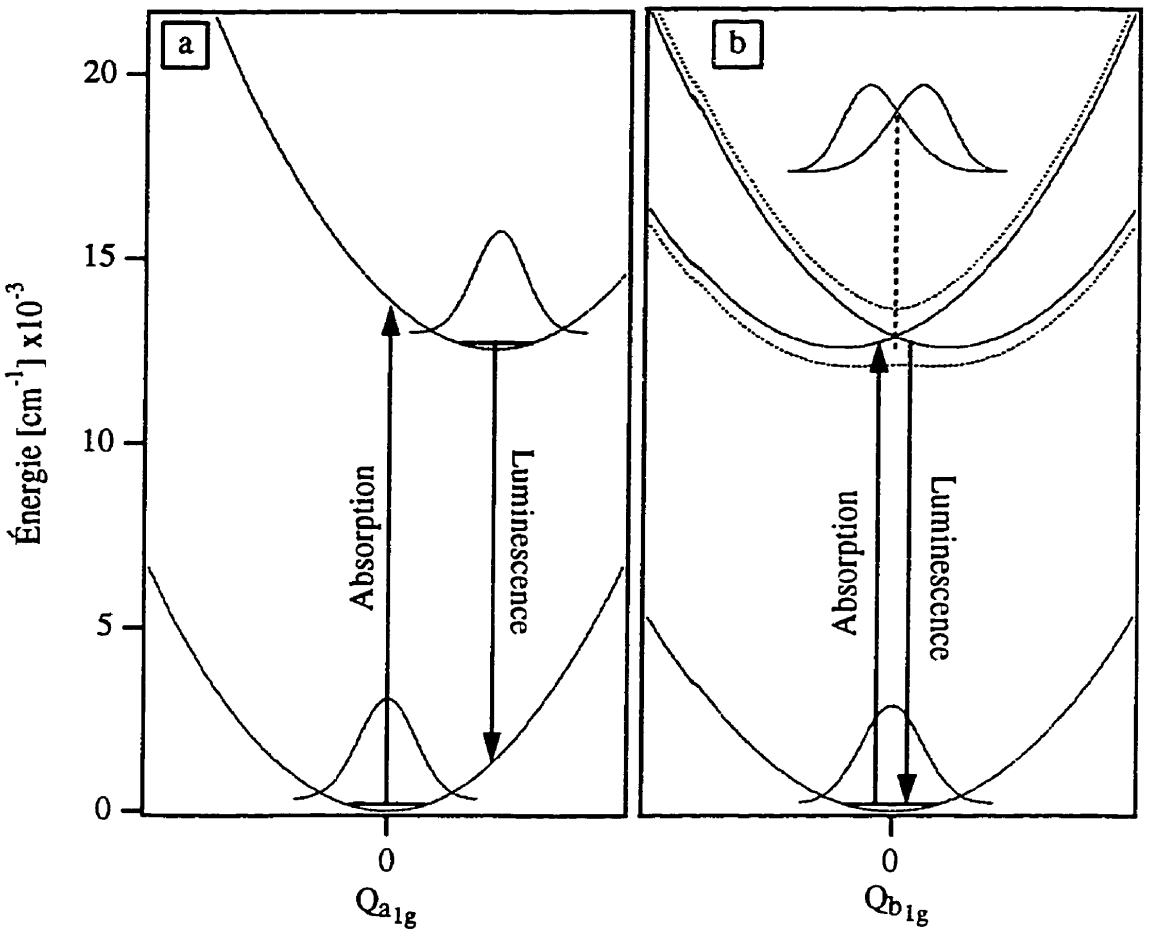


Figure 3.12 Les surfaces d'énergie potentielle décrivant les transitions de luminescence et d'absorption à basse énergie: (a) coordonnée normale totalement symétrique a_{1g}; (b) coordonnée normale non-totalement symétrique b_{1g}. Les fonctions propres les plus basses en énergie sont montrées sur les surfaces de l'état fondamental et des états excités. Les transitions électroniques sont indiquées par les flèches. La fonction propre de l'état excité dans (b) est décalée selon l'ordonnée, comme indiqué par la ligne pointillée. Les potentiels diabatiques sont montrés par les lignes solides et les potentiels adiabatiques par les lignes pointillées.

3.4.3 Partie théorique

La coordonnée normale Q_i peut être définie en unités sans dimensions.[49] Si Q_i est sans dimension, nous pouvons calculer directement une surface d'énergie potentielle à l'aide de l'équation 3.2. Dans l'équation 3.2, l'énergie vibrationnelle k_i et le potentiel V_i sont exprimés en cm^{-1}, tandis que Q_i et Δ_i sont exprimés en unité sans dimension. L'équation 3.2 est une façon pratique de représenter V_i car l'énergie vibrationnelle est directement obtenue avec la spectroscopie Raman. Le minimum de la surface d'énergie potentielle de l'état fondamental est à l'origine du système de coordonnées normales dans la Figure 3.12, et les minima des potentiels des états excités se positionnent à Δ_i. Nous incluons une constante de couplage V_{12} en cm^{-1} selon la coordonnée normale b_{1g} pour l'état dégénéré ^3E_g. Les potentiels des états excités $V_{a_{1g}}$ et $V_{b_{1g}}$ sont obtenus avec les équations 3.2 et 3.3 et sont illustrés à la Figure 3.12:

$$V_{a_{1g}} = \frac{1}{2} k_{a_{1g}} \left(Q_{a_{1g}} - \Delta_{a_{1g}} \right)^2 \qquad \textbf{équation 3.2}$$

$$V_{b_{1g}} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} k_{b_{1g}} (Q_{b_{1g}} + \Delta_{b_{1g}})^2 & V_{12} \\ V_{12} & \frac{1}{2} k_{b_{1g}} (Q_{b_{1g}} - \Delta_{b_{1g}})^2 \end{pmatrix}$$

équation 3.3

L'énergie de l'état émissif est déterminée par l'origine électronique E_{00} à partir du spectre de luminescence. Les distorsions $\Delta_{a_{1g}}$, $\Delta_{b_{1g}}$ et les énergies vibrationnelles des états excités ont été déterminées par l'ajustement du spectre calculé au spectre

expérimental. Les énergies vibrationnelles des états excités diffèrent par moins de 10% des énergies vibrationnelles de l'état fondamental.[47] Tous les paramètres provenant du modèle théorique sont résumés dans le tableau 3.2.

Avant la transition électronique, le système est décrit par la fonction propre de plus basse énergie de l'état électronique initial. La première fonction propre de l'oscillateur harmonique dans le potentiel de l'état initial le long de Qa_{1g} et de Qb_{1g} et les paramètres du tableau 3.2 ont été utilisés pour tous les calculs, sauf pour celui de l'état excité selon la coordonnée b_{1g} de la Figure 3.12b. Cette fonction est calculée de façon numérique et est incluse dans la Figure 3.12b.[50,51]

Nous avons utilisé un modèle basé sur la mécanique quantique dépendante du temps pour calculer les spectres d'absorption et de luminescence. Cette théorie est équivalente au principe Franck-Condon mais en utilisant l'équation 3.4 nous n'avons pas besoin de calculer les énergies et les fonctions propres de tous les niveaux vibroniques. L'application de la théorie dépendante du temps pour les composés de métaux de transition a été discutée en détail auparavant.[19,29,30] Le spectre d'absorption est donné par:[49,52]

$$I_{abs}(\omega) = C\omega \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega t} \left\{ \langle \phi | \phi(t) \rangle e^{-\Gamma^2 t^2 + \frac{iE_{00}}{h} t} \right\} dt \qquad \textbf{équation 3.4}$$

où $I(\omega)$ est l'absorbance en unités relatives à la fréquence ω, E_{00} représente l'énergie de l'origine électronique et Γ est un facteur gaussien déterminant la largeur de chaque bande formant la structure vibronique. Le spectre de luminescence calculé est donné par:

$$I_{lum}(\omega) = C\omega^3 \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega t} \left\{ \langle \phi | \phi(t) \rangle e^{-\Gamma^2 t^2 + \frac{iE_{00}}{h} t} \right\} dt \qquad \textbf{équation 3.5}$$

La variable la plus importante des équations 3.4 et 3.5 est $\langle \phi | \phi(t) \rangle$, la fonction d'autocorrélation du paquet d'ondes ϕ calculée sur la surface d'énergie potentielle de l'état final durant la transition électronique. Au temps 0, la fonction d'autocorrélation est égale à 1 (recouvrement de 100%). Lorsque le paquet d'ondes s'éloigne du maximum, la fonction d'autocorrélation diminue, comme montré à la Figure 3.14. La fonction d'autocorrélation recommence à augmenter lorsque le paquet d'ondes revient vers son point de départ. Dans notre modèle, nous posons que le moment de transition dipolaire est indépendant des coordonnées. Donc, ϕ a une forme identique à la fonction propre décrivant le système avant la transition. La fonction d'onde $\phi(t)$ dépendante du temps est obtenue par l'algorithme de Feit et Fleck.[50,51] Pour les transitions des états excités dégénérés, comme pour l'état ^3E_g dans notre modèle, les deux fonctions d'onde, ϕ_1 et ϕ_2, bougent sur deux surfaces d'énergie potentielle couplées représentant l'état dégénéré montré à la Figure 3.12b.[53-58] La fonction d'autocorrélation pour cette situation est:

$$\langle \phi | \phi(t) \rangle = \langle \phi_1 | \phi_1(t) \rangle + \langle \phi_2 | \phi_2(t) \rangle \qquad \textbf{équation 3.6}$$

pour le paquet d'ondes bougeant simultanément sur et entre les deux états excités couplés de la Figure 3.12b. Le calcul du spectre d'émission pour les états excités dégénérés et l'état fondamental non-dégénéré a été discuté antérieurement.[30] Pour

notre modèle, seulement une des deux composantes de la fonction propre b_{1g} a été utilisée pour la transition de la luminescence.[30]

Nous avons pris pour acquis que les coordonnées normales a_{1g} et b_{1g} sont orthogonales tout au long de l'analyse. Pour obtenir le spectre calculé dans le domaine de fréquence désirée, nous multiplions l'autocorrélation de a_{1g} par l'autocorrélation de b_{1g}. Le produit de ces deux autocorrélations est soumis à une transformée de Fourier donnant ainsi le spectre total. L'autocorrélation totale est calculée à partir des propagations numériques des fonctions d'onde unidimensionnelles sur la surface d'énergie potentielle le long des différentes coordonnées normales impliquées.

Tableau 3.2 Paramètres spectroscopiques de K_2PdBr_4 et K_2PdCl_4.

Paramètres			K_2PdBr_4	K_2PdCl_4
Énergie vib.	état fond.	$k_{a_{1g}}$ [cm^{-1}][a]	187,4	303,6
		$k_{b_{1g}}$ [cm^{-1}][a]	166,6	269,9
	état émissif	$k_{a_{1g}}$ [cm^{-1}][b]	211,0	303,6
		$k_{b_{1g}}$ [cm^{-1}][b]	180,0	269,9
Déplacement de Stokes [cm^{-1}]			3 420	3 865
E_{00} [cm^{-1}][c]			12 525	12 735
$\Delta_{a_{1g}}$[b]			3,90	3,68
$\Delta_{b_{1g}}$[b,d]			1,73	1,18
$\Delta_{b_{1g}}$[e]			1,25	0,70
$\Delta_{b_{1g}}$[f]			0,89	0,57
V_{12} [cm^{-1}][b]			400	300
Γ [cm^{-1}][b]			42	108
Barrière énergétique [cm^{-1}][e]			28	8

[a]d'après les spectres Raman[47]
[b]d'après les paramètres en accord avec les spectres calculés
[c]d'après les spectres de luminescence
[d]d'après les minima des potentiels diabatiques
[e]d'après les minima et du maximum du potentiel adiabatique de plus basse énergie
[f]d'après les maxima de la fonction propre de l'état émissif de la Figure 3.12b

3.4.4 Comparaison des spectres théoriques et expérimentaux

La Figure 3.11 montre les spectres de luminescence expérimentaux et calculés de K_2PdBr_4 et K_2PdCl_4. L'accord entre les spectres calculés et expérimentaux est excellent pour les deux composés, même avec la simplification des surfaces d'énergie potentielle de l'état excité ^3E_g. Cependant, ceci a mené à quelques désaccords dans les intensités des épaulements vibroniques. Les spectres de luminescence calculés ne sont pas très sensibles aux valeurs numériques de la constante de couplage V_{12}. Il est donc possible d'obtenir des résultats satisfaisants en utilisant une constante de couplage comprise entre 0 cm^{-1} et 600 cm^{-1} pour l'obtention du spectre de luminescence calculé.

Nous avons examiné différents modèles comprenant, par exemple, seulement le mode totalement symétrique a_{1g} ou le mode a_{1g} combiné à un mode de plus basse fréquence correspondant à une vibration délocalisée du réseau. Dans chaque cas, le résultat du meilleur ajustement pour le spectre de luminescence était inférieur à celui du spectre calculé dans la Figure 3.11. Les spectres calculés ont été obtenus avec un modèle comprenant les modes de vibration moléculaires a_{1g} et b_{1g} d'une unité plan carré $[PdX_4]^{2-}$.

3.4.5 La séparation énergétique

Les spectres d'absorption et de luminescence expérimentaux et calculés de K_2PdBr_4 sont montrés à la Figure 3.13. Le spectre d'absorption calculé avec un couplage nul est représenté par la ligne treillis. Un second spectre d'absorption calculé est montré à la Figure 3.13. Ce spectre comprend une constante de couplage V_{12} de 400 cm^{-1} entre les deux potentiels de la coordonnée normale b_{1g} et il est représenté par la ligne pleine. Le spectre d'absorption calculé avec V_{12}=0 cm^{-1} possède son maximum à une énergie moins élevée d'environ 800 cm^{-1} que le spectre expérimental. Le spectre calculé ayant une constante de couplage non nulle représente mieux la bande expérimentale, bien que cela prédit une absorbance plus élevée dans la région de la

séparation énergétique que les observations expérimentales. Ceci est une autre conséquence de nos surfaces d'énergie potentielle simplifiées. La bande d'absorption calculée identifie clairement la bande à plus basse énergie comme étant l'homologue du spectre d'émission, confirmant ainsi notre analyse des mesures de durées de vie.

Le théorie dépendante du temps nous permet de visualiser les effets causés par un couplage entre les surfaces d'énergie potentielle selon la coordonnée b_{1g}. Les fonctions d'autocorrélation utilisées pour calculer les spectres d'absorption avec l'équation 3.4 sont représentées à la Figure 3.14 pour K_2PdBr_4, et ce pour des temps très courts. L'encadré de la Figure 3.14 montre la différence entre les fonctions d'autocorrélation obtenues avec V_{12}=0 cm^{-1} et V_{12}=400 cm^{-1}. Ces fonctions comprennent les deux coordonnées a_{1g} et b_{1g} mais la dynamique du paquet d'ondes selon la coordonnée a_{1g} n'est pas influencée par V_{12}. C'est la raison pour laquelle nous examinons seulement l'évolution de la fonction d'onde par rapport au temps selon la coordonnée b_{1g}.

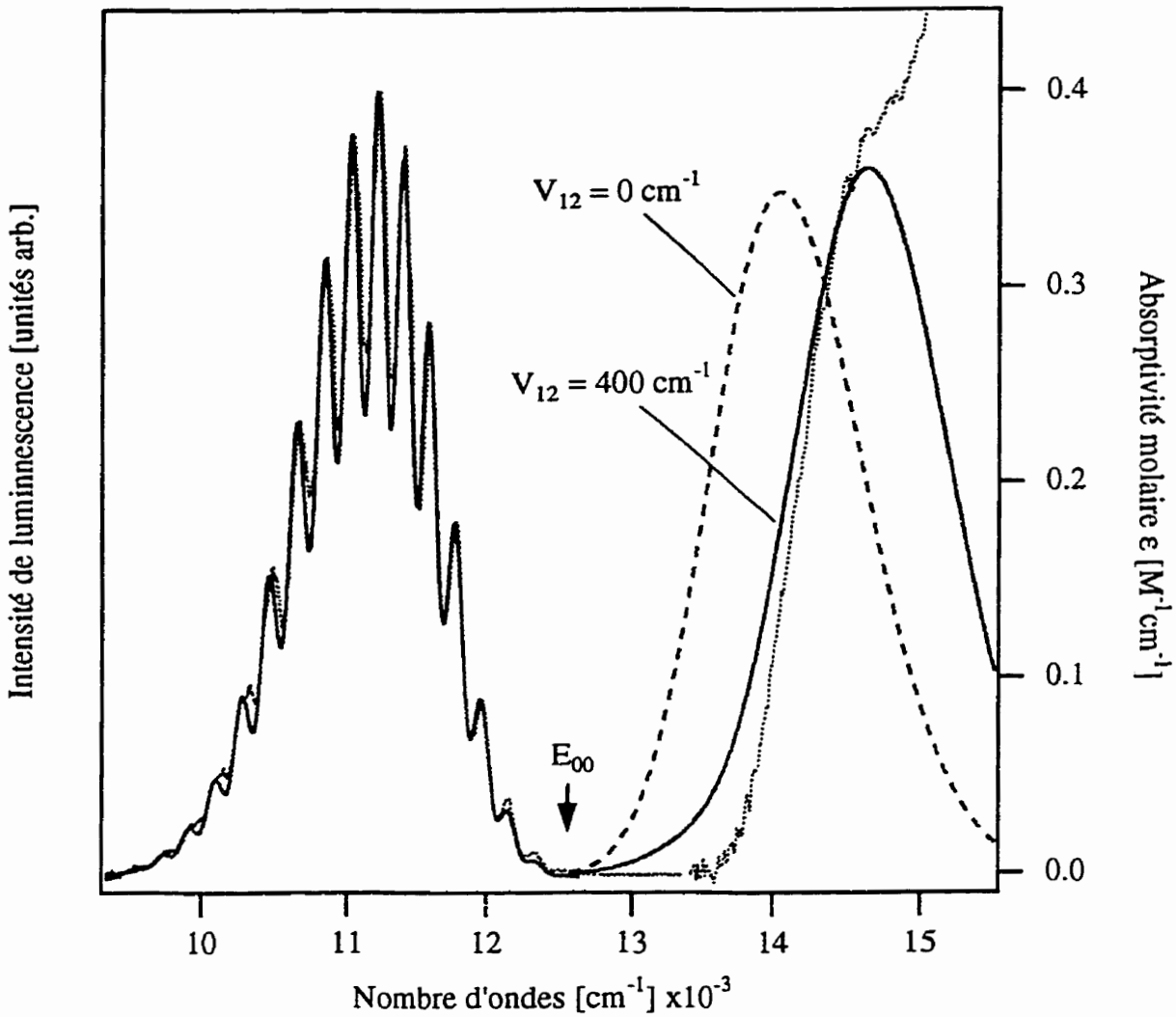


Figure 3.13 Les spectres calculés et expérimentaux de luminescence et d'absorption de K_2PdBr_4. Les spectres expérimentaux sont montrés par les lignes pointillées, les lignes solides correspondent aux meilleurs ajustements des spectres calculés obtenus à partir des paramètres du tableau 3.2. La ligne (---) montre le spectre d'absorption calculé avec V_{12}=0 et tous les autres paramètres du tableau 3.2.

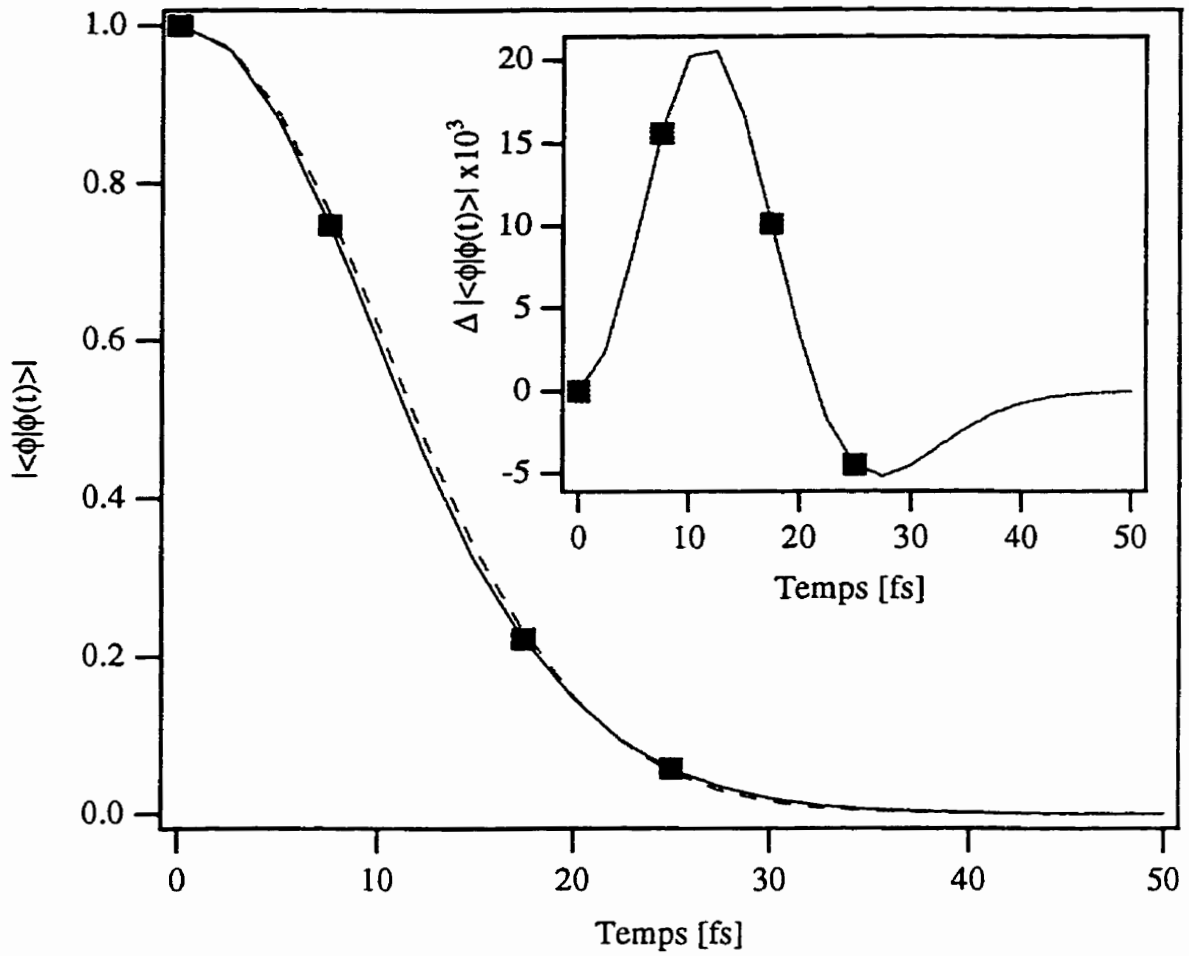


Figure 3.14 Les fonctions d'autocorrélation utilisées dans le calcul du spectre d'absorption de K_2PdBr_4 dans la Figure 3.13. L'autocorrélation pour le modèle avec V_{12}=0 est indiquée par la ligne pointillée, la ligne solide correspond à l'autocorrélation calculée avec V_{12}=400 cm^{-1}. Les carrés solides correspondent aux temps des fonctions d'onde dépendantes du temps représentées à la Figure 3.15. Encadré: différence entre les fonctions d'autocorrélation de la figure principale.

La Figure 3.15 montre l'évolution de la fonction d'onde dépendante du temps sur les surfaces d'énergie potentielle selon la coordonnée b_{1g}. Cette évolution est décrite par les paramètres de K_2PdBr_4 résumés au tableau 3.2, pour un couplage V_{12} de 400 cm^{-1} (ligne pleine). Les surfaces non couplées (V_{12}=0 cm^{-1}) sont également représentées à la Figure 3.15 en traits pointillés. À 7,5 fs, le maximum du paquet d'ondes bougeant sur les surfaces couplées est plus éloigné de sa position initiale que la fonction bougeant sur les potentiels non couplés. Cette tendance est aussi observée à 17,5 fs et cause une décroissance initiale plus rapide de la fonction d'autocorrélation de couplage non nul, illustrée par la ligne pleine à la Figure 3.14. Ceci mène à une différence des autocorrélations positives, montrée dans l'encadré de la Figure 3.14. Sur les surfaces couplées, des composantes de la fonction d'onde peuvent bouger vers les deux différents minima des potentiels. La différence avec les surfaces d'énergie potentielle non couplées est que le paquet d'ondes bouge seulement vers un minimum d'énergie potentielle à la fois. Cet effet est illustré par le comportement de la région à basse amplitude et mène à un élargissement du paquet d'ondes. De grandes différences sont clairement visibles dans la région près de $Q_{b_{1g}}$=0 à 17,5 fs. Ces différences mènent à la décroissance initiale plus rapide de l'autocorrélation, montrée par la ligne solide dans la Figure 3.14. C'est pour cette raison que le spectre d'absorption provenant des surfaces couplées a son maximum beaucoup plus loin de l'origine électronique,[49] tel que montré à la Figure 3.13. Cet effet est donc la cause de la séparation énergétique entre les spectres d'absorption et de luminescence.

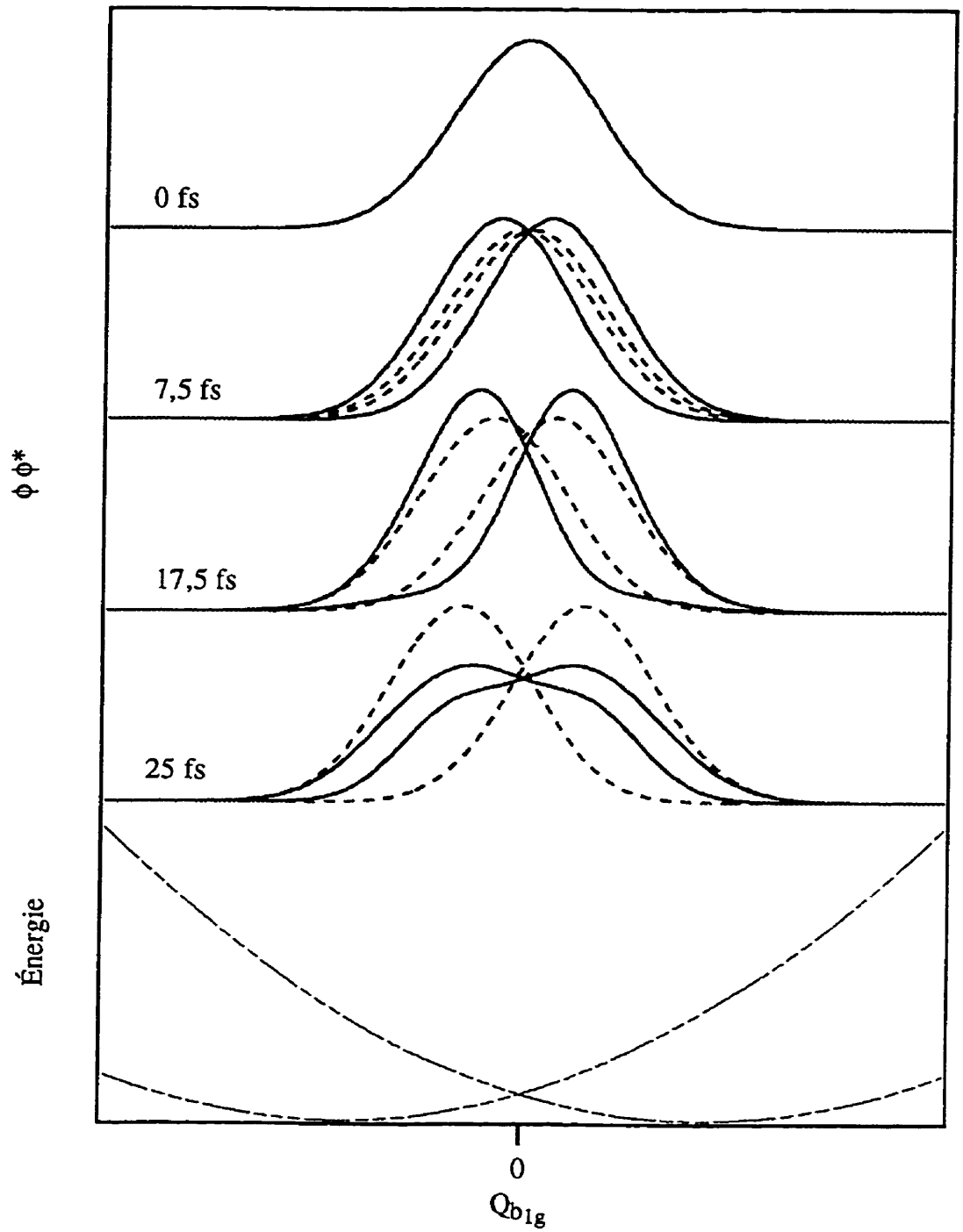


Figure 3.15 L'évolution de la fonction d'onde dépendante du temps sur les surfaces d'énergies potentielles selon la coordonnée b_{1g} avec V_{12}=400 cm^{-1} (trait plein) et V_{12}=0 (lignes pointillées). Les temps représentés sont indiqués par les symboles solides dans la Figure 3.14.

Un modèle qualitatif similaire, mais simplifié pour le calcul de la dynamique du paquet d'ondes pour un temps très court, a été utilisé pour reproduire la séparation énergétique observée pour K_2PtCl_4.[19] Ce modèle consiste en une seule surface d'énergie potentielle à double minima correspondant à la courbe adiabatique à basse énergie. Ce modèle mène à un spectre d'absorption calculé dont l'allure de la bande dépend du rapport entre la largeur du paquet d'ondes à t=0 et la largeur de la barrière énergétique du potentiel à double minimum. Dans le cas de K_2PdBr_4, ce modèle mènerait à des absorbances beaucoup trop intenses dans la région de la séparation énergétique.

Nous remarquons une similarité dans la largeur à mi-hauteur et dans l'allure générale de la bande pour les deux spectres d'absorption calculés de la Figure 3.13. Cette similarité est une conséquence du transfert d'amplitude entre les surfaces couplées. Ce transfert ne peut être obtenu par un modèle contenant seulement une surface à double minimum. À 25 fs, le transfert d'amplitude mène à des paquets d'ondes très larges. Ces paquets d'ondes sont délocalisés sur toute la région entre les minima des surfaces d'énergies potentielles de la Figure 3.15. Ceci entraîne une diminution de la différence entre les fonctions d'autocorrélation montrées dans l'encadré de la Figure 3.14. La petite différence entre les fonctions d'autocorrélation pour une durée supérieure à 25 fs mène à des changements faibles dans l'espacement vibronique dans la région intense du spectre d'absorption. La similarité des allures de bande dans la Figure 3.13 vient du fait que ces différences sont petites. Nous voyons ainsi l'importance d'inclure un couplage entre deux surfaces d'énergie potentielle présentes à l'état excité pour K_2PdBr_4 et K_2PdCl_4.

Une explication alternative pour justifier la présence des séparations énergétiques est d'inclure un déplacement de l'origine vibronique. Ces déplacements mènent à une séparation qui correspond au double de l'énergie vibrationnelle du mode permis de la parité impaire. Pour K_2PdBr_4, le mode à parité impaire de plus haute

fréquence est le mode d'élongation e_u. Sa fréquence vibrationnelle est de 260 cm^{-1},[59] menant à une séparation de 520 cm^{-1}. Cette valeur est beaucoup plus petite que la séparation observée dans la Figure 3.3. Pour K_2PdCl_4, le mode d'élongation e_u possède une énergie de 340 cm^{-1}.[59,60] La séparation énergétique causée par une origine vibronique pourrait être de 680 cm^{-1}, semblable à la séparation énergétique observée pour K_2PdCl_4 qui est d'environ 700 cm^{-1}. Pour les composés des tétrahaloplatinates, il a été démontré dans une série d'études théoriques, que les modes de déformation de parité impaire à basse fréquence sont beaucoup plus efficaces pour la promotion de l'intensité que les modes d'élongation de parité impaire à haute fréquence.[11,20] Les modes de déformations ont une plus faible fréquence et mènent donc à une plus faible séparation que celle observée entre le spectre de luminescence et le spectre d'absorption pour les deux composés étudiés. La séparation énergétique entre le spectre de luminescence et le spectre d'absorption pour K_2PdBr_4 et K_2PdCl_4 ne peut pas être expliquée à l'aide d'origines vibroniques.

Les processus de transfert d'énergie des sites à basse énergie fournissent un autre mécanisme physique pouvant mener à une séparation énergétique. Nos mesures de durée de vie de luminescence montrent une montée de moins de 1 μs, définissant ainsi une limite supérieure dans le domaine du temps pour les processus de transfert d'énergie. Ce processus devrait donc être beaucoup plus efficace que ce qu'on observe pour Pd^{2+} dopé dans du K_2PtCl_4 isostructural. Cette hypothèse est donc peu probable.

Pour conclure, la présence d'une séparation énergétique est une conséquence de la distorsion selon la coordonnée non-totalement symétrique b_{1g}. Son ampleur augmente avec Δb_{1g} et de cette façon nous pouvons rationaliser la séparation énergétique avec notre modèle simplifié dépendant du temps.

3.4.6 La géométrie de l'état émissif

Nous déterminons la géométrie de l'état excité de plus basse énergie avec les paramètres du modèle utilisé, résumés au tableau 3.2. Le déplacement Δ_i en unités sans dimension selon la coordonnée normale Q_i est facilement converti en ΔQ_i, en unités d'Ångstrom,[61] selon l'équation 3.7.

$$\Delta Q_i[\mathring{A}] = \left(\frac{Nh}{4\pi^2 c\omega m}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot 10^8 \cdot \Delta_i \qquad \textbf{équation 3.7}$$

où N = nombre d'Avogadro = $6{,}02217\times10^{23}$ [mol^{-1}]

h = constante de Planck = $6{,}6262\times10^{-27}$ [erg·s·cm]

c = vitesse de la lumière = $2{,}997925\times10^{10}$ [$cm\cdot s^{-1}$]

ω = nombre d'ondes de la vibration [cm^{-1}]

m = masse du ligand [$g\cdot mol^{-1}$]

La relation entre le déplacement ΔQ_i et le changement de la longueur de liaison δr(Pd-X) où (X=Cl, Br) en Ångstrom est:

$$\Delta Q_{a_{1g}} = 1/2\,[\delta r(Pd\text{-}X)_1 + \delta r(Pd\text{-}X)_2 + \delta r(Pd\text{-}X)_3 + \delta r(Pd\text{-}X)_4\,]$$

équation 3.8

$$\Delta Q_{b_{1g}} = 1/2\,[\delta r(Pd\text{-}X)_1 - \delta r(Pd\text{-}X)_2 + \delta r(Pd\text{-}X)_3 - \delta r(Pd\text{-}X)_4\,]$$

équation 3.9

Dans la majorité des cas exposés dans la littérature existante, les changements de la longueur de liaison dans l'état excité pour les complexes métalliques sont déterminés par les positions des minima des surfaces d'énergie potentielle multidimensionnelles.[61] Cette approche n'est plus valide lorsqu'on parle de potentiels couplés car les minima des surfaces harmoniques diabatiques ne sont plus toujours une bonne mesure pour les changements structuraux. En première approximation, on peut utiliser les positions des minima de la surface adiabatique à double minimum selon la coordonnée b_{1g} pour déterminer la distorsion selon b_{1g}. Ces valeurs sont plus petites par 28% et 40% comparativement aux valeurs provenant des minima harmoniques pour K_2PdBr_4 et K_2PdCl_4, respectivement. Une mesure plus précise de Δb_{1g} est obtenue par le maximum du carré de la fonction propre du niveau vibronique excité de plus basse énergie. Ces données mènent à des valeurs plus faibles par 49% et 52% pour K_2PdBr_4 et K_2PdCl_4, respectivement. Ces résultats tiennent compte de la délocalisation du système selon la hauteur et la largeur de la barrière énergétique des deux états électroniques, correspondant à un effet typique d'une situation dynamique Jahn-Teller.[44,45] La petite distorsion structurale non-totalement symétrique dans K_2PdBr_4 et K_2PdCl_4 influence néanmoins les spectres optiques.

Les changements de la longueur de liaison δr(Pd-X) des équations 3.8 et 3.9 sont de 0,12 Å pour une paire d'ions halogènes opposés l'un par rapport à l'autre pour les deux composés K_2PdBr_4 et K_2PdCl_4. Pour la paire de liaisons Pd-X restante, les changements de la longueur de liaison sont de 0,09 Å et de 0,07 Å, pour K_2PdCl_4 et K_2PdBr_4 respectivement. Ces distances correspondent à des changements de moins de 5% comparativement aux longueurs de liaison dans l'état fondamental.[27,28] Les géométries des ions $[PdBr_4]^{2-}$ et $[PdCl_4]^{2-}$ dans l'état excité de plus basse énergie sont:

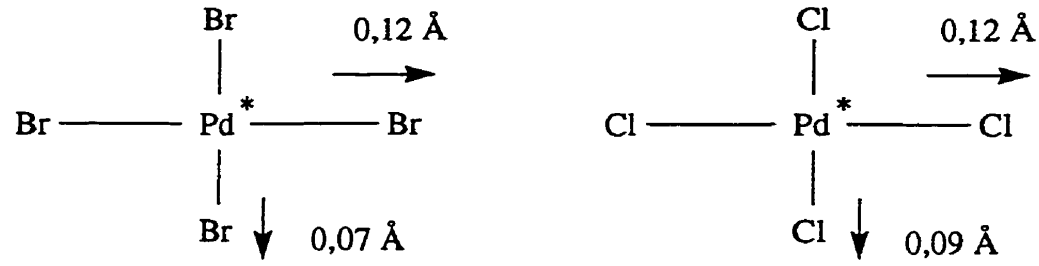


Figure 3.16 Géométrie des anions $[PdBr_4]^{2-}$ et $[PdCl_4]^{2-}$ dans le premier état excité.

La déviation de la symétrie D_{4h} dans l'état excité ^3E_g est plus faible pour K_2PdCl_4 que la déviation de son analogue du platine. Dans K_2PtCl_4, la longueur de liaison augmente pour une paire de liaison Pt-Cl par 0,14 Å.[7] Pour l'autre paire, la longueur de liaison diminue de 0,02 Å, ceci est une conséquence de la distorsion selon la coordonnée b_{1g} qui est beaucoup plus grande.[7,19] Cette grande différence des distorsions dans l'état excité est remarquable, considérant que le type de la structure cristalline est semblable, avec une longueur de liaison métal-chlorure qui diffère par seulement 0,1%[27] et avec une différence de seulement 0,8%[27] entre les distances métal-métal des chromophores plan carré.

Les hauteurs de la barrière du potentiel adiabatique à double minima, montrées schématiquement à la Figure 3.12, sont de 28 cm^{-1} pour K_2PdBr_4 et de 8 cm^{-1} pour K_2PdCl_4.[7] Ces barrières sont beaucoup plus basses que la barrière de 3 000 cm^{-1} observée pour K_2PtCl_4. Elle a été obtenue par un modèle simplifié contenant seulement une surface à double minima selon la coordonnée b_{1g}.[19] La barrière énergétique de plus basse énergie est apparentée à la plus petite distorsion non-totalement symétrique, ce qui correspond à la plus importante différence entre les premiers états excités des tétrahalopalladates et ceux des tétrahaloplatinates.

3.4.7 Approximation des erreurs du modèle théorique

Lorsqu'on obtient des spectres de luminescence de très haute résolution comme celui du K_2PdBr_4, il est possible d'estimer une erreur sur les spectres théoriques calculés, simplement en modifiant quelque peu les paramètres dans le modèle. Les paramètres que nous pouvons ajuster de notre modèle simplifié sont: les énergies vibrationnelles de l'état fondamental et des états excités (k_i), les minima des potentiels des états excités (Δ_i) et l'énergie de l'état émissif, soit l'origine électronique (E_{00}).

L'énergie vibrationnelle dans l'état fondamental pour les modes de vibration totalement symétrique (a_{1g}) et non-totalement symétrique (b_{1g}) est déterminée par spectroscopie Raman[47] et n'est donc pas un paramètre ajustable.

Nous débutons notre analyse d'erreur avec le mode de vibration de symétrie totale (a_{1g}), car il correspond à la progression principale dans le spectre de luminescence de K_2PdBr_4 (Figure 3.3). La Figure 3.17 montre une variation de $\Delta_{a_{1g}}$ $\pm$ 10% tout en gardant l'énergie vibrationnelle de l'état excité constante, soit $k_{a_{1g}}$=211,0 cm^{-1}. Le spectre en trait plein de la Figure 3.17b représente le spectre théorique, calculé à partir des paramètres du tableau 3.2. Un écart de 10% de la valeur de $\Delta_{a_{1g}}$ représente une erreur très importante dans le calcul du spectre théorique. Une variation de $\Delta_{a_{1g}}$ de 2% est montrée à la Figure 3.18. Lorsque la valeur du minimum du potentiel de l'état excité de la coordonnée a_{1g} est diminuée de 2% (Figure 3.18a), nous voyons que le spectre à basse énergie n'a pas assez d'intensité et que l'intensité est trop élevée à haute énergie. Le phénomène inverse se produit lorsque nous augmentons de 2% $\Delta_{a_{1g}}$ (Figure 3.18c). L'erreur sur $\Delta_{a_{1g}}$ est estimée être de moins de 1%.

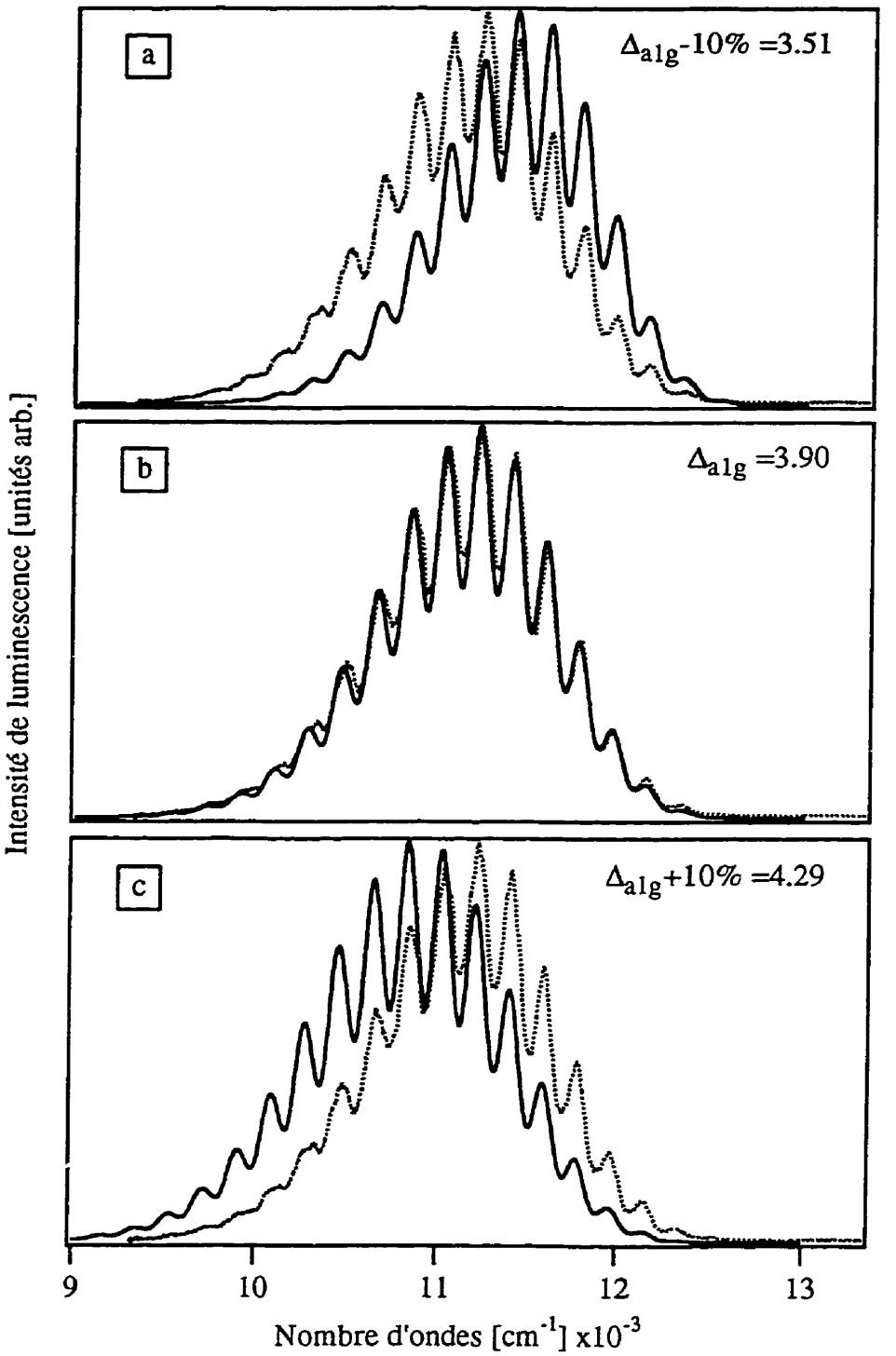


Figure 3.17 Spectres de luminescence calculés (—) et expérimentaux (···) de K_2PdBr_4. (a), (b) et (c) représentent les variations de $\Delta_{a1g} \pm 10\%$ avec k_{a1g} = 211,0 cm^{-1} (état excité).

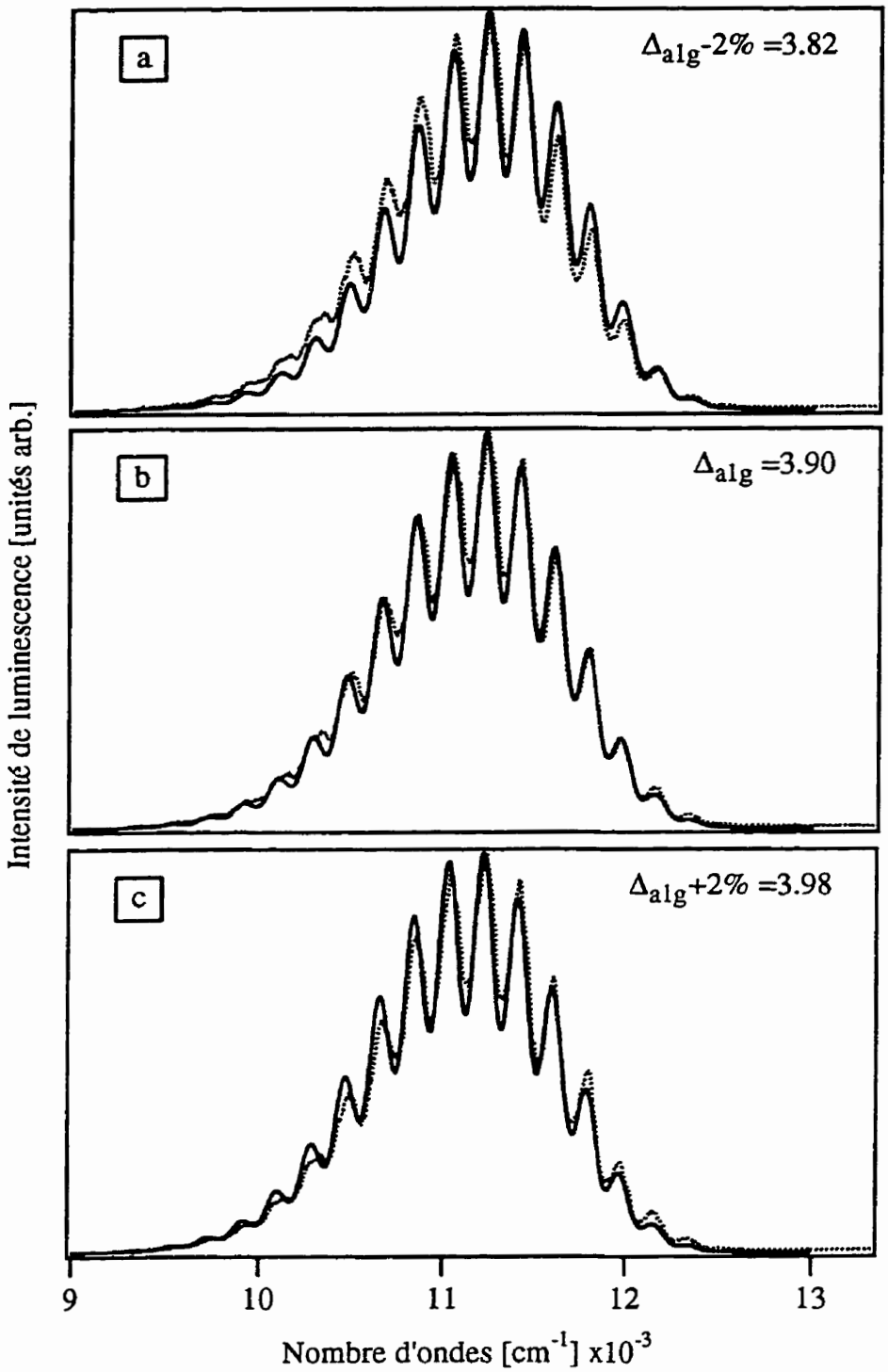


Figure 3.18 Spectres de luminescence calculés (—) et expérimentaux (···) de K_2PdBr_4. (a), (b) et (c) représentent les variations de $\Delta_{a1g} \pm 2\%$ avec $k_{a1g} = 211{,}0$ cm^{-1} (état excité).

Dans la majorité des cas, l'énergie vibrationnelle de l'état excité est identique ou inférieure à l'énergie vibrationnelle de l'état fondamental qui est de 187,4 cm^{-1}. Nous avons alors calculé des spectres théoriques en prenant l'énergie vibrationnelle de l'état excité comme étant égale à l'énergie vibrationnelle obtenue à partir des spectres Raman.[47] Les résultats sont montrés à la Figure 3.19. La Figure 3.19b représente le meilleur ajustement obtenu en prenant les mêmes énergies vibrationnelles pour l'état fondamental et excité. L'accord du spectre calculé avec l'expérience est inférieur au spectre calculé avec une valeur de 211,0 cm^{-1} pour $k_{a_{1g}}$ de l'état excité. Les Figures 3.19a et 3.19c représentent les spectres calculés avec $k_{a_{1g}}$ de l'état excité égale à 187,4 cm^{-1} et avec une variation de $\Delta_{a_{1g}}$ de 2%.

La Figure 3.20 montre l'effet d'un changement de l'énergie vibrationnelle de l'état excité. L'augmentation de l'énergie vibrationnelle de l'état excité implique que l'intensité du spectre calculé à basse et à haute énergie diminue. Dans la Figure 3.20a, $k_{a_{1g}}$ de l'état excité est égale à $k_{a_{1g}}$ de l'état fondamental. L'accord de l'intensité du spectre calculé à basse et à haute énergie n'est pas très bon comparativement à la Figure 3.20b qui représente le spectre calculé à partir des valeurs du tableau 3.2. La Figure 3.20c représente $k_{a_{1g}}$ de l'état excité +10%. L'intensité du spectre calculé à basse énergie est trop intense comparativement au spectre expérimental. Donc, l'énergie vibrationnelle ($k_{a_{1g}}$) de l'état excité pour K_2PdBr_4 est 211,0 cm^{-1}.

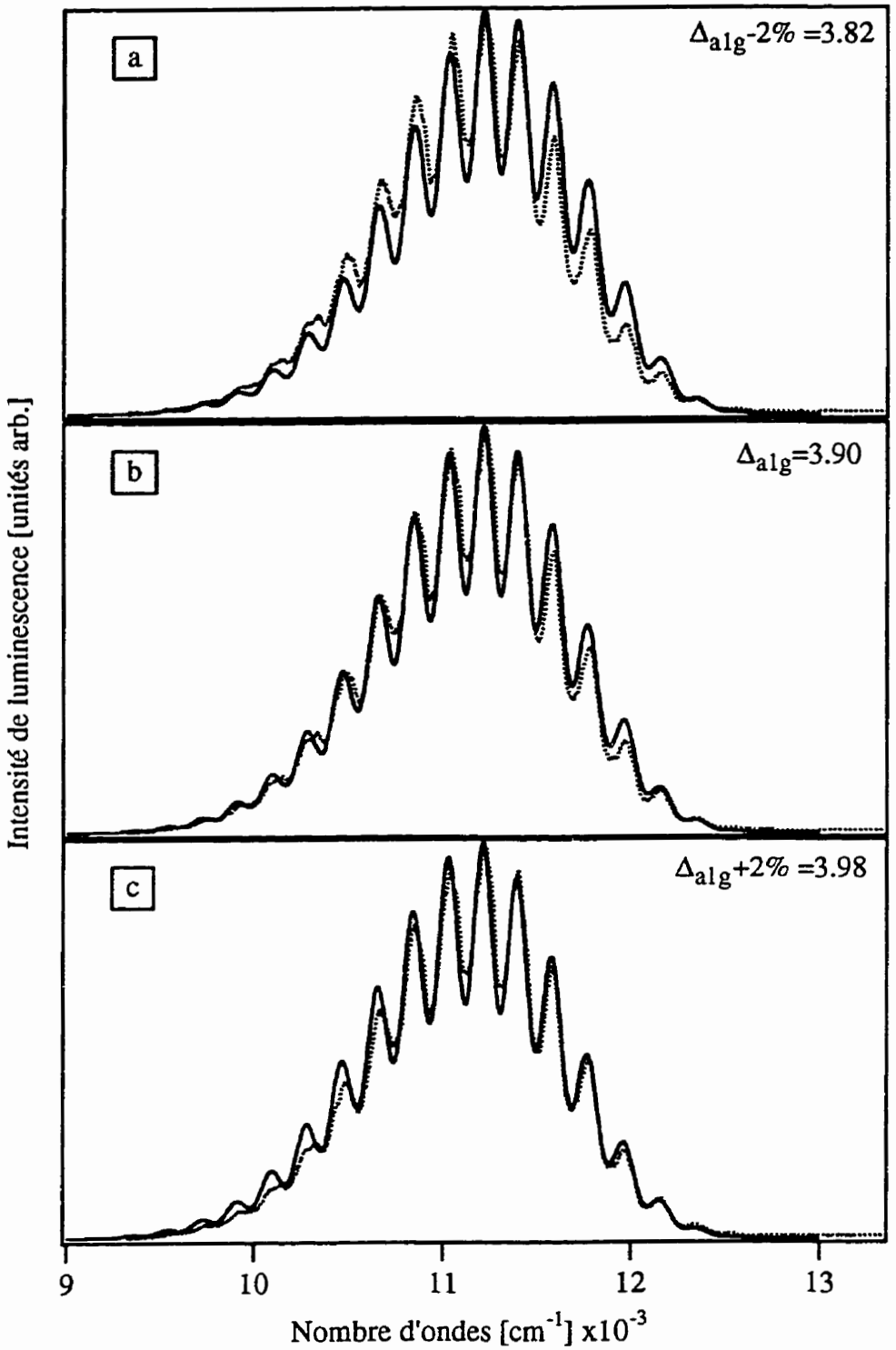


Figure 3.19 Spectres de luminescence calculés (—) et expérimentaux (···) de K_2PdBr_4. (a), (b) et (c) représentent les variations de $\Delta_{a1g} \pm 2\%$ avec k_{a1g} = 187,4 cm^{-1} (état excité).

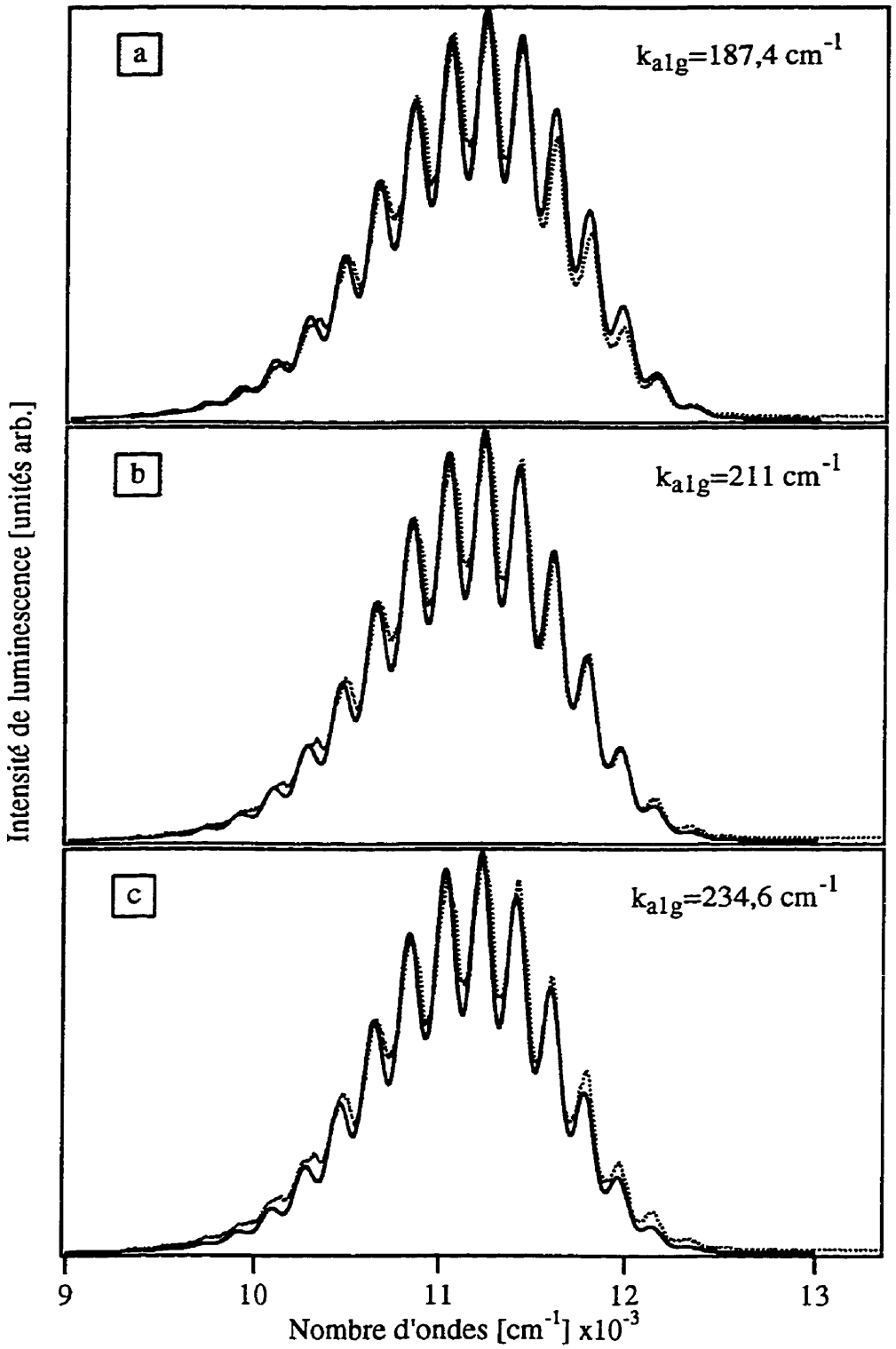


Figure 3.20 Spectres de luminescence calculés (—) et expérimentaux (···) de K_2PdBr_4. (a), (b) et (c) représentent les variations de k_{a1g} (état excité).

La Figure 3.21 représente une variation de la position des minima des potentiels des états excités selon la deuxième coordonnée normale, soit le mode de vibration non-totalement symétrique b_{1g}. Une diminution de 40% de Δb_{1g} montre que le spectre théorique manque d'intensité à basse énergie, mais que l'intensité du spectre théorique à haute énergie est quand même acceptable. Lorsqu'il y a une augmentation de Δb_{1g} par 40%, nous voyons que le spectre théorique est complètement décalé vers le rouge. La grande différence entre Δb_{1g} - 40% (Figure 3.21a) et Δb_{1g} + 40% (Figure 3.21b) provient principalement de la forme des puits d'énergie potentielle et, par conséquent, de la fonction propre. Les fonctions propres pour $\Delta b_{1g} \pm 40\%$ et pour $\Delta b_{1g} \pm 10\%$ sont montrées à la Figure 3.22. La Figure 3.22 montre que plus nous augmentons la séparation des minima des potentiels des états excités, plus la fonction propre va s'éloigner de la position d'origine. Lorsque nous augmentons Δb_{1g} d'au moins 40%, nous voyons que la fonction propre possède deux maxima. C'est pour cette raison qu'il y a une grande différence entre les spectres d'émission calculés avec $\Delta b_{1g} + 40\%$ et avec $\Delta b_{1g} - 40\%$.

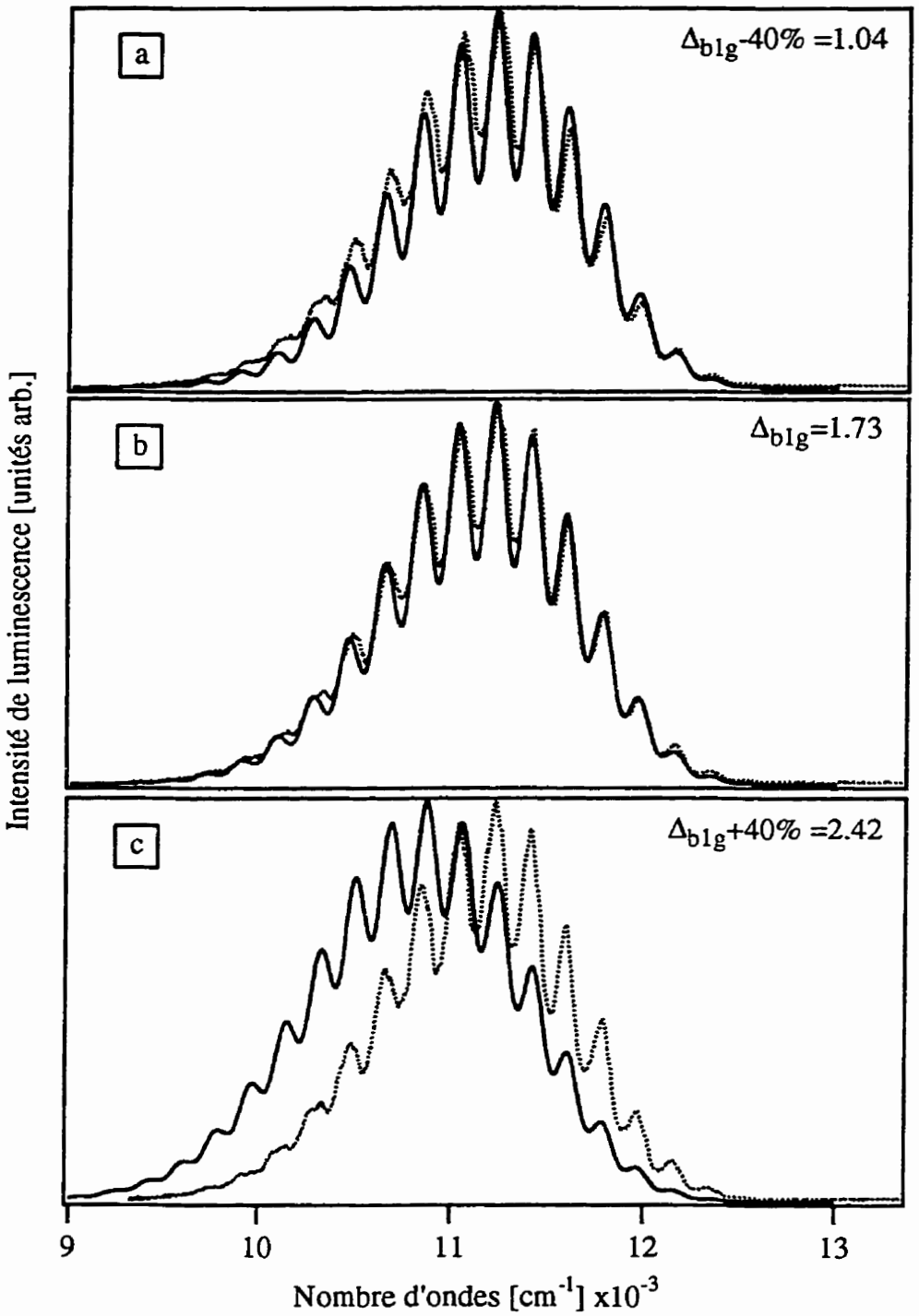


Figure 3.21 Spectres de luminescence calculés (—) et expérimentaux (···) de K_2PdBr_4. (a), (b) et (c) représentent les variations de $\Delta_{b1g} \pm 40\%$.

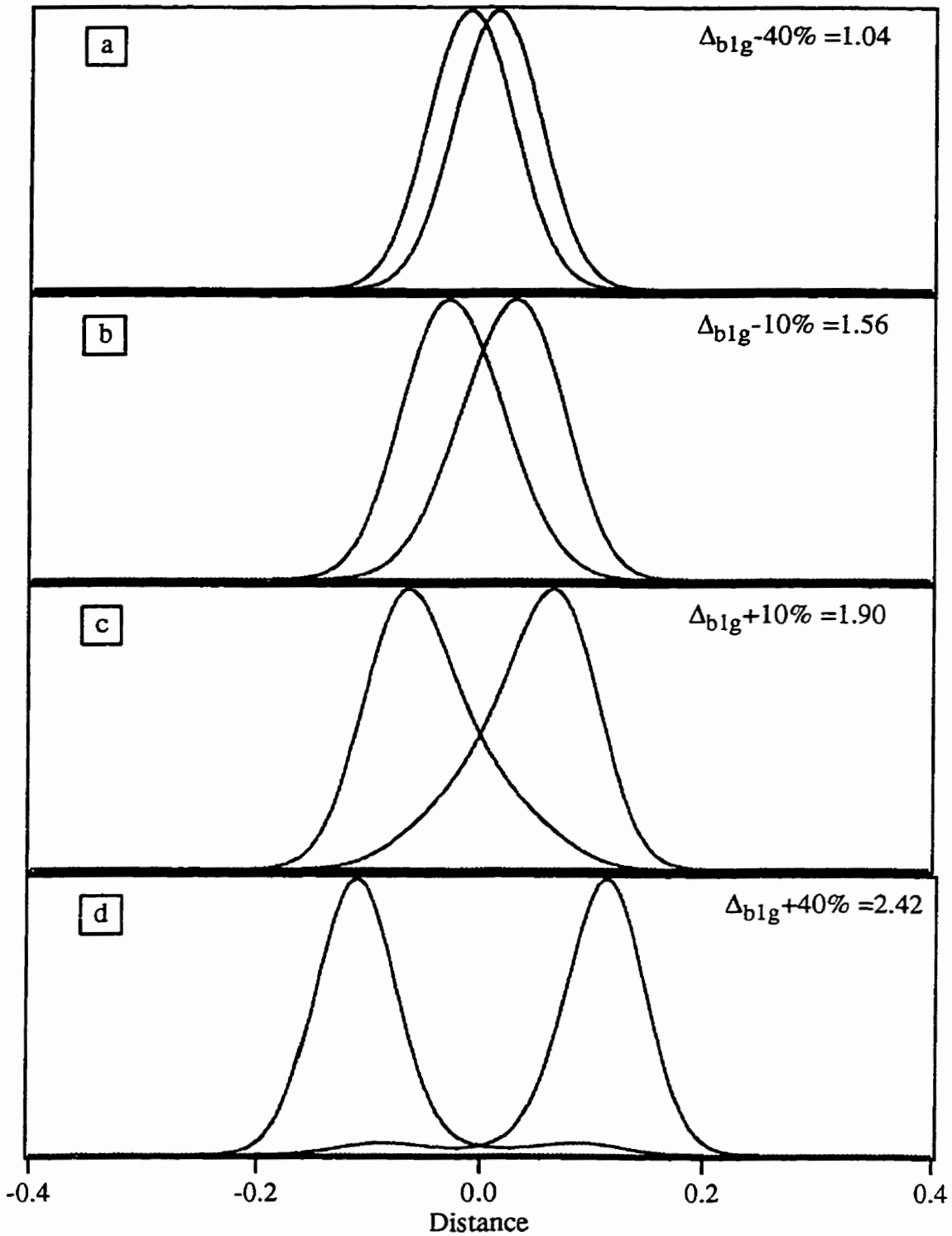


Figure 3.22 (a), (b), (c) et (d) représentent les variations des fonctions propres de K_2PdBr_4 lorsque $\Delta_{b1g} \pm 10\%$ et $\pm 40\%$.

La Figure 3.23 correspond à $\Delta b_{1g} \pm 10\%$ avec tous les autres paramètres constants. Une augmentation ou une diminution de seulement 10% de la valeur de Δb_{1g} mène à une détérioration de l'accord des intensités. L'erreur sur la détermination de la position des minima des potentiels des états excités de la coordonnée non-totalement symétrique b_{1g} est inférieure à 10%.

Une dernière source d'erreur de notre modèle est la détermination de l'énergie de l'état émissif. Cette énergie est déterminée à partir de l'origine électronique expérimentale, E_{00}. L'origine électronique déterminée à partir du spectre de luminescence de K_2PdBr_4 est de 12 525 cm^{-1}. Il est possible que l'origine électronique ne se situe pas à 12 525 cm^{-1} mais plutôt à 12 525 $cm^{-1} + k_{a_{1g}}$. La cause de cette différence proviendrait de la sensibilité de l'appareillage et du rapport signal versus bruit de fond.

La Figure 3.24 représente les meilleurs spectres théoriques calculés à partir d'une origine électronique de 12 712 cm^{-1} ($E_{00} + k_{a_{1g}}$). La Figure 3.24a représente le calcul avec une énergie vibrationnelle de l'état excité de 187,4 cm^{-1}. Le même calcul a été effectué avec deux autres valeurs de l'énergie vibrationnelle. Ces valeurs sont de 211,0 cm^{-1} (Figure 3.24b) et de 230,0 cm^{-1} (3.24c). Le spectre calculé de la Figure 3.24c correspond le plus au spectre expérimental. Si l'origine électronique se trouve à 12 712 cm^{-1}, il faut que l'énergie vibrationnelle de l'état excité soit encore plus élevé que la valeur trouvée dans le tableau 3.2. Mais dans la majorité des cas, l'énergie vibrationnelle de l'état excité est inférieure ou égale à l'énergie vibrationnelle de l'état fondamental. Après l'examen des alternatives, le meilleur ajustement avec des paramètres qui ont du sens est obtenu en utilisant E_{00} = 12 525 cm^{-1}.

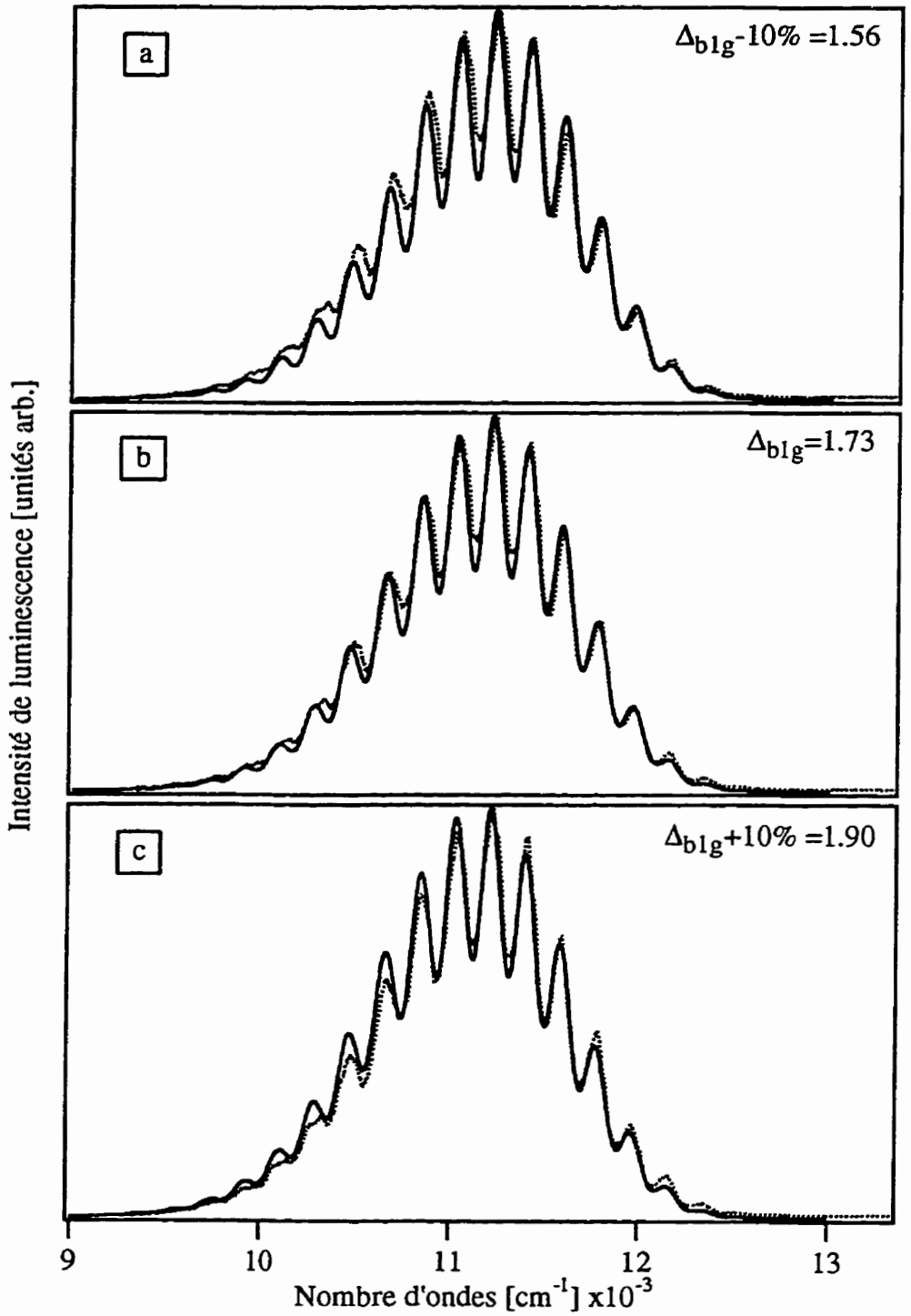


Figure 3.23 Spectres de luminescence calculés (—) et expérimentaux (···) de K_2PdBr_4. (a), (b) et (c) représentent les variations de $\Delta_{b1g} \pm 10\%$.

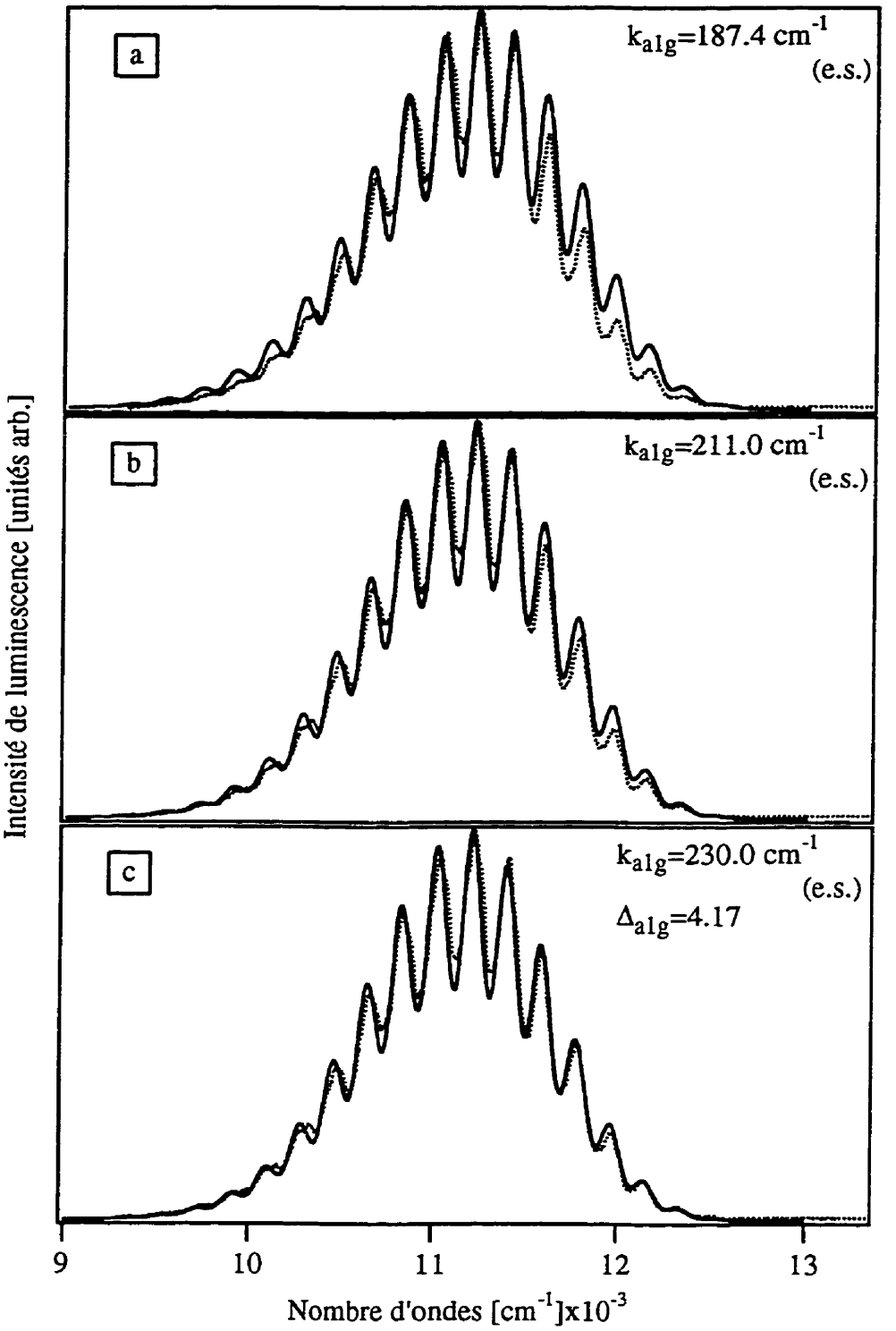


Figure 3.24 Spectres de luminescence calculés (—) et expérimentaux (···) de K_2PdBr_4. (a), (b) et (c) représentent les variations de k_{a1g} (état excité) avec E_{00} = 12 712 cm^{-1}.

Dans le but de vérifier le bon fonctionnement de notre modèle, nous avons reproduit l'analyse spectroscopique de K_2PtCl_4, un composé dont le spectre théorique a déjà été calculé.[7] Les résultats sont identiques aux analyses déjà effectuées.[7] L'analyse des spectres avec notre modèle est donc reproductible et fiable.

3.5 Conclusion

En résumé, nous avons caractérisé l'état excité de plus basse énergie de deux complexes métalliques du palladium ayant une géométrie plan carré ($[PdCl_4]^{2-}$ et $[PdBr_4]^{2-}$). Cette caractérisation s'est faite en combinant des mesures spectroscopiques détaillées et différents modèles théoriques. Les changements de longueurs de liaison dans l'état excité de plus basse énergie sont de 0,12 Å pour une paire d'ions halogènes opposés l'un par rapport à l'autre pour les deux composés K_2PdBr_4 et K_2PdCl_4. Pour l'autre paire de liaisons, les changements sont de 0,09 Å et de 0,07 Å pour K_2PdCl_4 et K_2PdBr_4, respectivement. Les spectres de luminescence dans le proche infrarouge indiquent des distorsions selon deux différentes coordonnées normales, le mode de vibration totalement symétrique a_{1g} et le mode de vibration non-totalement symétrique b_{1g}. Le mode vibrationnel non-totalement symétrique b_{1g} origine d'un effet Jahn-Teller pour des complexes de symétrie plan carré. La présence d'une séparation énergétique entre le spectre d'absorption et le spectre de luminescence est une conséquence des distorsions dans l'état émissif pour le composé K_2PdBr_4 ainsi que pour le composé K_2PdCl_4.

Le calcul d'erreur sur les paramètres ajustables de notre modèle nous permet d'estimer l'erreur sur les changements de la longueur de liaison δr(Pd-X) des équations 3.8 et 3.9. Une erreur maximale de 1% est estimée pour la position du minimum du potentiel de l'état excité le long de la coordonnée a_{1g} et une erreur de 10% pour la

coordonnée b_{1g}. Ces erreurs correspondent à une erreur approximative de 0,01 Å sur les changements des longueurs de liaison dans le premier état excité.

Chapitre 4: Spectroscopie électronique de $[Pd(SCN)_4]^{2-}$ (symétrie C_i)

4.1 Introduction

Le tétrathiocyanatopalladate de dipotassium est un composé de prédilection pour donner suite à l'analyse spectroscopique du K_2PdBr_4 et du K_2PdCl_4 présentée au chapitre précédent. Les complexes à l'état solide possèdent une symétrie C_i (groupe spatial $P2_1/a$, monoclinique).[62] Les unités moléculaires possèdent donc une symétrie moins élevée que les halogénures du palladium(II).

Malgré une luminescence intense observée pour $[PdBr_4]^{2-}$ et pour $[PdCl_4]^{2-}$,[63] aucune luminescence n'a été observée pour $K_2Pd(SCN)_4$.[12] Plusieurs études ont été faites pour déterminer la structure exacte de ce complexe.[62,64,65] La structure de $[Pd(SCN)_4]^{2-}$ est:

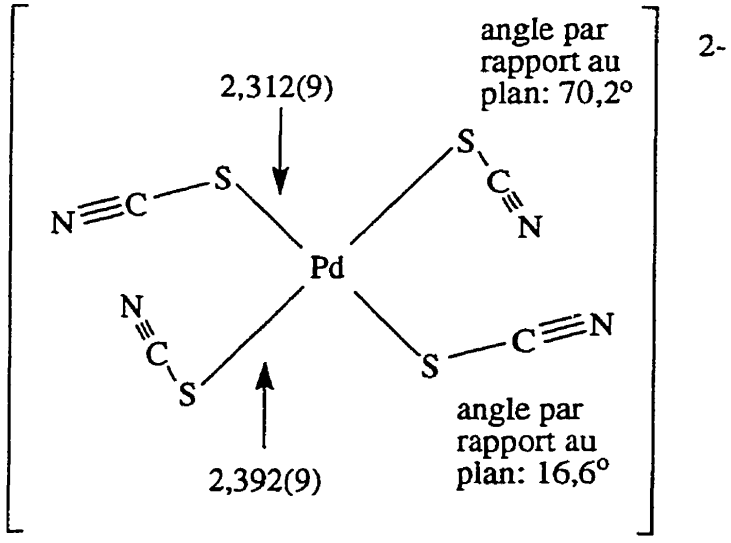


Figure 4.1 Anions $[Pd(SCN)_4]^{2-}$ dans $K_2Pd(SCN)_4$.[62]

La Figure 4.1 montre que les quatre groupements thiocyanate ne sont pas tous dans le même plan. Deux groupements thiocyanate ont un angle de 16,6° par rapport au plan, tandis que les deux autres ont un angle de 70,2°. L'unité moléculaire $[Pd(SCN)_4]^{2-}$ est donc non planaire. Les ions ne s'empilent pas exactement au-dessus les uns des autres comme dans le cas des complexes halogénés du chapitre 3. Les anions $[Pd(SCN)_4]^{2-}$ sont plutôt décalés de sorte que le voisin immédiat d'un palladium est un soufre provenant d'une autre unité $[Pd(SCN)_4]^{2-}$. La distance Pd-S(voisin) est de 3,66 Å.[62]

Une façon d'éliminer les interactions Pd-S(voisin) est d'utiliser un éther à couronne. L'utilisation du 18-couronne-6 va augmenter les distances entre les $[Pd(SCN)_4]^{2-}$ car les 6 oxygènes dans le 18-couronne-6 sont situés idéalement pour former des complexes stables avec les ions de potassium. Le diamètre de K^+ est de 2,66 Å et le cation formé à partir du 18-couronne-6 aura un diamètre beaucoup plus élevé (environ 9 à 10 Å). En utilisant un éther à couronne, $[Pd(SCN)_4]^{2-}$ passerait d'une symétrie C_i à une symétrie C_{4h} car nous croyons que les groupements thiocyanate vont se retrouver dans le même plan que Pd^{2+}. On peut représenter schématiquement le complexe $[K(18\text{-couronne-}6)]_2[Pd(SCN)_4]$ de la façon suivante:

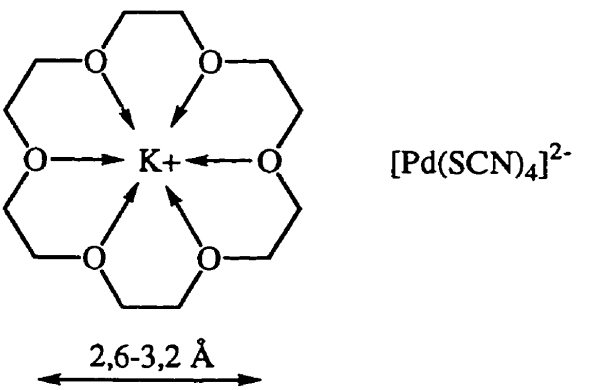


Figure 4.2 Représentation du complexe $[K(18\text{-couronne-}6)]_2[Pd(SCN)_4]$.

Nous avons trouvé dans la littérature la structure cristalline d'un autre complexe avec cette séparation importante, le thiocyanatopalladate de lignocaïne.[66] La lignocaïne est un gros cation organique ($C_{14}H_{22}N_2O^+$) qui produit le même effet que l'utilisation du 18-couronne-6, soit d'isoler les différents anions pour que les thiocyanates adoptent une symétrie se rapprochant de C_{4h}. Lorsqu'on étudie attentivement la structure cristalline de ce complexe, on voit que les groupements thiocyanates ne sont pas exactement dans le plan. Ce complexe n'est donc pas exactement de symétrie C_{4h}. Les angles de déviation par rapport au plan sont de 0,5° pour deux groupements thiocyanate et de 15,0° pour les deux autres groupements. Rigoureusement, ce complexe est de symétrie C_i et la structure cristalline correspond au groupe spatial $P2_1/n$ (monoclinique).[66] La représentation schématique de la (lignocaïne)$_2$[Pd(SCN)$_4$] est:

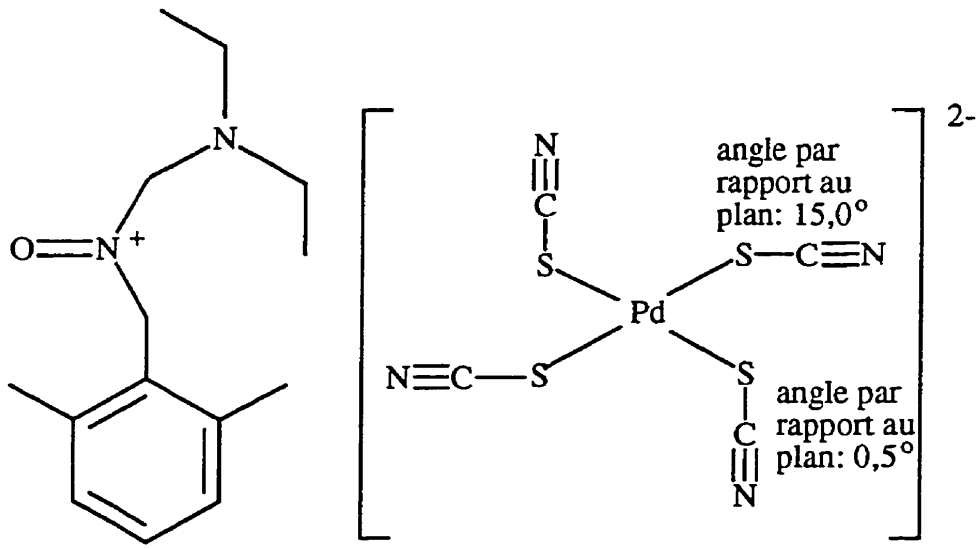


Figure 4.3 Représentation du complexe (lignocaïne)$_2$[Pd(SCN)$_4$].

Les longueurs de liaisons Pd-S sont une indication que l'utilisation de la lignocaïne comme cation augmente la symétrie de $[Pd(SCN)_4]^{2-}$. Les longueurs de liaisons de Pd-S sont 2,323 Å et 2,340 Å donc deux longueurs plus semblables.[66] Les longueurs

de liaisons pour $K_2Pd(SCN)_4$ ont une différence plus importante soit 2,312 Å et 2,392 Å indiquant ainsi une symétrie moins élevée pour l'unité moléculaire $[Pd(SCN)_4]^{2-}$ dans $K_2Pd(SCN)_4$.[62] Le ligand thiocyanate est probablement l'un des ligands ambidentate les plus étudiés et il forme une grande variété de complexes avec le Pd(II).[64]

4.2 Synthèse et cristallisation des complexes $[Pd(SCN)_4]^{2-}$

$K_2Pd(SCN)_4$ a été préparé à partir d'une solution aqueuse de K_2PdCl_4 en utilisant les procédures décrites en littérature.[67] La substitution de ligands se fait en utilisant une solution aqueuse de K_2PdCl_4 que l'on fait réagir avec un excès d'une solution aqueuse de KSCN. Lorsqu'on ajoute la solution de KSCN, la solution passe du kaki au rouge-vin. Le mélange est porté à reflux pendant environ 2 heures. La solution devient alors de plus en plus foncée.

$$[PdCl_4]^{2-}(aq) + 4\,[SCN]^-(aq) \xrightarrow{\Delta} [Pd(SCN)_4]^{2-}(aq) + 4\,Cl^-(aq)$$

La cristallisation a été obtenue par évaporation lente d'une solution saturée de $K_2Pd(SCN)_4$ dans du 1-butanol. À noter que le K_2PdCl_4 est insoluble dans le 1-butanol, c'est donc un solvant idéal pour purifier le $K_2Pd(SCN)_4$. Le temps de cristallisation a été d'environ 2 à 3 semaines. Les matériaux de départ ont été achetés de Strem Chemicals. Les numéros des produits sont 46-2126 pour K_2PdCl_4 et 93-1952 pour KSCN. Les cristaux de $K_2Pd(SCN)_4$ sont de fines aiguilles de couleur rouge-vin.

La réaction entre $K_2Pd(SCN)_4$ et 18-couronne-6 se produit en solution dans le 1-butanol. Premièrement, on dissout $K_2Pd(SCN)_4$ dans un minimum de 1-butanol chaud et on laisse refroidir la solution. Le 18-couronne-6 est ajouté en excès dans la solution. La solution est mise au réfrigérateur pour une période d'environ une semaine. Les cristaux obtenus sont d'une teinte rosée mais très pâle.

La substitution des cations potassium par la lignocaïne se fait en utilisant une solution aqueuse de $[Pd(SCN)_4]^{2-}$ que l'on fait réagir avec un excès d'une solution aqueuse de lignocaïne. La cristallisation du complexe se fait sur une période d'environ 24 heures. La recristallisation a été obtenue par évaporation lente d'une solution saturée dans l'éthanol. Le 18-couronne-6 et la lignocaïne ont été achetés de Sigma et leur numéros de référence sont C 5515 et L 5647.

4.3 Résultats spectroscopiques

La description expérimentale pour les spectres Raman, d'excitation, de luminescence et pour les mesures des durées de vie est donnée dans le chapitre 2. Les filtres utilisés pour les spectres de luminescence (Schéma 2.1) sont le Schott BG 18 et le Schott RG 610. L'émission a été détectée avec un photomultiplicateur R406 connecté à un amplificateur lock-in. Nous avons utilisé un filtre Schott KV 418 (monochromateur Spex 500M) et un filtre Schott RG 780 (monochromateur Spex 1800) pour les spectres d'excitation (Schéma 2.2). Le filtre utilisé devant la fente d'entrée du monochromateur pour les durées de vie de luminescence est le Schott RG 610 (Schéma 2.3).

Selon la spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier, on peut conclure que la majorité des thiocyanates sont liés au palladium par le soufre. Ce résultat est en accord avec les résultats cristallographiques. La fréquence typique d'une élongation

υ(C-N) pour un thiocyanate lié par le soufre est 2130-2085 cm^{-1} (généralement un pic étroit). Un ligand thiocyanate lié par l'azote donne une bande entre 2100-2050 cm^{-1} (généralement large); les fréquences υ(C-S) et δ(N-C-S) sont également utiles dans l'analyse du complexe. Les fréquences infrarouges caractéristiques du tétrathiocyanato palladate de dipotassium sont résumées dans la littérature.[64] Les fréquences du spectre expérimental et les valeurs de la littérature[64] sont comparées dans le tableau 4.1.

La spectroscopie Raman nous donne deux fréquences de vibration. Une fréquence de vibration de 280,7 cm^{-1} correspondant au mode de vibration de symétrie totale (a_g). Une seconde fréquence de vibration est obtenue à 181,0 cm^{-1} correspondant à un autre mode de vibration de symétrie totale (a'_g).

Tableau 4.1. Analyse du spectre infrarouge de $K_2Pd(SCN)_4$.

liaison	Pd-SCN[a] (cm^{-1})	Pd-NCS[a] (cm^{-1})	$K_2Pd(SCN)_4$ expérimental (cm^{-1})
υ(C-N)	2130-2085 (pic étroit)	2100-2050 (bande large)	2123,3 2096,0 2046,8 (pics étroits)
υ(C-S)	720-690	860-780	802,0 746,9 704,5
δ(N-C-S)	500-400 (plusieurs pics)	480-460 (pic simple)	484,4 468,7 442,0 432,3 (plusieurs pics)
υ(Pd-SCN)	320-290	-------	300,8 287,5
υ(Pd-NCS)	-------	270-260	-------

[a]réf.[64]

Les spectres de luminescence et d'excitation de $K_2Pd(SCN)_4$ sont montrés à la Figure 4.4. L'observation de spectres identiques obtenus avec des cristaux provenant de différentes synthèses est une évidence expérimentale que le spectre de luminescence provient de chromophores $[Pd(SCN)_4]^{2-}$ et non d'une minorité de trappes émettrices. Le spectre de luminescence à 7 K montre une structure vibronique peu résolue. La résolution disparaît pour une température supérieure à 10 K. Le maximum de la bande

de luminescence se situe à 12 540 cm^{-1} et sa largeur à mi-hauteur est d'environ 1 800 cm^{-1}. L'origine électronique est de 14 450 cm^{-1}. L'intensité de cette bande diminue de façon remarquablement rapide avec une augmentation de la température. Le signal de luminescence n'est plus détectable pour une température supérieure à 50 K, mais à 7 K l'intensité est très élevée.

À partir de l'épaulement à basse énergie du spectre d'excitation, nous évaluons que le maximum de la bande d'excitation se situe à 16 690 cm^{-1}. Cette énergie correspond très bien à la première bande d'absorption se situant à 16 700 cm^{-1}.[12] Le déplacement de Stokes obtenu à partir du maximum de la bande d'excitation à basse énergie et du maximum de la bande d'émission est de 4 120 cm^{-1}. Ce déplacement de Stokes est inférieur en énergie par rapport à son analogue du platine (5 100 cm^{-1}).[12] Cependant, il est supérieur en énergie comparativement à K_2PdCl_4 (de 255 cm^{-1}) et à K_2PdBr_4 (de 700 cm^{-1}). La lacune énergétique pour $K_2Pd(SCN)_4$ est plus faible que pour les halogénures du palladium(II). $K_2Pd(SCN)_4$ possède une lacune énergétique d'environ 350 cm^{-1}, tandis que pour $[PdCl_4]^{2-}$ elle est de 700 cm^{-1} et pour $[PdBr_4]^{2-}$ elle est de 950 cm^{-1}.[63]

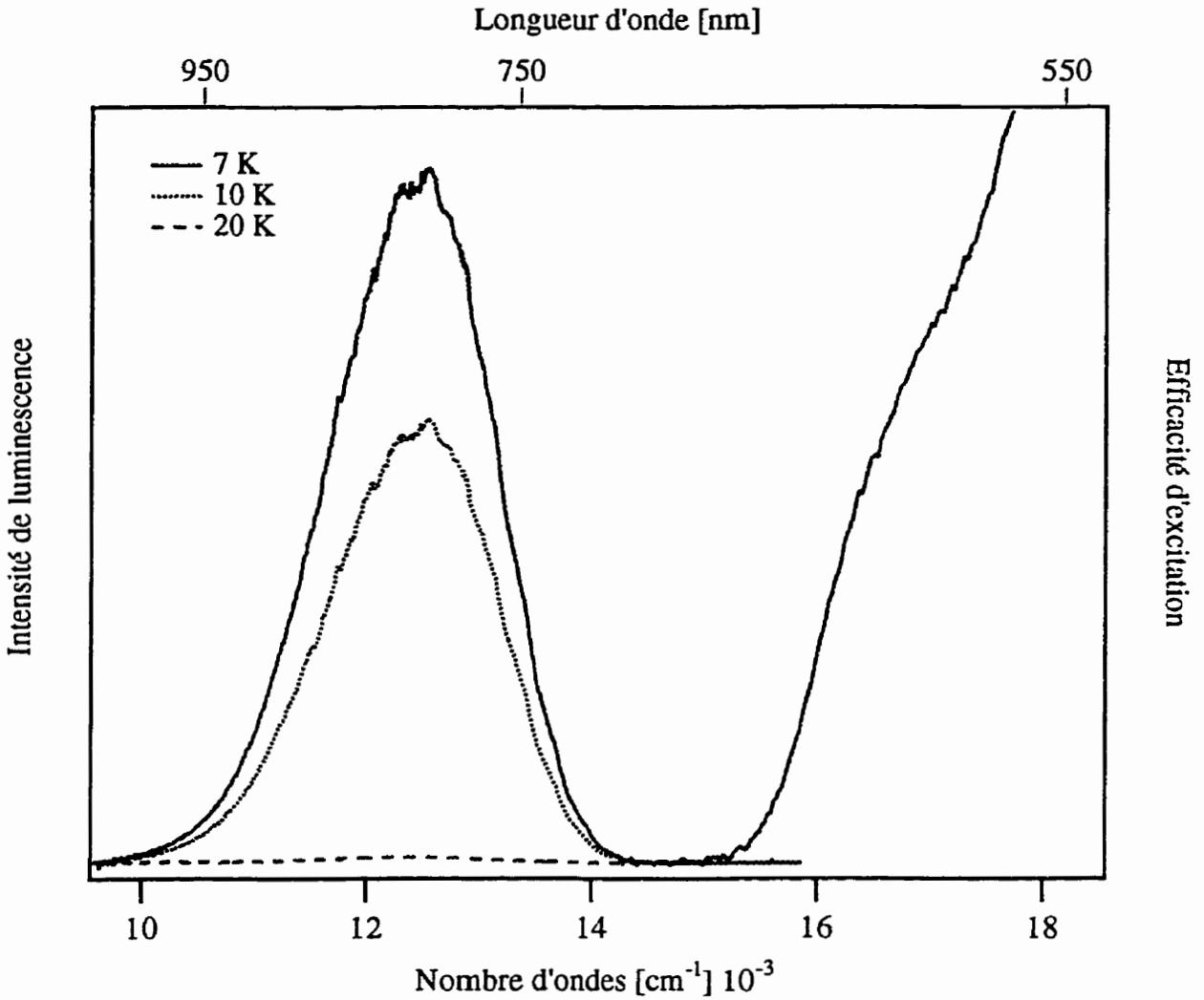


Figure 4.4 Spectres de luminescence et d'excitation de $K_2Pd(SCN)_4$.

La Figure 4.5 montre les durées de vie et les intensités de luminescence en fonction de la température pour $K_2Pd(SCN)_4$. Les mesures des durées de vie ont été effectuées à 796 nm (12 563 cm^{-1}), une longueur d'onde proche du maximum de la bande d'émission. Les durées de vie de luminescence ont été mesurées à quatre autres longueurs d'onde de détection soit: 730 nm (13 700 cm^{-1}), 745 nm (13 423 cm^{-1}), 850 nm (11 765 cm^{-1}) et 885 nm (11 300 cm^{-1}). L'ajustement aux courbes de décroissance à toutes les longueurs d'onde de détection à été fait avec une fonction biexponentielle. Les durées de vie pour $K_2Pd(SCN)_4$ ne sont presque pas affectées par la longueur d'onde de détection. Il y a un écart de moins de 2% entre les durées de vie à 796 nm (maximum de la bande d'émission) et celles détectées à 730 nm (longueur d'onde à laquelle l'intensité de luminescence est relativement faible). À 7 K, la durée de vie principale est de 4,15 ms (796 nm) et constitue 95% de l'intensité totale. La durée de vie courte est de 0,55 ms, composant seulement 5% de l'intensité totale. La transition entre l'état fondamental et le premier état excité est une transition interdite car les durées de vie (Figure 4.5) sont de l'ordre des millisecondes. Cette observation correspond bien à la faible intensité de la première bande d'absorption.[12] Pour K_2PdBr_4, nous avons clairement démontré que la transition électronique de plus basse énergie provenait d'une transition $^1A_{1g} \rightarrow {}^3E_g$ interdite par le spin.[63,68] Comme $K_2Pd(SCN)_4$ n'est pas de symétrie D_{4h} mais de symétrie C_i, cette première bande correspond à une transition $^1A_g \rightarrow {}^3A_g$. Cette bande est également interdite par la règle de sélection de spin.

Contrairement aux analogues des halogénures, les contributions relatives des durées de vie longue et courte change énormément entre 0 et 30 K. À 20 K, la durée de vie longue devient 0,85 ms et constitue seulement 31% de l'intensité totale, tandis que la durée de vie courte devient égale à 30 µs et correspond à la majorité de l'intensité totale, soit 69%. La décroissance rapide de l'intensité et les changements des durées de vie seront discutés dans la section suivante.

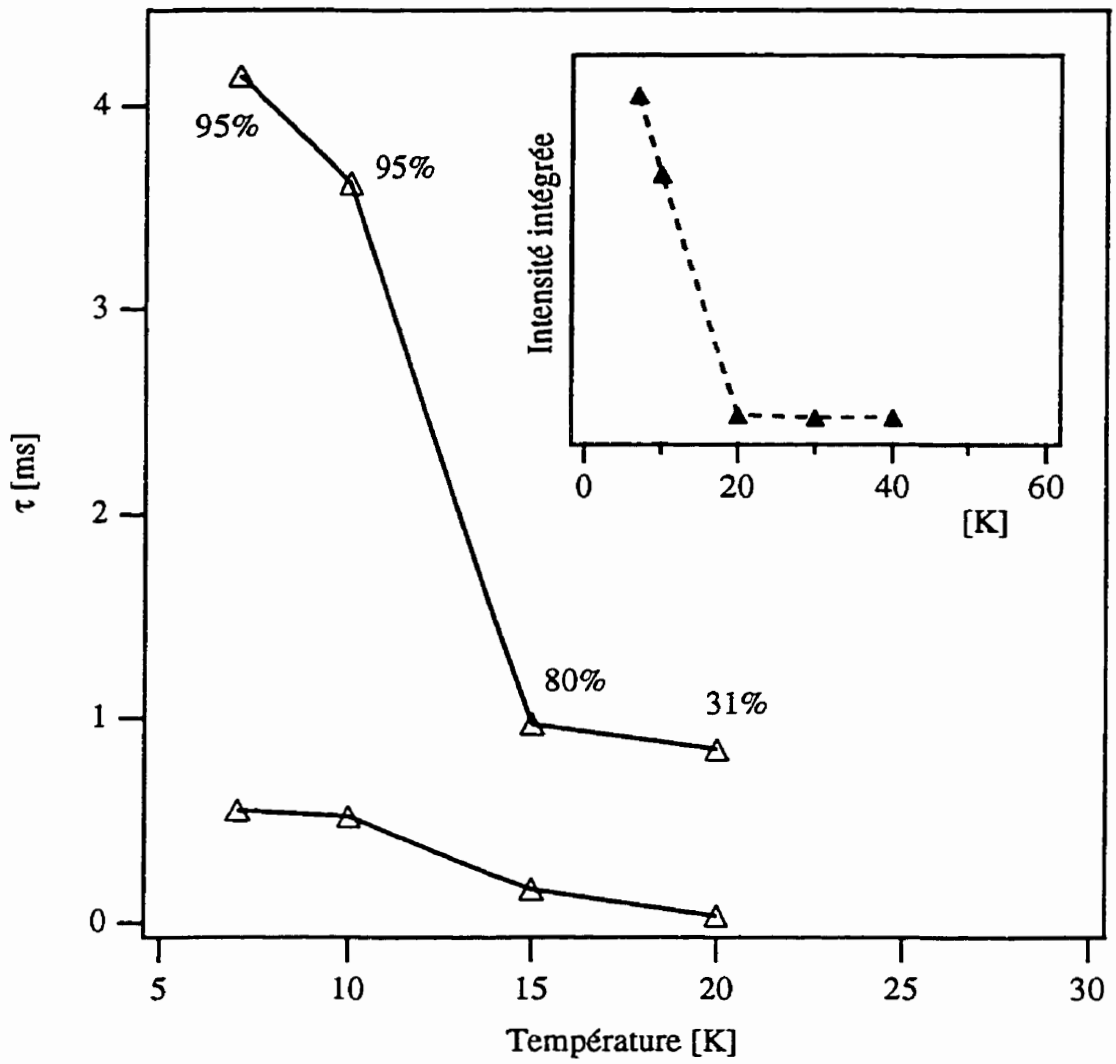


Figure 4.5 Durée de vie de luminescence à 796 nm de $K_2Pd(SCN)_4$ (double exponentielle, Δ) en fonction de la température. Les intensités de luminescence intégrées en fonction de la température de $K_2Pd(SCN)_4$ (▲) sont montrées dans l'encadré.

L'intensité de luminescence intégrée pour $K_2Pd(SCN)_4$ décroît avec un accroissement de la température, comme illustré dans l'encadré de la Figure 4.5. L'influence de la température sur l'intensité de luminescence démontre l'importance des processus de relaxation non-radiatifs. La présence de vibrations à haute fréquence provenant des ligands thiocyanate est la cause de ces désactivations non-radiatives rapides. Ces vibrations à haute fréquence sont absentes pour les halogénures du palladium(II).

L'intensité et la durée de vie de luminescence de $K_2Pd(SCN)_4$ en fonction de la température montrent toutes deux une décroissance très rapide entre 10 et 20 K. D'après les résultats obtenus pour les halogénures, la force d'oscillateur de la première transition électronique est peu influencée par une augmentation de la température. Ceci signifie que les processus radiatifs sont indépendants de la température dans cet intervalle. La durée de vie courte à 20 K domine l'intensité totale de luminescence (69%). Cette durée de vie de luminescence est attribuée à une deuxième espèce émettrice qui est probablement un complexe $[Pd(SCN)_4]^{2-}$ de géométrie légèrement différente. Cette deuxième espèce montre une décroissance de la durée de vie moins rapide. Son importance relative augmente avec la température à cause d'un transfert d'énergie.

Pour $K_2Pd(SCN)_4$, nous avons observé la même influence de la température sur l'intensité de luminescence pour deux échantillons différents. Les mesures de durée de vie pour deux échantillons ont mené à des différences de moins de 10% entre les valeurs.

Les spectres de luminescence et d'excitation de $[K(18\text{-couronne-}6)]_2[Pd(SCN)_4]$ sont montrés à la Figure 4.6. Aucune structure vibronique n'est observée à basse température. L'intensité de la bande de luminescence diminue de façon régulière avec une augmentation de la température entre 7 K et 130 K. Le signal de luminescence n'est plus détectable pour une température supérieure à 130 K, ce qui

est une température beaucoup plus élevée que pour $K_2Pd(SCN)_4$. Le maximum de la bande de luminescence se situe à 12 810 cm^{-1}, tandis que sa largeur à mi-hauteur est d'environ 2 200 cm^{-1}. L'origine électronique est de 15 010 cm^{-1}.

À partir de l'épaulement à basse énergie du spectre d'excitation, nous évaluons que le maximum de la bande d'excitation se situe à environ 17 000 cm^{-1}. Cette énergie est similaire à celle du composé $K_2Pd(SCN)_4$. Nous pouvons donc conclure que l'énergie de la première bande n'est pas influencée par un changement de cation. Elle correspond encore à une transition interdite par le spin. Le déplacement de Stokes obtenu à partir du maximum de la bande d'excitation à basse énergie et du maximum de la bande d'émission est de 4 190 cm^{-1}. Cette valeur est comparable au déplacement de Stokes obtenu pour $K_2Pd(SCN)_4$ (4 120 cm^{-1}).

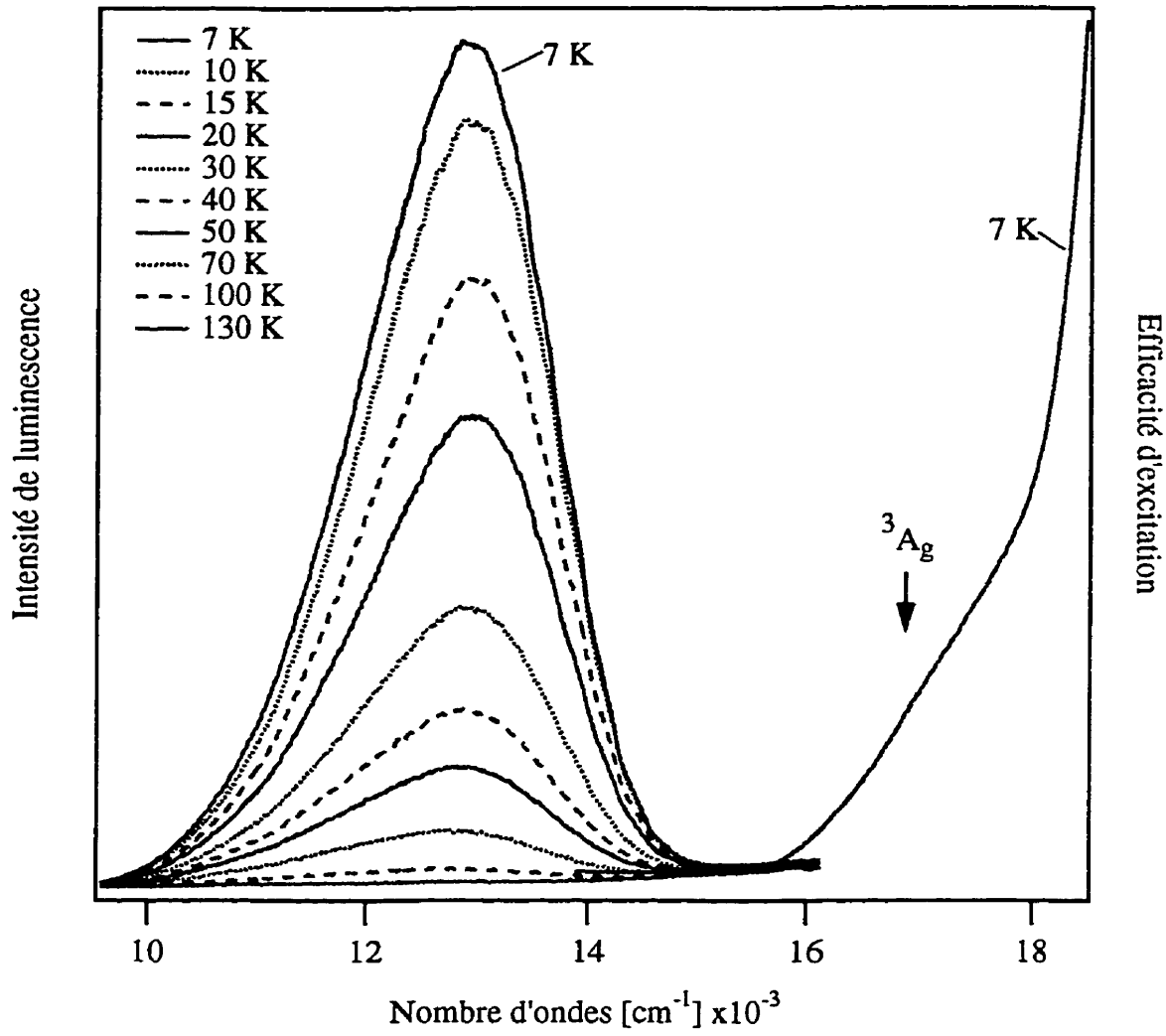


Figure 4.6 Spectres de luminescence et d'excitation de [K(18-couronne-6)]$_2$[Pd(SCN)$_4$].

La Figure 4.7 montre les durées de vie et les intensités de luminescence en fonction de la température pour $[K(18\text{-couronne-}6)]_2[Pd(SCN)_4]$. Les mesures des durées de vie ont été effectuées aux mêmes longueurs d'onde que pour $K_2Pd(SCN)_4$. Le meilleur ajustement requiert une fonction biexponentielle. Pour une longueur d'onde de détection de 796 nm à une température de 10 K, la durée de vie élevée est de 710 µs et constitue 89% de l'intensité totale. La durée de vie courte est de 116 µs, composant 11% de l'intensité totale.

Comme montré dans la Figure 4.7, les contributions relatives des durées de vie longues changent de 89% à 39% pour des températures de 10 K et 100 K, respectivement. Pour $K_2Pd(SCN)_4$ la contribution de la durée de vie longue était de 31% à 20 K. La comparaison avec $K_2Pd(SCN)_4$ nous montre que la durée de vie courte devient celle dominante non pas à 20 K comme pour $K_2Pd(SCN)_4$ mais plutôt pour une température d'environ 100 K. À 100 K, la durée de vie élevée est de 87,1 µs et constitue 39% de l'intensité totale, tandis que la durée de vie courte est de 20,2 µs, composant la majorité de l'intensité totale soit 61%.

L'encadré de la Figure 4.7 montre l'intensité de luminescence intégrée pour $[K(18\text{-couronne-}6)]_2[Pd(SCN)_4]$. L'intensité de luminescence décroît avec un accroissement de la température. Cette décroissance est plus régulière que pour $K_2Pd(SCN)_4$.

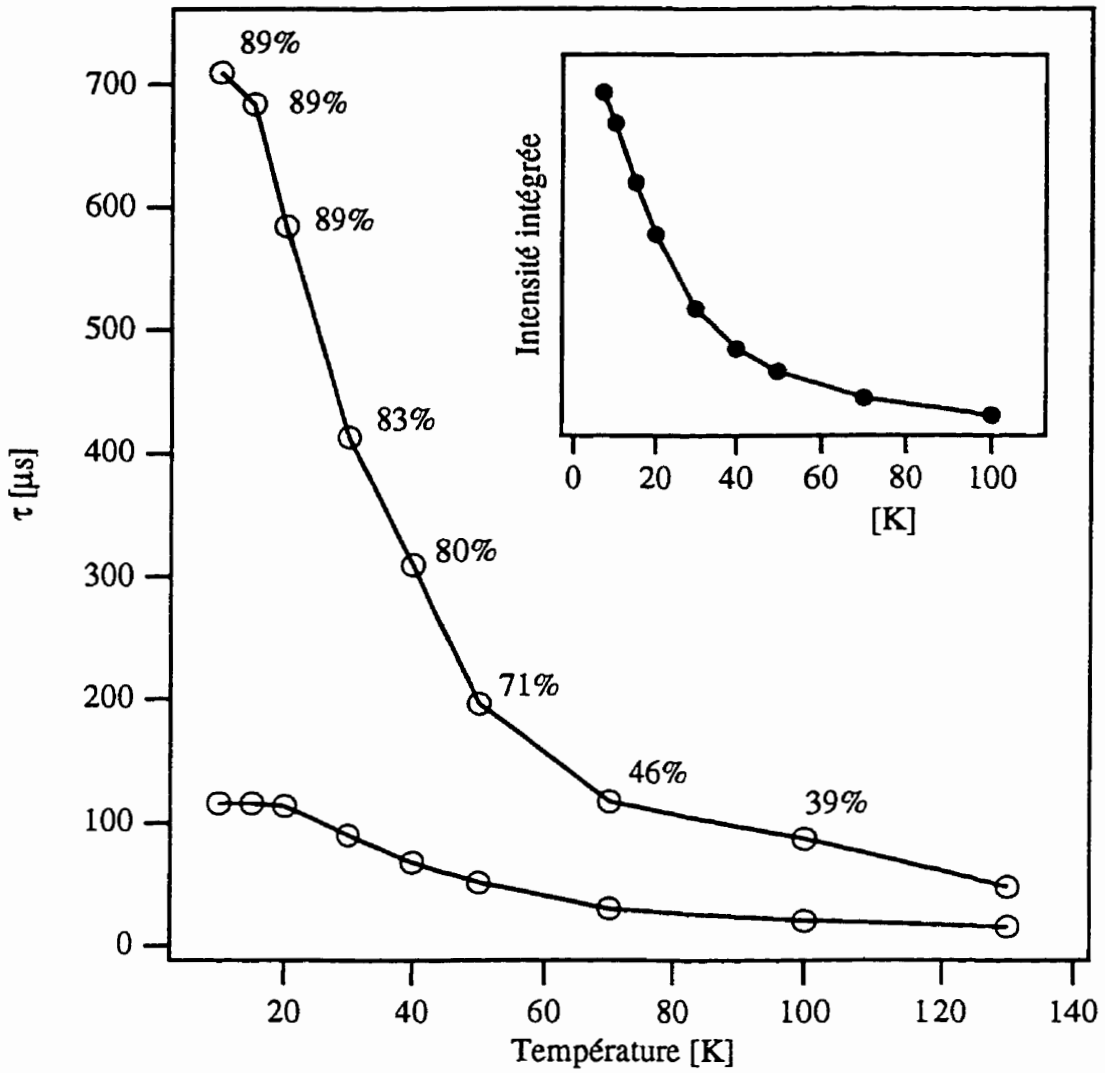


Figure 4.7 Durée de vie de luminescence à 796 nm de $[K(18\text{-couronne-}6)]_2[Pd(SCN)_4]$ (double exponentielle, ○) en fonction de la température. Les intensités de luminescence intégrées en fonction de la température de $[K(18\text{-couronne-}6)]_2[Pd(SCN)_4]$ (●) sont montrées dans l'encadré.

Les spectres de luminescence et d'excitation de (lignocaïne)$_2$[Pd(SCN)$_4$] sont montrés à la Figure 4.8. Le spectre de luminescence à 10 K montre une structure vibronique résolue et régulière. Des spectres non-résolus sont observés aux températures supérieures à 30 K et le signal de luminescence n'est plus détectable vers 70 K. L'origine électronique est de 14 430 cm^{-1}. Les positions et les intensités relatives des pics vibroniques ne montrent pas de changements significatifs entre 10 K et 30 K. Cependant, l'intensité ainsi que la largeur totale de la bande augmente avec une diminution de la température. Le maximum de la bande d'émission est à 12 780 cm^{-1} et montre une progression vibronique principale ayant une séparation de 276 ± 8 cm^{-1} entre ses membres. Tous les pics vibroniques sont accompagnés d'un deuxième pic ayant un espacement énergétique d'environ 134 ± 6 cm^{-1} de la progression principale. Ce deuxième pic ne provient pas d'une superposition de deux progressions. Le rapport des intensités des pics de la partie A (Figure 4.8) ne correspond pas au rapport des intensités des pics de la partie B. Ceci est une indication que la structure vibronique provient de deux modes de vibration différents.

Le maximum de la bande d'excitation se situe à 16 860 cm^{-1}. Comme pour [K(18-couronne-6)]$_2$[Pd(SCN)$_4$], nous pouvons conclure que cette première bande correspond à la première bande d'absorption de $K_2Pd(SCN)_4$. Le déplacement de Stokes de (lignocaïne)$_2$[Pd(SCN)$_4$] est comparable à ceux de $K_2Pd(SCN)_4$ et [K(18-couronne-6)]$_2$[Pd(SCN)$_4$]. Il est de 4 080 cm^{-1} comparativement à 4 120 cm^{-1} pour $K_2Pd(SCN)_4$ et 4 190 cm^{-1} pour [K(18-couronne-6)]$_2$[Pd(SCN)$_4$].

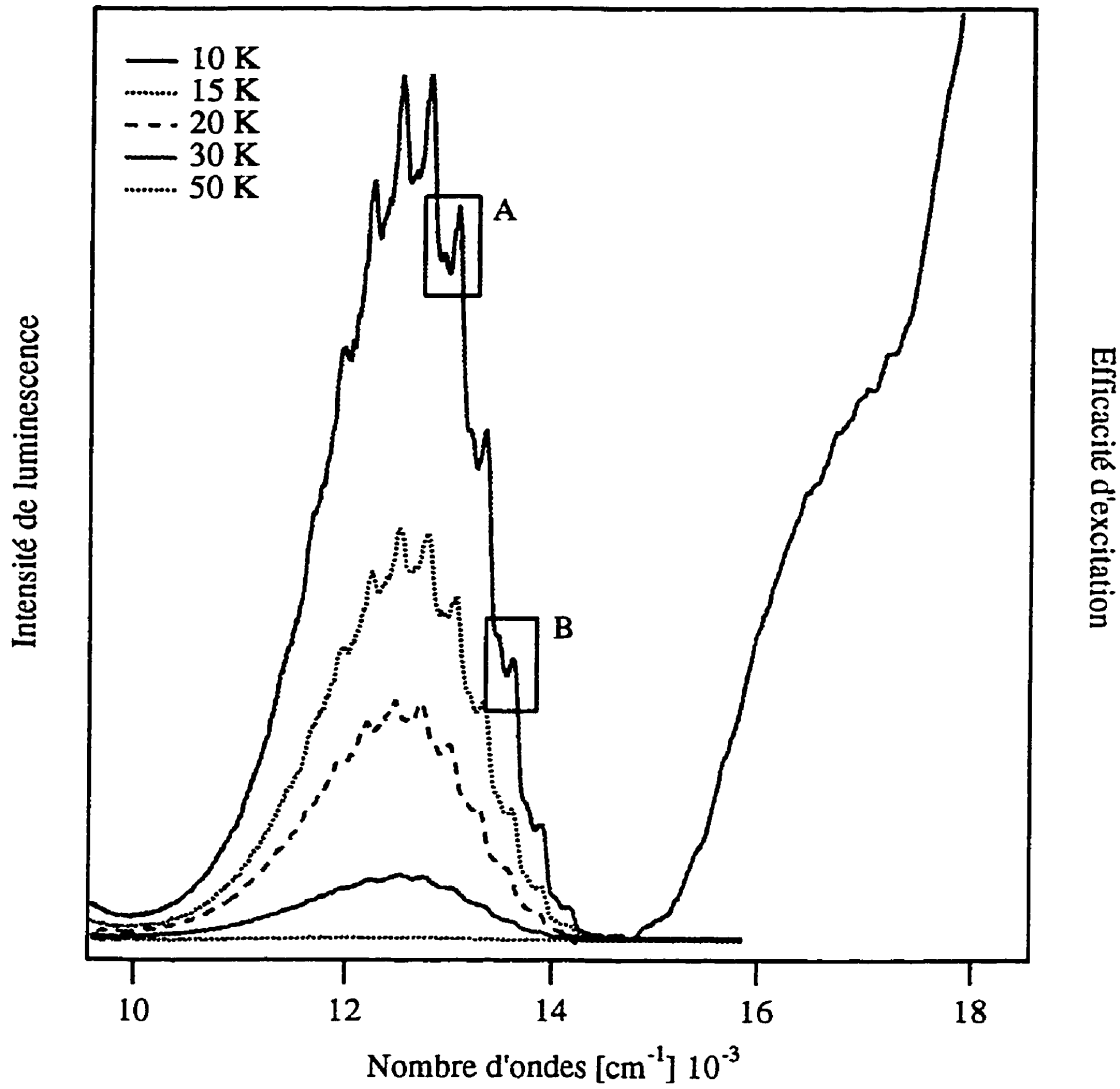


Figure 4.8 Spectres de luminescence et d'excitation de (lignocaïne)$_2$[Pd(SCN)$_4$].

La Figure 4.9 montre les durées de vie de luminescence en fonction de la longueur d'onde de détection et de la température pour (lignocaïne)$_2$[Pd(SCN)$_4$]. Les durées de vie ont été mesurées au maximum de la bande de luminescence, soit à 782 nm (12 780 cm^{-1}). Pour comparer avec $K_2Pd(SCN)_4$, nous avons également mesuré des durées de vie à 796 nm, la longueur d'onde du maximum de luminescence de $K_2Pd(SCN)_4$. Les durées de vie ont été mesurées à quatre autres longueurs d'onde de détection soit: 730 nm (13 700 cm^{-1}), 745 nm (13 423 cm^{-1}), 850 nm (11 765 cm^{-1}) et 885 nm (11 300 cm^{-1}). L'ajustement aux courbes de décroissances à toutes les longueurs d'onde de détection a été fait à l'aide d'une fonction biexponentielle.

Comme pour $K_2Pd(SCN)_4$, les durées de vie ne sont presque pas affectées par la longueur d'onde de détection. À 10 K, pour une détection à 782 nm, les deux durées de vie sont de 514 µs et de 113 µs, respectivement. Pour une longueur d'onde de détection de 796 nm, les durées de vie correspondantes sont de 513 µs et de 113 µs. Pour une même température, les durées de vie mesurées à 782 nm et à 796 nm varient de moins de 1%. Il y a un écart de moins de 5% entre les durées de vie à 796 nm et celles détectées à 885 nm. Nous utilisons les durées de vie de luminescence mesurées à 796 nm pour la comparaison avec $K_2Pd(SCN)_4$ et [K(18-couronne-6)]$_2$[Pd(SCN)$_4$]. À 10 K, la durée de vie élevée constitue 87% de l'intensité totale et 23% de l'intensité totale provient de la durée de vie courte.

La Figure 4.10 montre les durées de vie de luminescence (détectées à 796 nm) en fonction de la température pour (lignocaïne)$_2$[Pd(SCN)$_4$]. La contribution relative de la durée de vie longue change de 87% à 41% entre 10 K et 30 K. À 30 K, la durée de vie élevée est de 257 µs et constitue 41% de l'intensité totale tandis que la durée de vie courte est de 74,1 µs, composant la majorité de l'intensité totale soit 59%.

L'encadré de la Figure 4.10 montre l'intensité de luminescence intégrée pour (lignocaïne)$_2$[Pd(SCN)$_4$]. L'intensité de luminescence décroît avec un accroissement de la température. Cette décroissance est plus régulière que pour $K_2Pd(SCN)_4$. La

comparaison avec $K_2Pd(SCN)_4$ nous montre que la durée de vie courte devient dominante non pas à 20 K mais plutôt pour une température d'environ 30 K.

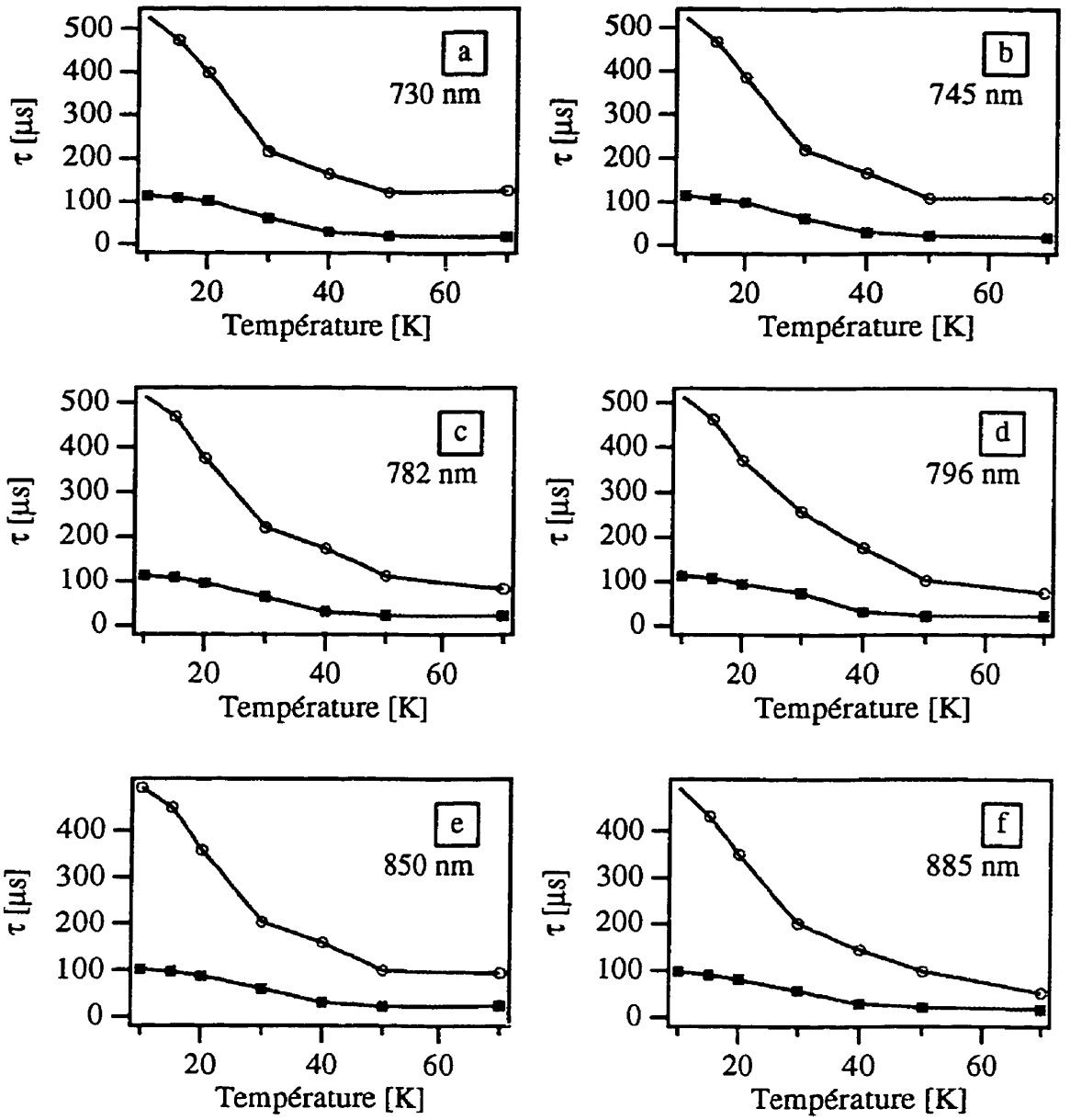


Figure 4.9 Les durées de vie de luminescence de (lignocaïne)$_2$[Pd(SCN)$_4$] en fonction de la température et de la longueur d'onde de détection (durée de vie longue, ○ et durée de vie courte, ■). (a), (b), (c), (d), (e) et (f) représentent les durées de vie aux différentes longueurs d'onde de détection.

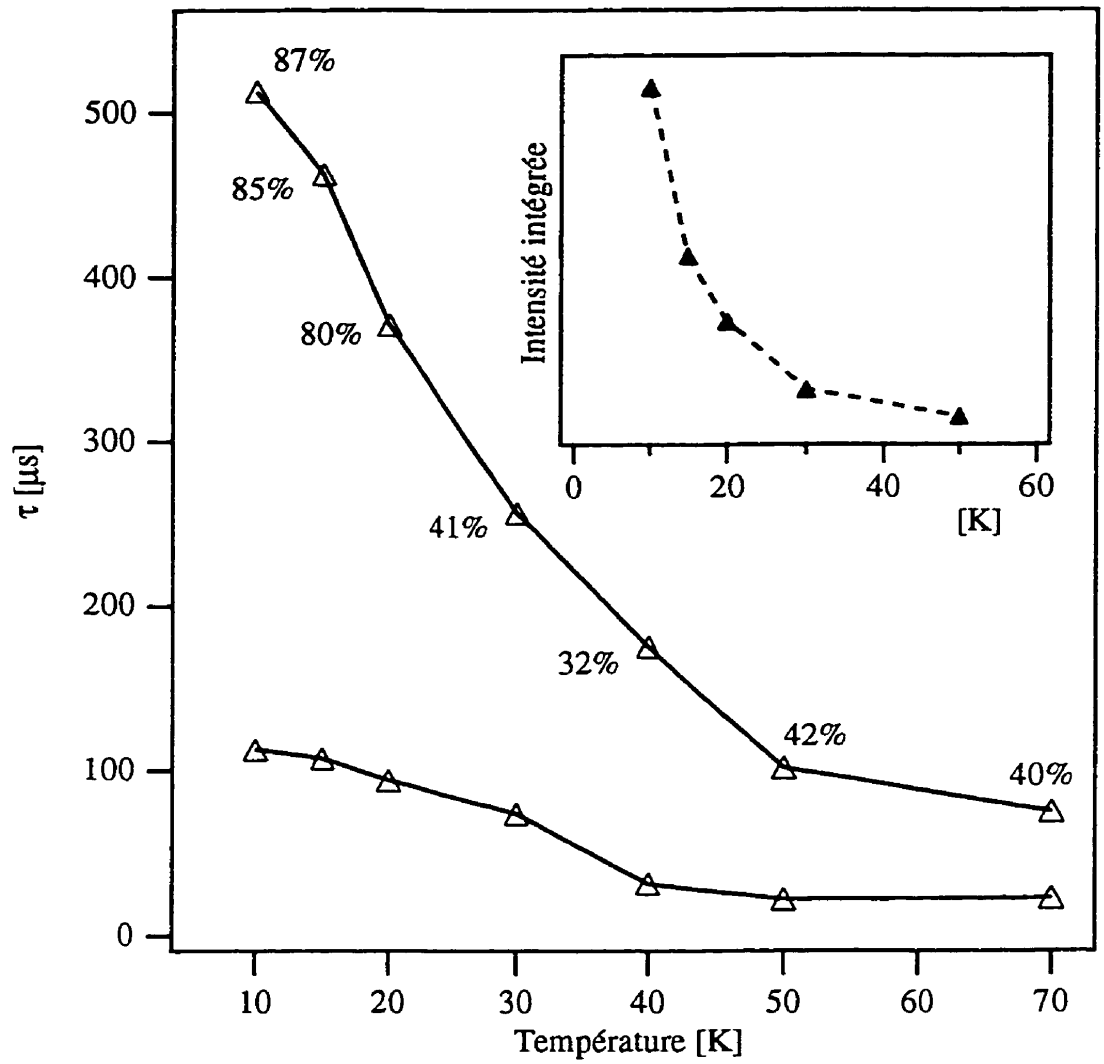


Figure 4.10 Durée de vie de luminescence à 796 nm de (lignocaïne)$_2$[Pd(SCN)$_4$] (affinement d'une double exponentielle, Δ) en fonction de la température. Les intensités de luminescence intégrées en fonction de la température de (lignocaïne)$_2$[Pd(SCN)$_4$] (▲) sont montrées dans l'encadré.

4.4 Modèles théoriques

4.4.1 La structure vibronique dans les spectres de luminescence

Dans cette section, l'état excité de plus basse énergie de X_2PdSCN_4 (X= K, K(18-couronne-6) ou lignocaïne) sera caractérisé. Les spectres de luminescence et d'excitation dans les Figures 4.4, 4.6 et 4.8 nous permettent de déterminer les coordonnées normales pour lesquelles les changements de longueurs de liaison dans l'état émissif auront lieu. L'analyse spectrale du composé $[K(18\text{-couronne-}6)]_2[Pd(SCN)_4]$ sera négligée car à l'aide des spectres calculés nous concluons que le spectre de luminescence est une superposition de deux ou plusieurs spectres. Nous nous concentrons sur $K_2Pd(SCN)_4$ et sur $(\text{lignocaïne})_2[Pd(SCN)_4]$ pour notre analyse puisque les spectres de ces composés démontrent une structure vibronique résolue. L'approche utilisée est analogue à celle présentée pour les halogénures du palladium(II).

Dans le spectre de luminescence du $K_2Pd(SCN)_4$ (Figure 4.4) et de $(\text{lignocaïne})_2[Pd(SCN)_4]$ (Figure 4.11), nous déterminons une origine électronique qui est de 14 450 cm^{-1} et de 14 365 cm^{-1}, respectivement. Ces deux énergies sont supérieures d'au moins 1 900 cm^{-1} à l'origine électronique du K_2PdBr_4.[63] Pour K_2PdBr_4, nous avons trouvé des distorsions le long de deux coordonnées normales soit: le mode de vibration totalement symétrique a_{1g} et le mode de vibration non-totalement symétrique b_{1g}. Lorsqu'on passe d'une symétrie D_{4h} à une symétrie C_i, les représentations irréductibles a_{1g} et b_{1g} deviennent toutes les deux des représentations irréductibles a_g. Même si nous observons des distorsions le long de ces deux modes, ceci ne correspond plus à un effet Jahn-Teller car il n'y a plus de dégénérescence.

La progression principale de $K_2Pd(SCN)_4$ correspond au mode de vibration de symétrie totale (a_g) avec une fréquence de vibration de 280,7 cm^{-1}. Le deuxième mode de vibration correspond également à une symétrie totale (a'_g), mais ayant une fréquence

de vibration de 181,0 cm^{-1}. Pour (lignocaïne)$_2$[Pd(SCN)$_4$], les deux fréquences de vibration pour a_g et a'_g sont de 280,3 cm^{-1} et de 179,0 cm^{-1}, respectivement. Les fréquences de vibration ont été déterminées par spectroscopie Raman.

Tous les pics dans le spectre de luminescence de (lignocaïne)$_2$[Pd(SCN)$_4$] (Figure 4.11) ont une deuxième progression résolue correspondant à une distorsion selon une autre coordonnée normale. Cette deuxième progression est la preuve expérimentale d'une distorsion le long de deux coordonnées normales pour les composés du palladium étudiés.

C'est la première fois qu'on observe deux modes vibrationnels avec des pics résolus. Expérimentalement pour K_2PdBr_4 et K_2PtCl_4 , il y a évidence indirecte de la présence de deux modes car pour K_2PdBr_4, nous observons des épaulements dans le spectre de luminescence (Figure 3.11), tandis que pour K_2PtCl_4 l'effet MIME est utilisé pour expliquer les spectres électroniques.

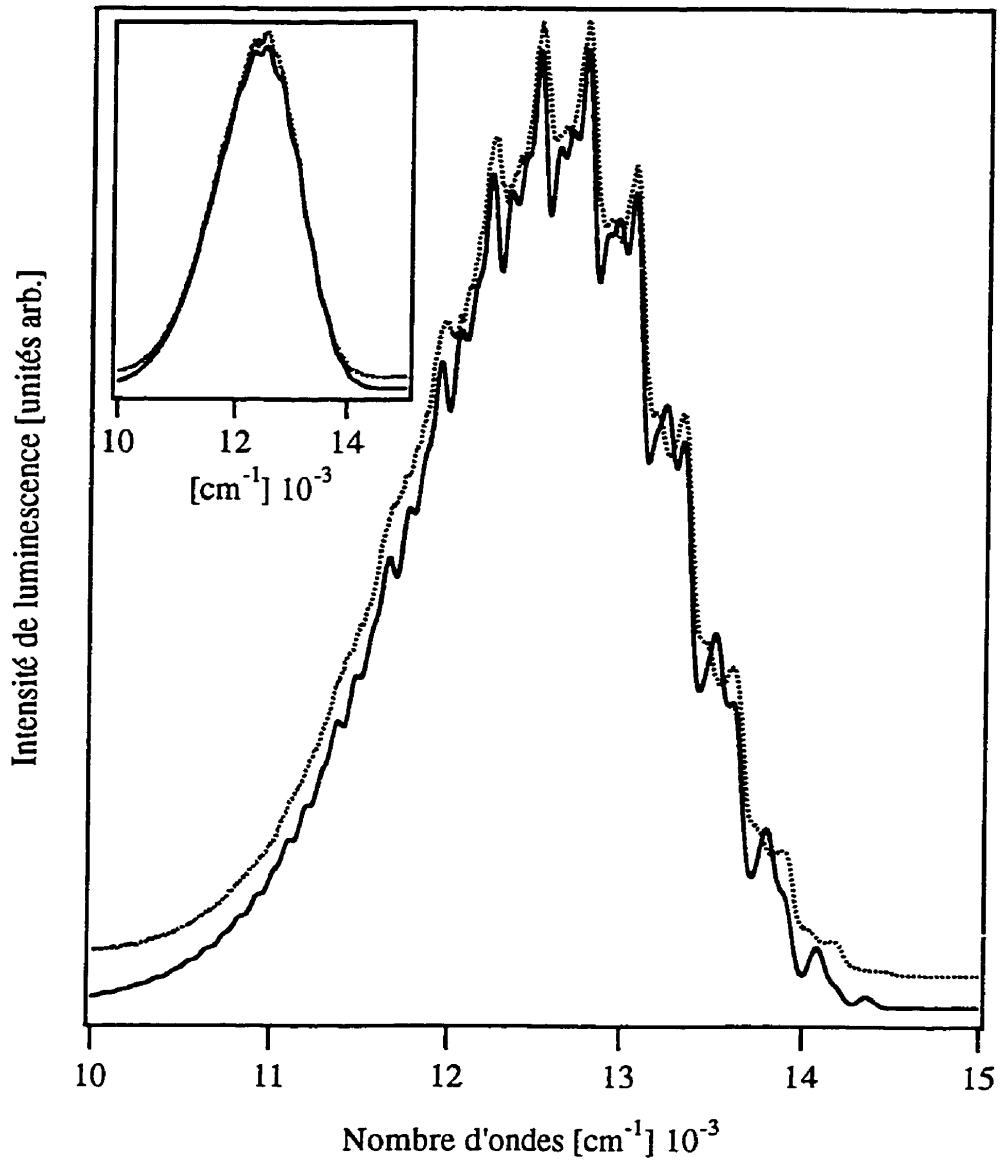


Figure 4.11 Spectres de luminescence calculés (—) et expérimentaux (---) de (lignocaïne)$_2$[Pd(SCN)$_4$] (figure principale) et $K_2Pd(SCN)_4$ (encadré). Le meilleur ajustement des spectres est calculé avec les paramètres du tableau 4.2.

Le modèle utilisé est semblable à celui utilisé pour K_2PdCl_4 et K_2PdBr_4.[63] Dans ce modèle, les surfaces d'énergie potentielle représentant les états initiaux et finaux des transitions électroniques sont harmoniques. Nous avons choisi des surfaces d'énergie potentielle harmoniques pour garder à un minimum le nombre de paramètres. À partir du spectre de luminescence, on détermine l'origine électronique expérimentale E_{00}. Les valeurs numériques pour Δa_g, $\Delta a'_g$ et les énergies vibrationnelles des états excités ont été obtenues par l'ajustement du spectre calculé au spectre expérimental. La différence la plus importante entre le modèle utilisé pour $X_2Pd(SCN)_4$ et celui utilisé pour K_2PdBr_4 et K_2PdCl_4 est que l'état excité est déformé le long de deux coordonnées de symétrie totale. Nous n'avons pas besoin de surfaces correspondant à un effet Jahn-Teller. Les surfaces d'énergie potentielle sont montrées à la Figure 4.12. Nous avons pris pour acquis que les deux coordonnées normales utilisées dans notre modèle sont identiques à celles de l'état fondamental.

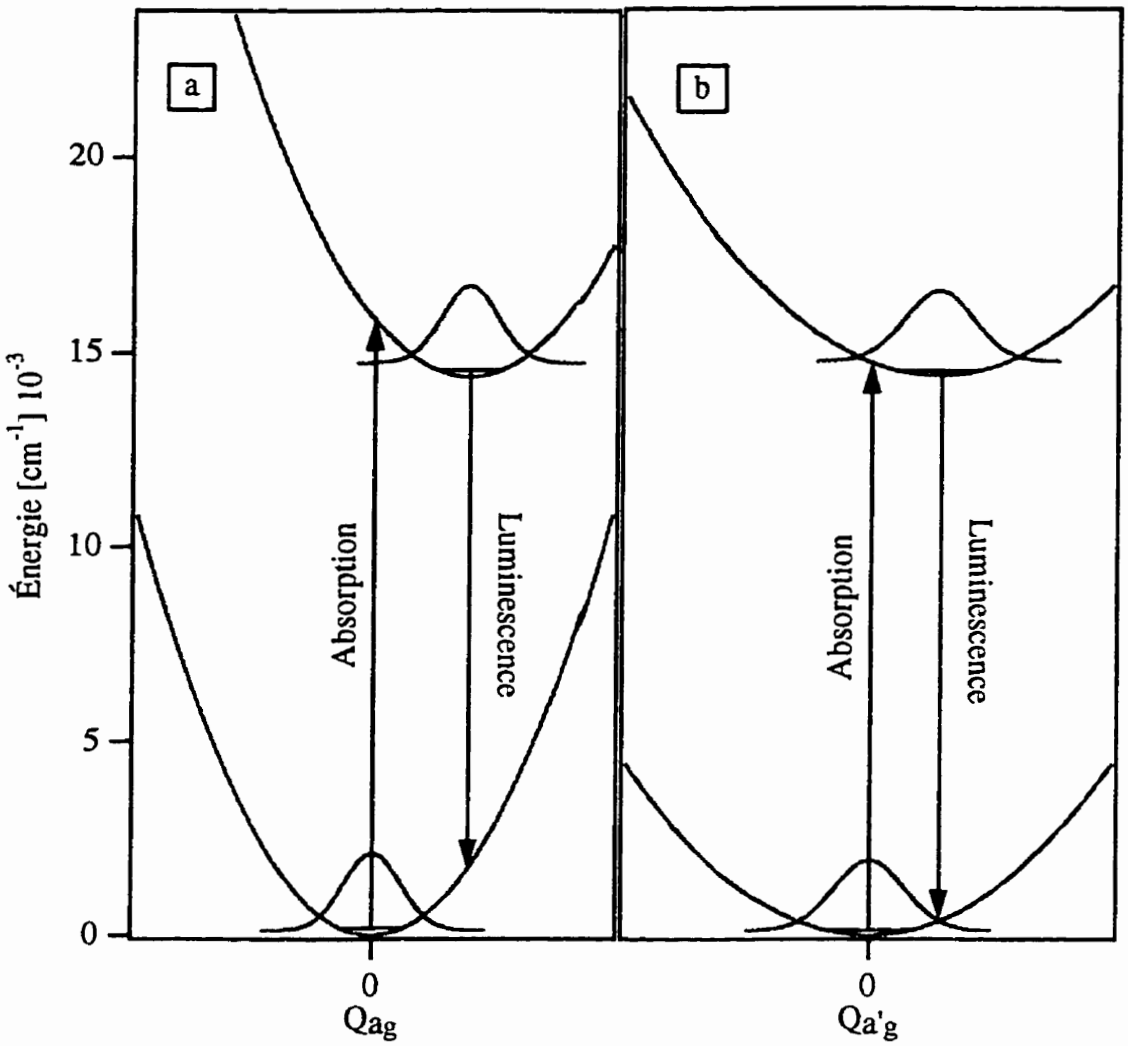


Figure 4.12 Les surfaces d'énergie potentielle décrivant les transitions de luminescence et d'excitation à basse énergie de $K_2Pd(SCN)_4$: (a) coordonnée normale de symétrie a_g (fréquence de 280,7 cm^{-1}); (b) coordonnée normale de symétrie a'_g (fréquence de 181,0 cm^{-1}). Les fonctions propres les plus basses en énergie sont montrées sur les surfaces de l'état fondamental et des états excités. Les transitions électroniques sont indiquées par les flèches.

Tableau 4.2. Paramètres spectroscopiques de $X_2Pd(SCN)_4$ (X = l'ion K^+ ou l'ion lignocaïne$^+$).

Paramètres			$K_2Pd(SCN)_4$	(lignocaïne)$_2$ [Pd(SCN)$_4$]
Énergie vib.	état fond.	k_{a_g} [cm^{-1}][a]	280,7	280,3
		$k_{a'_g}$ [cm^{-1}][a]	181,0	179,0
	état émissif	k_{a_g} [cm^{-1}][b]	280,7	260,0
		$k_{a'_g}$ [cm^{-1}][b]	181,0	179,0
Déplacement de Stokes [cm^{-1}]			4 120	4 080
E_{00} [cm^{-1}][c]			14 450	14 365
Δa_g[b]			3,72	3,49
$\Delta a'_g$[b]			1,94	1,93
Γ [cm^{-1}][b]			60	30

[a]d'après les spectres Raman
[b]d'après les paramètres en accord avec les spectres calculées
[c]d'après les spectres de luminescence

4.4.2 Comparaison des spectres théoriques et expérimentaux

La Figure 4.11 montre les spectres de luminescence expérimentaux et calculés de (lignocaïne)$_2$[Pd(SCN)$_4$] et de $K_2Pd(SCN)_4$. Malgré la simplification faite au niveau de la symétrie, l'accord entre les spectres calculés et expérimentaux est assez bon. Pour le composé (lignocaïne)$_2$[Pd(SCN)$_4$], nous voyons qu'à haute énergie, il y a quelques désaccords pour les intensités des deux progressions.

La preuve que le spectre de luminescence de (lignocaïne)$_2$[Pd(SCN)$_4$] n'est pas une superposition de spectres mais un spectre de luminescence provenant de deux modes de vibration, est l'analyse des durées de vie à différentes longueurs d'onde. La Figure 4.9 montre que les durées de vie ne varient pratiquement pas avec la longueur d'onde de détection. Les durées de vie varient de moins de 7% entre 730 nm (13 700 cm^{-1}, détection à haute énergie) et 885 nm (11 300 cm^{-1}, détection à basse énergie).

Comme pour les analogues des halogènes, nous avons examiné différents modèles comprenant seulement le mode totalement symétrique a_g, ou le mode a_g combiné à un mode de plus basse fréquence correspondant à une vibration délocalisée du réseau. Dans chaque cas, le résultat du meilleur ajustement pour le spectre de luminescence était inférieur au spectre calculé dans la Figure 4.11.

4.4.3 La séparation énergétique

Les spectres d'excitation et de luminescence expérimentaux et calculés de (lignocaïne)$_2$[Pd(SCN)$_4$] sont montrés à la Figure 4.13. Une raison de l'absence d'une grande lacune énergétique entre le spectre de luminescence et le spectre d'excitation est la symétrie du luminophore. Dans le cas de K_2PdX_4 (X= Cl, Br) la symétrie plan carré du luminophore donne la possibilité d'avoir des niveaux dégénérés comme premier état excité. Lorsqu'on diminue la symétrie de cette molécule on perd cette dégénérescence car les états vont se scinder en plusieurs niveaux. Contrairement à K_2PdBr_4, le spectre d'excitation calculé de la lignocaïne-[Pd(SCN)$_4$]$^{2-}$ correspond très

bien au spectre expérimental lorsqu'il n'y a aucune constante de couplage. Le spectre d'excitation calculé identifie clairement la bande à plus basse énergie comme étant celle correspondant au spectre de luminescence, confirmant ainsi notre analyse des mesures de durées de vie.

Pour $K_2Pd(SCN)_4$, il y a une lacune électronique d'environ 350 cm^{-1}. La différence d'énergie entre le spectre de luminescence et le spectre d'excitation est une conséquence de la symétrie. Toute symétrie possédant un centre d'inversion doit inclure un mode de vibration de parité u. La conséquence d'un mode de parité u sur les spectres électroniques est que le spectre d'excitation commencera à une énergie plus élevée, cette augmentation est égale à la fréquence du mode de vibration u. De plus, le spectre de luminescence commencera à une énergie plus basse toujours correspondant au mode de vibration u. $K_2Pd(SCN)_4$ possède plusieurs élongations ayant des énergies vibrationnelles compatibles avec la séparation énergétique comprise dans le spectre électronique. Ces élongations ont des énergies de 146 cm^{-1}, 172 cm^{-1} et 194 cm^{-1}, menant à une séparation maximale de 388 cm^{-1}.[64] Ce raisonnement est applicable à (lignocaïne)$_2$[$Pd(SCN)_4$] mais les valeurs des modes de vibration u à basses fréquences ne sont pas disponibles en littérature.

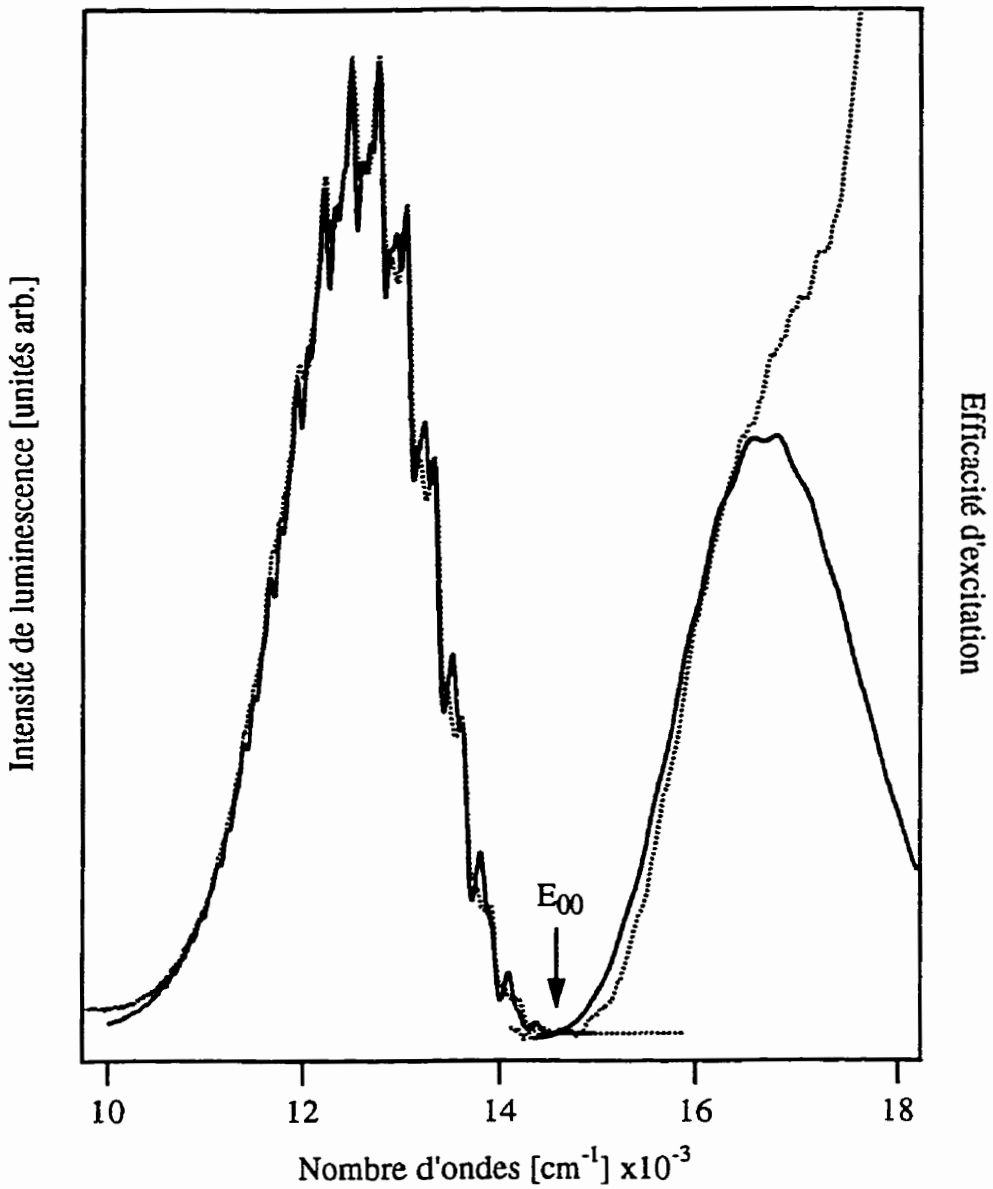


Figure 4.13 Les spectres calculés et expérimentaux de luminescence et d'excitation de (lignocaïne)$_2$[Pd(SCN)$_4$]. Les spectres expérimentaux sont montrés par des lignes pointillées, les lignes solides correspondent aux meilleurs ajustements des spectres calculés obtenus à partir des paramètres du tableau 4.2.

4.4.4 La géométrie de l'état émissif

Nous déterminons la géométrie de l'état excité de plus basse énergie avec les paramètres résumés au tableau 4.2. Nous posons comme approximation que les quatre liaisons Pd-S dans l'état fondamental sont identiques. Nous convertissons Δ_i (unité sans dimension) en ΔQ_i (en unité d'Ångstrom),[61] selon l'équation 3.8 du chapitre précédent. La relation entre le déplacement ΔQ_i et le changement de la longueur de liaison δr(Pd-SCN) en Ångstrom est calculée à l'aide des équations 4.1 et 4.2.

$$\Delta Qa_g = 1/2\ [\delta r(Pd\text{-}SCN)_1 + \delta r(Pd\text{-}SCN)_2 + \delta r(Pd\text{-}SCN)_3 + \delta r(Pd\text{-}SCN)_4\ ]$$

équation 4.1

$$\Delta Qa'_g = 1/2\ [\delta r(Pd\text{-}SCN)_1 - \delta r(Pd\text{-}SCN)_2 + \delta r(Pd\text{-}SCN)_3 - \delta r(Pd\text{-}SCN)_4\ ]$$

équation 4.2

Les changements de la longueur de liaison δr(Pd-SCN) pour $K_2Pd(SCN)_4$ sont de 0,14 Å pour une paire d'ions thiocyanate opposés l'un par rapport à l'autre. Pour la paire de liaisons restante, les changements de la longueur de liaison sont de 0,03 Å. Pour (lignocaïne)$_2$[Pd(SCN)$_4$], les changements des longueurs de liaison δr(Pd-SCN) sont de 0,13 Å et de 0,03 Å. Ces distances correspondent à des changements de moins de 7% comparativement aux longueurs de liaison dans l'état fondamental.[62,66] Donc, la géométrie de l'ion $[Pd(SCN)_4]^{2-}$ dans l'état excité de plus basse énergie est celle présentée à la Figure 4.14.

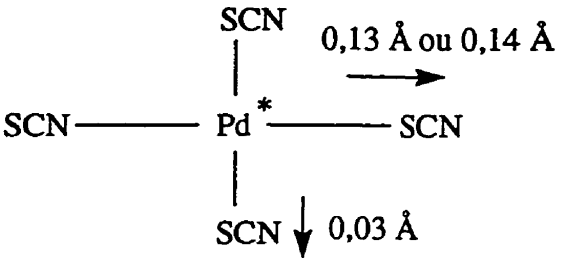


Figure 4.14 Géométrie de l'anion $[Pd(SCN)_4]^{2-}$ dans le premier état excité.

Les changements de la longueur de liaison Pd-X pour K_2PdBr_4 et K_2PdCl_4 sont de 0,12 Å pour une paire d'ions halogène opposés l'un par rapport à l'autre. Ce changement de la longueur de liaison est semblable à celui des complexes $[Pd(SCN)_4]^{2-}$. Pour la paire de liaisons Pd-X restante, les changements des longueurs de liaison pour K_2PdBr_4 et K_2PdCl_4 sont de 0,07 Å et de 0,09 Å, respectivement. Ce changement est supérieur à celui obtenu pour $[Pd(SCN)_4]^{2-}$ (0,03 Å).

Dans K_2PtCl_4, la longueur de liaison augmente pour une paire de liaison Pt-Cl par 0,14 Å.[7] Pour l'autre paire, la longueur de liaison diminue de 0,02 Å. Ces changements sont très similaires à ceux obtenus pour $K_2Pd(SCN)_4$ et pour (lignocaïne)$_2$[Pd(SCN)$_4$].

4.5 Résumé

Tous les pics dans le spectre de luminescence de (lignocaïne)$_2$[Pd(SCN)$_4$] (Figure 4.11) ont une deuxième progression résolue correspondant à une distorsion selon une autre coordonnée normale. C'est la première fois qu'on observe expérimentalement la présence de maxima pour un deuxième mode de vibration. Expérimentalement pour K_2PdBr_4 et K_2PtCl_4 , il y a évidence indirecte de la présence

de deux modes car pour K_2PdBr_4, nous observons des épaulements dans le spectre de luminescence (Figure 3.11), tandis que pour K_2PtCl_4 l'effet MIME est utilisé pour expliquer les spectres électroniques. Cette deuxième progression est la preuve expérimentale d'une distorsion le long de deux coordonnées normales pour les composés du palladium étudiés.

Chapitre 5: Spectroscopie de luminescence d'une solution de $[PdBr_4]^{2-}$ en suspension colloïdale de TiO_2

5.1 Introduction

Le développement de matériaux colloïdaux de dioxyde de titane où l'on peut incorporer différents matériaux tels des colorants organiques est en pleine expansion.[69-71] L'origine de cet intérêt est l'effet spectaculaire que procure une addition de dioxyde de titane sur le signal de luminescence d'une solution.[70,71] Ces matériaux sont extrêmement versatiles et ont été produit sous diverses formes, soit solide, liquide ou sous forme de gel.[70]

Normalement, l'intensité du signal de luminescence est directement proportionnelle à la puissance d'excitation. Si la puissance d'un laser (source d'excitation) double, l'intensité du signal de luminescence devrait généralement doubler. Ce n'est pas ce qu'on observe lorsqu'on étudie un matériau en suspension colloïdale de TiO_2. Pour ces matériaux, l'intensité de luminescence augmente de façon non-linéaire avec une augmentation de la puissance d'excitation. Cet effet n'est pas encore expliqué en littérature et il est nommé la supraluminescence.

La première observation de la supraluminescence a été obtenue à partir d'un colorant organique. Ce colorant est la rhodamine 640 et il a été incorporé dans une solution colloïdale de dioxyde de titane.[70-72] Le marquage dans le domaine de la robotique, les diverses applications en médecine,[70] les fibres textiles laser et la peinture photonique[73] ne sont que quelques applications technologiques intéressantes pour ces matériaux. Cependant, toutes les recherches faites dans ce domaine ne se concentrent

que sur des composés organiques dont le signal de luminescence se situe dans le domaine du visible.

Une application intéressante pour le marquage serait d'obtenir pour ces matériaux un signal de luminescence dans l'infrarouge, parce que ce domaine énergétique n'est pas détectable par l'oeil humain. L'incorporation à une solution colloïdale de complexes inorganiques luminescents dans ce domaine est une approche possible. Cette approche n'a pas été étudiée à notre connaissance. K_2PdBr_4 peut être utilisé pour l'obtention de ces matériaux car il possède un signal de luminescence dans le proche infrarouge (chapitre 3).

Parmi les composés étudiés jusqu'à maintenant dans ce travail, K_2PdBr_4 est le choix de prédilection car ce composé possède une luminescence très intense à basse température. À l'état solide, le signal de luminescence de K_2PdBr_4 est encore détectable à la température de la pièce et l'intensité de luminescence en fonction de la température diminue de façon régulière.[63,68]

Malgré le fait que $K_2Pd(SCN)_4$ possède un signal d'émission très intense pour une température inférieure à 20 K, l'intensité de cette bande diminue de façon remarquablement rapide avec une augmentation de la température (chapitre 4). L'application technologique de la peinture photonique est intéressante à la température de la pièce. C'est la raison pour laquelle l'étude de $K_2Pd(SCN)_4$ en solution colloïdale de TiO_2 n'a pas été effectuée.

La difficulté expérimentale dans l'utilisation de solutions colloïdales est la dispersion non efficace des particules de TiO_2 dans certains solvants. La floculation rapide des particules dans la solution est également problématique car elle peut affecter la reproductibilité des résultats. La floculation du pigment peut influencer négativement les propriétés du film de peinture telles que l'opacité, la couleur et la durabilité.[74]

Outre la dispersion du pigment, il existe d'autres facteurs qui influencent le taux de floculation: la concentration pigmentaire, la taille des particules mises en présence et

la nature du composé inséré dans la solution colloïdale. Les solutions utilisées ont toutes une quantité élevée de dioxyde de titane et ces solutions sont immédiatement gelées après brassage. Nous gelons la solution dans le but d'obtenir environ le même taux de dioxyde de titane en suspension. La taille des particules influence le gradient de floculation. L'utilisation de dioxyde de titane possédant un faible diamètre est donc à recommander.[75]

Différent types de dioxyde de titane nous ont été gracieusement offerts par la compagnie Tioxide. Plusieurs raisons nous suggèrent de choisir le dioxyde de titane A-HR. Premièrement, la spectroscopie de luminescence est une technique très sensible à la présence d'impuretés. Après de multiples tentatives faites avec d'autres sortes de dioxydes de titane (provenant de Strem Chemicals), nous en sommes venus à la conclusion que le signal obtenu provenait de deux sources, $[PdBr_4]^{2-}$ et une ou des impuretés présentes dans le dioxyde de titane. De ce point de vue, le dioxyde de titane A-HR est un choix intelligent car c'est le pigment qui a la plus grande pureté (98,5 %). Les autres types de dioxyde de titane disponibles sur le marché ont des puretés qui se situent entre 80 et 97 %.

Les différents pigments de dioxyde de titane sont enduits d'un composé inorganique, tel que Al_2O_3, ZrO_2, SiO_2 ou P_2O_5, dans le but de procurer différents avantages à la peinture comme l'éclat, l'opacité ou la durabilité. Le dioxyde de titane A-HR est le seul pigment ne possédant aucune enveloppe inorganique, ce qui lui donne deux avantages pour l'analyse spectroscopique: il y a moins de composés pouvant agir comme trappe émettrice et l'absence d'un enrobage inorganique facilite la dispersion de ces particules dans un solvant comme l'eau ou l'éthanol. L'eau et l'éthanol sont les deux solvants utilisés dans la dissolution de K_2PdBr_4.

Finalement, pour éviter la floculation, l'utilisation du dioxyde de titane ayant un diamètre réduit est une stratégie adéquate. Le dioxyde de titane A-HR possède le diamètre le plus petit de tous les TiO_2 disponibles, soit 0,15 µm, comparativement à un

diamètre allant de 0,18 à 0,24 μm pour les autres types de dioxyde de titane disponibles à la compagnie Tioxide. Le faible diamètre du dioxyde de titane A-HR s'explique par l'absence de la couche inorganique.

5.2 Section expérimentale

K_2PdBr_4 a été acheté de Strem Chemicals (le numéro de produit est le 93-4611). Le dioxyde de titane nous a été offert par la compagnie Tioxide. La synthèse et la cristallisation de K_2PdBr_4 ont été faites en utilisant les procédures décrites en littérature[24,63] et dans le chapitre 3 portant sur la spectroscopie électronique de composés plan carré.

Les expériences ont été faites avec une solution colloïdale contenant K_2PdBr_4 dans un mélange éthanol/eau (95/5, v/v) incluant 0,15 g/ml de TiO_2. La solution a été agitée mécaniquement à l'aide d'un vortex pendant une période d'environ 40 minutes pour faciliter la dispersion des particules. Immédiatement après le brassage, la solution a été gelée en incorporant la solution dans un cryostat à une température de 100 K. Cette manipulation est nécessaire pour obtenir le moins de floculation possible et ainsi obtenir, d'une manipulation à un autre, un taux de TiO_2 en suspension constant.

5.2.1 Les spectres de luminescence

La description expérimentale pour les spectres de luminescence est donnée dans la section 2.3. Trois différentes sources d'excitation ont été utilisées: la lampe au xénon, le laser à excimère Lumonics HyperEx-400 XeCl et la raie à 514,5 nm du laser à argon Coherent Innova CR-12. Selon la source d'excitation, le signal de luminescence est dispersé à l'aide de deux types de monochromateurs: un Spex 1800-II lorsque la source d'excitation est la lampe au Xe et un Spex 500M dans les deux

autres cas. Un filtre Schott RG 610 est placé devant la fente d'entrée du monochromateur. Le système de détection consiste en un photomultiplicateur refroidi (Hamamatsu R406) connecté à un amplificateur lock-in (Stanford Research SR510) ou connecté à un oscilloscope digital (Tektronix TDS 380) déclenché par une photodiode en Si (Thorlabs FDS 100) qui détecte les impulsions de l'excitation. Une description détaillée de l'instrumentation et des procédures de correction est donnée dans le chapitre 2.

5.2.2 Durée de vie de la luminescence

La description expérimentale pour les mesures des durées de vie est donnée à la section 2.5. La puissance du laser n'a pas excédé 5 mJ/pulsation et cette puissance a été mesurée à la fenêtre de sortie du laser. La détection du signal se fait à l'aide d'un photomultiplicateur refroidi Hamamatsu R406 et d'un oscilloscope digital (Tektronix TDS 380) déclenché par la photodiode en Si (Thorlabs FDS 100).

5.3 Résultats spectroscopiques et discussion

Nous décrivons les effets de la puissance du laser sur les spectres de luminescence en état stationnaire et sur les mesures des durées de vie de luminescence pour K_2PdBr_4 en solution dans un mélange éthanol/eau. Nous effectuons également ces mesures avec les mêmes solutions mais contenant du TiO_2.

Les spectres de luminescence et d'absorption en lumière polarisée de K_2PdBr_4 à l'état solide sont montrés à la référence 63 et dans le chapitre 3 de la thèse. Le maximum de la bande d'émission est à 11 225 cm^{-1} et montre une progression vibronique ayant une séparation de 184 ± 3 cm^{-1} entre ses membres. Les spectres de luminescence non-résolus pour $[PdBr_4]^{2-}$ en solution gelée (éthanol/eau, 95/5 v/v) en fonction de la température sont montrés à la Figure 5.1. Cette bande a son maximum à 10 100 cm^{-1} et sa largeur approximative est de 1 000 cm^{-1}, comparativement à 11 225 cm^{-1} et 1 000 cm^{-1} pour le spectre de cristaux. L'intensité de luminescence diminue avec une augmentation de la température. Le signal de luminescence pour la solution gelée n'est plus détectable pour une température supérieure à 50 K.

La Figure 5.2 montre les durées de vie de la luminescence en fonction de la température pour la solution gelée. La durée de vie de luminescence à 20 K est de 3,70 μs et elle diminue à 0,37 μs pour une température de 80 K. La durée de vie de luminescence a été déterminée au maximum de la bande d'émission, soit à 980 nm. Les durées de vie de luminescence pour les cristaux de K_2PdBr_4 sont toutes des biexponentielles. La durée de vie élevée à basse température est environ 260 fois plus longue que celle de la solution gelée.[63]

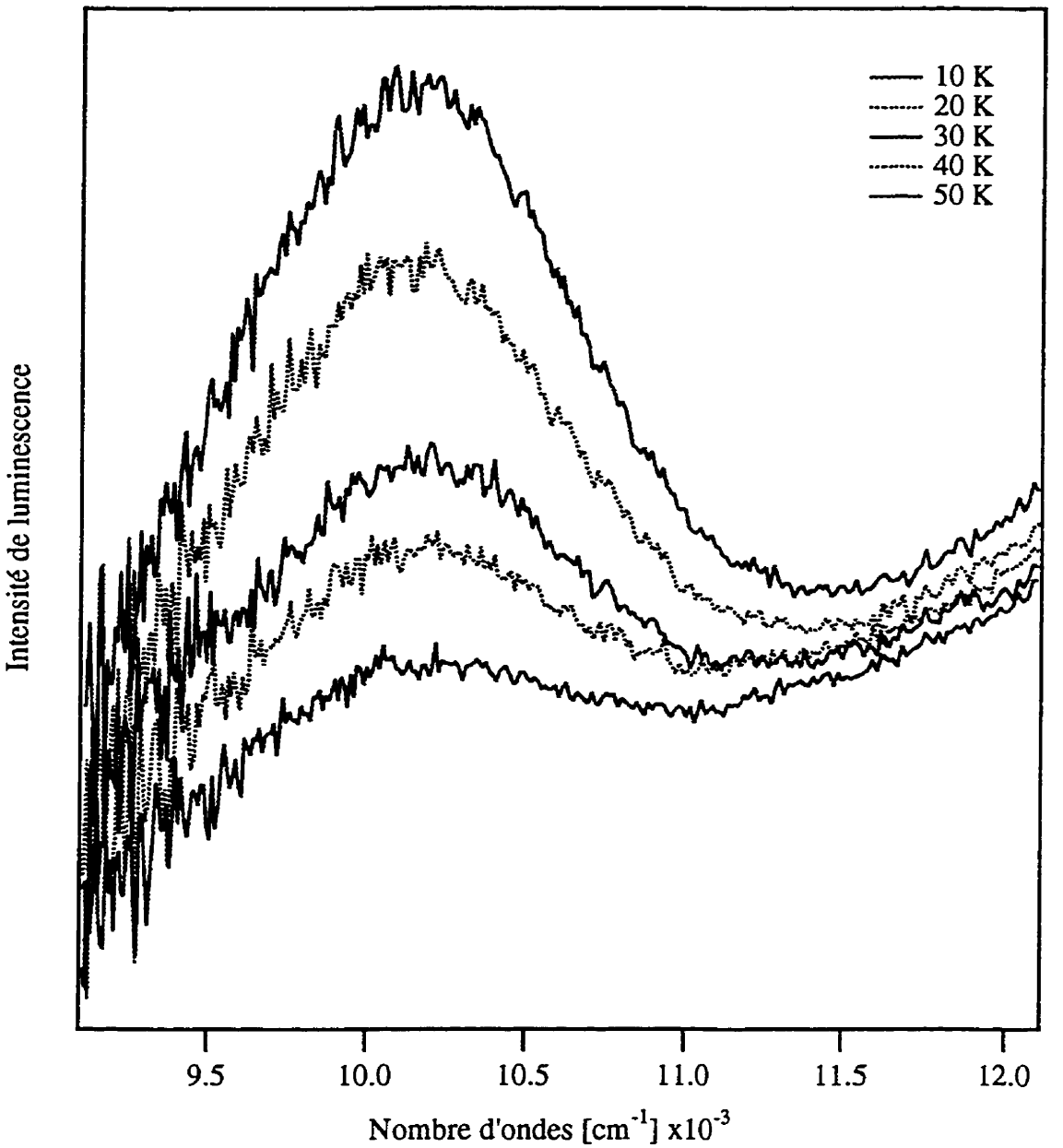


Figure 5.1 Spectres de luminescence de $[PdBr_4]^{2-}$ en solution gelée (éthanol/eau, 95/5 v/v) pour des températures allant de 10 à 50 K.

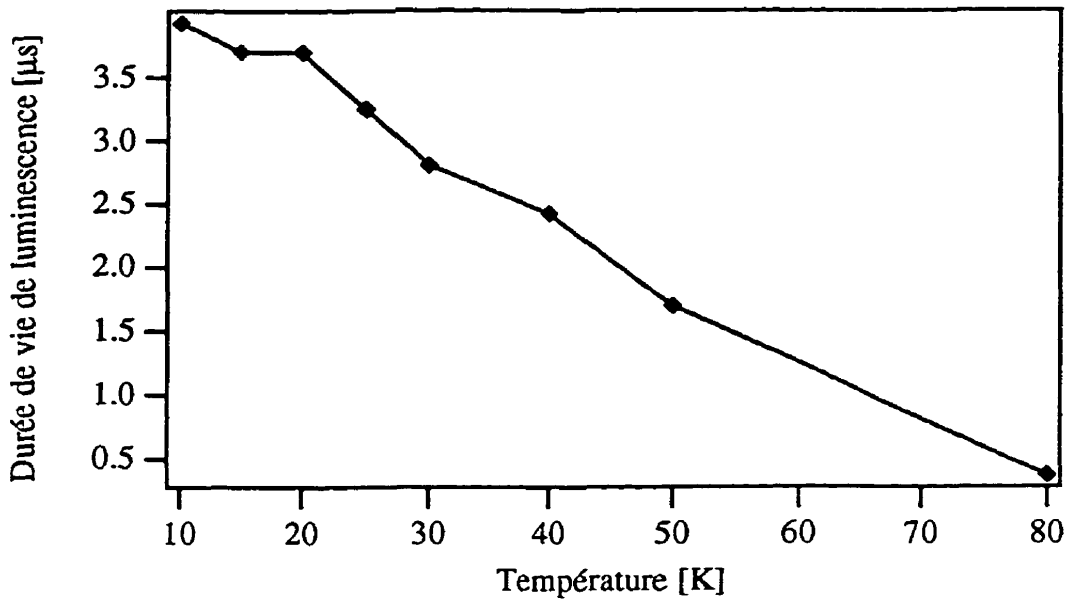


Figure 5.2 Les durées de vie de luminescence de $[PdBr_4]^{2-}$ en solution gelée (éthanol/eau, 95/5 v/v) en fonction de la température.

La Figure 5.3 montre le spectre de luminescence en fonction de la température de la même solution donnant le spectre de luminescence non-résolu pour $[PdBr_4]^{2-}$ en solution gelée (Figure 5.1) mais en y ajoutant du dioxyde de titane formant ainsi une solution colloïdale. La puissance de la source d'excitation (lampe au xénon) est la même que pour les spectres de la Figure 5.1.

La Figure 5.4 montre l'intensité de luminescence intégrée en fonction de la température pour la solution de K_2PdBr_4 et pour la même solution mais avec du dioxyde de titane. On remarque un effet important sur l'intensité du signal de luminescence lorsqu'on ajoute le dioxyde de titane dans la solution. À 10 K, l'intensité du signal de luminescence pour la solution colloïdale est environ 15 fois supérieure à la solution sans TiO_2.

L'intensité de luminescence de la solution colloïdale diminue avec une augmentation de la température, et comparativement au signal de la solution gelée, la luminescence est encore intense à 50 K. Le signal de luminescence est encore détectable pour une température aussi élevée que 100 K. Le maximum de la bande de luminescence de la solution colloïdale est à 10 150 cm^{-1} et sa largeur à mi-hauteur est d'environ 1 050 cm^{-1}, comparativement à 10 100 cm^{-1} et 1 000 cm^{-1} pour la solution gelée. Les différences énergétiques entre les maxima et les largeurs de bande des deux solutions sont probablement un résultat de l'erreur encourue due à la faible intensité de luminescence de $[PdBr_4]^{2-}$ en solution gelée.

L'utilisation de dioxyde de titane impur nous donne des spectres de luminescence qui possèdent deux maxima: un maximum vers 10 100 cm^{-1} correspondant à la luminescence de $[PdBr_4]^{2-}$ et un autre maximum vers 14 000 cm^{-1} provenant probablement d'impuretés présentes dans le dioxyde de titane. Le spectre de luminescence à basse température du dioxyde de titane en solution dans un mélange éthanol/eau (95/5 v/v) nous donne une bande de luminescence vers 14 000 cm^{-1}. Aucune luminescence n'étant détectée vers 14 000 cm^{-1} lorsque nous mesurons seulement le spectre du solvant, la présence de la bande à 14 000 cm^{-1} provient donc d'impuretés présentes dans le dioxyde de titane.

De multiples essais nous donnent toujours cette bande vers 14 000 cm^{-1} et ce, même en changeant le K_2PdBr_4 par du K_2PdCl_4. À basse température, K_2PdCl_4 en solution gelée ne donne aucune émission détectable par nos instruments. L'ajout de dioxyde de titane dans cette solution nous donne un signal à 14 000 cm^{-1} correspondant encore une fois aux impuretés présentes dans le dioxyde de titane.

Il est possible de séparer les deux bandes de luminescence de $[PdBr_4]^{2-}$ en solution colloïdale de TiO_2 car la durée de vie des bandes respectives sont différentes. À basse température, la durée de vie de $[PdBr_4]^{2-}$ en solution colloïdale est d'environ 6 µs et celle correspondant aux impuretés est de 30 µs.

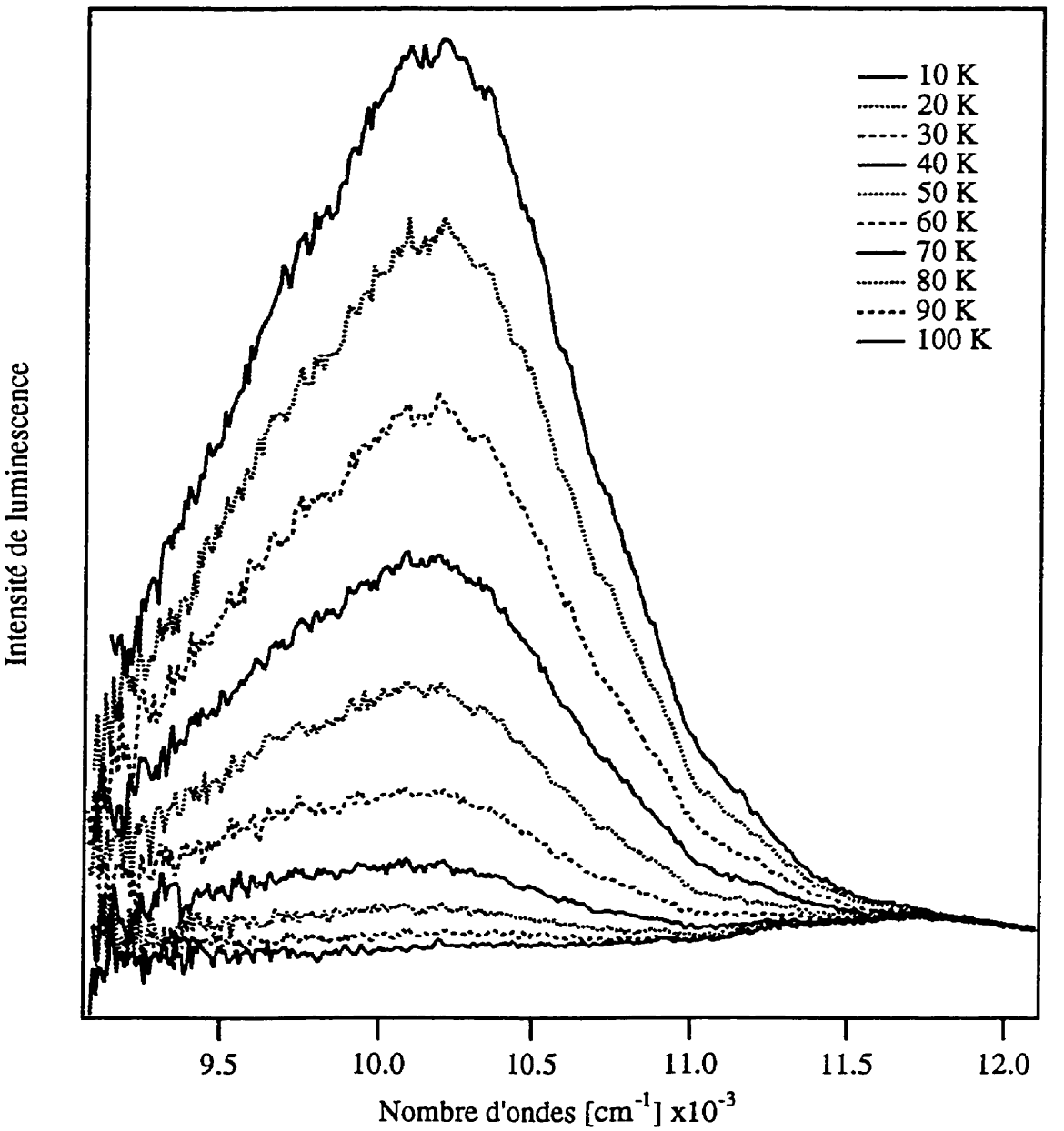


Figure 5.3 Spectres de luminescence en fonction de la température de $[PdBr_4]^{2-}$ et d'un excès de TiO_2 en solution gelée (éthanol/eau, 95/5 v/v).

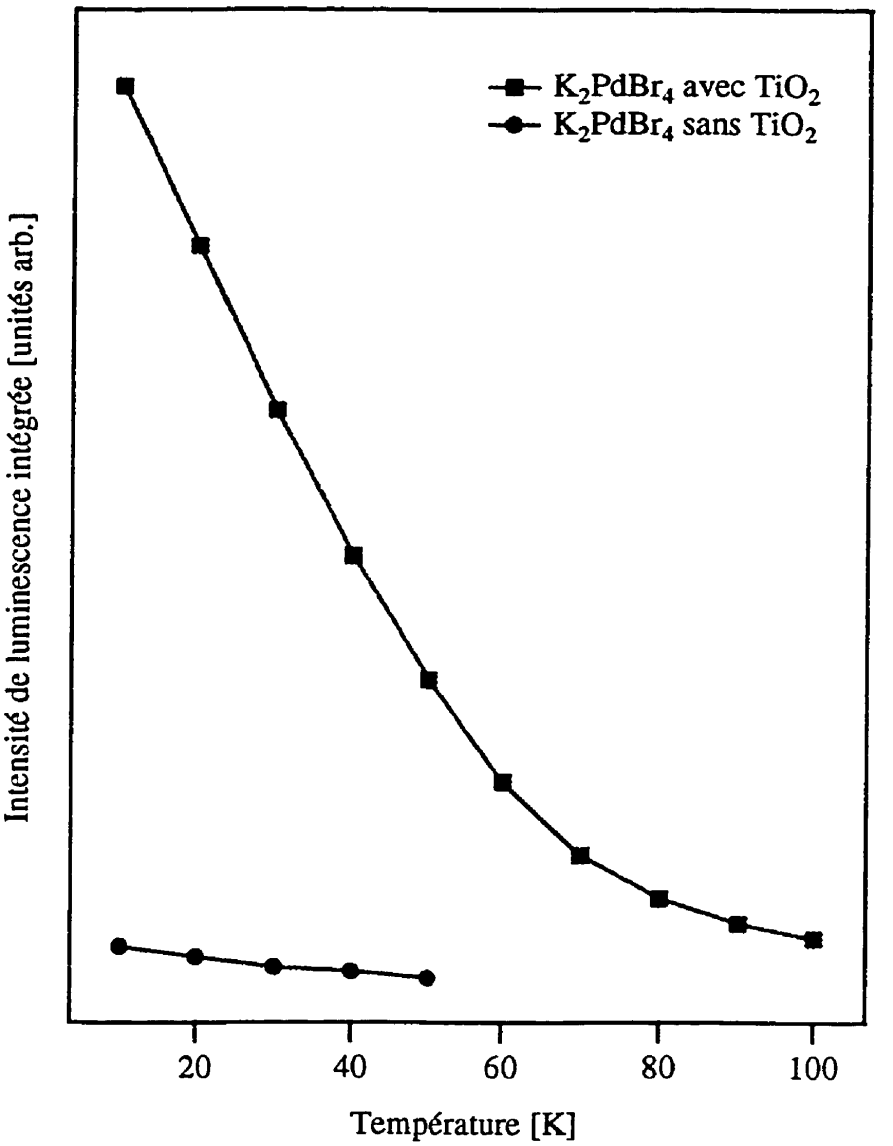


Figure 5.4 Intensité de luminescence intégrée en fonction de la température pour une solution gelée de K_2PdBr_4 (●) et pour la même solution comprenant du TiO_2 (■).

Pour des systèmes en suspension colloïdale de TiO_2, lorsqu'on augmente la puissance du laser, on observe une augmentation de l'intensité du signal de luminescence et du même coup un changement de la forme de la bande de luminescence car cette bande devient beaucoup plus étroite.[69-71] La Figure 5.5 montre les spectres de luminescence de la solution colloïdale de K_2PdBr_4 à 20 K en fonction de la puissance du laser Argon. L'intensité de luminescence augmente avec une augmentation de la puissance du laser, ce qui est un résultat attendu.[69-71] Mais nous observons que la résolution du spectre augmente en fonction de la puissance de la source d'excitation. Cet effet n'est pas ce qu'on observe en état solide car la résolution est indépendante de la puissance d'excitation. Cette augmentation de la résolution pourrait être une conséquence de la supraluminescence dans les matériaux colloïdaux.

La ligne pleine de la Figure 5.5 représente le spectre de luminescence de $[PdBr_4]^{2-}$ en une solution colloïdale de TiO_2. Cette solution est excitée par un laser à argon d'une puissance de 7,7 watts. Le maximum de cette bande est à 10 100 cm^{-1} et montre une progression vibronique avec une séparation de 213 ± 10 cm^{-1} entre ses membres. Cette résolution disparaît pour une température aussi faible que 30 K, prouvant que la résolution ne provient pas d'interférence provenant du laser. La progression vibronique est également une preuve que ce spectre ne provient pas de K_2PdBr_4 polycristallin car à l'état solide le spectre de luminescence possède une progression ayant une fréquence plus faible (184 ± 3 cm^{-1}). La ligne pointillée représente le spectre de luminescence de cette même solution mais excitée avec une puissance laser de 3,0 watts. Nous voyons que l'intensité de cette bande est un peu plus faible et qu'il n'y a plus de résolution. La position du maximum de la bande d'émission reste inchangée.

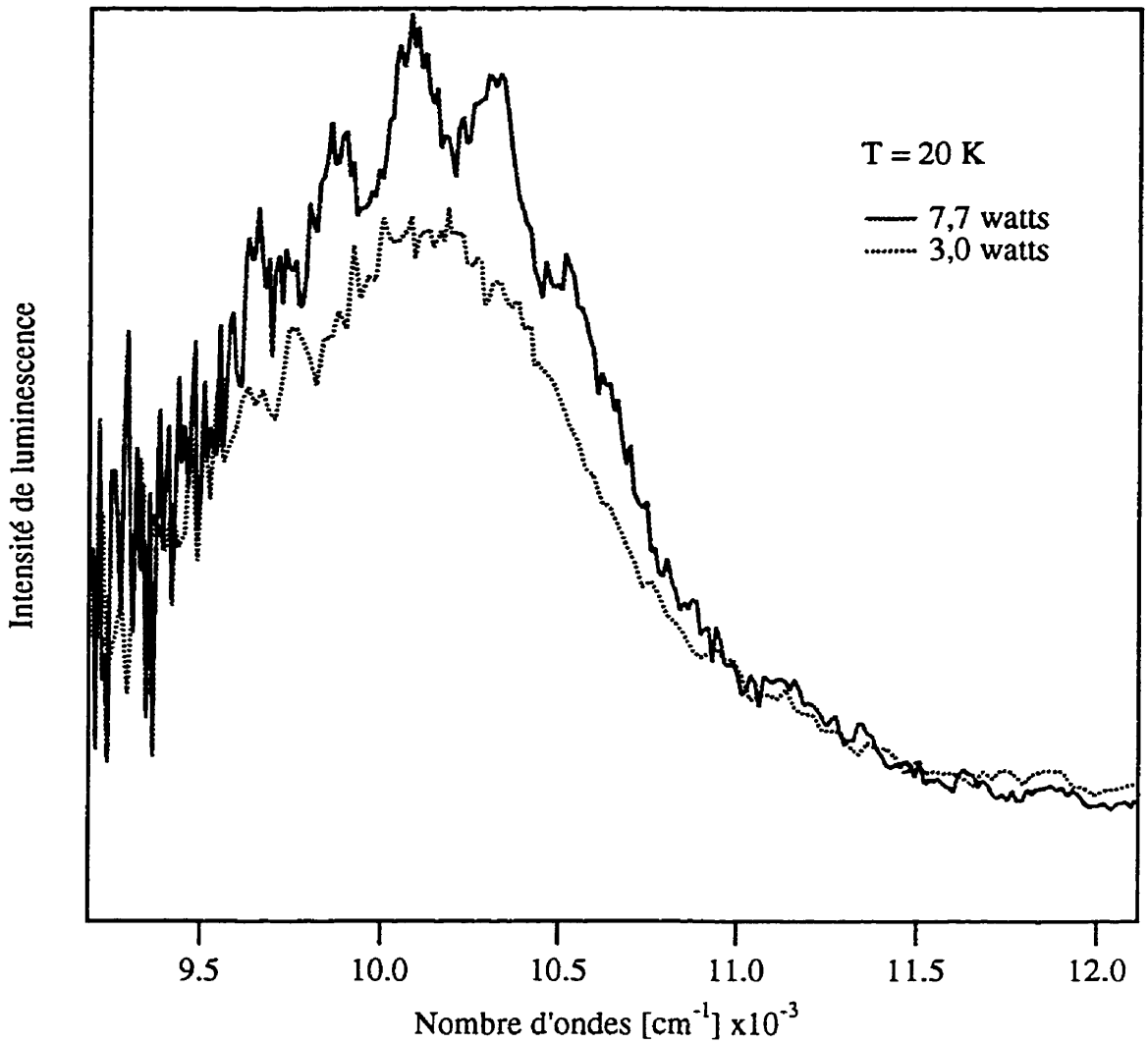


Figure 5.5 Spectres de luminescence à 20 K d'une solution de K_2PdBr_4 en suspension colloïdale de TiO_2. Le trait plein représente le spectre de luminescence pour une puissance laser de 7,7 watts et le trait pointillé représente le spectre de luminescence pour une puissance laser de 3,0 watts.

La faible intensité du spectre de luminescence obtenu à partir du laser à argon utilisé comme source d'excitation provient de la faible intensité de la bande d'absorption de K_2PdBr_4 à 514,5 nm. Cependant, K_2PdBr_4 possède une bande d'absorption assez intense à 308 nm, la longueur d'onde correspondant à l'impulsion du laser à excimère.[12,24,63] C'est la raison pourquoi l'utilisation du laser excimère pour l'obtention des mesures des durées de vie est efficace.

Les durées de vie de luminescence de la solution $[PdBr_4]^{2-}$ en suspension colloïdale de TiO_2 en fonction de la longueur d'onde d'excitation, de la température et de la puissance du laser sont montrées à la Figure 5.6. Les mesures ont été effectuées à 985 nm (10 150 cm^{-1}), correspondant à la position du maximum de la bande d'émission. Deux autres séries de mesures ont été effectuées à proximité du maximum de la bande de luminescence soit à 950 nm (10 525 cm^{-1}) et à 1 050 nm (9 525 cm^{-1}). Les limites de la variation de la puissance du laser excimère n'est pas très grande, elle varie entre 150 mJ/pulsation et 300 mJ/pulsation. Ces deux puissances laser sont montrées dans la Figure 5.6. Un ajustement peut être fait à partir d'une fonction monoexponentielle pour des températures inférieures à 120 K. À 20 K, au maximum de la bande de luminescence (985 nm), la durée de vie de luminescence est assez longue, soit 6,00 µs, et elle diminue vers 2,78 µs pour une température de 80 K. Les durées de vie ainsi que l'influence de la température sur ces dernières sont très semblables pour des mesures faites à une longueur d'onde de détection de 950 nm (à plus haute énergie que le maximum de luminescence). Pour les mesures à basse énergie (1 050 nm), les durées de vie sont plus courtes parce que l'intensité de luminescence à cette longueur d'onde est faible.

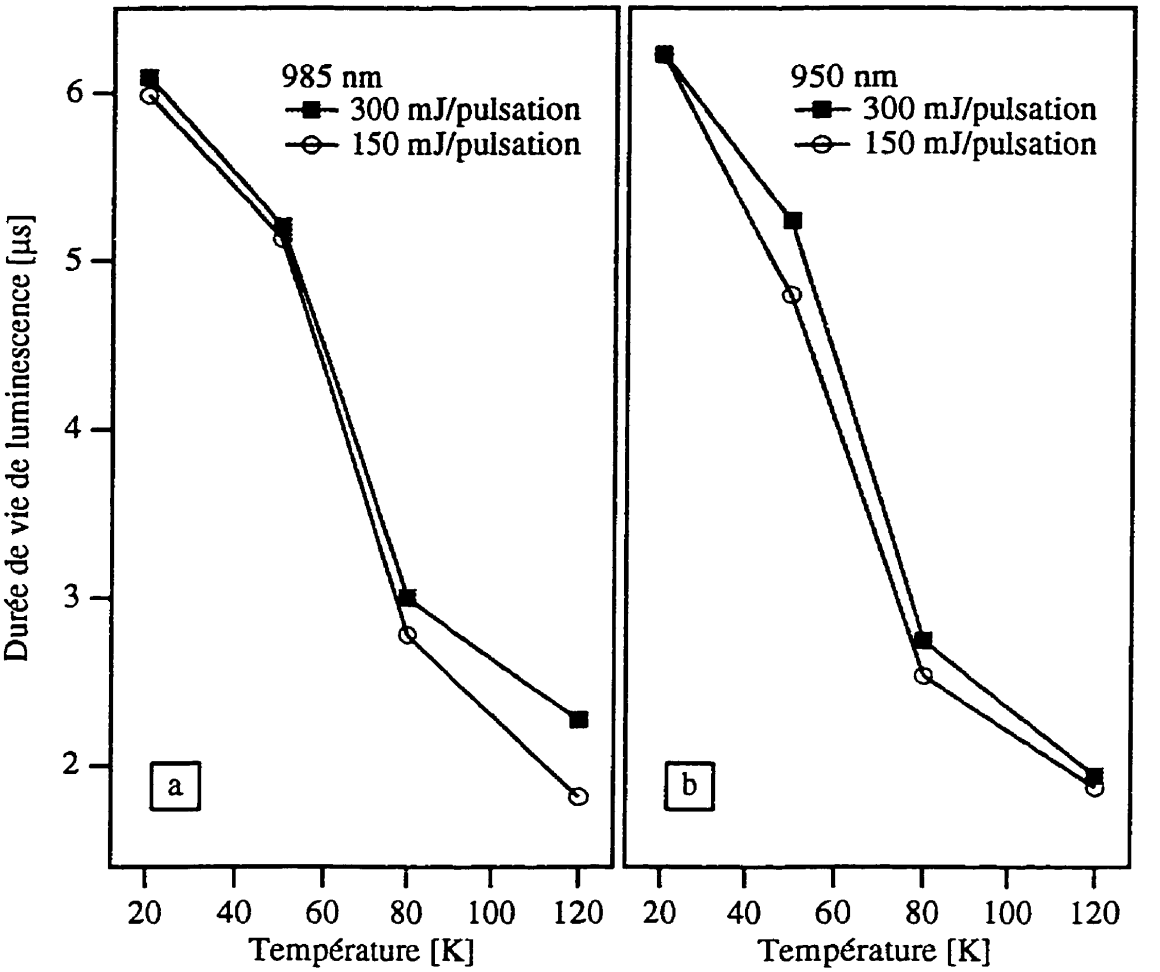


Figure 5.6 (a) Durée de vie de luminescence à 985 nm d'une solution colloïdale de TiO_2 et K_2PdBr_4 excitée avec une puissance laser de 300 mJ/pulsation (■) et de 150 mJ/pulsation (O) en fonction de la température. (b) Durée de vie de luminescence à 950 nm d'une solution colloïdale de TiO_2 et K_2PdBr_4 excitée avec une puissance laser de 300 mJ/pulsation (■) et de 150 mJ/pulsation (O) en fonction de la température.

Il n'y a pratiquement aucun changement de la durée de vie lorsque nous changeons la puissance du laser. Pour une même température, il y a une différence de moins de 3% entre les durées de vie de luminescence lorsque la puissance du laser double.

Les durées de vie de luminescence deviennent plus longues lorsque nous ajoutons à notre solution un excès de dioxyde de titane. La durée de vie de luminescence à 20 K est de 3,70 µs pour la solution de K_2PdBr_4 et est de 6,00 µs pour la solution colloïdale. À 80 K, les durées de vie sont de 0,37 µs et de 2,78 µs pour la solution gelée et la solution colloïdale, respectivement. L'ajout de dioxyde de titane dans la solution n'affecte pas les processus radiatifs, mais le fait d'obtenir une durée de vie plus courte pour la solution sans TiO_2 indique que les processus non-radiatifs dans cette solution sont plus importants, donnant ainsi une intensité de luminescence plus faible.

Le mécanisme de la supraluminescence n'a pas encore été élucidé. Les principales observations de Lawandy[71] lors de l'augmentation de la puissance laser sur le spectre de luminescence de la rhodamine 640 incorporée dans une solution colloïdale de TiO_2 sont: l'intensité du signal de luminescence augmente de façon non linéaire, la bande d'émission devient plus étroite et le signal de luminescence devient bichromatique. Le mécanisme le plus plausible pour l'explication de ces phénomènes est que les molécules absorbent de l'énergie de la source. Alors, ces molécules sont excitées dans un état de plus haute énergie. Ensuite, de l'émission spontanée se produit et quelques molécules excitées émettent des photons à une fréquence différente de l'émission provenant de la source. Ces photons vont voyager dans le milieu, étant dispersés par les particules de TiO_2 et amplifiés par des processus de luminescence stimulée.

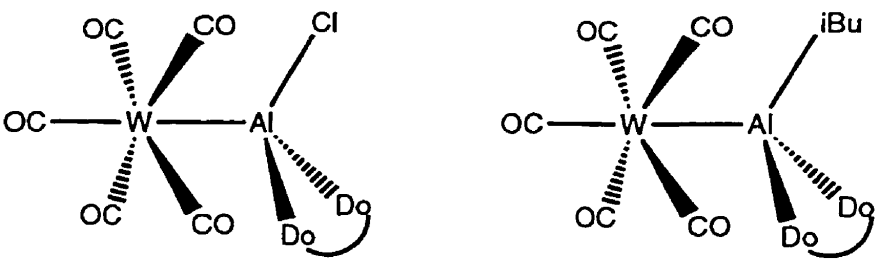
John et Pang ont reproduit à l'aide d'un modèle théorique les résultats expérimentaux obtenus par Lawandy pour la rhodamine 640.[76] Dans ce modèle, la

luminescence bichromatique provient des transitions singulet-singulet ($S_1 \rightarrow S_0$) et triplet-triplet ($T_2 \rightarrow T_1$). Pour l'étude faite dans cette thèse, ce modèle est inadéquat parce que notre signal de luminescence n'est pas bichromatique et dans nos expériences la bande d'émission ne devient pas étroite. De plus, pour K_2PdBr_4 en solution colloïdale, la résolution augmente avec une augmentation de la puissance laser. Cet effet ne peut être expliqué à l'aide du modèle de John et Pang. Selon nos connaissances, c'est la première fois qu'on observe un changement de la résolution en fonction de la puissance laser.

Chapitre 6: Spectroscopie électronique d'une nouvelle catégorie de carbonyles du tungstène

6.1 Introduction

La structure électronique de complexes du type $W(CO)_5$(N-donneur) a été grandement étudiée à l'aide de différentes techniques spectroscopiques.[77-83] Plusieurs de ces composés sont luminescents et leurs spectres à basse température possèdent quelques fois une structure vibronique, menant ainsi à une caractérisation détaillée de l'état excité de plus basse énergie. Dans ce chapitre, nous décrivons la spectroscopie électronique de deux nouveaux complexes carbonyles du tungstène ayant comme ligand donneur un fragment Al(I). La formule de ces complexes est $(CO)_5W$-Al[(R)(TMPDA)] où R = Cl ou iso-butyle tandis que TMPDA représente N, N, N', N'- tétraméthyl-1,3-propanediamine ($Me_2N(CH_2)_3NMe_2$). Nous comparons nos résultats avec la spectroscopie déjà établie pour des composés semblables, mais possédant des ligands azotés. Les structures schématiques des composés étudiés dans ce chapitre sont:



$(Do)_2 = Me_2N(CH_2)_3NMe_2$ $(Do)_2 = Me_2N(CH_2)_3NMe_2$

Figure 6.1 Structures des composés $(CO)_5W$-Al[(Cl)(TMPDA)] et $(CO)_5W$-Al[(^{i}Bu)(TMPDA)].

La coordination des deux centres métalliques n'est pas identique. Le tungstène adopte une géométrie octaédrique tandis que le fragment aluminium adopte une géométrie tétraédrique. À l'aide des analyses faites en littérature, nous démontrons que les transitions électroniques à basse énergie proviennent essentiellement du tungstène, ce qui implique que le fragment Al(I) est un ligand dans l'analyse spectroscopique.

L'intérêt de la synthèse des composés $(CO)_5W$-Al[(R)(TMPDA)] est la formation d'une liaison métal-métal (W-Al).[84] Ces nouveaux composés peuvent être des précurseurs volatils pour le dépôt intermétallique W-Al. Le dépôt W-Al forme ainsi des couches minces par déposition de la vapeur chimique.[85]

Dans ce chapitre, nous désirons donner un compte rendu de la spectroscopie électronique des composés $(CO)_5W$-Al[(^{i}Bu)(TMPDA)] et $(CO)_5W$-Al[(Cl)(TMPDA)]. Nous utilisons la spectroscopie d'absorption, de luminescence, les mesures des durées de vie et la spectroscopie Raman pour caractériser les états excités de plus basse énergie. Cette approche a été appliquée avec succès à un grand nombre de composés d'importance photochimique de type $W(CO)_5X$ (X = pyridine et dérivés de la pyridine).[86]

6.2 Synthèse et purification de $(CO)_5W$-Al[(R)(TMPDA)]

La synthèse des molécules $(CO)_5W$-Al[(Cl)(TMPDA)] et $(CO)_5W$-Al[(^{i}Bu)(TMPDA)] se fait sous atmosphère inerte. Premièrement, nous réduisons $W(CO)_6$ à l'aide de KC_8 pour former du $K_2W(CO)_5$. La réaction se fait dans un rapport 1:2 ($W(CO)_6$:KC_8). Dans le but de réduire le maximum de $W(CO)_6$, nous utilisons un excès de KC_8, soit 2 mmoles de $W(CO)_6$ et 5 mmoles de KC_8. Le KC_8 est dissous dans 50 mL de THF et cette solution est gardée dans un bain acétone-glace

sèche. Une fois la solution refroidie, nous ajoutons $W(CO)_6$ à la solution et nous enlevons, en pompant, l'excès de monoxyde de carbone formé. La réaction de réduction prend environ 5 heures et la solution obtenue est noire à cause du graphite présent dans la solution. La réaction est de la forme:

$$W(CO)_6 + 2\,KC_8 \xrightarrow[-\,CO]{THF} K_2W(CO)_5 + 16\,C$$

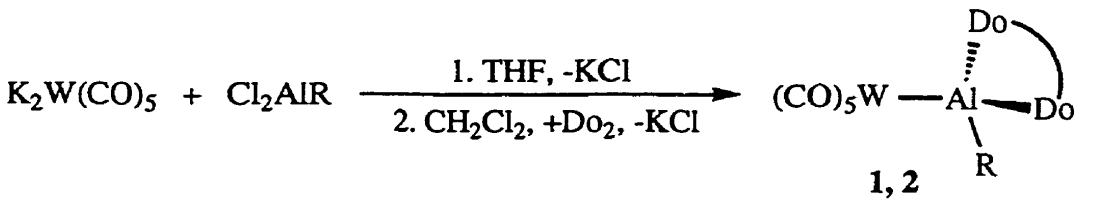
La deuxième étape de la synthèse est la réaction entre $K_2W(CO)_5$ et Cl_2AlR où R = Cl ou iso-butyle. On dissout 2 mmoles de Cl_2AlR dans 20 mL de THF et on transfert cette solution dans la solution de $K_2W(CO)_5$. Pour faire le transfert, il faut que les deux solutions soient refroidies à -78°C. On laisse réagir la solution pendant 2 heures.

$$K_2W(CO)_5 + Cl_2AlR \xrightarrow[-\,78^{o}C]{THF} [(CO)_5W\text{-}AlClR]^{-}\,K^{+} + KCl$$

R = Cl ou iso-butyle

La dernière étape consiste à ajouter le ligand azoté N, N, N', N'-tétraméthyl-1, 3-propanediamine à la solution. On dissout un léger excès de ligand azoté soit 2,1 mmoles dans 20 mL de THF et on transfert cette solution à la solution principale. On laisse réagir pendant 30 minutes et on évapore le THF. On purifie le produit en

ajoutant 40 mL de CH_2Cl_2. Le composé est soluble dans le CH_2Cl_2, tandis que le produit ionique ne l'est pas. On effectue environ trois lavages avec CH_2Cl_2 pour enlever le produit ionique et quelques lavages avec du pentane car le $W(CO)_6$ est soluble dans ce solvant. Les deux solutions obtenues sont de couleur jaune. La réaction globale est représentée de la façon suivante:



1 R = Cl, **2** R = iso-butyle

$(Do)_2 = Me_2N(CH_2)_3NMe_2$

Les échantillons utilisés pour les mesures spectroscopiques sont lavés avec du pentane dans le but d'enlever l'excès de $W(CO)_6$. Ces échantillons sont rapidement recristallisés dans du dichlorométhane. Les cristaux résultants sont entreposés sous argon dans des tubes Schlenk et manipulés dans une boîte à gants sous atmosphère inerte.

Quatre autres composés $(CO)_5W$-Al[(R)Do_2] sont aussi synthétisés, où R = Cl ou iso-butyle et Do = 2,2'-bipyridyle ou N, N'-di-tert-butyl-éthanediimine. Pour ces composés, nous n'obtenons pas une solution jaune comme pour $(CO)_5W$-Al[(R)(TMPDA)] mais plutôt des solutions violettes. Nous n'avons pas mesuré de spectres électroniques pour ces composés car aucun cristal n'a été obtenu.

6.3 Partie instrumentale

6.3.1 Les spectres de luminescence

Les échantillons polycristallins et les solutions des complexes $(CO)_5W$-Al[(Cl)(TMPDA)] et $(CO)_5W$-Al[(^{i}Bu)(TMPDA)] sont refroidis dans un cryostat. Les échantillons ont continuellement été sous atmosphère inerte. Les concentrations typiques pour les spectres de solution et pour les spectres de solutions gelées à basse température sont de l'ordre de 1 mM dans CH_2Cl_2 et THF (1:1) sec et fraîchement distillé. La source d'excitation est une lampe au xénon et le faisceau est filtré au travers d'une solution de sulfate de cuivre et d'un filtre Schott UG 1. Les spectres sont enregistrés à l'aide d'un monochromateur Spex 1800-II. Un second filtre (Schott KV 418) est placé devant la fente d'entrée du monochromateur. Le signal de luminescence est détecté avec un photomultiplicateur Hamamatsu R4632 relié à un compteur de photons.

Les concentrations utilisées pour les spectres d'absorption sont de 1,29 mM pour $(CO)_5W$-Al[(Cl)(TMPDA)] et de 0,93 mM pour $(CO)_5W$-Al[(^{i}Bu)(TMPDA)]. La partie instrumentale pour les spectres d'absorption, les spectres Raman, les spectres d'excitation et les mesures des durées de vie est décrite dans le chapitre 2.

6.4 Résultats spectroscopiques

Nous décrivons les spectres de luminescence en état stationnaire, les mesures des durées de vie de luminescence, l'absorption et les spectres Raman des composés

$(CO)_5W$-Al[(Cl)(TMPDA)] et $(CO)_5W$-Al[(^iBu)(TMPDA)]. Les principaux résultats sont résumés dans le Tableau 6.1 (p.150).

Les spectres de luminescence et d'absorption en solution gelée de $(CO)_5W$-Al[(Cl)(TMPDA)] sont montrés à la Figure 6.2. Ceux de $(CO)_5W$-Al[(^iBu)(TMPDA)] sont montrés à la Figure 6.3. À basse température, une luminescence intense de couleur verte est observée pour chacun des composés en solution gelée. Chaque composé montre une bande de luminescence large sans structure vibronique. Les maxima d'émission sont à 18 070 cm^{-1} et à 17 630 cm^{-1} pour $(CO)_5W$-Al[(Cl)(TMPDA)] et $(CO)_5W$-Al[(^iBu)(TMPDA)], respectivement. L'origine électronique de $(CO)_5W$-Al[(Cl)(TMPDA)] est à 21 000 cm^{-1} et celle de $(CO)_5W$-Al[(^iBu)(TMPDA)] est à 19 990 cm^{-1}.

À 10 K, le maximum de la première bande d'absorption se situe à 22 000 cm^{-1} pour les deux composés. À la température de la pièce, ce maximum apparaît comme un épaulement à une bande intense. Le maximum de cette bande se situe vers 24 000 cm^{-1}. Ce phénomène est montré pour $(CO)_5W$-Al[(^iBu)(TMPDA)] à la Figure 6.3. Les déplacements de Stokes à 10 K sont de 4 150 cm^{-1} et de 4 300 cm^{-1} pour $(CO)_5W$-Al[(Cl)(TMPDA)] et $(CO)_5W$-Al[(^iBu)(TMPDA)], respectivement. Le déplacement de Stokes est déterminé à partir du maximum de la bande d'absorption à basse énergie et du maximum de la bande de luminescence.

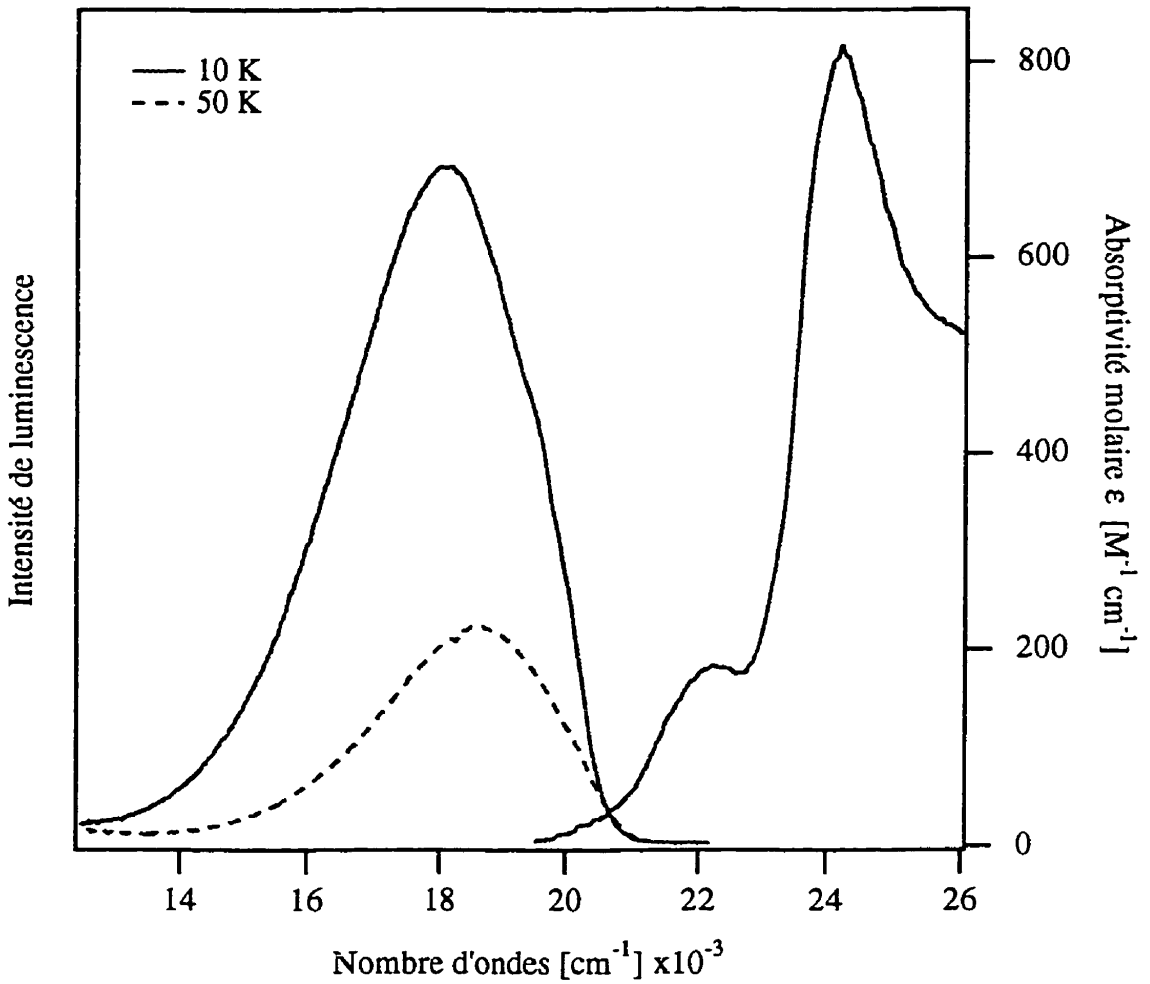


Figure 6.2 Spectres de luminescence et d'absorption de solutions gelées de $(CO)_5W$-Al[(Cl)(TMPDA)]. Les spectres de luminescence et d'absorption mesurés à 10 K sont montrés par les lignes pleines, la ligne pointillée montre le spectre de luminescence à 50 K.

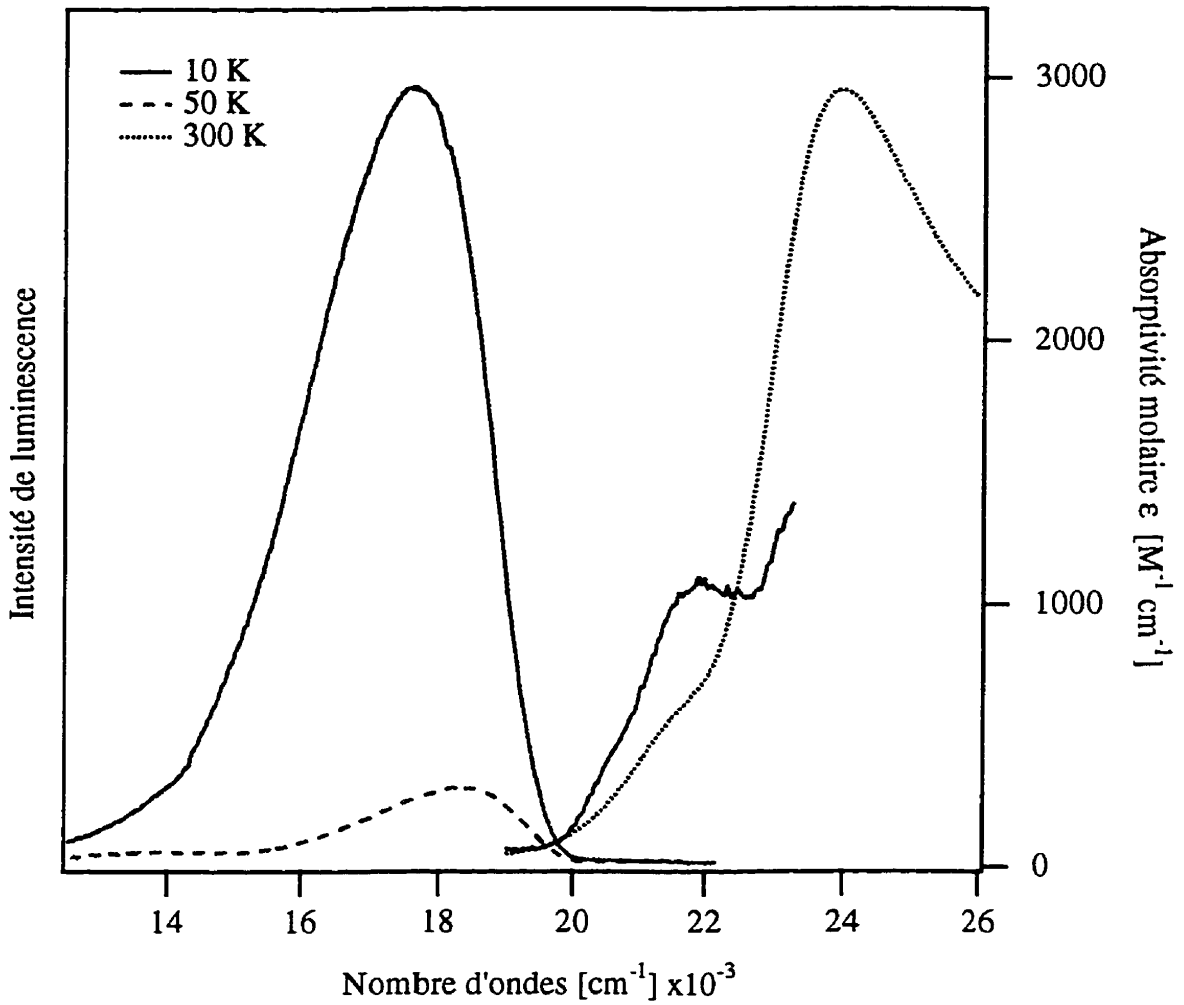


Figure 6.3 Spectres de luminescence et d'absorption de solutions gelées de $(CO)_5W$-Al[(^iBu)(TMPDA)]. Les spectres de luminescence et d'absorption mesurés à 10 K sont montrés par les lignes pleines, la ligne pointillée longue montre le spectre de luminescence à 50 K et la ligne pointillée courte montre le spectre d'absorption à 300 K.

L'intensité de luminescence diminue avec une augmentation de la température pour les deux composés. L'intensité de luminescence à 50 K représente 32% de l'intensité à 10 K pour le $(CO)_5W$-Al[(Cl)(TMPDA)]. Pour le même intervalle de température, l'intensité de luminescence du $(CO)_5W$-Al[(^{i}Bu)(TMPDA)] représente seulement 10%. Le signal de luminescence pour chaque composé est toujours observable à 130 K, mais aucun signal n'a été détecté en haut du point de fusion des solvants (T > 200 K).

La première bande d'absorption s'intensifie avec une diminution de la température et son maximum est moins défini à la température de la pièce qu'à 10 K. La bande est superposée à une bande d'absorption plus intense et il est difficile de déterminer avec exactitude son intensité en fonction de la température. L'absorptivité molaire de la bande ayant son maximum vers 24 000 cm^{-1} diminue de 650 $M^{-1}cm^{-1}$ à 200 K jusqu'à 490 $M^{-1}cm^{-1}$ à 300 K pour $(CO)_5W$-Al[(Cl)(TMPDA)]. Pour le composé $(CO)_5W$-Al[(^{i}Bu)(TMPDA)], l'absorptivité molaire varie par moins de 20% à l'intérieur du même intervalle de température.

Les spectres d'absorption pour chacun des composés ont été mesurés avec deux échantillons différents. Aucun changement significatif n'a été détecté dans le signal d'absorption. Nous avons également mesuré deux séries différentes pour les spectres de luminescence des deux composés en solution gelée et les résultats sont reproductibles.

La Figure 6.4 montre les durées de vie de luminescence en fonction de la température pour les deux composés en solution gelée. Des durées de vie plus longues que 100 μs sont mesurées à 10 K. Ces durées de vie deviennent plus courtes (environ 20 μs) à 80 K. Cette tendance est similaire à la diminution des intensités de luminescence des Figures 6.2 et 6.3. Les durées de vie de luminescence ont été déterminées au maximum de la bande de luminescence pour les deux composés. Une série additionnelle de mesures a été faite à plus haute énergie (19 610 cm^{-1}) pour

$(CO)_5W$-Al[(Cl)(TMPDA)]. Ces durées de vie mènent à un écart de moins de 5 % de celles mesurées au maximum de la bande de luminescence. Selon nos connaissances, ces durées de vie sont parmi les plus longues rapportées pour des complexes $W(CO)_5X$.

Les durées de vie de luminescence des échantillons microcristallins de $(CO)_5W$-Al[(Cl)(TMPDA)] et $(CO)_5W$-Al[(^{i}Bu)(TMPDA)] sont plus courtes que celles des solutions gelées. Nous incluons les durées de vie à basse température des échantillons microcristallins dans la Figure 6.4. À 10 K, la durée de vie de $(CO)_5W$-Al[(Cl)(TMPDA)] en solution gelée est de 131 µs tandis que celle pour l'échantillon microcristallin est de 1,44 µs. Ces différences sont importantes car l'intensité de luminescence est plus faible pour les solides que pour les solutions gelées. Une raison des durées de vie plus courtes pour les échantillons polycristallins est que les processus non-radiatifs sont plus importants pour ces systèmes car ils impliquent plusieurs molécules à courte distance. Il peut donc y avoir des transferts d'énergie entre les molécules d'un solide et vers des impuretés où on a désactivation, mais ces transferts n'existent pas dans les solutions diluées.

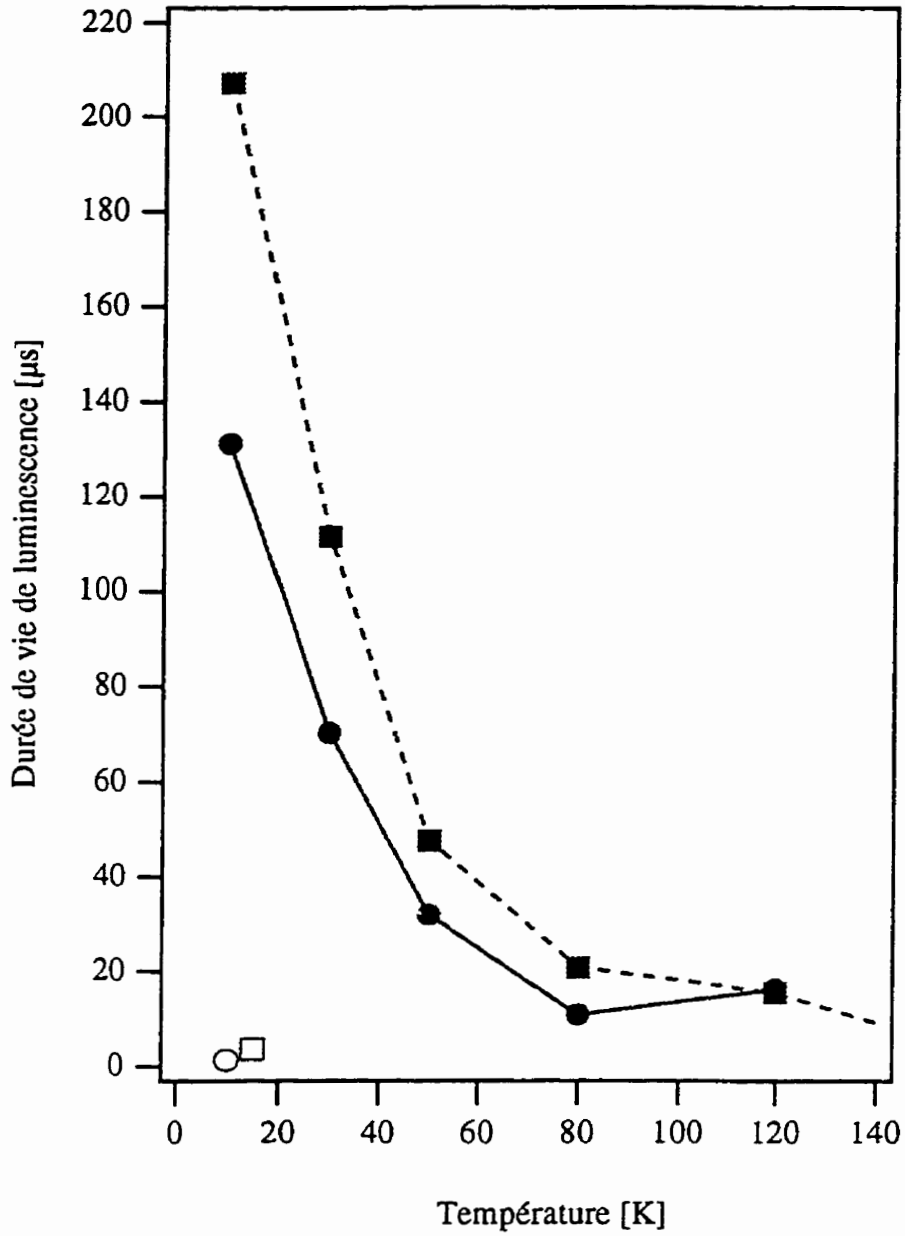


Figure 6.4 Durées de vie de luminescence de solutions gelées en fonction de la température de $(CO)_5W$-Al[(Cl)(TMPDA)] (●) et de $(CO)_5W$-Al[(^iBu)(TMPDA)] (■) dans un mélange THF/CH_2Cl_2. Les symboles vides montrent la durée de vie de luminescence à basse température des échantillons polycristallins de $(CO)_5W$-Al[(Cl)(TMPDA)] et de $(CO)_5W$-Al[(^iBu)(TMPDA)].

À basse température, les échantillons microcristallins des deux composés montrent une plus faible luminescence dans les solutions gelées. L'origine électronique et le maximum à basse température sont similaires en énergie à ceux des solutions gelées, tel qu'indiqué dans le Tableau 6.1. Les spectres de luminescence de $(CO)_5W$-Al[(Cl)(TMPDA)] en fonction de la température sont montrés à la Figure 6.5. L'intensité de luminescence intégrée en fonction de la température est montrée dans l'encadré. Le spectre de luminescence à basse température montre une structure vibronique avec une moyenne d'espacement de 530 ± 10 cm^{-1} près du début de la bande.

Quatre séries de mesures contenant différents échantillons ont montré une augmentation de l'intensité de luminescence entre 10 K et 100 K. Les spectres ont été mesurés en augmentant la température de 10 K à 100 K. Nous avons diminué à nouveau la température jusqu'à 10 K et repris le spectre du début de la série (spectre en pointillé). Comme montré dans la Figure 6.5, aucune différence n'a été observée pour les deux spectres mesurés à 10 K. Ceci est une preuve que l'irradiation des échantillons cristallins pendant plusieurs heures ne mène pas à une dégradation photochimique.

À 100 K, le maximum de la bande de luminescence se situe à 16 120 cm^{-1}. La position de ce maximum est à plus basse énergie que le maximum à 10 K (par 1 560 cm^{-1}). La bande à 100 K montre une structure vibronique plus distincte avec une moyenne d'espacement de 560 ± 10 cm^{-1}. Ce comportement suggère la présence de sites émissifs minoritaires. Une augmentation de la température favorise le transfert d'énergie vers ces sites minoritaires.

Les spectres de luminescence du $(CO)_5W$-Al[(^iBu)(TMPDA)] microcristallin sont montrés à la Figure 6.6. L'intensité de luminescence intégrée en fonction de la température est montrée dans l'encadré. Aucune structure vibronique n'a été observée pour les échantillons microcristallins de $(CO)_5W$-Al[(^iBu)(TMPDA)]. Trois séries de

mesures ont mené à des spectres identiques à ceux montrés à la Figure 6.6. L'intensité de la bande diminue par 90% entre 10 K et 100 K. Nous notons qu'un échantillon du complexe $(CO)_5W$-Al[(^{i}Bu)(TMPDA)] exposé à l'air pendant quelques minutes n'a démontré aucune luminescence détectable dans le domaine des longueurs d'onde de la Figure 6.6, indiquant une décomposition rapide du produit.

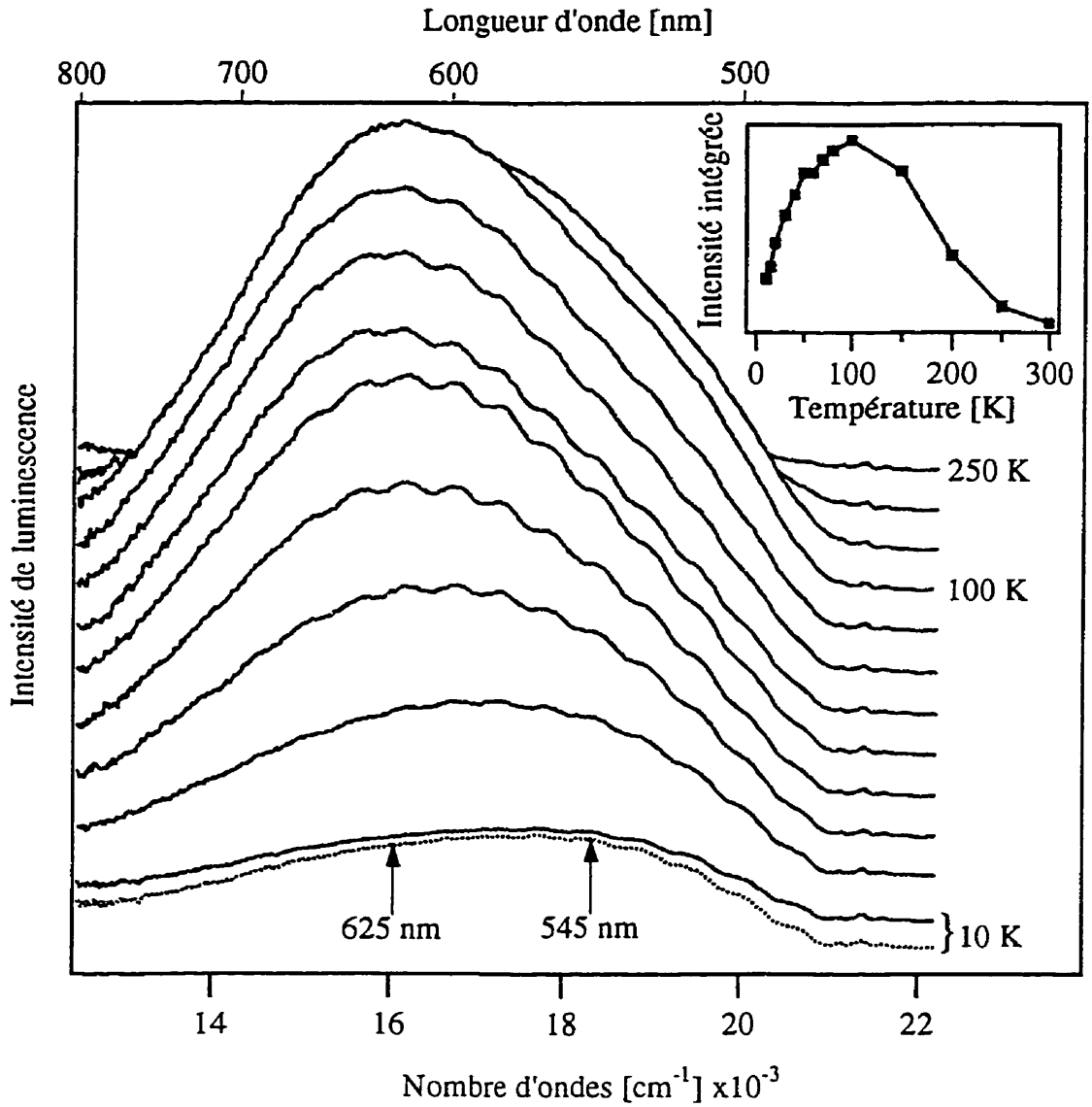


Figure 6.5 Spectres de luminescence d'un échantillon polycristallin de $(CO)_5W$-Al[(Cl)(TMPDA)] en fonction de la température. Les longueurs d'onde utilisées dans les mesures de décroissance de luminescence (Figure 6.7) sont indiquées. Les spectres montrés sont pour les températures: 250 K, 200 K, 150 K, 100 K, 80 K, 70 K, 60 K, 50 K, 40 K, 30 K, 20 K, 10 K (du haut vers le bas). Le spectre en pointillé est enregistré lorsque nous refroidissons de nouveau l'échantillon à 10 K. L'intensité de luminescence intégrée en fonction de la température est montrée dans l'encadré.

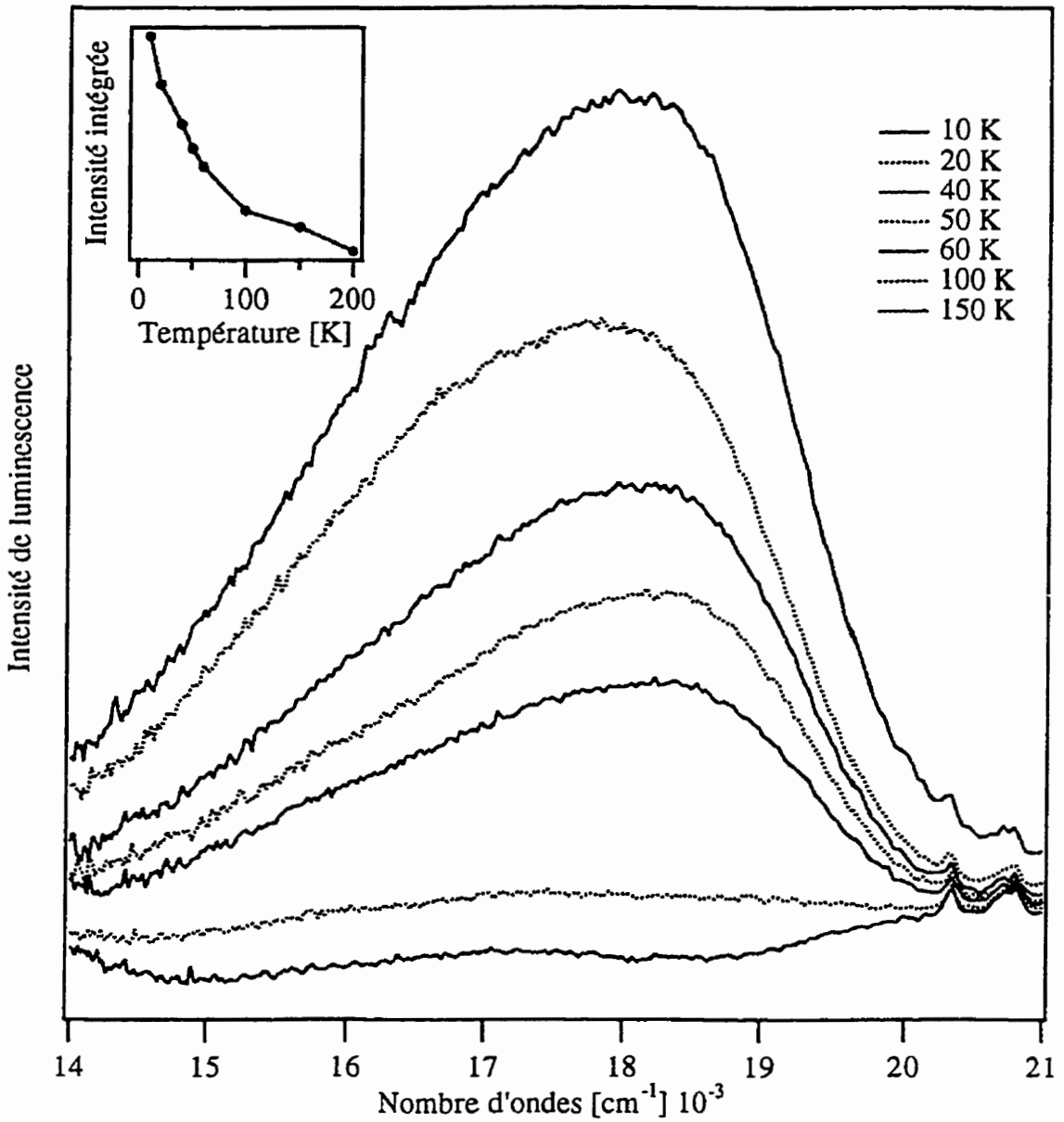


Figure 6.6 Spectres de luminescence en fonction de la température d'un échantillon polycristallin de $(CO)_5W$-Al[(^{i}Bu)(TMPDA)]. L'intensité de luminescence intégrée en fonction de la température est montrée dans l'encadré.

Les courbes de la décroissance de luminescence ont été mesurées près du maximum de la bande de luminescence. La comparaison entre les durées de vie pour les échantillons polycristallins et ceux en solution gelée montre que les processus non-radiatifs sont plus importants dans le solide que dans les solutions, ce qui indique un transfert d'énergie efficace dans les échantillons polycristallins. Les deux séries de mesures, à basse et à haute énergie, démontrent ce processus de transfert d'énergie.

Nous incluons des données représentatives de la décroissance de luminescence du $(CO)_5W$-Al[(Cl)(TMPDA)] dans la Figure 6.7. Les courbes de décroissance à 10 K peuvent être analysées par une fonction monoexponentielle. Un ajustement est inclus à la Figure 6.7. Les mesures de décroissance aux deux longueurs d'onde de détection diffèrent par moins de 5 % à 10 K. Le comportement de la décroissance change significativement avec l'augmentation de la température. La courbe de décroissance dévie fortement d'une fonction monoexponentielle pour des températures aussi basses que 30 K. L'intensité à 30 K, pour un temps d'environ 2 μs après l'impulsion, est plus élevée que l'intensité à 10 K. Ceci est une signature expérimentale d'une luminescence activée. Les courbes de décroissance sont similaires pour les deux longueurs d'onde de détection. Nous ne pouvons donc pas utiliser les spectres de luminescence dépendants du temps pour séparer les différentes bandes qui contribuent aux spectres de la Figure 6.5.

Ces courbes illustrent clairement la présence de différentes espèces émissives, contrairement aux références sur le $W(CO)_5X$ (X=4-cyanopyridine) où plusieurs émissions à partir d'un type de molécule ont été observées.[82] La comparaison entre les résultats spectroscopiques des composés $(CO)_5W$-Al[(Cl)(TMPDA)] et $(CO)_5W$-Al[(^{i}Bu)(TMPDA)] et ceux de la littérature sont analysées avec plus de détails dans la section suivante.

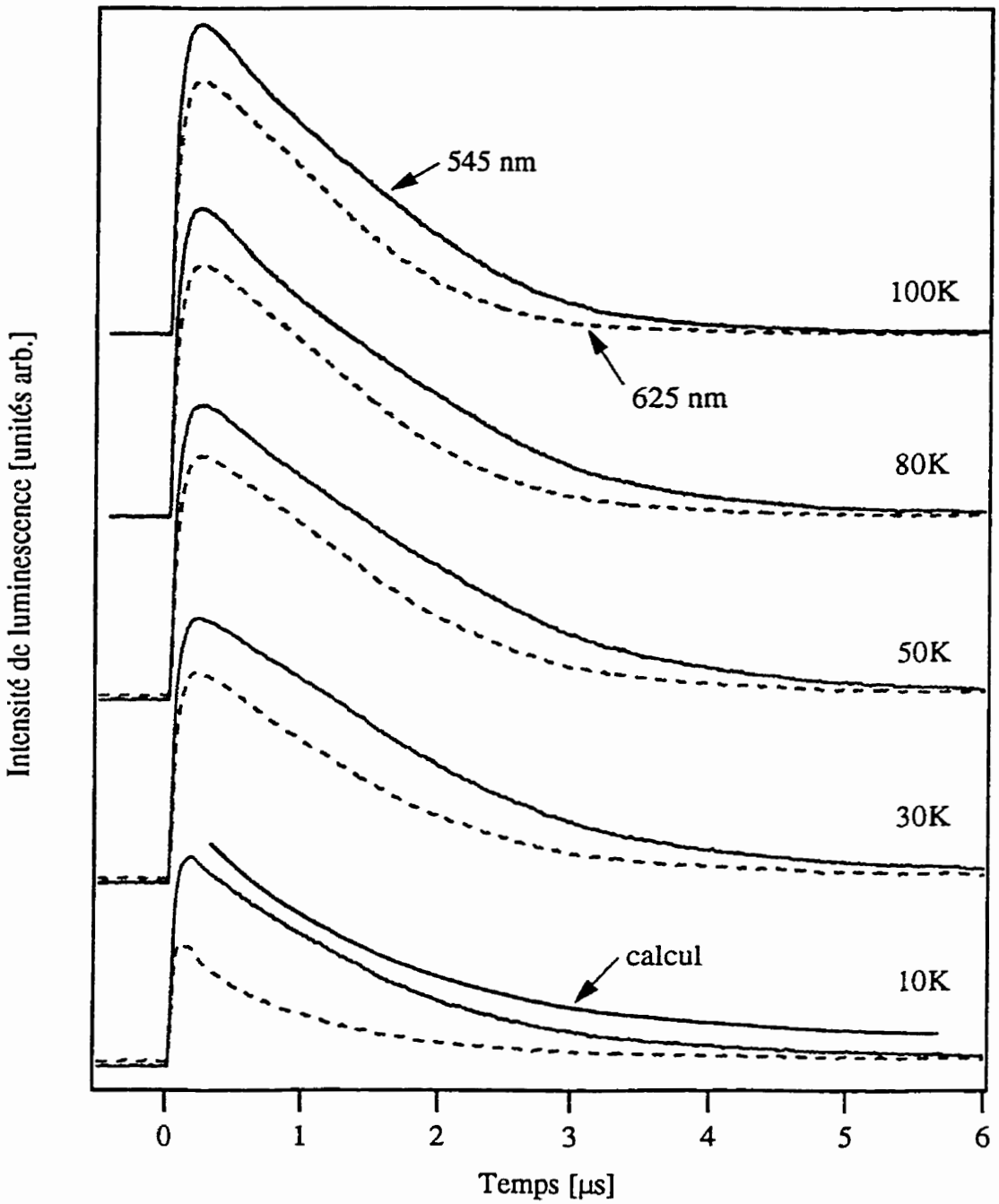


Figure 6.7 Courbes de décroissance de luminescence en fonction de la température d'un échantillon polycristallin de $(CO)_5W$-Al[(Cl)(TMPDA)]. Les lignes pointillées indiquent les mesures faites à 625 nm, les lignes solides correspondent à celles faites à 545 nm. Un ajustement monoexponentiel à la courbe de décroissance à 10 K est inclus pour comparaison.

Tableau 6.1 Résultats de la spectroscopie d'absorption, de luminescence, des durées de vie de luminescence et du Raman de $(CO)_5W$-Al[(Cl)(TMPDA)] et de $(CO)_5W$-Al[(^iBu)(TMPDA)].

	environnement	$(CO)_5W$-Al[(Cl)(TMPDA)]	$(CO)_5W$-Al[(^iBu)(TMPDA)]
Absorption			
ω [cm^{-1}],	solution gelée, 10 K	22 222	21 930
ε [M^{-1} cm^{-1}]		204	1077
Absorption			
ω [cm^{-1}],	solution gelée, 10 K	24 213	23 923[a]
ε [M^{-1} cm^{-1}]		838	2951[a]
Émission			
Début [cm^{-1}]	solution gelée, 10 K	21 000	19 990
Maximum [cm^{-1}]	solution gelée, 10 K	18 070	17 630
Durée de vie [µs]	solution gelée, 10 K	130	210
Déplacement de Stokes [cm^{-1}]	solution gelée, 10 K	4 150	4 300
Émission			
Début [cm^{-1}]	poudre, 10 K	21 030	20 200
Maximum [cm^{-1}]	poudre, 10 K	17 680	18 250
Intervalle de progression [cm^{-1}]	poudre, 10 K	530	-
Durée de vie [µs]	poudre, 10 K	1.4	3.6
Début [cm^{-1}]	poudre, 100 K	21 090	20 230
Maximum [cm^{-1}]	poudre, 100 K	16 120	18 540
Intervalle de progression [cm^{-1}]	poudre, 100 K	560	-
Positions des bandes Raman [cm^{-1}]	poudre, 300 K	326 (Al-Cl)	
		448 (W-C)	452 (W-C)
		502 (Al-N)	510 (Al-N)
		1 874 (CO)	1 890 (CO)
		1 925 (CO)	1 919 (CO)
		2 028 (CO)	2 010 (CO)

[a] 300 K, solution

6.5 Discussion

6.5.1 La nature de l'état excité de plus basse énergie

Les spectres d'absorption et de luminescence mènent à une attribution directe de l'état électronique de plus basse énergie. L'étude spectroscopique des solutions gelées à basse température nous démontre que la transition électronique entre l'état fondamental et le premier état excité est interdite pour les deux composés. Cette transition est interdite pour deux raisons: l'intensité de la première bande d'absorption est faible et la durée de vie de luminescence observée est longue. La transition électronique correspondante dans le composé $W(CO)_5$(pyridine) indique une transition $d_{x^2-y^2} \rightarrow d_{z^2}$ interdite par le spin.[81] Cette bande de luminescence se situe entre environ 21 000 cm^{-1} et 16 000 cm^{-1}, une gamme d'énergies similaire à celle de nos composés $(CO)_5W$-Al[(Cl)(TMPDA)] et $(CO)_5W$-Al[(^{i}Bu)(TMPDA)]. Les déplacements de Stokes de nos composés sont plus élevés d'environ 1 000 cm^{-1} que celui de $W(CO)_5$(pyridine).

Les similarités spectroscopiques indiquent que la transition électronique à basse énergie a une prédominance de caractère d-d, semblable à plusieurs systèmes $W(CO)_5$(N-donneur) étudiés en littérature.[86] Nos résultats expérimentaux confirment l'analogie du lien W-Al avec la situation N-donneur établie en référence.[87] Ces analogies proviennent des structures moléculaires, de la spectroscopie électronique, de la spectroscopie Raman et de la spectroscopie infrarouge. Tous ces résultats démontrent que le fragment $Al(R)Do_2$ peut être considéré comme un ligand donneur, semblable aux amines et aux phosphines.

L'énergie du premier état excité est similaire pour $(CO)_5W$-Al[(Cl)(TMPDA)] et pour $(CO)_5W$-Al[(^{i}Bu)(TMPDA)]. Cependant, la différence de ligand R sur le

centre métallique aluminium (R = Cl ou iso-butyle) mène à une différence énergétique d'environ 1 000 cm^{-1} pour l'origine électronique (voir Tableau 6.1). Cette différence est comparable aux variations observées pour différents ligands N-donneur comme la pyridine ou la piperidine. Nous constatons que le fragment Al(I)-X mène à un ordre des états électroniques similaire à celui rapporté pour $W(CO)_5$(pyridine).[88] La substitution des ligands N-donneur peut donc être utilisée pour changer l'ordre des états excités dans certains composés, comme $W(CO)_5$(4-cyanopyridine) et $W(CO)_5$(4-acétylpyridine).[88]

La durée de vie et les intensités de luminescence des composés $(CO)_5W$-Al[(Cl)(TMPDA)] et $(CO)_5W$-Al[(^{i}Bu)(TMPDA)] en solution diminuent rapidement avec une augmentation de la température. Ceci est un comportement différent de celui du composé $W(CO)_5$(4-cyanopyridine), où la luminescence de la solution est observée à température de la pièce.[82]

La comparaison entre les spectres de luminescence à basse température des solutions gelées et des échantillons polycristallins montre que la transition électronique à basse énergie pour les échantillons solides possède également un caractère d-d. Les énergies du début et du maximum de la bande de luminescence pour les échantillons polycristallins sont similaires à celles des solutions gelées.

6.5.2 Les effets du transfert d'énergie dans les échantillons solides

La courte durée de vie de luminescence des échantillons polycristallins, comparativement à celle des solutions gelées, indique un processus rapide de transfert d'énergie vers des trappes menant à une désactivation efficace même pour les températures les plus basses. Le spectre de luminescence à 10 K montre des énergies similaires à celles des spectres de solutions gelées pour ce qui est du début et du maximum de la bande de luminescence. Nous concluons que la nature du luminophore à basse température est similaire à celle des solutions gelées et, par conséquent,

l'émission à basse température est une transition d-d. Les processus de transfert d'énergie vers d'autres espèces luminescentes déterminent l'émission aux températures plus élevées pour $(CO)_5W$-Al[(Cl)(TMPDA)]. Les spectres de luminescence en fonction de la température de la Figure 6.5 illustrent l'importance de ces effets. La bande à 100 K est plus large que la bande de luminescence à basse température (10 K) et son maximum est déplacé vers les plus basses énergies par approximativement 1 560 cm^{-1}. Le spectre démontre toujours une structure vibronique résolue avec un espacement légèrement différent de celui du spectre à basse température. Ceci indique la présence d'une deuxième espèce qui possède son propre spectre résolu. La présence de plusieurs luminophores est confirmée par les courbes de décroissance de luminescence de la Figure 6.7. Ces courbes dévient significativement des fonctions monoexponentielles.

On s'attend à des imperfections d'empilement pour les échantillons microcristallins. Ces imperfections peuvent pousser la première transition de transfert de charge W←(fragment Al) à une énergie plus basse que celle de la transition d-d, menant ainsi à une relaxation radiative plus rapide et à une intensité de luminescence plus élevée, tel qu'illustré à la Figure 6.5. Des changements similaires pour les spectres de luminescence en fonction de la température ont été observés pour plusieurs échantillons différents du composé $(CO)_5W$-Al[(Cl)(TMPDA)]. Il a été impossible d'éliminer cet effet par recristallisations répétées. Des intensités de luminescence plus élevées par un ordre de grandeur ont été observées dans la littérature pour les composés $W(CO)_5$(N-donneur), comme $W(CO)_5$(4-cyanopyridine), dont l'émission provient d'un état de transfert de charge.[79,82] Il est tentant d'attribuer la bande d'émission à basse énergie, observée pour des températures aux alentours de 100 K, à ce type de transition. Les déplacements de Stokes estimés pour ces luminophores sont plus élevés de 6 000 cm^{-1}. Des déplacements de Stokes plus élevés que 5 500 cm^{-1} ont été

signalés pour le $W(CO)_5$(4-cyanopyridine),[82] encore un signe de l'accord qualitatif de notre attribution.

Une attribution alternative du signal de luminescence à haute température serait que le luminophore correspond au composé $W(CO)_6$. Cette attribution peut être rejetée car les transitions électroniques de ce complexe ont lieu à une énergie beaucoup plus élevée que le domaine d'énergie étudié.[79] Il faut noter que le composé $(CO)_4W$-(TMPDA) pourrait être présent sous forme d'impureté. Le maximum de la bande de luminescence observé pour le composé $(CO)_4W$-(éthylènediamine) et pour différents composés du type $(CO)_4W$-(N-donneur)$_2$ se situe à environ 18 300 cm^{-1}.[79] Ceci est une énergie plus élevé de 2 200 cm^{-1} que le maximum de la bande de luminescence à 100 K du composé $(CO)_5W$-Al[(Cl)(TMPDA)]. Il est donc peu probable que le signal de luminescence à 100 K provienne du composé $(CO)_4W$-(TMPDA).

6.5.3 Structure vibronique

Lorsqu'un spectre d'émission résolu possède une progression constante correspondant à un mode de vibration, on doit observer cette vibration dans la spectroscopie Raman ou infrarouge. Si la progression dans le spectre de luminescence n'est pas observée en Raman ou en infrarouge, on appelle cette situation *a missing mode effect* (MIME). Les intervalles observés dans le spectre de luminescence résolu de la Figure 6.5 ne correspondent à aucune fréquence de vibration mesurée dans les spectres Raman et infrarouge. Cette situation est similaire à celle de $W(CO)_5$(pyridine), où le *missing mode effect* (MIME) implique 18 modes vibrationnels différents dans l'analyse du spectre de luminescence et du profil d'excitation de pré-résonance Raman.[81] Nos données expérimentales ne permettent pas une analyse détaillée de l'effet MIME car le spectre pour l'échantillon polycristallin est une superposition d'au moins deux bandes. La moyenne de l'espacement dans le spectre de luminescence est similaire à la structure fine obtenue pour le complexe

$W(CO)_5$(pyridine),[81] où un intervalle de 550 cm^{-1} a été observé. Cette comparaison qualitative démontre des similarités spectroscopiques entre les composés étudiés et $W(CO)_5$(pyridine). Elle confirme la nature donneur du fragment Al(I) et notre attribution d-d de la transition électronique de plus basse énergie.

Chapitre 7: Détermination d'effets magnétiques par spectroscopie d'absorption dans quelques complexes binucléaires du fer, du manganèse, du chrome et du vanadium

7.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous allons déterminer des effets magnétiques dans une série de composés binucléaires à l'aide de la spectroscopie d'absorption en fonction de la température. Généralement, ces effets magnétiques sont mesurés à l'aide de la susceptibilité magnétique. Les phénomènes magnétiques associés à un atome, à une molécule ou à un système cristallin sont créés par le mouvement des électrons. Lorsqu'une molécule possède un ou plusieurs électrons non pairés (électrons célibataires), on dit que cette molécule est paramagnétique. En contrepartie, une molécule est diamagnétique lorsqu'elle engendre un moment magnétique nul et lorsque tous ses électrons sont pairés. Pour un ensemble organisé, tels les solides, on parle de matériaux ferromagnétiques et antiferromagnétiques. Un matériau est ferromagnétique lorsque tous les spins dans le solide sont parallèles. Les matériaux antiferromagnétiques sont ceux où les spins sont tous antiparallèles les uns par rapport aux autres.

Le modèle le plus simple pour l'étude d'effets magnétiques entre deux centres métalliques d'un composé binucléaire est lorsque ceux-ci ont une configuration électronique avec un seul électron non pairé par centre métallique. Pour un complexe binucléaire de configuration électronique d^1-d^1, l'état fondamental va se séparer en deux niveaux. Ces deux niveaux vont posséder un spin total de S=0 ou de S=1 car le spin d'un électron célibataire est de 1/2 ($S=s_1+s_2$ ou $S=s_1-s_2$). La séparation

énergétique entre ces deux niveaux correspond à la constante de couplage d'échange J et elle provient de l'interaction d'échange entre les deux centres métalliques du composé.

Deux mécanismes peuvent contribuer à l'intensité: le mécanisme d'ion célibataire et le mécanisme décrit par Tanabe et ses collaborateurs.[89] Les signatures spectroscopiques de ces deux mécanismes sont différentes à cause de leurs différentes règles de sélection du spin: $\Delta S=0, \pm 1$ pour le mécanisme de l'ion célibataire[90,91] et $\Delta S=0$ pour le mécanisme de Tanabe.[92,93]

La constante de couplage d'échange peut être déterminée d'après la variation des intensités des bandes d'absorption avec la température. Ces intensités varient avec un changement de température lorsque les séparations énergétiques entre les niveaux de l'état fondamental sont faibles (J faible). Pour les analyses de ces intensités, nous utilisons l'Hamiltonien d'échange décrit dans l'équation 7.1. Les détails des analyses des intensités des bandes d'absorption sont donnés dans le chapitre 7.4.1.

$$H_{éch} = -J \cdot S_1 \cdot S_2 \qquad \textbf{équation 7.1}$$

Les composés binucléaires du cuivre(II) ont été étudiés en détail à cause de leur configuration simple, soit d^9-d^9. Cette configuration simple fait de ces systèmes des modèles idéaux pour des études spectroscopiques et théoriques,[94-97] car comme dans le cas d'une configuration d^1-d^1, il ne reste qu'un électron célibataire sur chaque métal. L'analyse des configurations d^9-d^9 et d^1-d^1 est semblable parce qu'il y a un électron sur chaque métal dans la configuration d^1-d^1, tandis qu'il ne reste qu'un endroit pour accueillir un électron sur les deux métaux d'une configuration d^9-d^9 (analogie trous-électrons).

Les complexes binucléaires du fer, du manganèse, du vanadium et du chrome avec des ligands pontants oxo, hydroxo ou carboxylato sont des constituants

importants des sites actifs dans certaines métalloprotéines.[98-103] Les unités binucléaires sont une classe de composés actifs dans plusieurs domaines: le transport de l'oxygène,[104] l'hydroxylation des alcanes,[105] l'hydrolyse des esters de phosphate[106] et la synthèse de l'ADN.[107] Plusieurs de ces composés ont démontré certains potentiels catalytiques intéressants. Dernièrement, les complexes binucléaires du fer ont reçu beaucoup d'attention.[108,109]

La première section de ce chapitre porte sur l'analyses des spectres d'absorption de composés homobimétalliques du type [LM (μ - O) (μ - $CH_3CO_2)_2$ ML'] $(ClO_4)_2$. Les centres métalliques M sont des ions de fer(III) ou de manganèse(III). Le Fe^{3+} possède la configuration électronique $[Ar]3d^5$ tandis que la configuration électronique du Mn^{3+} est $[Ar]d^4$. L et L' correspondent respectivement au 1,4,7-triazacyclononane et au 1,4,7-triméthyl-1,4,7-triazacyclononane. Les composés homobimétalliques ont la structure schématique suivante:

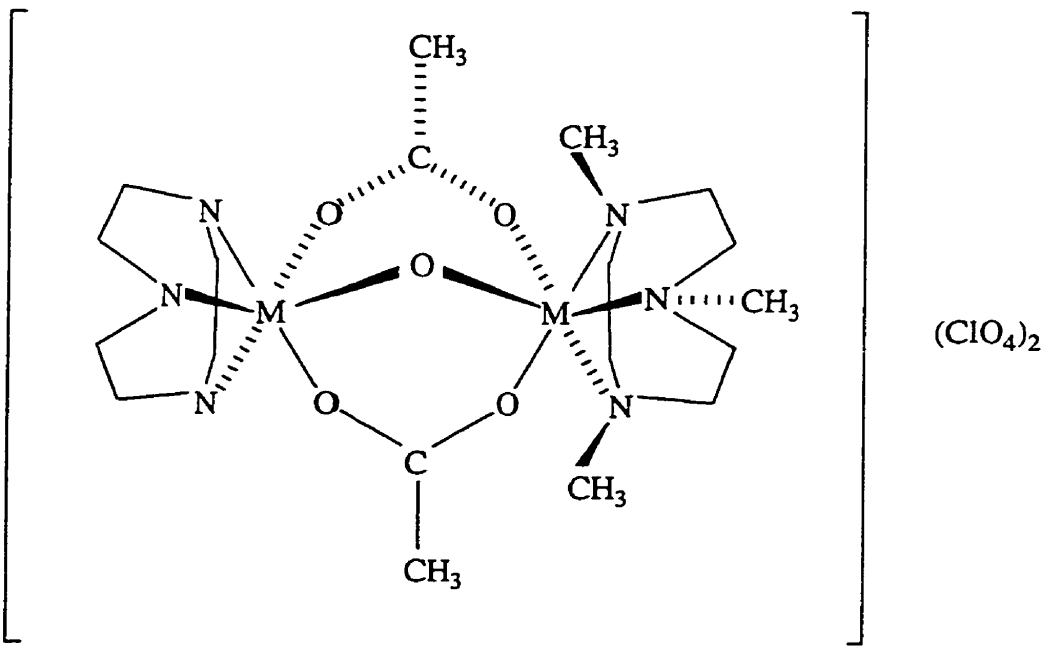


Figure 7.1 Structure schématique des composés [LM (μ - O) (μ - $CH_3CO_2)_2$ ML'] $(ClO_4)_2$ où M = fer(III) ou manganèse(III).

Nous mesurons également des spectres d'absorption en fonction de la température de deux autres complexes du fer et du manganèse. Ce sont des complexes à valence mixte du fer(II)-fer(III) et du manganèse(II)-manganèse(III). Le Fe^{2+} possède une configuration électronique $[Ar]d^6$, tandis que la configuration électronique du Mn^{2+} est $[Ar]d^5$. Ces complexes à valence mixte sont de la forme $[L'_2M'M''$ (μ - OH) (μ - $(CH_3)_3CCO_2)_2]$ $(ClO_4)_2$. Le centre métallique M' correspond au fer(II) ou au manganèse(II), tandis que le centre métallique M" représente le même métal avec un degré d'oxydation de trois. L' représente le 1,4,7-triméthyl-1,4,7-triazacyclononane. La structure schématique des composés binucléaires à valence mixte est:

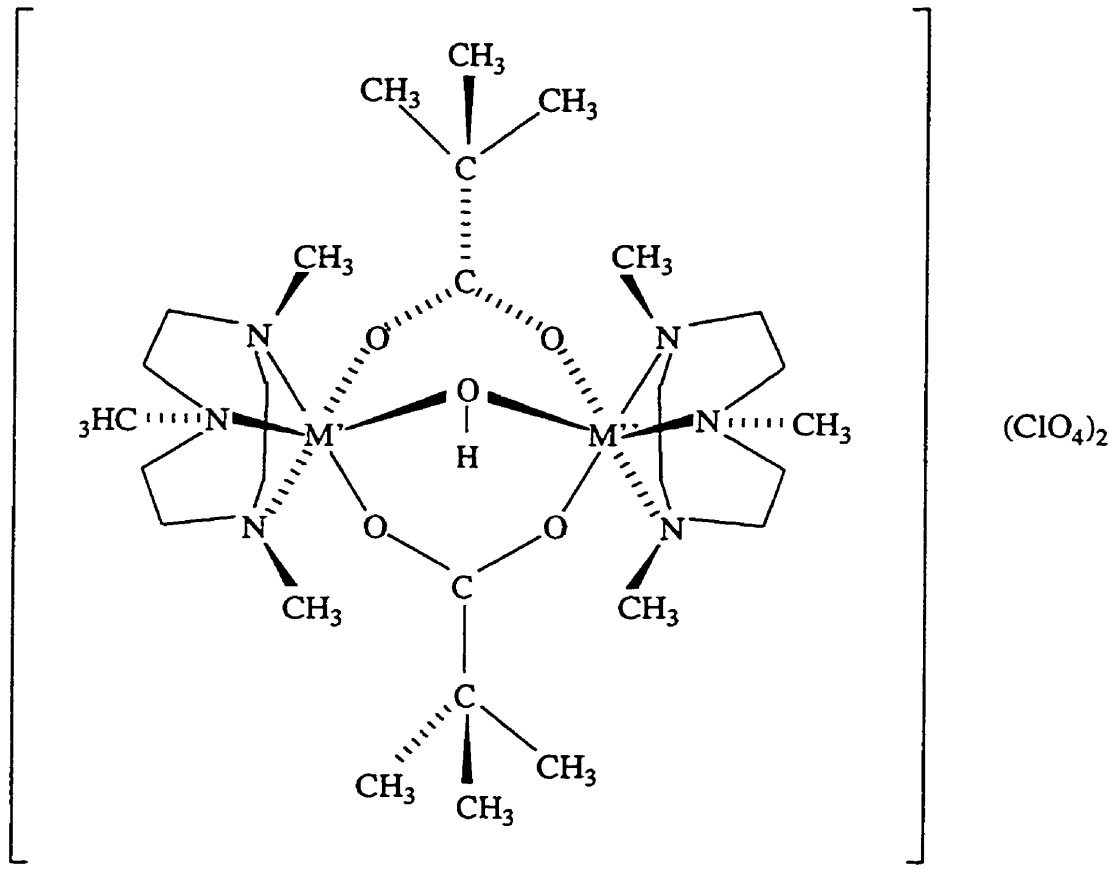


Figure 7.2 Structure schématique des composés à valence mixte $[L'_2M'M''$ (μ - OH) (μ - $(CH_3)_3CCO_2)_2]$ $(ClO_4)_2$. où M' = fer(II) ou manganèse(II) et M" = fer(III) ou manganèse(III).

Deux composés hétérobimétalliques sont étudiés. Ils ont la forme [LCr (μ - O) (μ - $CH_3CO_2)_2$ MnL'] $(PF_6)_3$ et [LCr (μ - O) (μ - $CH_3CO_2)_2$ VL'] $(ClO_4)_2$. L et L' correspondent respectivement au 1,4,7-triazacyclononane et au 1,4,7-triméthyl-1,4,7-triazacyclononane.

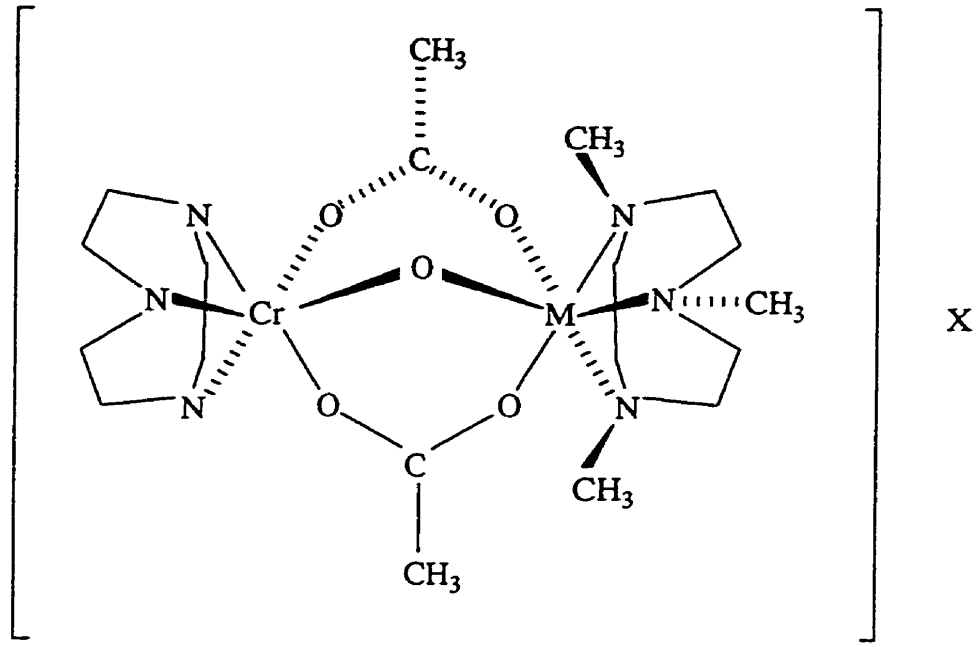


Figure 7.3 Structure schématique des composés [LCr (μ - O) (μ - $CH_3CO_2)_2$ ML'] X où M = manganèse(IV) ou vanadium(III) et X = $(PF_6)_3$ pour Cr(III)-Mn(IV) ou $(ClO_4)_2$ pour Cr(III)-V(III).

Le Cr^{3+} et le Mn^{4+} possèdent une configuration électronique $[Ar]d^6$, tandis que la configuration électronique du V^{3+} est $[Ar]d^2$.

Pour une écriture plus allégée, nous simplifions la nomenclature par {Fe(III)-Fe(III)} et {Mn(III)-Mn(III)} pour les complexes homobinucléaires ayant les mêmes degrés d'oxydation et par {Fe(II)-Fe(III)} et {Mn(II)-Mn(III)} pour ceux ayant des

degrés d'oxydation différents. Nous simplifions également la nomenclature des deux composés hétérobinucléaires par {Cr(III)-Mn(IV)} et par {Cr(III)-V(III)}.

Les transitions électroniques des complexes sont couramment associées aux transitions d-d parce qu'elles concernent des orbitales moléculaires qui ont essentiellement un caractère métallique d. L'interprétation des spectres d'absorption se fait à l'aide des diagrammes établis par Tanabe et Sugano. Ces diagrammes proposent une façon de décrire la variation des énergies avec la force du champ des ligands. Dans ces diagrammes, les répulsions interélectroniques sont exprimées en fonction des paramètres de Racah B et C. Ces paramètres sont des combinaisons linéaires de certaines intégrales coulombiennes et d'échange de l'ion non complexé. D'après les différentes données expérimentales que nous possédons, l'analyse spectrale nous indique que les transitions d'absorption correspondent à des transitions d-d.

La symétrie des différents centres métalliques est quasi octaédrique. En approximation, nous pouvons donc utiliser les diagrammes de Tanabe-Sugano d'un complexe métallique mononucléaire octaédrique pour analyser les différentes bandes d'absorption. Les diagrammes ci-dessous représentent les diagrammes de Tanabe-Sugano pour un complexe octaédrique de configurations d^4, d^5 et d^6.

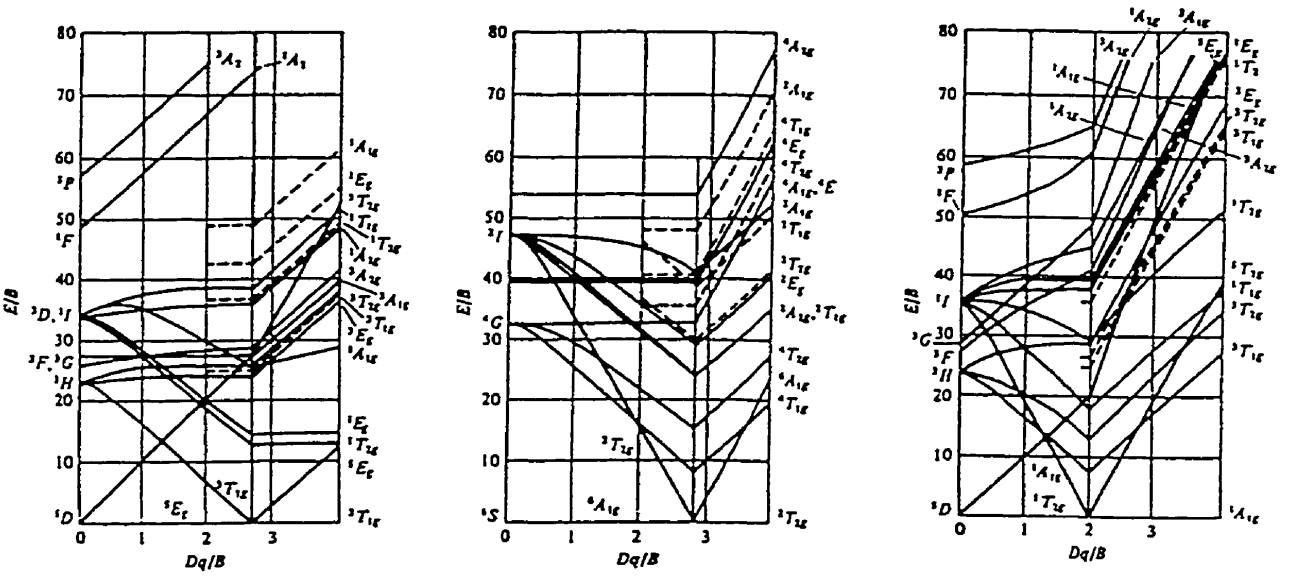


Figure 7.4 Diagrammes de Tanabe-Sugano pour un complexe octaédrique de configurations d^4 (a), d^5 (b) et d^6 (c).

Les spectres d'absorption détaillés de cristaux du {Fe(III)-Fe(III)}, {Fe(II)-Fe(III)}, {Mn(III)-Mn(III)} et du {Mn(II)-Mn(III)} en fonction de la température nous permettent de déterminer les effets de couplage d'échange entre les deux centres métalliques à l'état fondamental. La comparaison avec les données spectroscopiques

des composés isoélectroniques montre une grande variation des propriétés spectroscopiques et magnétiques. Ces variations constituent un potentiel considérable pour contrôler et ajuster les propriétés par la variation chimique du système de ligand et du degré d'oxydation des centres métalliques.

D'autres métaux, tels que ceux utilisés dans ce travail, ont reçu beaucoup moins d'attention.[94] Le travail fait sur les composés contenant des unités Fe^{3+}-O-Fe^{3+} a été publié au cours des dernières années.[103,110]

7.2 Partie expérimentale

La spectroscopie d'absorption en fonction de la température est la technique qui a été utilisée dans la détermination de la constante de couplage des composés binucléaires. Tous les composés binucléaires ont été obtenus du laboratoire du professeur Karl Wieghardt.[111] Les composés métalliques homobinucléaires de degrés d'oxydation différents ont été obtenus sous forme de cristaux. Tous les autres composés binucléaires ont été obtenus sous forme de poudre.

Des échantillons cristallins minces de {Fe(III)-Fe(III)} et de {Mn(III)-Mn(III)} ont été utilisés pour les mesures spectroscopiques. Ces échantillons ont été obtenus par l'évaporation lente de solutions saturées dans le méthanol. Ces solutions ont été déposées sur des plaquettes de quartz à la température de la pièce. Les échantillons avec des superficies typiques de 0,5 mm^2 ont été montés dans le cryostat à hélium. Seuls les spectres non polarisés sont rapportés pour les complexes avec le même degré d'oxydation pour les deux métaux, parce que la direction de polarisation n'avait aucun effet significatif sur les positions et les intensités des bandes. Pour les complexes à valence mixte, les spectres en lumière polarisée sont présentés, à cause de l'effet important de la polarisation sur ces complexes.

Les structures cristallines de {Fe(III)-Fe(III)}, {Mn(III)-Mn(III)}, {Cr(III)-Mn(IV)} et de {Cr(III)-V(III)} n'ont pas été déterminées, mais les structures des composés analogues du type {FeMn} et {FeCr} sont rapportées dans la littérature.[111] Les structures cristallines des composés bimétalliques avec des degrés d'oxydation différents {Fe(II)-Fe(III)}[112] et {Mn(II)-Mn(III)}[113] ont aussi été déterminées.

7.3 Résultats spectroscopiques

7.3.1 La spectroscopie électronique de {Fe(III)-Fe(III)} et de {Mn(III)-Mn(III)}

Les spectres d'absorption de {Fe(III)-Fe(III)} à différentes températures sont présentés à la Figure 7.5. Les positions des bandes dans le spectre (voir l'encadré), sont typiques des composés du Fe^{3+} dans une coordination octaédrique déformée incluant des ligands oxo et azotés.[103,114] Les positions des bandes et les absorptivités molaires estimées du spectre mesuré à la température de la pièce sont similaires à ceux du spectre de solution rapporté en littérature.[111] Les concentrations des cristaux ont été évaluées à partir de la densité des composés. En approximation, une densité de 1,600 g/cm^3 à été utilisée. Cette valeur correspond à la valeur moyenne des composés analogues du type {FeMn} et {FeCr}.[111] L'épaisseur des cristaux est déterminée à l'aide d'un microscope. On détermine les absorptivités molaires à l'aide de l'équation de Beer-Lambert. L'énergie des bandes d'absorption dans la Figure 7.5 se situe dans le domaine énergétique des transitions de type d-d. Cependant, les bandes ont une absorptivité molaire élevée pour des transitions d-d. Ceci indique l'importance du couplage d'échange entre les deux centres métalliques.

Les transitions peuvent être attribuées selon le diagramme de Tanabe-Sugano pour la configuration électronique d^5 et par analogie avec les attributions détaillées des spectres à haute résolution rapportées pour des paires d'ions Fe^{3+} dans le saphir.[114,115] La bande à 13 000 cm^{-1} correspond à la transition $^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$ dans le groupe ponctuel O. Sa forme et son intensité générale ne montrent que de très petits changements avec la température.

Le second système de bandes entre 17 000 cm^{-1} et 26 000 cm^{-1}, montré en détail dans la partie principale de la Figure 7.5, correspond à la superposition des transitions $^6A_1 \rightarrow {}^4T_2$ et $^6A_1 \rightarrow {}^2T_2$. Nous identifions quatre bandes dont l'influence de la température sur l'intensité est importante. La bande la plus intense est centrée à 21 230 cm^{-1} et est indiquée par un carré. C'est une bande froide puisqu'elle montre une diminution de l'intensité avec une augmentation de la température. L'intensité de la bande à 19 340 cm^{-1}, indiquée par un cercle, montre un accroissement assez prononcé de l'intensité avec la température, et est considérée comme une bande chaude. Deux bandes faibles à 17 990 cm^{-1} et 23 360 cm^{-1} (triangles dans la Figure 7.5) montrent une légère augmentation de leurs intensités avec la température. L'influence de la température sur les intensités d'absorption est causée par l'interaction d'échange entre les centres métalliques et sera discutée dans la section 7.4.

Dans les composés isoélectroniques du manganèse(II), les transitions correspondantes sont faibles et à énergie plus élevée que pour {Fe(III)-Fe(III)}. Ces transitions sont souvent cachées par les bandes intenses correspondant aux transitions $^6A_1 \rightarrow {}^4A_1, {}^4E$. L'état initial et les états finaux de ces transitions proviennent de la même configuration électronique. Ce sont ces transitions qui ont été employées dans la littérature pour déterminer les constantes de couplage d'échange.[39,114,116] Leurs largeurs sont plus petites que 50 cm^{-1}, plus étroites par presque un ordre de grandeur que les transitions de la Figure 7.5.

À partir des positions des bandes $^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$ et $^6A_1 \rightarrow {}^4T_2$, $^2T_2$, nous estimons une valeur de Dq/B de 1,6 pour {Fe(III)-Fe(III)}, d'après le diagramme du champ des ligands.[117] Cette valeur est considérablement plus élevée que pour les composés du manganèse(II) à cause de l'ion métallique trivalent. Cette valeur est également plus élevée que pour les paires d'ions du fer(III) dans le saphir. Ces différences proviennent de la force du champ des ligands qui est beaucoup plus élevée pour les ligands triazacyclononanes.

Une attribution différente des transitions électroniques d'un composé similaire au {Fe(III)-Fe(III)} a été proposée par Solomon et ses collaborateurs.[103] Malgré les différences au niveau structural, le système de bandes entre 17 000 cm^{-1} et 26 000 cm^{-1} est pratiquement identique au nôtre. L'interprétation de Solomon est semblable à celle que nous avons établie pour les quatre bandes à la Figure 7.5 (correspondant à des transitions d-d). Cependant, Solomon identifie trois autres bandes entre 17 000 cm^{-1} et 26 000 cm^{-1} et il attribue ces bandes à des transferts de charge oxo-fer.[103] Nos résultats expérimentaux n'indiquent pas la présence de ces trois bandes.

Les intensités des bandes d'absorption de la Figure 7.5 sont relativement faibles. Elles correspondent à des transitions interdites possédant un peu d'intensité provenant de l'interaction d'échange métal-métal.

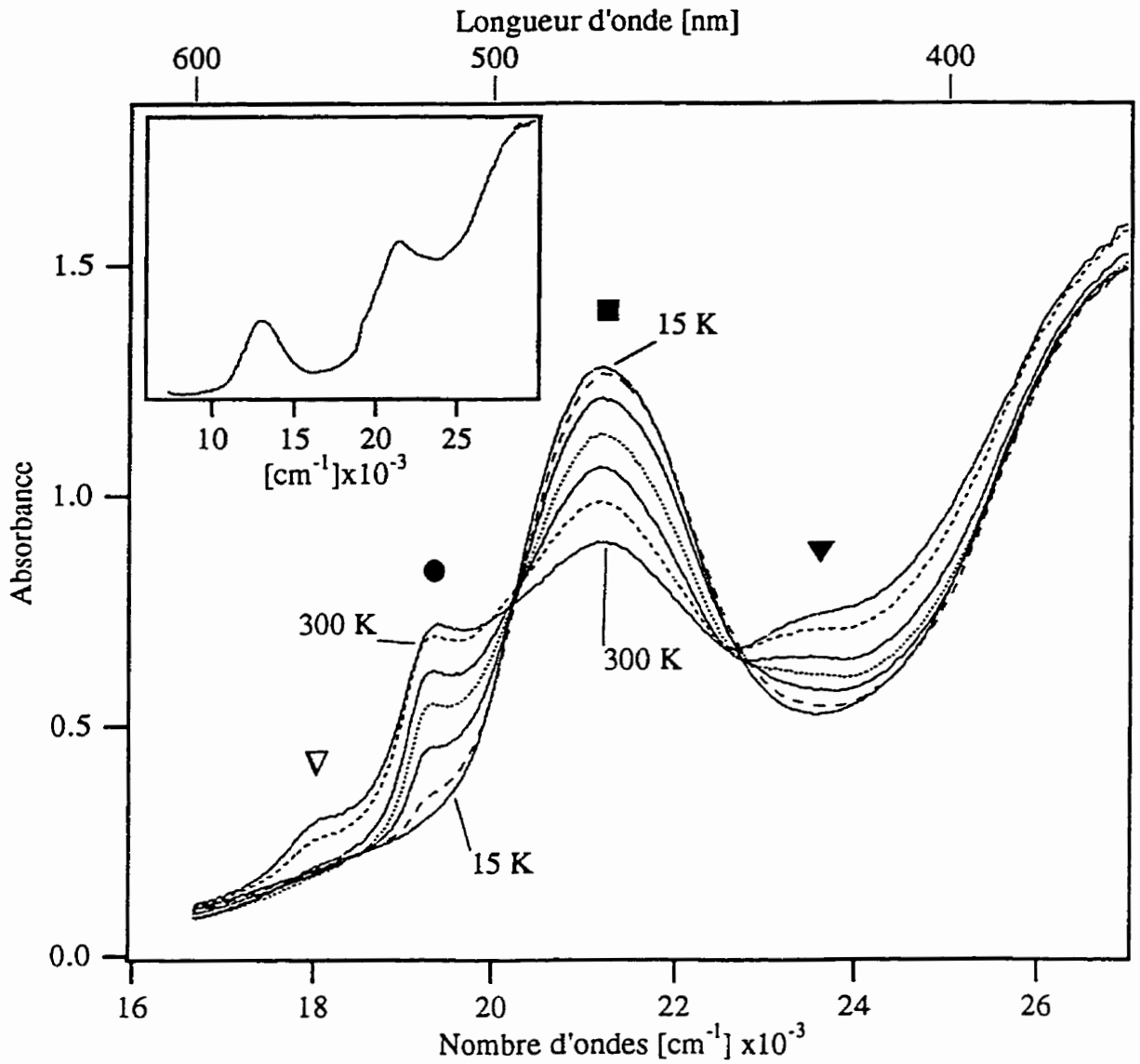


Figure 7.5 Spectres d'absorption d'un monocristal de {Fe(III)-Fe(III)} en fonction de la température. Figure principale: les bandes utilisées pour la détermination du paramètre de couplage d'échange J sont montrées par un carré, un cercle et un triangle solide. Les spectres représentés sont à des températures de 15 K, 80 K, 120 K, 180 K, 200 K, 250 K et 300 K du haut vers le bas pour la bande notée par un carré. L'ordre est inversé pour la bande notée par un cercle. L'encadré représente le spectre d'absorption général à 80 K.

La Figure 7.6 montre des spectres d'absorption d'un monocristal du composé {Mn(III)-Mn(III)} en fonction de la température. Comme pour le composé {Fe(III)-Fe(III)}, les intensités et les positions des bandes à 300 K sont similaires à celles des bandes rapportées en solution.[111] Nous observons une bande d'absorption à 19 230 cm^{-1} superposée à une autre bande plus intense se situant à 20 620 cm^{-1}. La bande à 19 230 cm^{-1} montre un changement significatif avec la température. Nous avons utilisé le changement de cette bande en fonction de la température pour déterminer la constante de couplage d'échange J dans l'état fondamental.

Les bandes de la Figure 7.6 sont permises par la règle de sélection du spin de la transition $^5E \rightarrow {}^5T_2$ correspondant à un centre métallique de transition d^4. L'état $^5T_2$ se sépare en deux états à cause des effets vibronique. Cette attribution conduit à une valeur de Dq/B de 1,8.[115,117] Cette valeur est similaire à la valeur de 1,6 déterminée pour le composé {Fe(III)-Fe(III)}, ce qui est attendu puisque les ligands sont identiques.

Le changement des intensités des bandes en fonction de la température témoigne de la présence d'une bande froide large centrée vers 21 500 cm^{-1}. Son intensité est trop faible pour être quantitativement déterminée à chaque température. Un faible épaulement centré à 17 500 cm^{-1} dans le spectre d'absorption de {Mn(III)-Mn(III)} est attribué à la transition $^5E \rightarrow {}^3T_1$, une bande interdite par la règle de sélection du spin. La comparaison des spectres de {Mn(III)-Mn(III)} et de {Fe(III)-Fe(III)} permet donc une attribution des bandes observées, malgré le manque de résolution de la structure fine des spectres.

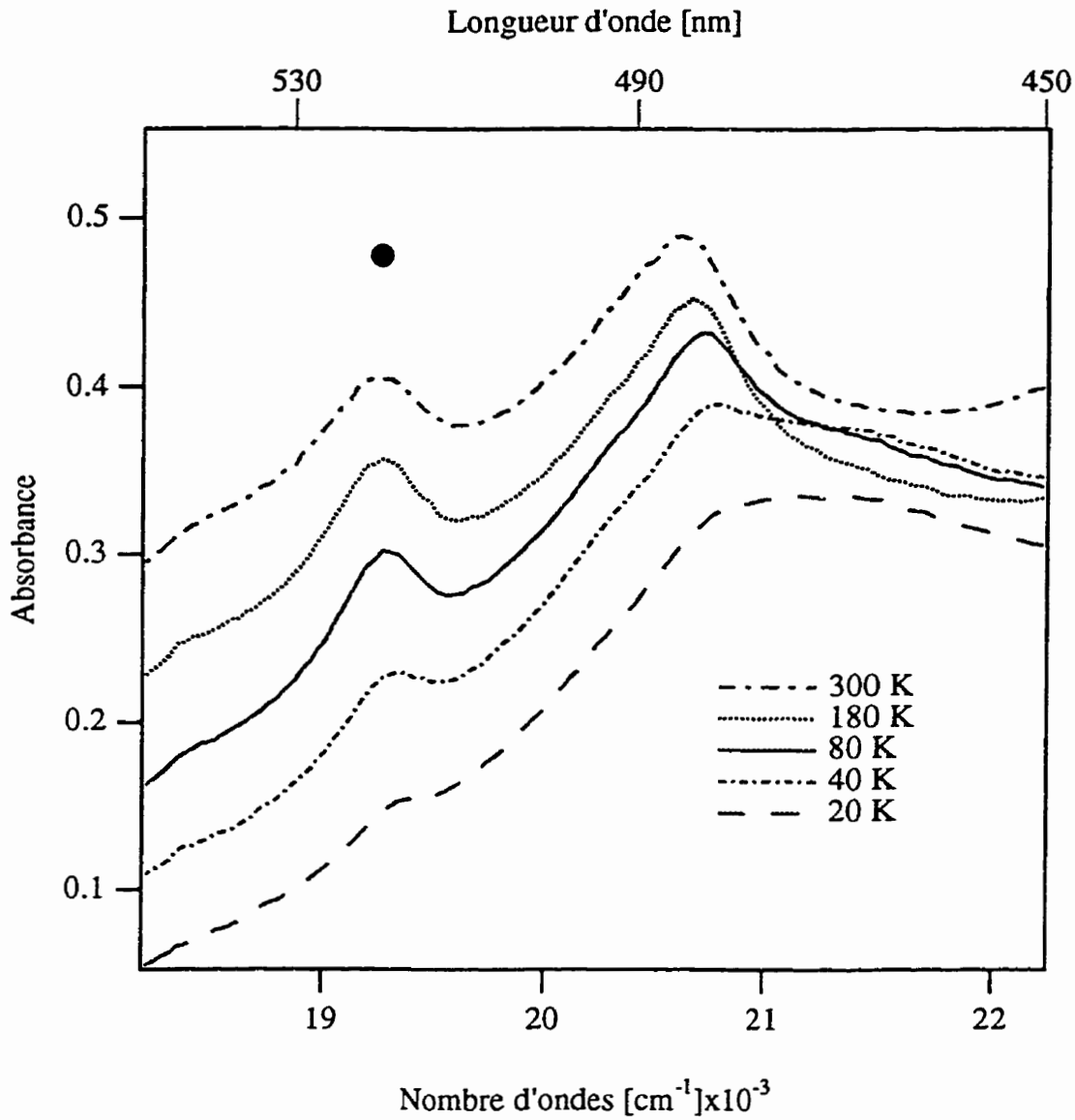


Figure 7.6 Spectres d'absorption d'un monocristal de {Mn(III)-Mn(III)} en fonction de la température. La bande chaude utilisée pour déterminer la constante de couplage d'échange à la Figure 7.13 est indiquée par un cercle. Les spectres sont décalés en absorbance par 0,06.

7.3.2 La spectroscopie électronique de {Fe(II)-Fe(III)} et de {Mn(II)-Mn(III)}

Pour les composés à valence mixte, il est beaucoup plus difficile d'attribuer les bandes d'absorption à cause du mélange de transitions provenant de deux systèmes différents. Il y a donc une superposition des diagrammes de Tanabe-Sugano. Le spectre d'absorption peut également contenir des bandes de transfert de charge entre les deux centres métalliques parce que ces centres possèdent des degrés d'oxydation différents. La détermination des transitions électroniques est donc plus difficile que pour les composés binucléaires de même degré d'oxydation.

La Figure 7.7 montre les spectres d'absorption polarisés E⊥c d'un monocristal du complexe du fer homobinucléaire de degrés d'oxydation différents en fonction de la température. Les spectres d'absorption polarisés E//c à des températures de 10 K et 300 K sont représentés dans l'encadré de la Figure 7.7. Toutes les bandes d'absorption du spectre polarisé E⊥c sont des bandes froides car leurs intensités augmentent avec une diminution de la température. Les absorptivités molaires élevées des bandes peuvent être le résultat d'un couplage d'échange important ou d'un transfert de charge $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$. Une hypothèse est d'attribuer les transitions avec une combinaison des diagrammes de Tanabe-Sugano pour des configurations d^5-d^6 d'un octaèdre.

Selon les diagrammes énergétiques et la position des bandes rapportées en littérature,[118] nous attribuons les bandes à basse énergie aux transitions correspondant à un système d^5, soit au Fe^{3+}. Les trois premières transitions sont des bandes faibles, donc des transitions non-permises. La bande non résolue à 10 160 cm^{-1} correspond à la superposition des transitions $^6A_1 \rightarrow {}^2B_2$ et $^6A_1 \rightarrow {}^2E$. La bande à 12 330 cm^{-1} correspond au mélange des transitions $^6A_1 \rightarrow {}^4B_2$ et $^6A_1 \rightarrow {}^4E$. Pour l'attribution de

la bande à 15 960 cm^{-1}, il est très difficile de déterminer si elle correspond à un système d^5 ou d^6. L'attribution de la transition ne peut donc être faite avec certitude.

Les deux bandes les plus intenses se situent à une énergie plus élevée et correspondent aux transitions d'un système d^6, soit du Fe^{2+}. La bande intense à environ 18 600 cm^{-1}, indiquée par un triangle, correspond à la transition permise $^5A_1 \rightarrow {}^5A_1$, ou encore à la transition $^5A_1 \rightarrow {}^5B_1$. Il est difficile de déterminer la transition impliquée, à cause de la proximité des états excités. À plus haute température, nous observons que la bande à 18 600 cm^{-1} est composée de deux bandes situées à 17 580 cm^{-1} et à 19 000 cm^{-1}. Il est possible que ces deux bandes correspondent aux deux transitions permises $^5A_1 \rightarrow {}^5A_1, {}^5B_1$.

Pour la bande située à 21 000 cm^{-1}, indiquée par un carré, elle résulte également d'une superposition de deux bandes: une se situant vers 20 100 cm^{-1} ($^5A_1 \rightarrow {}^3B_2$) et l'autre vers 21 380 cm^{-1} ($^5A_1 \rightarrow {}^3E$). De la position des bandes principales de la Figure 7.7 et du diagramme du champ des ligands,[117] nous déterminons une valeur de Dq/B de 1,8 pour le composé {Fe(II)-Fe(III)}. Cette valeur est semblable à celle obtenue pour le composé {Fe(III)-Fe(III)}, ce qui nous indique une cohérence dans notre attribution des bandes. Un ajustement à partir d'une somme de gaussiennes sera fait avec les trois bandes les plus intenses du spectre, soit les bandes à 15 960 cm^{-1}, à 18 600 cm^{-1} et à 21 000 cm^{-1}.

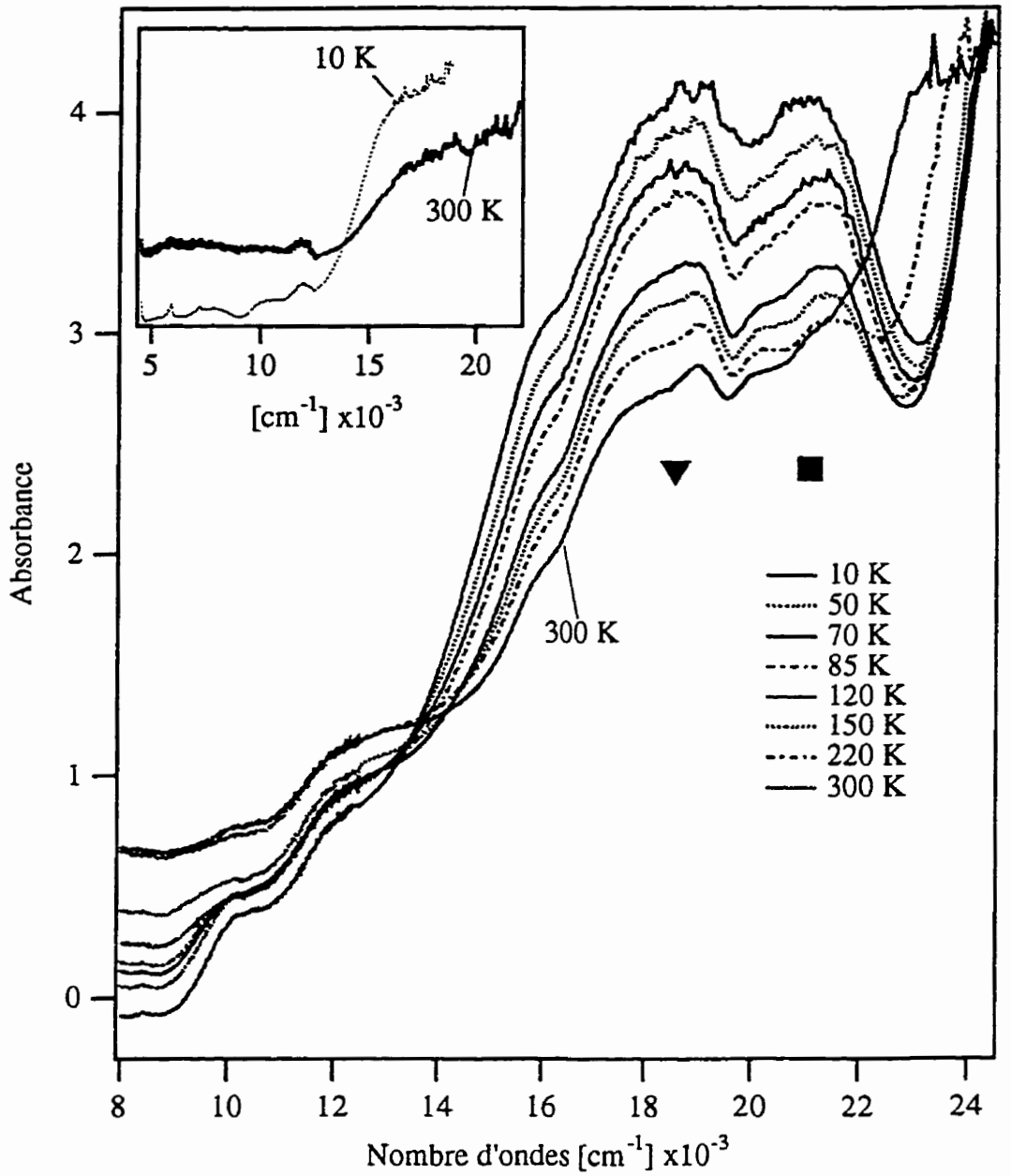


Figure 7.7 Spectres d'absorption polarisés E⊥c d'un monocristal de {Fe(II)-Fe(III)} en fonction de la température. Les bandes froides représentées par un triangle et un carré sont utilisées pour déterminer le paramètre de couplage d'échange de la Figure 7.15. Les températures augmentent du haut vers le bas pour ces bandes. L'encadré montre les spectres d'absorption polarisés E//c à des températures de 10 et 300 K.

Les spectres en lumière polarisée (E⊥c) du complexe {Mn(II)-Mn(III)} en fonction de la température sont représentés à la Figure 7.8. Les bandes des spectres d'absorption polarisés E//c sont très peu influencées par un changement de la température. Pour l'analyse de la constante de couplage d'échange, seuls les spectres polarisés E⊥c seront utilisés.

Les maxima des bandes se situent à 13 600 cm^{-1}, 19 000 cm^{-1} et 23 900 cm^{-1}. La bande située à 13 600 cm^{-1} est celle dont l'intensité varie le plus avec la température. Il s'agit d'une bande froide. Les intensités des deux autres bandes varient très peu avec la température. Elles ne seront donc pas incluses dans l'analyse de la constante de couplage d'échange.

Pour les composés isoélectroniques du manganèse(II), les transitions à haute énergie sont des transitions assez faibles. Ces transitions sont souvent cachées par les bandes intenses correspondant à $^6A_1 \rightarrow {}^4A_1, {}^4E$. La bande située à 13 600 cm^{-1} correspond à une superposition des transitions $^5A_1 \rightarrow {}^3B_2$ et $^5A_1 \rightarrow {}^3E$ pour un système d^4 (Mn^{3+}). La bande située à 19 000 cm^{-1} correspond vraisemblablement à la transition $^5A_1 \rightarrow {}^3B_1$ pour la configuration d^5 du Mn^{2+}. La bande large à plus haute énergie correspond également à un système du Mn^{2+}. Le maximum de cette bande se situe à environ 23 900 cm^{-1} et provient de la transition $^6A_1 \rightarrow {}^2B_1$.

D'après la position des bandes et des diagrammes de la réf.117, nous estimons une valeur de Dq/B d'environ 1,9. La détermination des transitions correspondant aux bandes d'absorption pour les complexes homobinucléaires de degrés d'oxydation différents est très difficile et correspond à une analyse plutôt qualitative à cause du mélange des états correspondant de deux systèmes électroniques différents.

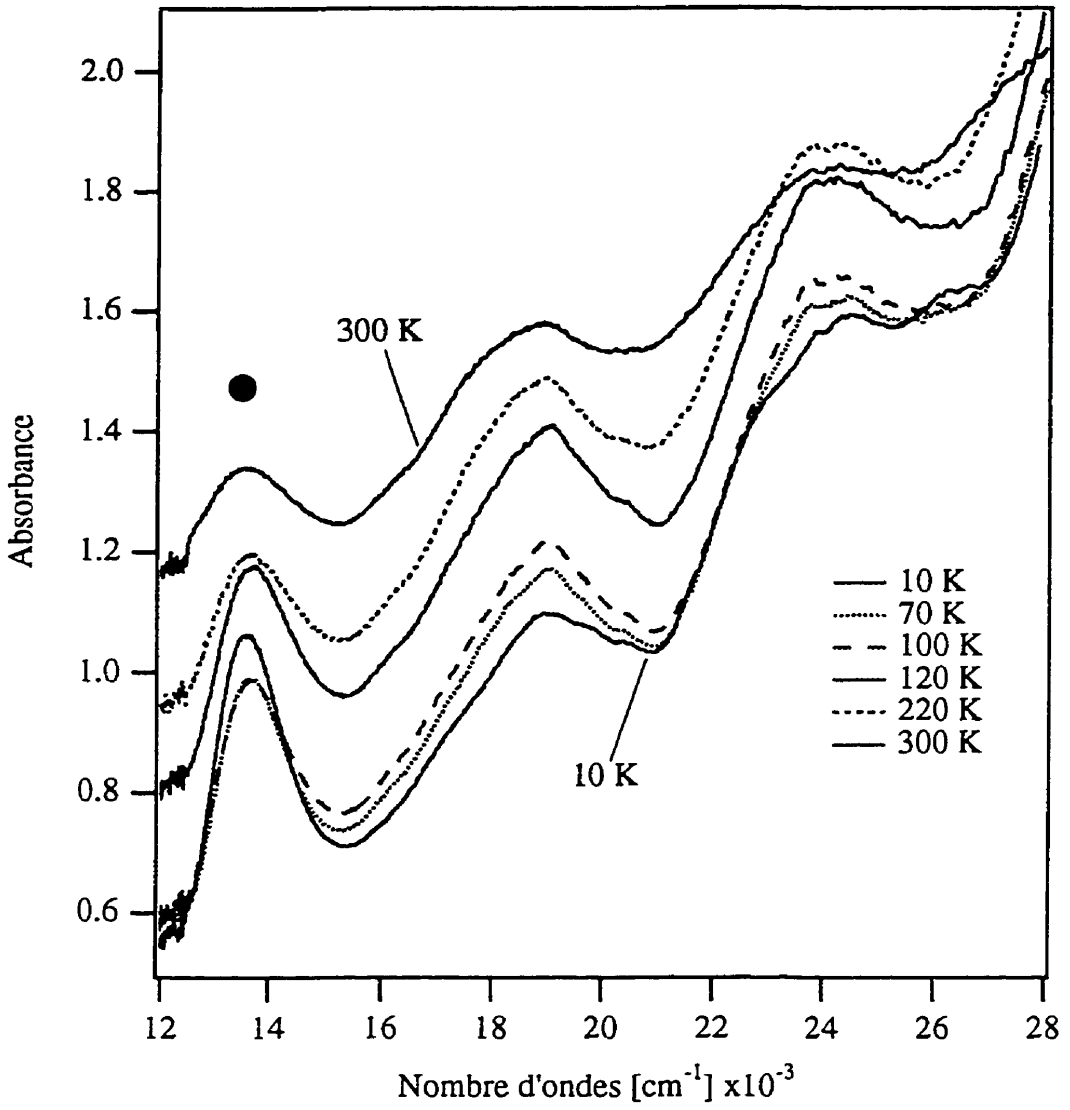


Figure 7.8 Spectres d'absorption polarisés E⊥c d'un monocristal de {Mn(II)-Mn(III)} en fonction de la température. La bande froide, représentée par un cercle, est utilisée pour déterminer le paramètre de couplage d'échange de la Figure 7.16.

7.3.3 La spectroscopie électronique de {Cr(III)-Mn(IV)}

Nous pouvons observer trois bandes distinctes, à basse température, pour le spectre d'absorption d'un monocristal du complexe bimétallique {Cr(III)-Mn(IV)}. Les bandes ont leurs maxima à environ 19 300 cm^{-1}, 21 950 cm^{-1} et 25 800 cm^{-1}. Il n'y a que la bande à basse énergie (19 300 cm^{-1}) qui change de forme avec la température, mais ce changement est trop minime pour nous permettre de faire une analyse adéquate de la constante de couplage d'échange entre les deux centres métalliques dans l'état fondamental. Les spectres d'absorption en solution nous donnent une autre bande à 39 800 cm^{-1}.

Nous avons également mesuré un spectre de luminescence. La bande de luminescence se situe à 14 500 cm^{-1} et cette bande est caractéristique du signal de luminescence du Cr^{3+}.[119]

7.3.4 La spectroscopie électronique de {Cr(III)-V(III)}

La Figure 7.9 montre les spectres de luminescence et d'absorption du composé bimétallique {Cr(III)-V(III)}. Les spectres de luminescence montrés sont enregistrés à des températures de 80 K et de 150 K, tandis que le spectre d'absorption est enregistré à une température de 80 K. Nous observons une bande de luminescence à 14 500 cm^{-1}. Cette bande est caractéristique du Cr^{3+}.[119] Une deuxième bande de luminescence est observée à 11 800 cm^{-1}. Cette bande large correspond à la luminescence du V(III).[120] Le spectre d'absorption comprend quatre bandes ayant leurs maxima à environ 14 500 cm^{-1}, 15 800 cm^{-1}, 17 000 cm^{-1} et 17 900 cm^{-1}. Le changement de température n'influence pratiquement pas les intensités et la forme de ces bandes.

La première bande d'absorption correspond probablement à la transition entre l'état fondamental et l'état émissif du Cr^{3+} ($^4A_2 \rightarrow {}^2E$). La bande d'absorption est d'intensité faible, ce qui correspond bien à la transition $^4A_2 \rightarrow {}^2E$ (transition interdite par le spin). Ces deux bandes ont environ la même largeur et elles se situent à la même énergie. L'autre bande d'émission à 11 800 cm^{-1} possède une largeur d'environ 2000 cm^{-1}, pouvant correspondre à une bande d'absorption à plus haute énergie.

Pour savoir si les deux bandes obtenues pour le spectre de luminescence proviennent de la même molécule et non pas de deux molécules différentes, comme {Cr(III)-Cr(III)} et {V(III)-V(III)}, nous avons mesuré les spectres d'excitation. Les spectres d'excitation ont été mesurés en balayant de 400 nm à 600 nm aux deux longueurs d'onde de détection correspondant aux maxima des bandes de luminescence.

Les deux bandes obtenues à la Figure 7.10 ne sont pas identiques. La bande détectée à 850 nm est environ 40 000 fois plus faible en intensité que celle détectée à 690 nm. D'après les spectres de luminescence de la Figure 7.9, nous nous attendions à une intensité deux fois plus faible pour le spectre d'excitation détecté à 850 nm. En plus, les deux spectres d'excitation n'ont pas leurs maxima à la même énergie et n'ont pas tout à fait la même forme. En résumé, ce sont deux bandes distinctes. Ceci nous indique que la luminescence de la Figure 7.9 ne provient pas d'une seule espèce, mais sûrement de deux espèces différentes.

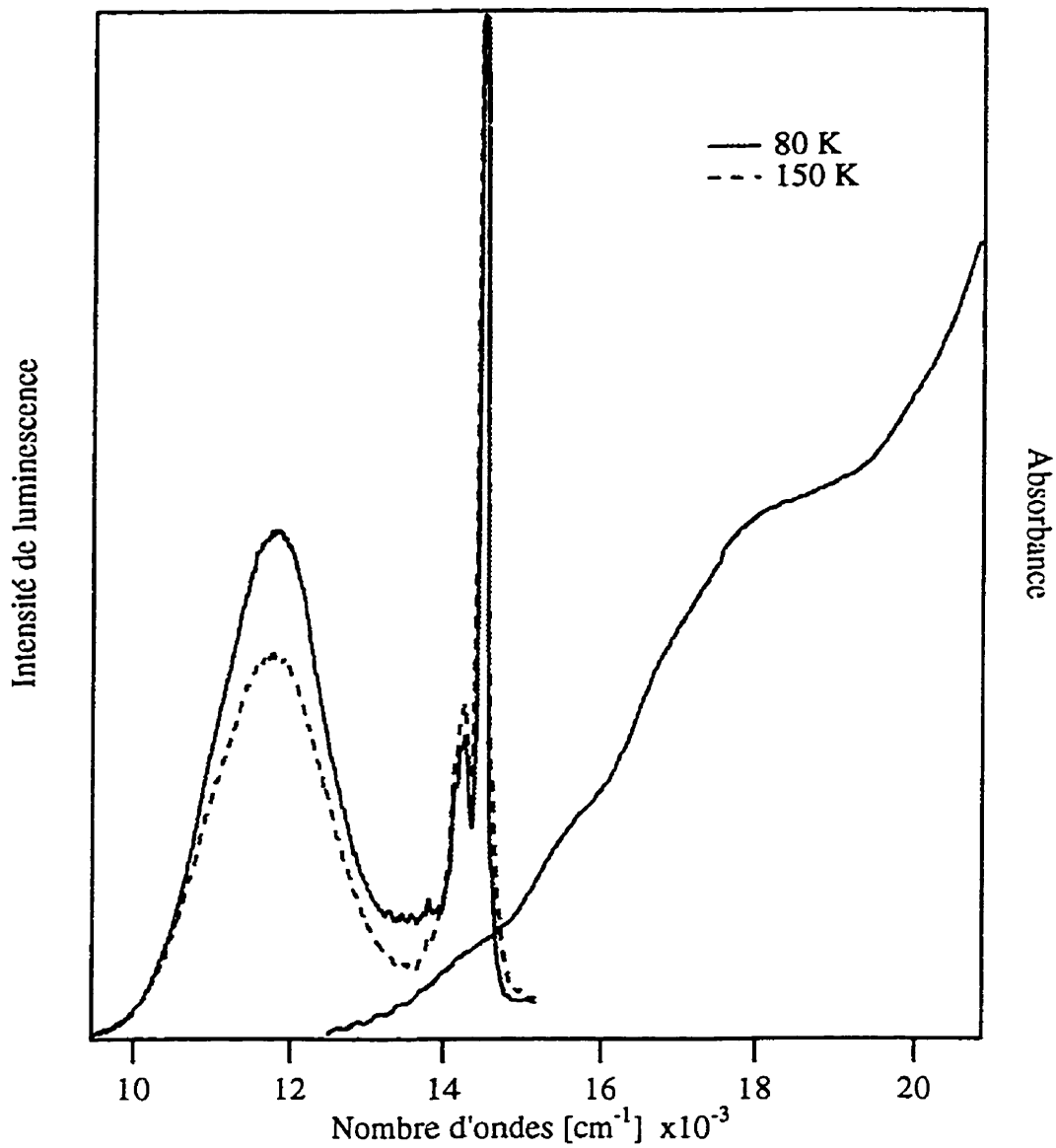


Figure 7.9 Spectres de luminescence et d'absorption de {Cr(III)-V(III)}. La ligne pleine correspond aux spectres de luminescence et d'absorption à 80 K, la ligne pointillée représente le spectre de luminescence à 150 K.

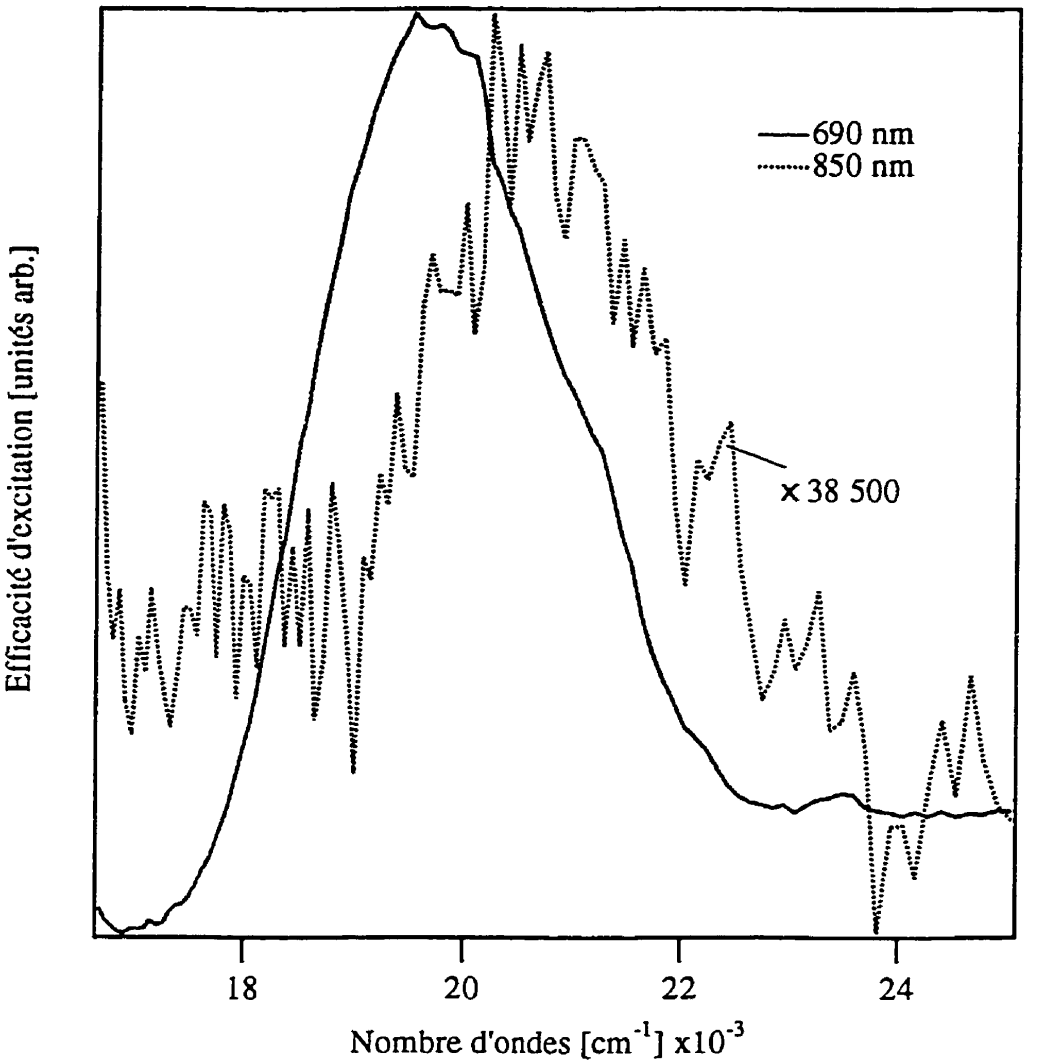


Figure 7.10 Spectres d'excitation de {Cr(III)-V(III)} à 80 K, ces spectres ont été détectés à la position des deux maxima du spectre de luminescence de la Figure 7.9. Les spectres sont normalisés (le spectre détecté à 850 nm est multiplié par 38 500).

7.4 Discussion

7.4.1 Analyses des intensités des bandes d'absorption

Nous déterminons les intensités des bandes individuelles en ajustant une somme de gaussiennes aux spectres expérimentaux.[33,34] La variation des intensités avec la température nous permet de déterminer quantitativement la constante de couplage d'échange J pour un composé binucléaire. Pour les analyses suivantes et pour toute comparaison avec les valeurs de la littérature, nous utilisons l'Hamiltonien d'échange de l'équation 7.1.

Le même opérateur est utilisé dans la littérature[111] et nous pouvons donc comparer directement les valeurs numériques pour la constante de couplage J obtenues pour l'état fondamental à partir des mesures de moments magnétiques et des spectres d'absorption de ce travail.

Nous voulons obtenir la constante de couplage spectroscopiquement. Il est possible de la déduire à l'aide de l'équation générale correspondant à l'intégrale d'une bande d'absorption dans un spectre expérimental:[1]

$$A = \int \varepsilon(\omega)\, d\omega \qquad \textbf{équation 7.2}$$

où A est l'intensité d'une bande d'absorption, $\varepsilon(\omega)$ est l'absorptivité molaire et ω est le nombre d'ondes. Pour les cas qui nous intéressent, c'est-à-dire les spectres expérimentaux des complexes binucléaires, il est possible de calculer la constante de couplage d'échange J à l'aide de l'intensité de la bande d'absorption et de la population thermique selon l'équation suivante:

$$A = const.P_i(t)$$ **équation 7.3**

où A est l'intensité de la bande d'absorption et $P_i(T)$ correspond à la population thermique qui peut être calculée à partir de valeurs variables de J. À l'aide de l'équation de Boltzmann (équation 7.4),[94] il est possible de faire l'ajustement nécessaire pour la comparaison de l'aire des bandes aux différentes températures. Les énergies E_i sont exprimées selon la constante de couplage J. Pour chacun des composés binucléaires étudiés, les équations reliant E_i et J seront montrées dans les sections respectives.

$$P_i(T) = \frac{a_i e^{(E_i / kT)}}{a_1 e^{(E_1 / kT)} + a_2 e^{(E_2 / kT)} + \ldots}$$ **équation 7.4**

où k=constante de Boltzmann [0,695009 cm^{-1} / K]

E_i=énergie du niveau électronique considéré [cm^{-1}]

E_1=énergie du premier niveau électronique [cm^{-1}]

E_2=énergie du deuxième niveau électronique [cm^{-1}]

T=température [K]

a=dégénérescence des niveaux [2S+1]

i=niveau électronique considéré

7.4.2 Effets de la température sur les spectres d'absorption de {Fe(III)-Fe(III)}

Les spectres d'absorption de la Figure 7.5 montrent une influence prononcée de la température sur les intensités d'absorption pour le système de bandes entre 17 200 cm^{-1} et 24 200 cm^{-1}. Pour des niveaux de spin de l'état électronique fondamental assez rapprochés, un changement de la température change la population électronique sur ces niveaux. Ces changements de population affectent les intensités des bandes d'absorption. Ces différents niveaux sont séparés à cause d'une interaction d'échange entre les deux centres métalliques. Pour le cas d'un complexe binucléaire avec deux centres métalliques Fe^{3+}, l'état fondamental se sépare en six niveaux ayant un spin total variant de 0 à 5. Les séparations énergétiques des niveaux sont J, 2J, 3J, 4J et 5J, avec un accroissement du nombre quantique de spin total S. Le composé est rapporté comme étant antiferromagnétique, donc le niveau avec S=0 est le niveau le plus bas en énergie.[111]

Nous avons affiné par la méthode des moindres carrés une somme de quatre gaussiennes au spectre expérimental dans le but de séparer les intensités des différentes bandes se chevauchant dans le spectre d'absorption de la Figure 7.5. Le résultat de cet affinement est illustré à la Figure 7.11 pour le spectre mesuré à 200 K. Nous avons utilisé cette température car toutes les bandes ont des intensités significatives. Une ligne de base linéaire a été déterminée à partir des régions du spectre marquées par les lignes verticales. Nous avons ensuite déterminé une somme de quatre gaussiennes reflétant le mieux le spectre expérimental. La ligne de base et les quatre gaussiennes sont incluses dans la Figure 7.11. L'écart entre le spectre calculé et expérimental est également inclus dans la Figure 7.11, indiquant les limites de ce modèle. Les plus grandes différences se retrouvent dans la région du chevauchement entre les bandes.

Ces différences viennent du fait que nous supposons une forme de bandes correspondant à des gaussiennes. Il est important de remarquer que les désaccords, dans ces régions de basse intensité pour chacune des gaussiennes, n'ont pas une grande influence sur les intensités calculées des bandes.

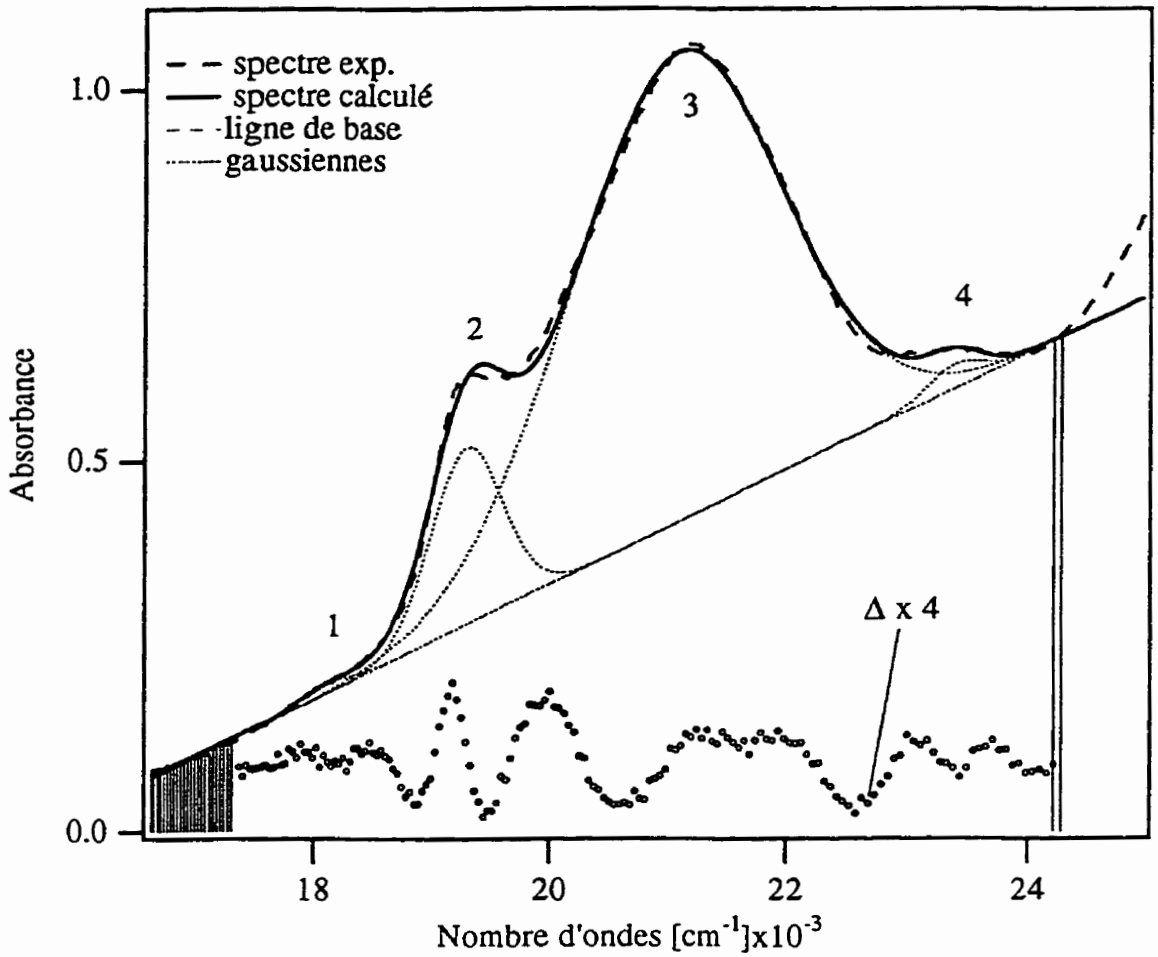


Figure 7.11 Ajustement à partir d'une somme de quatre gaussiennes du spectre d'absorption mesuré à 200 K, de la Figure 7.5. La partie inférieure du graphique représente la différence entre le spectre expérimental et calculé, cette différence est multiplié par un facteur de quatre. Les lignes verticales montrent les régions utilisées pour l'ajustement de la ligne de base.

La Figure 7.12 montre les gaussiennes intégrées en fonction de la température. Ces graphiques sont utilisés pour calculer l'intensité de chaque transition. Les maxima des bandes, obtenus à partir de l'affinement, changent d'une énergie de 300 cm^{-1} entre 15 K et 300 K. Ce petit changement vers les basses énergies indique qu'aucune transition de phase structurale ne survient dans la gamme de température étudiée.

À partir des équations 7.3 et 7.4, nous pouvons déterminer les intensités intégrées I(S) des transitions d'absorption des niveaux de l'état fondamental. Ces intensités intégrées pour un spin total S égal à 0 et 1 sont données par les équations 7.5 et 7.6, respectivement.

$$I(S=0) = C_0\left(1+3e^{\frac{J}{kT}}+5e^{\frac{3J}{kT}}+7e^{\frac{6J}{kT}}+9e^{\frac{10J}{kT}}+11e^{\frac{15J}{kT}}\right)^{-1}$$

équation 7.5

$$I(S=1) = C_1\left(3e^{\frac{J}{kT}}\right)\left(1+3e^{\frac{J}{kT}}+5e^{\frac{3J}{kT}}+7e^{\frac{6J}{kT}}+9e^{\frac{10J}{kT}}+11e^{\frac{15J}{kT}}\right)^{-1}$$

équation 7.6

Les facteurs C_0 et C_1 sont nécessaires parce qu'aucune force d'oscillateur absolue ne peut être déterminée avec fiabilité à cause des grandes incertitudes lors de l'estimation de l'épaisseur de nos cristaux. Trois paramètres (J, C_0 et C_1) ont été ajustés par une méthode de moindres carrés.[4] Les intensités calculées sont en accord avec les données expérimentales, tel qu'illustré sur la Figure 7.12. Une valeur moyenne de -295±8 cm^{-1}

a été obtenue pour J et des valeurs de 1904±11 A·cm^{-1} et 716±33 A·cm^{-1} ont été obtenues pour les facteurs C_0 et C_1, respectivement.

Dans une étape séparée, nous avons ajusté l'influence de la température sur la bande à énergie plus élevée (23 360 cm^{-1}). Cette bande est identifiée par le triangle solide à la Figure 7.5. Ces intensités n'ont pas été incluses dans l'ajustement de gaussiennes parce que leurs erreurs relatives sont beaucoup plus grandes, comparativement aux bandes plus intenses. La valeur de J a été maintenue constante et seulement un ajustement du paramètre C_3 dans l'équation 7.7 a été fait.

$$I(S=2) = C_3\left(5e^{\frac{3J}{kT}}\right)\left(1+3e^{\frac{J}{kT}}+5e^{\frac{3J}{kT}}+7e^{\frac{6J}{kT}}+9e^{\frac{10J}{kT}}+11e^{\frac{15J}{kT}}\right)^{-1}$$

équation 7.7

Une valeur de 312±148 A·cm^{-1} a été obtenue pour la constante C_3. L'erreur provenant de l'intensité absolue de la bande marquée d'un triangle solide à la Figure 7.5 est la raison pour laquelle les intensités de cette bande n'ont pas été incluses dans la détermination de la constante de couplage J. Le spectre calculé à partir des gaussiennes est présenté à la Figure 7.11 (pour une température de 200 K). Ce spectre calculé est en bon accord avec les intensités expérimentales, confirmant la valeur de J trouvée à partir des bandes les plus intenses.

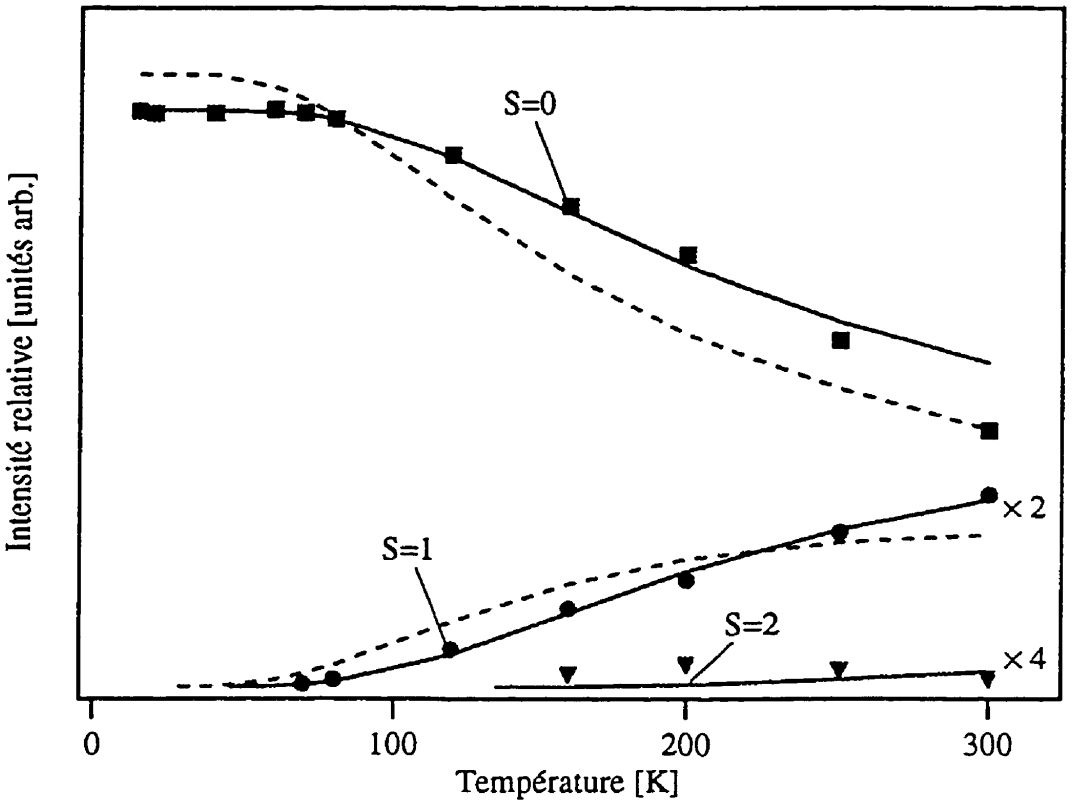


Figure 7.12 Les intensités relatives des bandes d'absorption de {Fe(III)-Fe(III)} provenant des niveaux de l'état fondamental (spin total S) en fonction de la température. Les symboles correspondent aux intensités expérimentales déterminées à partir des spectres d'absorption de la Figure 7.5. Les lignes solides représentent l'ajustement aux équations 7.5 et 7.6 pour les transitions venant des niveaux de l'état fondamental avec un spin total S de 0 et 1, respectivement. L'analyse nous donne une valeur de J = -295 cm^{-1}. Les lignes pointillées correspondent aux courbes calculées à partir de la valeur de la littérature (J = -207 cm^{-1}).[111]

Nous concluons qu'il y a des transitions qui débutent à partir de trois des cinq niveaux de l'état fondamental, soit les niveaux de spin total 0, 1 et 2. La constante de couplage J obtenue à partir des spectres d'absorption ($J = -295\ cm^{-1}$) est comparable à la valeur obtenue par les mesures de susceptibilité magnétique ($-207\ cm^{-1}$).[111] La différence entre ces deux valeurs est vraisemblablement due à l'influence des impuretés paramagnétiques sur les mesures magnétiques. La présence de ces impuretés est évidente dans la Figure 6 de la réf.111. Une autre erreur vient de l'incertitude dans la détermination de l'ajustement des gaussiennes à partir de nos spectres optiques. Nous incluons dans la Figure 7.12 les intensités relatives pour les deux transitions les plus intenses. Ces intensités sont calculées à partir des équations 7.5 et 7.6 en utilisant la constante de couplage J mentionnée dans la littérature ($-207\ cm^{-1}$) et en raffinant les constantes C_0 et C_1. Cette comparaison montre que les intensités obtenues avec les deux valeurs sont raisonnables, surtout pour la bande provenant du niveau ayant un spin total S=1.

Une supposition sous-jacente aux deux analyses, soit celle de ce travail et celle provenant des mesures de susceptibilité magnétique,[111] est que la valeur de la constante de couplage J est considérée comme indépendante de la température, et ce pour les deux analyses. Cela a été montré comme étant problématique pour les composés bimétalliques du chrome(III).[89,94] Cette problématique a conduit à des erreurs de plus de 30% pour la valeur de J déterminée à partir de mesures en fonction de la température.[121]

Dans la perspective des différents effets physiques exploités par les deux méthodes et des différentes causes d'erreurs, nous concluons que l'accord entre notre valeur de J et le résultat de la littérature est satisfaisant. Cet accord illustre le potentiel de la spectroscopie optique comme une méthode alternative dans la détermination de propriétés magnétiques.

L'interaction d'échange dans l'état fondamental de {Fe(III)-Fe(III)} est d'un ordre de grandeur plus élevé que pour l'unité $[O_3FeO_3FeO_3]^{12-}$ dans le saphir, où une interaction antiferromagnétique d'une valeur de J = -25 cm^{-1} a été déterminée.[114] Il est intéressant de noter qu'un ordre contraire pour les valeurs de J est observé pour des systèmes similaires contenant des ions Cr^{3+}. Un couplage antiferromagnétique très fort est présent pour l'unité moléculaire $[O_3CrO_3CrO_3]^{12-}$ dans le rubis (-115 cm^{-1})[122] et une valeur de -128 cm^{-1}[123] est déterminée pour le composé moléculaire pontant tris-μ- hydroxo. Il y a également un couplage beaucoup plus faible de -29 cm^{-1}[124] pour un composé binucléaire du chrome avec des ligands pontants μ-hydroxo-bis-μ-acétato. Cette comparaison montre que la prédiction de la valeur de la constante de couplage d'échange, basée simplement sur des comparaisons de configuration électronique ou de géométrie des groupements pontants, est très difficile.

Les spectres d'absorption non-résolus ne nous permettent pas de déterminer quantitativement la constante de couplage d'échange J* des états excités. Nous pouvons néanmoins comparer nos résultats spectroscopiques à l'ordre énergétique des états excités provenant de la région $^2T_2$-$^4T_2$ du diagramme Tanabe-Sugano pour un système d^5.[115] En littérature, les attributions énergétiques pour des spectres bimétalliques du fer(III) incluent une bande de transfert de charge à basse énergie.[103] Cependant, nous allons limiter notre discussion aux transitions d-d, en nous basant sur les largeurs et intensités de toutes les bandes de la Figure 7.5.

Les transitions du {Fe(III)-Fe(III)} sont schématiquement illustrées à la Figure 7.14. L'état excité à 21 230 cm^{-1}, déterminé à partir du maximum de la bande froide, doit avoir un spin total S* de 1 et provient donc d'un état $^6A_1{}^4T_2$. En utilisant les règles de sélection pour le mécanisme d'ion célibataire, nous arrivons à des valeurs possibles de 1, 2 ou 3 pour le spin total de l'état final de la bande chaude représentée par ∇. Ils pourraient ainsi provenir des deux états $^6A_1{}^4T_2$ ou $^6A_1{}^2T_2$.

7.4.3 Effets de la température sur les spectres d'absorption de {Mn(III)-Mn(III)}

Le composé {Mn(III)-Mn(III)} présente une seule bande d'absorption qui est influencée par un changement de température: la bande chaude, centrée à 19 230 cm^{-1} (Figure 7.6). C'est la seule bande utilisée pour le calcul de la constante de couplage d'échange J dans l'état fondamental.

L'intensité de la bande chaude a été déterminée et intégrée de la même façon que pour {Fe(III)-Fe(III)} et est représentée à la Figure 7.13. Le spin total d'un système d^4-d^4 peut varier de S=0 à S=4. La comparaison avec les mesures magnétiques publiées[111] démontre qu'un couplage ferromagnétique est attendu pour ce composé. Un couplage ferromagnétique signifie que le niveau possédant un spin total S=4 est le plus bas en énergie. Il est raisonnable de supposer que la bande chaude est originaire du niveau S=3. À partir des équations 7.3 et 7.4, nous pouvons déterminer l'intensité intégrée I(S=3) par:

$$I(S=3) = C_3\left(7e^{\frac{4J}{kT}}\right)\left(9 + 7e^{\frac{4J}{kT}} + 5e^{\frac{7J}{kT}} + 3e^{\frac{9J}{kT}} + e^{\frac{10J}{kT}}\right)^{-1}$$

équation 7.8

Par l'ajustement de l'équation 7.8 aux intensités expérimentales, nous avons obtenu une valeur de 93± 3 A·cm^{-1} pour C_3 et une valeur de +10±1 cm^{-1} pour J. La valeur de la constante de couplage d'échange est similaire à celle obtenue par les mesures magnétiques (+14 cm^{-1}).[111] L'intensité relative calculée est comparable aux intensités expérimentales de la Figure 7.13. La combinaison des mesures magnétiques et des

spectres optiques de {Mn(III)-Mn(III)} indique la présence du couplage ferromagnétique. Ces deux techniques mènent à des valeurs similaires pour la grandeur de l'interaction d'échange pour ce composé. La comparaison de ces deux techniques confirme un spin total de 3 pour l'état initial de la transition montrée schématiquement à la Figure 7.14. Selon le mécanisme de l'ion célibataire ($\Delta S=0, \pm 1$),[90,91] les valeurs du spin total S* dans son état final peuvent être de 2, 3 ou 4.

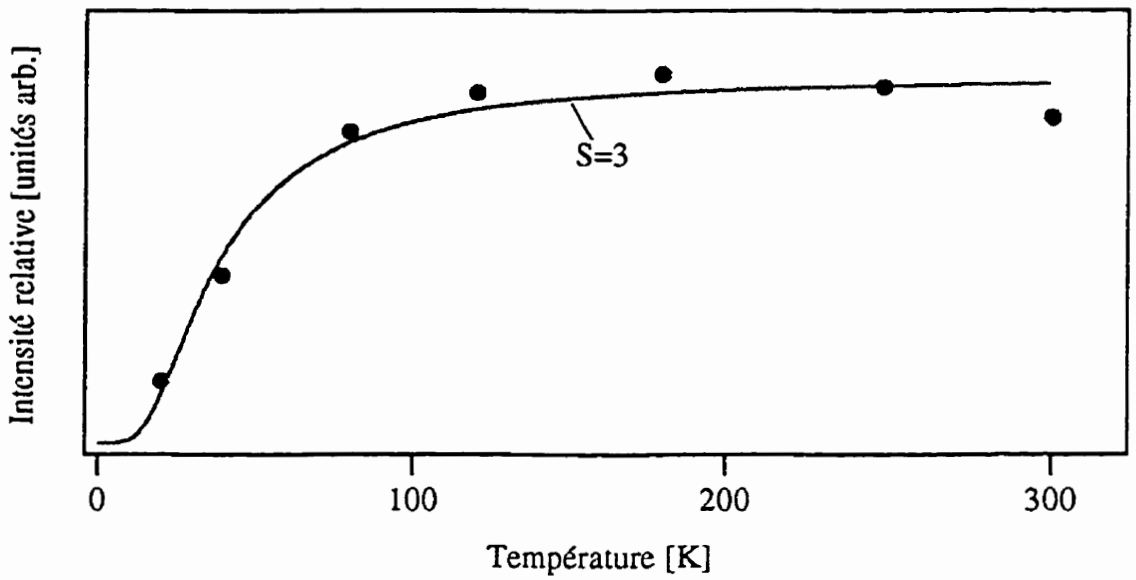


Figure 7.13 Intensité de la bande chaude de {Mn(III)-Mn(III)} représentée par un cercle à la Figure 7.6, en fonction de la température. La ligne solide est le calcul de l'ajustement de l'équation 7.8 menant à une constante de couplage d'échange J de +10 cm^{-1}.

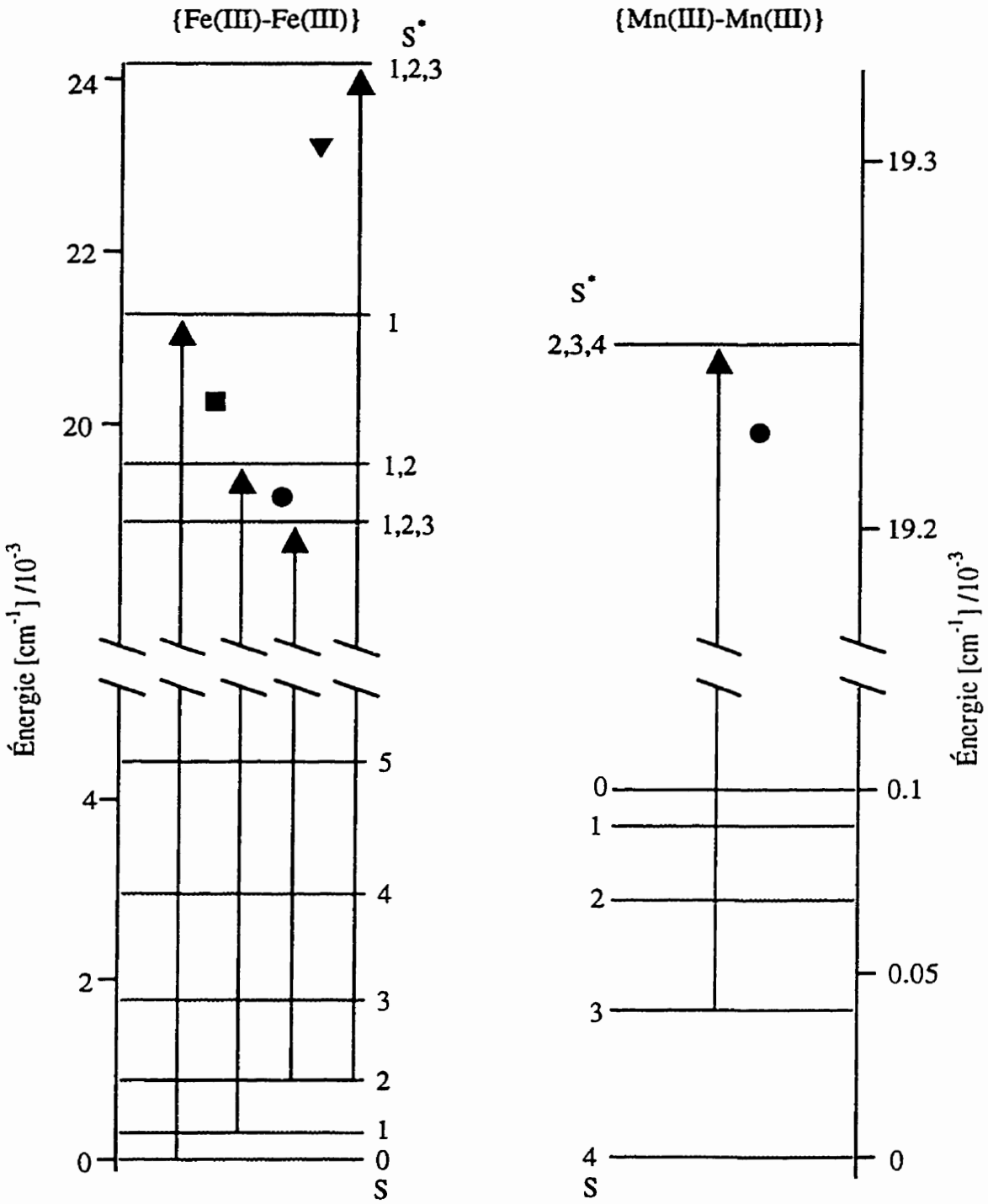


Figure 7.14 Les niveaux énergétiques et les transitions observées, utilisés dans la détermination des constantes de couplage de {Fe(III)-Fe(III)} et de {Mn(III)-Mn(III)}.

7.4.4 Effets de la température sur les spectres d'absorption de {Fe(II)-Fe(III)}

Les spectres d'absorption de la Figure 7.7 montrent une influence prononcée de la température sur les intensités d'absorption pour le système de bandes se situant entre 12 000 cm^{-1} et 22 800 cm^{-1}. Comme pour le {(Fe(III)-Fe(III)}, nous ajustons une somme de gaussiennes aux spectres expérimentaux, ce qui nous permet de déterminer les intensités des bandes individuelles et de déterminer la constante de couplage d'échange J pour le composé {(Fe(II)-Fe(III)}.

Pour le complexe binucléaire {(Fe(II)-Fe(III)}, l'état fondamental se sépare en six niveaux ayant un spin total variant de 1/2 à 11/2. Les séparations énergétiques des niveaux sont 3/2J, 5/2J, 7/2J, 9/2J et 11/2J, avec un accroissement du nombre quantique de spin total S. Le {(Fe(II)-Fe(III)} est rapporté, d'après les mesures de susceptibilité magnétique faites par Karl Wieghart et son équipe,[112] comme étant un couplage antiferromagnétique entre l'ion Fe^{2+} (d^6) et l'ion Fe^{3+} (d^5). Le niveau avec un spin total S=1/2 est donc le niveau le plus bas de l'état fondamental.

Nous avons affiné par la méthode des moindres carrés une somme de trois gaussiennes au spectre expérimental dans le but de séparer les intensités des différentes bandes se chevauchant dans le spectre d'absorption de la Figure 7.7. L'ajustement à partir d'une somme de gaussiennes a été fait avec les trois bandes les plus intenses du spectre, soit les bandes se situant à 15 960 cm^{-1}, à 18 600 cm^{-1} et à 21 000 cm^{-1}. À haute température, nous observons que les bandes à 18 600 cm^{-1} et à 21 000 cm^{-1} sont composées de deux bandes (section 7.3.2). Cette superposition de deux bandes n'est pas incluse dans l'affinement par moindres carrés car l'intensité de ces bandes est trop faible (exemple: la bande située à 21 000 cm^{-1} résulte d'une superposition de deux bandes à 20 100 cm^{-1} et à 21 380 cm^{-1}). Pour le spectre calculé, nous avons utilisé une

ligne de base exponentielle. Les gaussiennes intégrées pour le calcul de l'intensité de chaque transition en fonction de la température sont représentées à la Figure 7.15. Les intensités I(S) de la transition d'absorption des niveaux de l'état fondamental avec le spin total S=1/2 sont données par l'équation 7.9 (à partir des équations 7.3 et 7.4).

$$I\left(S=\frac{1}{2}\right)=C_{\frac{1}{2}}(2)\left(2+4e^{\frac{1.5J}{kT}}+6e^{\frac{4J}{kT}}+8e^{\frac{7.5J}{kT}}+10e^{\frac{12J}{kT}}+12e^{\frac{17.5J}{kT}}\right)^{-1}$$

équation 7.9

Des valeurs de 8 623±171 A·cm^{-1} et -90±10 cm^{-1} ont été obtenues pour le facteur $C_{1/2}$ et pour la constante de couplage d'échange J, respectivement. Les spectres calculés sont en bon accord avec les intensités expérimentales, confirmant notre valeur de la constante de couplage d'échange. À partir de la susceptibilité magnétique, Wieghart[112] a obtenu une valeur de J = -12,9 cm^{-1} pour le composé {Fe(II)-Fe(III)}, ce qui diffère de la valeur obtenue à partir de nos spectres d'absorption.

L'écart de la constante de couplage d'échange J provient probablement de l'attribution des bandes. Comme hypothèse, nous avons attribué les bandes d'absorption à des bandes d-d. Ce modèle est moins justifié que pour les composés binucléaires possédant les mêmes degrés d'oxydation parce que pour des composés n'ayant pas les mêmes degrés d'oxydation, les bandes peuvent correspondre à des bandes de transfert de charge $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$. Une deuxième raison expliquant l'écart de la constante de couplage est la nature du composé. Wieghart et ses collaborateurs ont obtenu le composé violet [L'Fe(II)(μ-OH)(μ-$(CH_3)_3CCO_2)_2$)Fe(III)L'] $(ClO_4)_2$, nommé **1**-$(ClO_4)_2$. Ils ont également obtenu le composé orange [L'Fe(III)(μ-O)(μ-$(CH_3)_3CCO_2)_2$)Fe(III)L'] $(ClO_4)_2$, nommé **2**-$(ClO_4)_2$. Ce deuxième composé a été analysé par des mesures de susceptibilité magnétique et une valeur de J = -111 cm^{-1} a été obtenue. Les cristaux utilisés pour notre analyse spectroscopique étaient de couleur

violet très foncé, donc ressemblant davantage au composé **1**-$(ClO_4)_2$. Ce composé possède une valeur de J = -12,9 cm^{-1}. Les cristaux utilisés pour les mesures spectroscopiques ont été exposés momentanément à l'air. Il y a donc une probabilité d'avoir le composé **2**-$(ClO_4)_2$ à la surface des cristaux utilisés.

La différence entre les constantes de couplage lorsqu'un des ligands pontants est un oxo ou un hydroxo a également été rapporté en littérature pour des complexes binucléaires du fer et du chrome.[125] Le composé [LCr(III)(μ-OH)(μ-$CH_3CO_2)_2$)Fe(II)L] $(ClO_4)_2$ où L=$C_9H_{21}N_3$ donne une constante de couplage J = -21 cm^{-1}. Un autre composé [L'Cr(III)(μ-O)(μ-$CH_3CO_2)_2$)Fe(III)L] (PF_6), où L'=$C_9H_{21}N_3$ et L=$C_6H_{15}N_3$, donne un couplage antiferromagnétique très fort entre les deux ions et une constante de couplage J = -275 cm^{-1}. Comme dans la cas de {Fe(III)-Fe(III)}, nous voyons qu'une prédiction de la valeur de la constante de couplage d'échange, basée simplement sur des comparaisons de configuration électronique ou de géométrie des groupements pontants, est très difficile.

Malgré l'ambiguïté sur la structure des composés analysés spectroscopiquement, les deux valeurs de la constante de couplage d'échange obtenues par deux méthodes différentes sont quand même du même ordre de grandeur. Les deux transitions intenses du {Fe(II)-Fe(III)} sont schématiquement illustrées à la Figure 7.17.

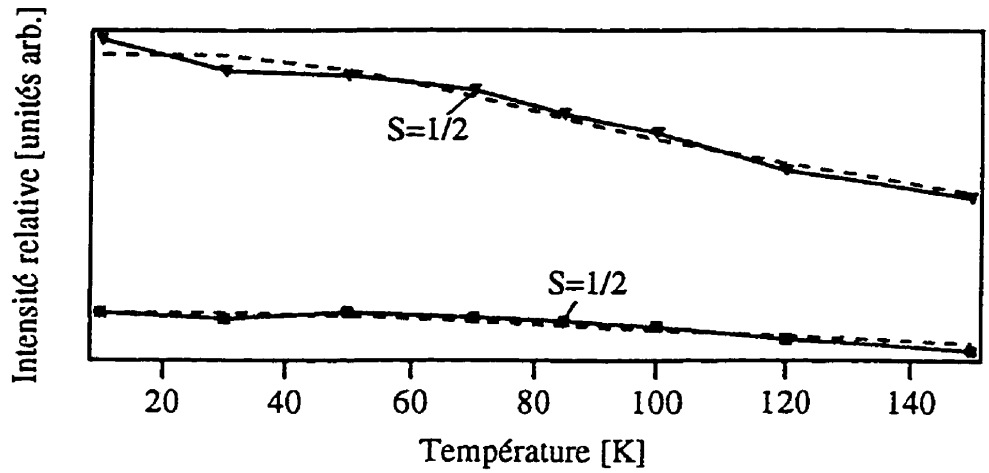


Figure 7.15 Intensités des bandes de {Fe(II)-Fe(III)} représentées par un carré et un triangle à la Figure 7.7, en fonction de la température. Les lignes pointillées correspondent aux calculs de l'ajustement de l'équation 7.9 menant à une constante de couplage d'échange J de - 90 cm^{-1}.

7.4.5 Effets de la température sur les spectres d'absorption de {Mn(II)-Mn(III)}

Tout comme pour le composé {(Mn(III)-Mn(III)}, {(Mn(II)-Mn(III)} montre seulement une bande d'absorption qui est influencée par la température. Le maximum de cette bande se situe vers 13 600 cm^{-1}. Les intensités de la transition en fonction de la température sont montrées à la Figure 7.16. L'état fondamental pour un système d^4-d^5 est séparé en 5 niveaux. Ces niveaux ont des spins totaux pouvant varier de S=1/2 à S=9/2. Aucune valeur de mesure magnétique n'est disponible pour ce complexe. D'après les résultats obtenus pour les trois autres composés binucléaires et les résultats de la littérature,[33,126] nous posons l'hypothèse que ce complexe est ferromagnétique. Le niveau le plus bas en énergie possède donc un spin total S=9/2. À partir des équations 7.3 et 7.4, nous pouvons déterminer l'intensité de la bande par::

$$I\left(S=\frac{9}{2}\right)=C_{\frac{9}{2}}(10)\left(10+8e^{\frac{4.5J}{kT}}+6e^{\frac{8J}{kT}}+4e^{\frac{10.5J}{kT}}+2e^{\frac{12J}{kT}}\right)^{-1}$$

équation 7.10

À partir de l'ajustement de l'équation 7.10 aux intensités expérimentales, nous avons obtenu une valeur de +32±8 cm^{-1} pour J et 1496±88 $A{\cdot}cm^{-1}$ pour $C_{9/2}$. Des valeurs de J= -6 cm^{-1} et de J= -1,7 cm^{-1} ont été obtenues pour des complexes à valence mixte[126] semblables à celui étudié dans ce travail. Dans la référence 126, les auteurs ont attribué un couplage antiferromagnétique à leurs complexes, mais les constantes de couplage d'échange sont quand même très faibles, semblables à la valeur obtenue pour

notre complexe. La transition du {Mn(II)-Mn(III)} est schématiquement illustrée à la Figure 7.17. Le spin total S * de son état final peut prendre les valeurs 7/2, 9/2 ou 11/2 avec les mécanismes d'intensité discutés auparavant.

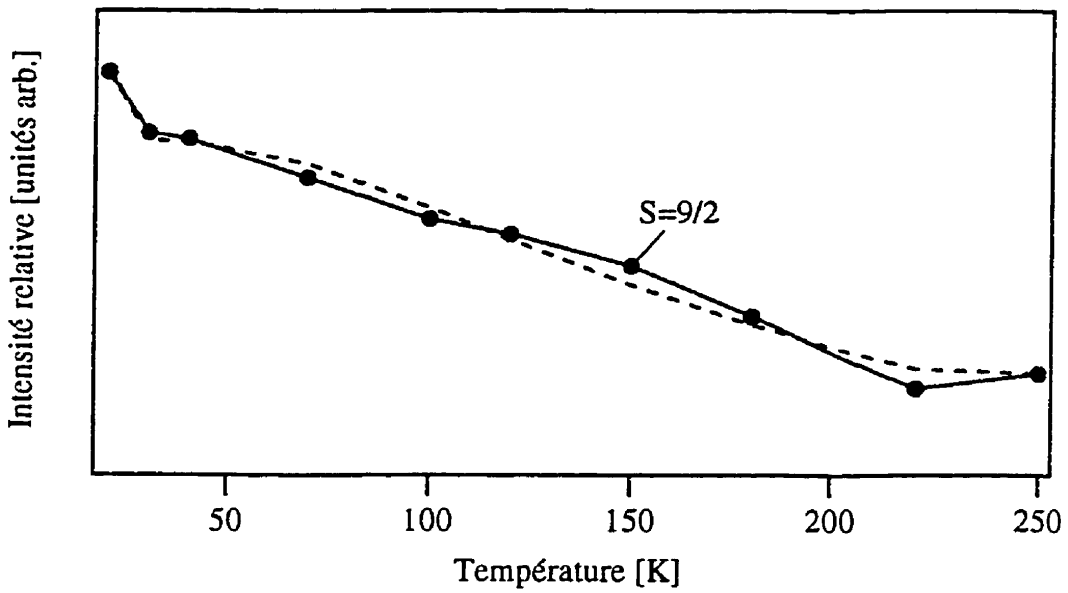


Figure 7.16 Intensité de la bande froide de {Mn(II)-Mn(III)} représentée par un cercle à la Figure 7.8, en fonction de la température. La ligne pointillée représente le calcul de l'ajustement de l'équation 7.10 menant à une constante de couplage d'échange J de + 32 cm^{-1}.

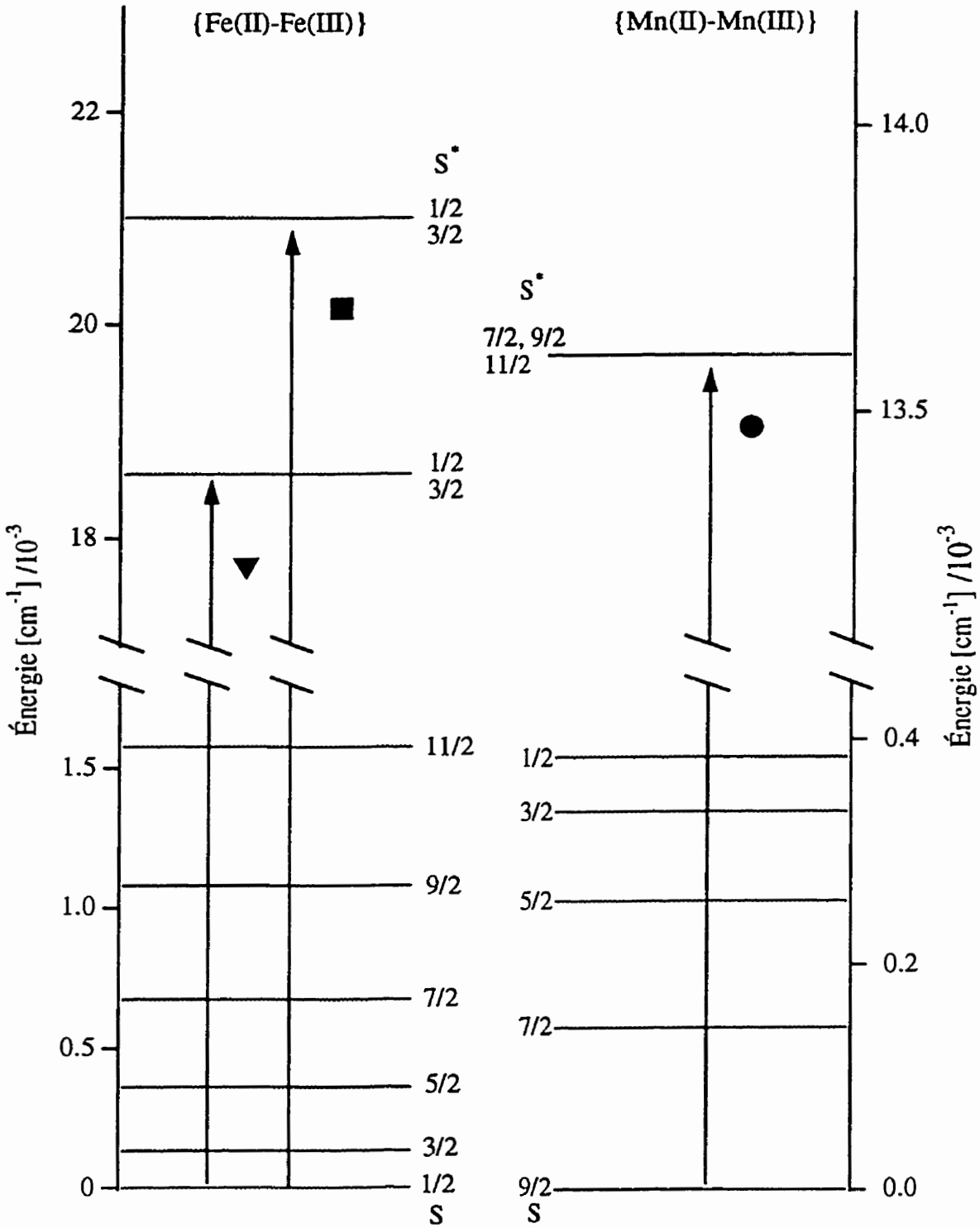


Figure 7.17 Les niveaux énergétiques et les transitions observées utilisés dans la détermination des constantes de couplage de {Fe(II)-Fe(III)} et de {Mn(II)-Mn(III)}.

7.5 Résumé

La variation des intensités d'absorption avec la température nous permet de déterminer quantitativement la constante de couplage d'échange J entre deux centres métalliques dans des composés binucléaires. Elle nous permet également de déterminer qualitativement le spin total des niveaux de l'état fondamental correspondant aux transitions. Les principaux résultats sur les composés binucléaires de ce chapitre sont résumés dans le Tableau 7.1.

Tableau 7.1 Résumé des résultats de l'étude des complexes binucléaires.

Composés	Dq/B	$J_{exp.}$ ($J_{réf.}$) [cm^{-1}]	Positions des bandes analysées [cm^{-1}]	S	S*
{Fe(III)-Fe(III)}	1,6	-295±8	19 340	1	1,2
		(-207[a])	21 230	0	1
			23 360	2	1, 2, 3
{Mn(III)-Mn(III)}	1,8	+10±1	19 230	3	2, 3, 4
		(+14[a])			
{Fe(II)-Fe(III)}	1,8	-90±10	18 600	1/2	1/2, 3/2
		(-12,9[b])	21 000	1/2	1/2, 3/2
{Mn(II)-Mn(III)}	1,9	+32±8	13 600	9/2	7/2, 9/2, 11/2
		(—)			

[a] réf.111

[b] réf.112

Les valeurs de Dq/B sont très similaires pour les quatre composés binucléaires étudiés. Cette ressemblance est une indication que les attributions de bandes faites à partir des diagrammes de Tanabe-Sugano sont raisonnables. Les valeurs des constantes de couplage sont, en général, assez semblables aux valeurs déterminées à partir des moments magnétiques, même si ces deux techniques sont complètement différentes. La spectroscopie optique possède donc un certain potentiel comme méthode alternative pour la détermination de propriétés magnétiques.

À noter que l'étude des complexes binucléaires à valence mixte est moins fiable. Cette fiabilité provient principalement de deux sources: la détermination des bandes d-d versus des bandes de transfert de charge et la structure de ces composés (pontant oxo versus hydroxo) influence énormément la détermination de la constante de couplage d'échange J.

Chapitre 8: Conclusion

Dans la première partie de ce travail, nous avons caractérisé l'état excité de plus basse énergie de deux complexes métalliques du palladium possédant une géométrie plan carré ($[PdCl_4]^{2-}$ et $[PdBr_4]^{2-}$). Cette caractérisation s'est faite en combinant des mesures spectroscopiques détaillées et différents modèles théoriques. Les changements de longueurs de liaison dans l'état excité de plus basse énergie sont de 0,12 Å pour une paire d'ions halogènes opposés l'un par rapport à l'autre pour les deux composés K_2PdBr_4 et K_2PdCl_4. Pour l'autre paire de liaisons, les changements sont de 0,09 Å et de 0,07 Å pour K_2PdCl_4 et K_2PdBr_4, respectivement. Les spectres de luminescence dans le proche infrarouge indiquent des distorsions selon deux différentes coordonnées normales, le mode de vibration totalement symétrique a_{1g} et le mode de vibration non-totalement symétrique b_{1g}. Le mode vibrationnel non-totalement symétrique b_{1g} origine d'un effet Jahn-Teller pour des complexes de symétrie plan carré. La présence d'une séparation énergétique entre le spectre d'absorption et le spectre de luminescence est une conséquence des distorsions dans l'état émissif pour le composé K_2PdBr_4 ainsi que pour le composé K_2PdCl_4.

Le calcul d'erreur sur les paramètres ajustables de notre modèle nous permet d'estimer l'erreur sur les changements de la longueur de liaison. Une erreur maximale de 1% est estimée pour la position du minimum du potentiel de l'état excité le long de la coordonnée a_{1g} et une erreur de 10% pour la coordonnée b_{1g}. Ces erreurs correspondent à une erreur approximative de 0,01 Å sur les changements des longueurs de liaison dans le premier état excité pour les deux complexes halogénés.

En second lieu, nous avons caractérisé l'état excité de plus basse énergie de deux composés métalliques du palladium possédant des unités moléculaires $[Pd(SCN)_4]^{2-}$. Ces composés sont de symétrie C_i. Ils possèdent donc une symétrie moins élevée que les complexes halogénés. L'ajout d'un gros cation comme la lignocaïne, isole les différents ions $[Pd(SCN)_4]^{2-}$ et les thiocyanates adoptent une symétrie se rapprochant de C_{4h}.

Les spectres de luminescence de $[Pd(SCN)_4]^{2-}$ indiquent également des distorsions selon deux différentes coordonnées normales, le mode de vibration totalement symétrique a_g et un deuxième mode de vibration totalement symétrique a'_g. Les fréquences de ces deux modes sont semblables aux fréquences des modes a_{1g} et b_{1g} pour $[PdCl_4]^{2-}$ et $[PdBr_4]^{2-}$. Le spectre d'émission de (lignocaïne)$_2$[Pd(SCN)$_4$] montre deux progressions résolues correspondant à une distorsion selon une autre coordonnée normale. Cette deuxième progression est la preuve expérimentale d'une distorsion le long de deux coordonnées normales pour les composés du palladium étudiés.

Les changements de longueurs de liaison Pd-SCN dans l'état excité de plus basse énergie pour $K_2Pd(SCN)_4$ sont de 0,14 Å pour une paire d'ions thiocyanate opposés l'un par rapport à l'autre. Pour la paire de liaison restante, les changements de la longueur de liaison sont de 0,03 Å. Pour (lignocaïne)$_2$[Pd(SCN)$_4$], les changements des longueurs de liaison Pd-SCN sont de 0,13 Å et de 0,03 Å. Nous avons donc montré que les distorsions dans le premier état excité pour quelques composés plan carré du Pd^{2+} sont semblables.

Troisièmement, nous avons analysé spectroscopiquement l'unité moléculaire $[PdBr_4]^{2-}$ dans une solution colloïdale de dioxyde de titane. Pour des systèmes en suspension colloïdale de TiO_2, lorsqu'on augmente la puissance de la source d'excitation, on observe une augmentation non-linéaire de l'intensité du signal de

luminescence (phénomène de supraluminescence). L'intensité de luminescence de $[PdBr_4]^{2-}$ en suspension colloïdale de TiO_2 augmente en fonction de la puissance d'excitation, mais nous observons également que la résolution du spectre augmente avec une augmentation de la puissance de la source d'excitation. Cet effet n'est pas ce qu'on observe à l'état solide car la résolution est indépendante de la puissance d'excitation. Cette augmentation de la résolution pourrait être une conséquence de la supraluminescence du $[PdBr_4]^{2-}$ dans l'environnement colloïdal. Cet effet est observé pour la première fois pour un complexe inorganique.

Dans la quatrième partie de ce travail, les spectres d'émission de deux nouveaux complexes carbonyles du tungstène possédant la formule $(CO)_5W$-Al[(R)(TMPDA)] (R = Cl ou R = iso-butyle; TMPDA = $Me_2N(CH_2)_3NMe_2$) montrent une luminescence dans la région du visible. La basse intensité de la première bande d'absorption et la longue durée de vie de la luminescence des deux composés indiquent une transition d-d. À 10 K, le spectre de luminescence des échantillons microcristallins de $(CO)_5W$-Al[(Cl)(TMPDA)] montre une structure résolue possédant une moyenne d'intervalle de 530 ± 10 cm^{-1}.

Les mesures de luminescence et d'absorption des composés $(CO)_5W$-Al[(Cl)(TMPDA)] et $(CO)_5W$-Al[(^iBu)(TMPDA)] indiquent que la nature de l'état électronique émissif est similaire à celle des systèmes possédant des ligands N-donneur comme par exemple le $W(CO)_5$(pyridine).

Finalement, une analyse des intensités des bandes d'absorption en fonction de la température a été faite pour une série de composés binucléaires. Ces analyses nous permettent de déterminer la constante de couplage d'échange entre les deux centres métalliques d'un complexe binucléaire. Les composés étudiés sont des composés homobinucléaires et des composés à valence mixte.

Les transitions d'absorption peuvent être attribuées avec les diagrammes de Tanabe-Sugano pour la configuration électronique correspondant aux métaux présents dans les complexes binucléaires. Pour les complexes à valence mixte, cette analyse est moins adéquate à cause de la combinaison des diagrammes provenant des deux configurations électroniques différentes et de la possibilité d'obtenir des transitions de transfert de charge entre les deux centres métalliques. Nous avons déterminé les intensités des bandes d'absorption individuelles en ajustant une somme de gaussiennes aux spectres expérimentaux. La variation des intensités avec la température nous permet de déterminer quantitativement la constante de couplage d'échange J pour les composés binucléaires. Elle nous permet également de déterminer qualitativement le spin total des niveaux de l'état fondamental impliqués dans les transitions.

Les valeurs obtenues pour les constantes de couplage d'échange J entre les deux centres métalliques sont de -295 cm^{-1} pour {Fe(III)-Fe(III)}, de +10 cm^{-1} pour {Mn(III)-Mn(III)}, de -90 cm^{-1} pour {Fe(II)-Fe(III)} et de +32 cm^{-1} pour {Mn(II)-Mn(III)}.

Les valeurs Dq/B se situent entre 1,6 et 1,9 pour les quatre composés binucléaires étudiés. Ces valeurs sont donc très similaires et ceci est une indication que les attributions de bandes faites à partir des diagrammes de Tanabe-Sugano sont raisonnables. Les valeurs des constantes de couplage sont, en général, assez semblables aux valeurs déterminées à partir des moments magnétiques, même si ces deux techniques sont complètement différentes. La spectroscopie optique possède donc un certain potentiel comme méthode alternative pour la détermination de propriétés magnétiques.

Une partie des résultats présentés dans cette thèse a été publié dans les articles suivants:

-Pelletier, Y.; Reber, C.

Single-Crystal Absorption Spectroscopy of Binuclear Complexes of Iron(III) and Manganese(III) with the μ-Oxo-bis(μ-acetato)dimetal Core.

Canadian Journal of Chemistry, **1995**, *73*, 249-254.

-Reber, C.; Pelletier, Y.; Desmangles, N.; Le Guilly, L.

Détermination de propriétés magnétiques et contrôle de transitions thermochromes par spectroscopie optique.

Actes du 1er Colloque Franco-Québécois en chimie inorganique et organométallique, Éd. Dartiguenave, M. et Beauchamp, A. L., CCIFQ, CRDP Midi-Pyrenées: Orford, Québec, **1995**, 124-125.

-Reber, C.; Davis, M.; Oetliker, U.; Pelletier, Y.; Savoie, C.

Near-infrared absorption and luminescence spectroscopy as a probe to the low-energy excited states of organometallics and inorganic materials.

Near Infrared Spectroscopy: The Future Waves; Éd. Davies, A. M. C. et Williams, P. NIR Publications: Chichester, **1996**; 48-53.

-Pelletier, Y.; Reber, C.

Near-Infrared Electronic Spectroscopy and Emitting-State Properties of K_2PdCl_4 and K_2PdBr_4.

Inorganic Chemistry, **1997**, *36*, 721-728.

-Dag, Ö.; Ahari, H.; Coombs, N.; Jiang, T.; Aroca-Ouellette, P. P.; Petrov, S.; Sokolov, I.; Verma, A.; Vovk, G.; Young, D.; Ozin, G. A.; Reber, C.; Pelletier, Y.; Bedard, R. L.

Does Microgravity Influence Self-Assembly?

Advanced Materials, **1997**, *9*, 1133-1149.

-Reber, C.; Pelletier, Y.

Spectres optiques et propriétés des états excités de complexes métalliques.

Actes du 2e Colloque Franco-Québécois en chimie inorganique et organométallique, Éd. Dartiguenave, M. et Menu, M.-J., CRDP Midi-PyrenéesCastres, France, **1997**, 168-170.

-Weiss, J.; Fischer, R. A.; Pelletier, Y.; Reber, C.

Electronic Spectroscopy of $(CO)_5W$*-Al[(R)Do*$_2$*] Complexes.*

Inorganic Chemistry, **1998**, *37*, 3316-3320.

Références

(1) Durocher, G. *Introduction aux principes et concepts des spectroscopies atomiques et moléculaires*; La librairie de l'Université de Montréal: Montréal, **1991**.

(2) Day, P. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 290.

(3) Davis, M. J.; Reber, C. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4585.

(4) *Igor Pro, by Wavemetrics, Inc.*; Technical Notes 7 and 22: Lake Oswego, OR 97035, **1994**.

(5) Werner, A. *Z. anorg. allg. Chem.* **1893**, *3*, 267.

(6) Dickinson, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1922**, *44*, 2404.

(7) Preston, D. M.; Güntner, W.; Lechner, A.; Gliemann, G.; Zink, J. I. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 5628.

(8) Martin, D. S. *Inorg. Chim. Acta Rev.* **1971**, *5*, 107.

(9) Patterson, H. H.; Godfrey, J. J.; Kahn, S. M. *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 2872.

(10) Francke, E.; Moncuit, C. *Theor. Chim. Acta* **1973**, *29*, 319.

(11) Moncuit, C. *Theor. Chim. Acta* **1975**, *39*, 255.

(12) Tuszynski, W.; Gliemann, G. *Z. Naturforsch.* **1979**, *34a*, 211.

(13) Yersin, H.; Otto, H.; Zink, J. I.; Gliemann, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 951.

(14) Vanquickenborne, L. G.; Ceulemans, A. *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 796.

(15) Chang, T.-H.; Zink, J. I. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 287.

(16) Chang, T.-H.; Zink, J. I. *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 4499.

(17) Chang, T.-H.; Zink, J. I. *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 2736.

(18) Phillips, J. R.; Zink, J. I. *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 1503.

(19) Reber, C.; Zink, J. I. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 9151.

(20) Bridgeman, A. J.; Gerloch, M. *Mol. Phys.* **1993**, *79*, 1195.

(21) Yersin, H.; Gliemann, G. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1978**, *313*, 539.

(22) Berzelius, J. J. *Svenska Akad. Handl.* **1828**, 45.

(23) Francke, E.; Moncuit, C. *C. R. Acad. Sc. Paris Série B* **1970**, *271*, 741.

(24) Rush, R. M.; Martin, D. S.; LeGrand, R. G. *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 2543.

(25) Güntner, W.; Gliemann, G.; Kunkely, H.; Reber, C.; Zink, J. I. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 5238.

(26) Oetliker, U.; Güdel, H.-U. *J. Lum.* **1993**, *58*, 350.

(27) Mais, R. H.; Owston, P. G.; Wood, A. M. *Acta Cryst.* **1972**, *B28*, 393.

(28) Martin, D. S.; Bonte, J. L.; Rush, R. M.; Jacobson, R. A. *Acta Cryst.* **1975**, *B31*, 2538.

(29) Reber, C.; Zink, J. I. *Comments on Inorg. Chem.* **1992**, *13*, 177.

(30) Wexler, D.; Zink, J. I.; Reber, C. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 8757.

(31) Jacobsen, S. M.; Tissue, B. M.; Yen, W. M. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 1547.

(32) Brunold, T. C.; Hazenkamp, M. F.; Güdel, H. U. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5598.

(33) Pelletier, Y.; Reber, C. *Can. J. Chem.* **1995**, *73*, 249.

(34) Sandorfy, C. *Les spectres électroniques en chimie théorique*; Éditions de la revue d'optique théorique et instumentale: Paris, **1959**.

(35) Imbusch, G. F. In *Luminescence Spectroscopy*; M. D. Lumb, Ed.; Academic Press: London ; New York, **1978**.

(36) Crosby, G. A.; Hager, G. D.; Hipps, K. W.; Stone, M. L. *Chem. Phys. Lett.* **1974**, *28*, 497.

(37) Purcell, K. F.; Kotz, J. C. *Inorg. Chem.* **1977**, 543.

(38) Griffith, J. S. *The Theory of Transition Metal Ions*; University Press: Cambridge, **1961**, 438.

(39) Ferguson, J. *Progr. Inorg. Chem.* **1970**, *12*, 159.

(40) Bridgeman, A. J.; Gerloch, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 4028.

(41) Zink, J. I. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 4027.

(42) Ham, F. S. *Phys. Rev.* **1965**, *138*, A1727.

(43) Sturge, M. D. *Sol. State Phys* **1967**, *20*, 91.

(44) Wilson, R. B.; Solomon, E. I. *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 1729.

(45) Güdel, H. U.; Snellgrove, T. R. *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 1617.

(46) Adamsky, H. *AOMX-an angular overlap program*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf: Allemagne, **1995**.

(47) Bosworth, Y.; Clark, R. J. H. *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 170.

(48) Cederbaum, L. S.; Domcke, W.; Köppel, H. *Chem. Phys.* **1978**, *33*, 319.

(49) Heller, E. J. *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 368.

(50) Feit, M. D.; Fleck , J. A.; Steiger, A. *J. Comp. Phys.* **1982**, *47*, 412.

(51) Kosloff, D.; Kosloff, R. *J. Comp. Phys.* **1983**, *52*, 35.

(52) Heller, E. J. *J. Chem. Phys.* **1975**, *62*, 1544.

(53) Reber, C.; Zink, J. I. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 2681.

(54) Reber, C.; Zink, J. I. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 571.

(55) Alvarellos, J.; Metiu, H. *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 4957.

(56) Jiang, X.-P.; Heather, R.; Metiu, H. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 2555.

(57) Heather, R.; Metiu, H. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 6903.

(58) Zhang, J.; Heller, E. J.; Huber, D.; Imre, D. G. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 6129.

(59) Hendra, P. J. *J. Chem. Soc. A* **1967**, 1298.

(60) Ferraro, J. R. *J. Chem. Phys.* **1970**, *53*, 117.

(61) Zink, J. I.; Kim Shin, K.-S. *Adv. in Photochemistry* **1991**, *16*, 119.

(62) Mawby, A.; Pringle, G. E. *Chem.Comm.* **1970**, *169*, 385.

(63) Pelletier, Y.; Reber, C. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 721-728.

(64) Sabatini, A.; Bertini, I. *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 959-961.

(65) Keller, R. N.; Johnson, N. B.; Westmorelend, L. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 2729.

(66) Sridhar, M. A.; Indira, A.; Prasad, S. *Z. Kristallogr.* **1994**, 437-439.

(67) Isci, H.; Dag, O.; Roy Mason, W. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3909-3914.

(68) Reber, C.; Davis, M.; Oetliker, U.; Pelletier, Y.; Savoie, C. *Near Infrared Spectroscopy: The Future Waves*; NIR Publications: Chichester, **1996**; 48.

(69) Hide, F.; Schwartz, B. J.; Diaz-Garcia, M. A.; Heeger, A. J. *Chem. Phys. Letters* **1996**, *256*, 424-430.

(70) Lawandy, N. M. *Photonics Spectra,* **juillet 1994**, p.119.

(71) Lawandy, N. M.; Balachandran, R. M.; Gomes, A. S. L.; Sauvain, E. *Nature* **1994**, *368*, 436.

(72) Genack, A. Z.; Drake, J. M. *Nature* **1994**, *368*, 400-401.

(73) Balachandran, R. M.; Lawandy, N. M. *Opt. Letters* **1995**, *20*, 1271.

(74) Kerker, M. *The scattering of light and other electromagnetic radiation;* London, **1969**.

(75) Balfour, J. G.; Hird, M. J. *J. Oil Col. Chem. Assoc.* **1975**, *58*, 331.

(76) John, S.; Pang, G. *Phys. Rev.* **1996**, *54 (4)*, 3642.

(77) Wrighton, M.; Hammond, G. S.; Gray, H. B. *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 3122.

(78) Dahlgren, R. M.; Zink, J. I. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 1448.

(79) Geoffroy, G. L.; Wrighton, M. S. *Organometallic Photochemistry*; Academic Press: New York, **1979**; chapitre 2.

(80) Lees, A. J.; Adamson, A. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 3804.

(81) Tutt, L.; Zink, J. I. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 5830.

(82) Rawlins, K. A.; Lees, A. J.; Adamson, A. W. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 3866.

(83) Lindsay, E.; Vlcek Jr., A.; Langford, C. H. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3822.

(84) Dohmeier, C.; Loos, D.; Schöckel, H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 129.

(85) Schulte, M. M.; Herdtweck, E.; Raudaschlsieber, G.; Fischer, R. A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 424.

(86) Lees, A. J. *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 711.

(87) Fischer, R. A.; Schulte, M. M.; Weiss, J.; Huttner, G.; Zsolnai, L.; Jacobi, A.; Frenking, G.; Boehme, C.; Vyboishchikov, S. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1237.

(88) Turner, J. J.; George, M. W.; Johnson, F. P. A.; Westwell, J. R. *Coord. Chem. Rev.* **1993**, *125*, 101.

(89) Güdel, H. U. *Comments Inorg. Chem.* **1984**, *5*, 189.

(90) Naito, M. *J. Phys. Soc. Japan* **1973**, *34*, 1491.

(91) Decurtins, S.; Güdel, H. U. *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 3598.

(92) Tanabe, Y.; Moriya, T.; Sugano, S. *Phys. Rev. Lett.* **1965**, *15*, 1023.

(93) Ferguson, J.; Guggenheim, H. J.; Tanabe, Y. *J. Phys. Soc. Japan* **1966**, *21*, 692.

(94) McCarthy, P. J.; Güdel, H. U. *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *88*, 69.

(95) Solomon, E. I.; Penfield, K. W.; Wilcox, D. E. *Struct. Bonding* **1983**, *53*, 1.

(96) Hansen, A. E.; Ballhausen, C. J. *Trans. Faraday Soc.* **1965**, *61*, 631.

(97) Desjardins, S. R.; Wilcox, D. E.; Musselman, R. L.; Solomon, E. I. *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 288.

(98) DeRose, V. J.; Liu, K. E.; Kurtz, D. M., Jr.; Hoffmann, B. M.; Lippard, S. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6440.

(99) Buchanan, R. M.; Chen, S.; Richardson, J. F.; Bressan, M.; Forti, L.; Morvillo, A.; Fish, R. H. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 3208.

(100) Hage, R.; Iburg, J. E.; Kerschner, J.; Koek, J. H.; Lempers, E. L. M.; Martens, R. J.; Racherla, U. S.; Russell, S. W.; Swarthoff, T.; van Vliet, M.; Warnaar, J. B.; van der Wolf, L.; Krijnen, B. *Nature* **1994**, *369*, 637.

(101) Wieghardt, K. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1153.

(102) Hartman, J. R.; Rardin, R. L.; Chaudhuri, P.; Pohl, K.; Wieghardt, K.; Nuber, B.; Weiss, J.; Papaefthymiou, G. C.; Frankel, R. B.; Lippard, S. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7387.

(103) Solomon, E. I.; Tuczek, F.; Root, D. E.; Brown, C. A. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 827.

(104) Holmes, M. A.; Stenkamp, R. E. *J. Mol. Biol.* **1991**, *220*, 723.

(105) Rosenzweig, A. C.; Frederick, C. A.; Lippard, S. J.; Nordlund, P. *Nature* **1993**, *366*, 537.

(106) True, A. E.; Scarrow, R. C.; Randall, C. R.; Holz, R. C.; Que, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4246.

(107) Nordlund, P.; Eklund, H. J. *J. Mol. Biol.* **1993**, *232*, 123.

(108) Dutta, S. K.; Werner, R.; Flörke, U.; S., M.; Nanda, K. K.; Haase, W.; Nag, K. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2292.

(109) Neves, A.; de Brito, M. A.; Ventaco, I.; Drago, V.; Griesar, K.; Haase, W. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2360.

(110) Solomon, E. I.; Wilcox, D. E. In *Magneto-structural Correlations in Exchange-Coupled Systems*; R. D. Willett, D. Gatteschi et O. Kahn, Eds.; Dordrecht, **1983**; 463.

(111) Hotzelmann, R.; Wieghardt, K.; Flörke, U.; Haupt, H.-J.; Weatherburn, D.; Bonvoisin, J.; Blondin, G.; Girerd, J.-J. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1681.

(112) Bossek, U.; Hummel, H.; Weyhermüller, T.; Bill, E.; Weighart, K. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2642.

(113) Darovsfy, A.; Kezetashvili, V.; Coppens, P.; Weyhermüller, T.; Hummel, H.; Wieghardt, K. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 6916.

(114) Ferguson, J.; Fielding, P. E. *Aust. J. Chem.* **1972**, *25*, 1371.

(115) Sugano, S.; Tanabe, Y.; Kamimura, H. *Multiplets of Transition Metal Ions in Crystals*; Academic Press: New York, London, **1970**.

(116) Ferguson, J.; Güdel, H. U.; Krausz, E. R.; Guggenheim, H. J. *Mol. Phys.* **1974**, *28*, 893.

(117) König, E.; Kremer, S. *Ligand Field Energy Diagrams*; Plenum Press: New York and London, **1977**.

(118) Borovik, A. S.; Papaefthymiou, V.; Taylor, L. F.; Anderson, O. P.; Que, L., Jr. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6138.

(119) Kirk, A. D. *Coord. Chem. Rev.* **1981**, *39*, 225.

(120) Reber, C.; Güdel, H. U.; Meyer, G.; Schleid, T.; Daul, C. A. *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3249.

(121) Riesen, H.; Güdel, H. U. *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *133*, 429.

(122) Imbusch, G. F.; Yen, W. M. *Ruby-Solid State Spectroscopy's Serendipitous Servant. In: Lasers, Spectroscopy and New Ideas;* Ed. Yen, W. M.and Levenson, M. D.; Springer: Berlin, **1987**; *54*; 248.

(123) Riesen, H.; Güdel, H. U. *Mol. Phys.* **1987**, *60*, 1221.

(124) Reber, C.; Güdel, H. U.; Buijs, M.; Wieghardt, K.; Chaudhuri, P. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2115.

(125) Rodriguez, J. H.; Xia, Y. M.; Debrunner, P. G.; Chaudhuri, P.; Wieghardt, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7542.

(126) Diril, H.; Chang, H.-R.; Zhang, X.; Larsen, S.; Potenza, J. A.; Pierpont, C. G.; Schugar, H. J.; Isied, S. S.; Hendrickson, D. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6207.

Remerciements

Je tiens d'abord à remercier mon directeur de recherche, le Professeur Christian Reber, pour m'avoir donné l'opportunité de travailler dans son groupe de recherche et de m'avoir confié un projet de recherche diversifié et intéressant. Merci de m'avoir laissé une grande liberté de travail, et de m'avoir donné l'opportunité de rencontrer des collègues par le biais de plusieurs congrès scientifiques. Merci pour sa grande disponibilité, pour ses multiples explications et pour l'intérêt porté à mon travail. Je veux le remercier pour m'avoir permis d'effectuer un stage en Allemagne.

Merci à mes collègues de travail: Dr. Martin Davis, Dr. Ueli Oetliker, Carole Savoie, Benoit Cromp, Guillaume Bussière et les autres pour leurs soutiens tout au long de mes études gradués.

Un remerciement spécial au Professeur R.A. Fischer du laboratoire de Chimie Inorganique de l'Université d'Heidelberg (Allemagne), pour m'avoir accueilli dans son groupe de recherche. Merci au Dr. Jurij Weiss pour m'avoir enseigné les rudiments de la synthèse en atmosphère inerte et pour m'avoir généreusement ouvert sa maison. Je tiens à remercier le Professeur D. Zargarian (département de Chimie, U. de Montréal) pour m'avoir laissé utiliser sa boîte à gants, si précieuse dans la manipulation des composés organométalliques.

Je veux remercier le Professeur G. Durocher qui d'après ses différents cours m'a fait découvrir et apprécier la spectroscopie électronique.

Merci au groupe du Professeur Lafleur: Julie, Rachida, Chantal, Michel et les autres...pour toutes les discussions, les dîners, les rires et l'aide que vous m'avez apporté. Les semaines étaient beaucoup moins longues en votre compagnie. Merci à toute l'aile A-600 pour les réponses aux diverses questions sur la cristallographie et pour les excursions très sérieuses vers les diverses conférences.

Je tiens à remercier tous ceux qui m'ont fourni le financement: le Professeur C. Reber, le CRSNG, le FCAR, la compagnie Alcan et la FES pour m'avoir attribué des bourses de recherche pour mes études graduées.

Finalement, je tiens à remercier ma famille. Mes soeurs Isabelle et Martine pour m'avoir soutenu pendant toutes ces années. Merci Isabelle pour ton courage lors de l'analyse du cours de chimie quantique...Un gros merci à ma soeur Joanne et à son mari Michel qui m'ont hébergé pendant toutes mes études sous-gradués. Sans vous, mon cheminement aurais été beaucoup plus difficile. Enfin, merci à toi Julie, pour ta patience, ta compréhension et surtout pour ton amour.

Annexe 1: Le modèle de recouvrement angulaire

La signification des paramètres utilisés dans le modèle de recouvrement angulaire (section 3.4.1)

Le modèle de recouvrement angulaire ("Angular Overlap Model") est un modèle d'orbitales moléculaires comprenant toutes les caractéristiques des interactions métal-ligand importantes dans la détermination de l'énergie des états électroniques. La formation des orbitales moléculaires provoque un abaissement énergétique des orbitales liantes et une augmentation énergétique des orbitales antiliantes par rapport aux orbitales atomiques de départ des ligands et du métal. La différence énergétique lors de la formation des orbitales moléculaires correspond aux paramètres e_σ (pour une liaison σ) et e_π (pour une liaison π). Ces changements énergétiques lors de la formation des orbitales moléculaires sont schématisés dans la Figure A.1.1 pour le plan xy des complexes de type ML_4 (liaisons M-L le long des axes x et y). Les énergies des orbitales d sont[1,2]:

$$E(b_{1g}, d_{x^2-y^2}) = 3e_\sigma$$

$$E(a_{1g}, d_{z^2}) = e_\sigma$$

$$E(b_{2g}, d_{xy}) = 4e_\pi$$

$$E(e_g, d_{xz}, d_{yz}) = 2e_\pi$$

Le modèle utilisé[1] dans le chapitre 3 a été développé pour les complexes MX_3L, où M représente le centre métallique avec une configuration électronique d^8, X représente un des trois ligands identiques (paramètres e_σ et e_π) et L représente un ligand différent des trois autres (paramètres e'_σ et e'_π), donc pour les composés du chapitre 3, le paramètre e'_σ est égal à e_σ. Les paramètres $e_{\pi\perp}$ et $e_{\pi\parallel}$ (par rapport à

l'axe C_4) sont égaux parce que toutes les orbitales p des halogénures sont remplies. Les répulsions interélectroniques sont exprimées en fonction des paramètres de Racah B et C. ζ correspond à la constante de couplage spin-orbite.

Pour un complexe de symétrie D_{4h}, il faut considérer l'interaction entre les orbitales atomiques 5s et $4d_{z^2}$ du métal. Les deux orbitales atomiques sont de symétrie a_{1g} et le mélange abaisse l'énergie de l'orbitale provenant de $4d_{z^2}$. L'énergie de cette orbitale peut être définie à l'aide de l'équation A.1.1.[1]

$$E(a_{1g},d_{z^2}) = a + be_\sigma \qquad \textbf{équation A.1.1}$$

$$E(a_{1g},d_{z^2}) = e_\sigma - \sigma_{sd} \qquad \textbf{équation A.1.2}$$

Lorsque a = 0 et b = 1, il n'y a aucun mélange des orbitales 5s et $4d_{z^2}$, mais il y a une stabilisation additionnelle de l'orbitale a_{1g} lorsque a = 0 et b = 0 (équation A.1.1). Cette stabilisation est le résultat du mélange des orbitales 5s et $4d_{z^2}$.[1] Dans le modèle de Moncuit, le mélange des orbitales 5s et $4d_{z^2}$ est souvent représenté avec le choix des paramètres a = b = 0 (équation A.1.1). Dans la réf.1, a_0 est l'énergie de l'orbitale a_{1g} (d_{z^2}) quand b = 0. Nous avons donc utilisé $a = a_0$ pour nos calculs. Ce choix correspond à $e_\sigma = \sigma_{sd}$ dans le modèle de Vanquickenborne (équation A.1.2).[2]

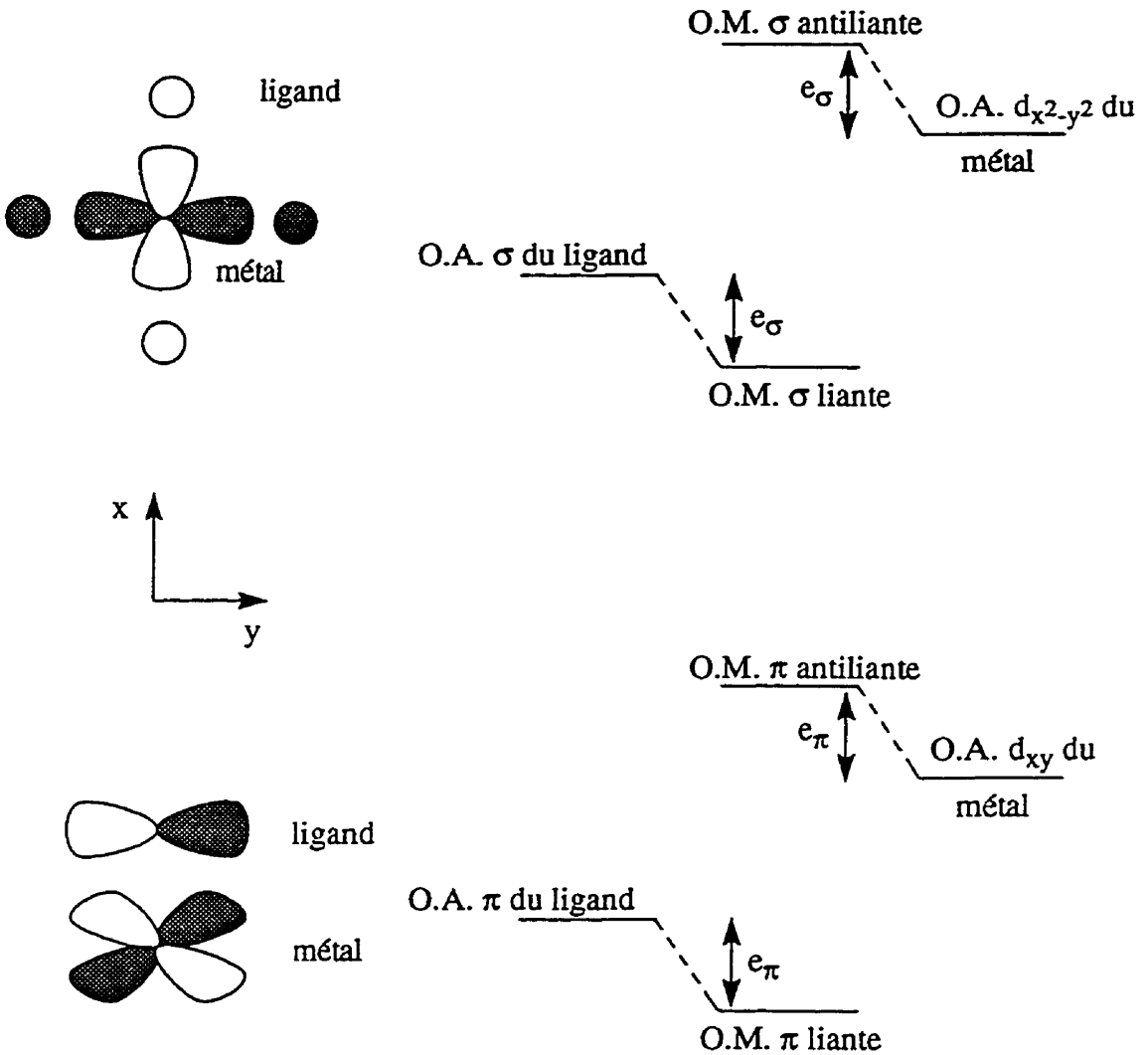


Figure A.1.1: Représentation schématique des orbitales moléculaires de type σ et π.

Les éléments de matrice utilisés dans les calculs du champ des ligands (section 3.4.1)

Les éléments de matrice sont basés sur ceux du Tableau 5 de la réf. 1. Nous avons ajouté les paramètres liants de type π ($e_{\pi\parallel}'$ and $e_{\pi\perp}'$) pour le quatrième ligand en utilisant les fonctions de base dans le Tableau 4 de la réf. 1. Les valeurs propres dans le Tableau 6 de la réf. 1 sont exactement reproduites par nos éléments de matrice en utilisant les valeurs des paramètres données dans ce Tableau. Les valeurs des paramètres du Tableau 1 de la réf. 2 mènent à des valeurs propres légèrement différentes que celles rapportées pour quelques niveaux de K_2PdCl_4 et K_2PdBr_4 dans le Tableau 3 de la réf. 2. Pour la matrice utilisée dans cette thèse, nous avons négligé les configurations $(4d_{x2-y2})^2$ (excitation de deux électrons). Les différences pour les valeurs des paramètres de la réf. 2 proviennent probablement de cette approximation. Les différences numériques n'ont pas dépassé 3%. Les incertitudes liées à la détermination des maxima des bandes expérimentales font qu'une erreur de 3% est acceptable pour le but de ce travail.

Tableau A.1.1 Éléments de matrice pour une configuration d^8 dans la symétrie C_{2v}.

$<{}^1A_1\ \mathrm{I}|\ |{}^1A_1\ \mathrm{I}> = \Delta - 3/2\ (3\ e_\sigma + e_\sigma') + 4\ B + 3\ C$

$<{}^1A_1\ \mathrm{II}|\ |{}^1A_1\ \mathrm{I}> = \mathrm{Sqrt}[3]/\mathrm{Sqrt}[2]/2\ (\mathrm{Sqrt}[(a + b\ e_\sigma)e_\sigma] - \mathrm{Sqrt}[a_0\ e_\sigma'])$

$<{}^1A_1\ \mathrm{II}|\ |{}^1A_1\ \mathrm{II}> = \Delta - 3/4\ (a + b\ e_\sigma) - 1/4\ a_0 - 3/4\ (3\ e_\sigma + e_\sigma') + 2C$

$<{}^3A_2|\ |{}^1A_1\ \mathrm{I}> = i\ \mathrm{Sqrt}[2]\ \alpha$

$<{}^3A_2|\ |{}^1A_1\ \mathrm{II}> = i\ \mathrm{Sqrt}[3]\ \alpha$

$<{}^3A_2|\ |{}^3A_2> = \Delta - 3/4\ (3\ e_\sigma + e_\sigma') - 2\ e_{\pi\perp} - 5\ B$

$<{}^3B_1|\ |{}^1A_1\ \mathrm{I}> = 2i\ \mathrm{Sqrt}[2]\ \alpha$

$<{}^3B_1|\ |{}^1A_1\ \mathrm{II}> = 0$

$<{}^3B_1|\ |{}^3A_2> = \alpha$

$<{}^3B_1|\ |{}^3B_1> = \Delta - 3/4\ (3\ e_\sigma + e_\sigma') - 3\ e_{\pi\parallel} + 4\ B - e_{\pi\parallel}'$

$<{}^3B_2|\ |{}^1A_1\ \mathrm{I}> = \mathrm{Sqrt}[2]\ \alpha$

$<{}^3B_2|\ |{}^1A_1\ \mathrm{II}> = -\mathrm{Sqrt}[3]\ \alpha$

$<{}^3B_2|\ |{}^3A_2> = i\alpha$

$<^3B_2| \, |^3B_1 \, I> = -i\alpha$
$<^3B_2| \, |^3B_2> = \Delta - 3/4\,(3\,e_\sigma + e_\sigma') - e_{\pi\perp} - 5\,B - e_{\pi\perp}'$

$<^1A_2| \, |^1A_2> = \Delta - 3/4\,(3\,e_\sigma + e_\sigma') - 2\,e_{\pi\perp} + B + 2\,C$
$<^3A_1| \, |^1A_2> = i\,\mathrm{Sqrt}[3]\,\alpha$
$<^3A_1| \, |^3A_1> = \Delta - 3/4\,(a + b\,e_\sigma) - 1/4\,a_0 - 3/4\,(3\,e_\sigma + e_\sigma') - 8\,B$
$<^3B_1| \, |^1A_2> = -\alpha$
$<^3B_1| \, |^3A_1> = 0$
$<^3B_1| \, |^3B_1> = \Delta - 3/4\,(3\,e_\sigma + e_\sigma') - 3\,e_{\pi\parallel} + 4\,B - e_{\pi\parallel}'$
$<^3B_2| \, |^1A_2> = -i\alpha$
$<^3B_2| \, |^3A_1> = -\mathrm{Sqrt}[3]\,\alpha$
$<^3B_2| \, |^3B_1> = -i\alpha$
$<^3B_2| \, |^3B_2> = \Delta - 3/4\,(3\,e_\sigma + e_\sigma') - e_{\pi\perp} - 5\,B - e_{\pi\perp}'$

$<^1B_1| \, |^1B_1> = \Delta - 3/4\,(3\,e_\sigma + e_\sigma') - 3\,e_{\pi\parallel} + 4\,B + 2\,C - e_{\pi\parallel}'$
$<^3A_1| \, |^1B_1> = 0$
$<^3A_1| \, |^3A_1> = \Delta - 3/4\,(a + b\,e_\sigma) - 1/4\,a_0 - 3/4\,(3\,e_\sigma + e_\sigma') - 8\,B$
$<^3A_2| \, |^1B_1> = \alpha$
$<^3A_2| \, |^3A_1> = -i\,\mathrm{Sqrt}[3]\,\alpha$
$<^3A_2| \, |^3A_2> = \Delta - 3/4\,(3\,e_\sigma + e_\sigma') - 2\,e_{\pi\perp} - 5\,B$
$<^3B_2| \, |^1B_1> = -i\alpha$
$<^3B_2| \, |^3A_1> = \mathrm{Sqrt}[3]\,\alpha$
$<^3B_2| \, |^3A_2> = i\alpha$
$<^3B_2| \, |^3B_2> = \Delta - 3/4\,(3\,e_\sigma + e_\sigma') - e_{\pi\perp} - 5\,B - e_{\pi\perp}'$

$<^1B_2| \, |^1B_2> = \Delta - 3/4\,(3\,e_\sigma + e_\sigma') - e_{\pi\perp} + B + 2\,C - e_{\pi\perp}'$
$<^3A_1| \, |^1B_2> = -\mathrm{Sqrt}[3]\,\alpha$
$<^3A_1| \, |^3A_1> = \Delta - 3/4\,(a + b\,e_\sigma) - 1/4\,a_0 - 3/4\,(3\,e_\sigma + e_\sigma') - 8\,B$
$<^3A_2| \, |^1B_2> = i\alpha$
$<^3A_2| \, |^3A_1> = -i\,\mathrm{Sqrt}[3]\,\alpha$
$<^3A_2| \, |^3A_2> = \Delta - 3/4\,(3\,e_\sigma + e_\sigma') - 2\,e_{\pi\perp} - 5\,B$
$<^3B_1| \, |^1B_2> = i\alpha$
$<^3B_1| \, |^3A_1> = 0$
$<^3B_1| \, |^3A_2> = -\alpha$
$<^3B_1| \, |^3B_1> = \Delta - 3/4\,(3\,e_\sigma + e_\sigma') - 3\,e_{\pi\parallel} + 4\,B - e_{\pi\parallel}'$

$\Delta = (3/2(a+b\,e_\sigma) + 1/2\,a_0 + 3/2(3e_\sigma + e_\sigma') + 6e_{\pi\parallel} + 6e_{\pi\perp}) + 28A - 42B + 21C + 2e_{\pi\parallel}' + 2e_{\pi\perp}'$
$\alpha = 1/2\,\zeta$

Annexe 2: Effet Jahn-Teller

Le théorème de Jahn-Teller stipule que pour une molécule non linéaire dans un état électronique dégénéré, il y a une déformation de la structure pour abaisser la symétrie, lever la dégénérescence et abaisser l'énergie. Pour la symétrie D_{4h}, le seul état électronique dégénéré est E_g. Les symétries des déformations possibles sont obtenues par $[E_g^2] = A_{1g} + A_{2g} + B_{1g} + B_{2g}$. Les représentations a_{2g}, b_{1g} et b_{2g} sont donc appropriées pour la séparation Jahn-Teller d'un état E_g car le résultat $\Gamma_{él} \times \Gamma_{vib}$ donnera un état dégénéré E_g. Les complexes du palladium étudiés ne possèdent pas de vibration a_{2g}. Les vibrations non-totalement symétriques b_{1g} et b_{2g} d'un complexe plan carré sont représentées dans la Figure A.2.1.[3] Les fréquences de vibration de ces deux modes sont différentes, ce qui nous a permis d'identifier le mode b_{1g} comme fréquence Jahn-Teller importante dans nos spectres de luminescence.

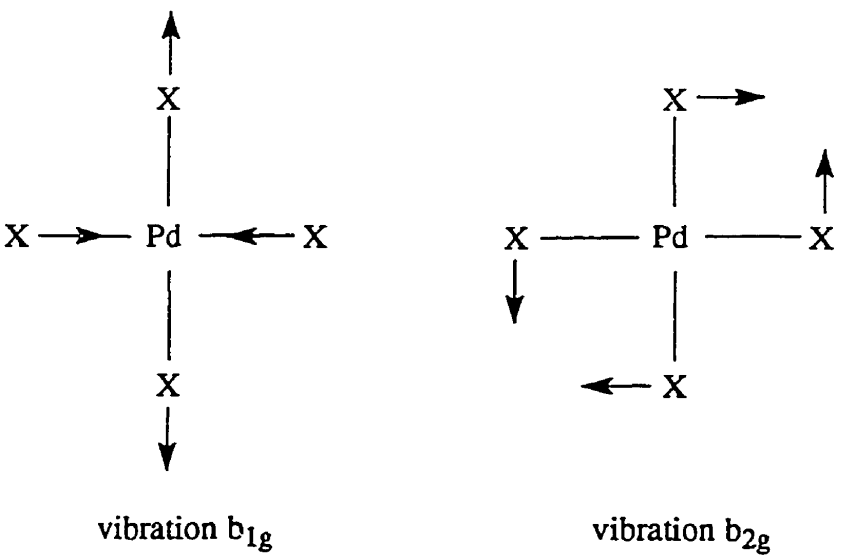


Figure A.2.1 Coordonnées normales non-totalement symétriques d'un complexe plan carré du palladium.

Annexe 3: Fichiers ayant servis aux calculs théoriques des spectres électroniques

Page de programmation du logiciel utilisé pour la coordonnée normale a_{1g}

```
'inputfile for MAGRITTE: 1D split operator on one surface' 'this .COM file is a
general example'
'cf program listing for more information and refs'
' '
'PROPAGATION:'
5.D-12,'totaltime sec'
2000,'number of timesteps'
1,'number of steps between correlation'
-.4,'xstart angstrom'
.4,'xend angstrom'
512,'number of points on grid'
'FILES:'
T,'maplo','plotfilename'
1,10,'number of plots, timestep for each plot' T,'mapot','potentialfile'
F,'mawav','wavefunctionfile'
F,'masav','savefile'
T,'ffta1','fftc1','correlationfiles (absolute,complex)' F,'abs1','absorption spectrum
file'
T,'emi1','emission spectrum file'
'POTENTIALS:'
79.904,'mass of mode g/mole'
T,0.185,211.,0.,'harmonic initial wp (shift,vib.energy,momentum)'
F,0.18,600.,46000.,0,'Morse initial wp (shift,vib.energy,dissenergy,qu#)'
F,'efunc','file containing user-defined initial wavepacket'
F,0.3,'factor for coordinate dependent transition moment: mu=factor*x'
```

```
T,187.4.,'harmonic final potential, vib.energy(cm**-1)'
F,300.,60000.,'Morse final potential, vib.energy(cm**-1),dissenergy(cm**-1)'
F,240.,3150.,11.5305,631.4,'Coon pot., zero pt.en.,A,a,Emin (all cm**-1)'
F,'numpot','Potential read from file (energy in cm**-1)'
'SPECTRA:'
12525.,'energy of electronic origin transition(cm**-1)'
12500.,19000.,800,'absorption spectrum min(cm**-1),max(cm**-1),#points'
9000.,13500.,800,'emission_spectrum min(cm**-1),max(cm**-1),#points'
42.,'damping factor(gamma,cm**-1)'
```

Signification des lignes

ligne 1: le temps total de la propagation pour que l'autocorrélation soit 0 (voir Figure 3.14)

ligne 2: le nombre de pas dans la propagation (valeur typique)

ligne 3: l'incrément avec lequel le calcul de l'autocorrélation se produit dans la propagation

ligne 4: la valeur minimale de la coordonnée normale (voir Figure 3.12)

ligne 5: la valeur maximale de la coordonnée normale (voir Figure 3.12)

ligne 6: le nombre de points utilisés pour définir la grille de la coordonnée normale

ligne 7: le nom du fichier qui contient le paquet d'ondes $\phi(t)$

ligne 8: les paramètres permettant d'enregistrer le paquet d'ondes $\phi(t)$ durant la propagation

ligne 9: le nom du fichier de la surface d'énergie potentielle

ligne 10: le nom du fichier de la fonction d'onde

ligne 11: le fichier d'archivage du paquet d'ondes $\phi(t)$

ligne 12: les noms des fichiers de l'autocorrélation absolue et complexe

ligne 13: le nom du fichier correspondant au spectre d'absorption

ligne 14: le nom du fichier correspondant au spectre d'émission

ligne 15: la masse molaire du ligand

ligne 16: la distorsion (Δ_i), l'énergie vibrationnelle (k_i) et le momentum décrivant $\phi(t = 0)$

ligne 17: les variables décrivant une surface d'énergie potentielle de Morse initiale (le puits de Morse n'a pas été utilisé dans cette thèse car comparativement à une surface d'énergie potentielle harmonique l'utilisation d'une surface de Morse augmente le nombres de variables du modèle sans pour autant améliorer nos spectres calculés)

ligne 18: le fichier contenant le paquet d'ondes initial (option non utilisée dans nos calculs)

ligne 19: le facteur définissant le moment dipolaire (facteur = pente)

ligne 20: l'énergie vibrationnelle décrivant la surface d'énergie potentielle harmonique finale

ligne 21: les variables décrivant une surface d'énergie potentielle de Morse finale (la surface d'énergie potentielle de Morse n'a pas été utilisée dans cette thèse)

ligne 22: les variables décrivant une surface d'énergie potentielle à double minima (la surface d'énergie potentielle à double minima n'a pas été utilisée dans cette thèse)

ligne 23: permet la création d'une surface d'énergie potentielle à partir d'un fichier

ligne 24: l'énergie de l'origine électronique (E_{00})

ligne 25: le début, la fin et le nombre de points décrivant l'ordonnée dans le spectre d'absorption (voir Figure 3.13)

ligne 26: le début, la fin et le nombre de points décrivant l'ordonnée dans le spectre d'émission (voir Figure 3.13)

ligne 27: le facteur gaussien (Γ) déterminant la largeur de chaque bande formant la structure vibronique

Page de programmation pour le logiciel de calcul de spectres impliquant plusieurs coordonnées normales

```
'INPUTFILE FOR COMBINEFFT'
'fftc1','inputfile from Feit and Fleck calculation'
'fftc2','inputfile from second Feit and Fleck calc.'
2000,'num_of_points_in_inputfiles'
T,'brtota','brtotc','total abs and complex correlationfiles'
F,'absorp','absorption_spectrum'
12500.,19000.,800,'abs_low&hi_freq_#points'
T,'emiss','emission_spectrum'
9000.,13500.,800,'emission_low&hi_freq_#points'
12525.,'energy of electronic origin in cm**-1'
42.,'damping factor in cm**-1'
```

Signification des lignes

ligne 1: le fichier de l'autocorrélation complexe de la coordonnée a_{1g}

ligne 2: le fichier de l'autocorrélation complexe de la coordonnée b_{1g}

ligne 3: le nombre de points utilisés pour l'autocorrélation

ligne 4: le fichier de l'autocorrélation totale (celle de a_{1g} et de b_{1g})

ligne 5: le nom du fichier correspondant au spectre d'absorption

ligne 6: le début, la fin et le nombre de points décrivant l'ordonnée dans le spectre d'absorption (voir Figure 3.13)

ligne 7: le nom du fichier correspondant au spectre d'émission

ligne 8: le début, la fin et le nombre de points décrivant l'ordonnée dans le spectre d'émission (voir Figure 3.13)

ligne 9: l'énergie de l'origine électronique (E_{00})

ligne 10: le facteur gaussien (Γ) déterminant la largeur de chaque bande formant la structure vibronique

Références

(1) Francke, E.; Moncuit, C. *Theor. Chim. Acta* **1973**, *29*, 319.

(2) Vanquickenborne, L. G.; Ceulemans, A. *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 796.

(3) Sturge, M. D. *Sol. State Phys* **1967**, *20*, 91.