

Études de la pression et de la température sur des complexes $[\text{MoOXL}_4]\text{BPh}_4$ (où $X = \text{Cl}$, $L = \text{CNC}(\text{CH}_3)_3$ et $X = \text{F}$, $L = \text{pyridine}$) de configuration électronique d^2 .

Ces complexes sont de symétrie octaédrique déformée, C_{4v} , l'axe z étant différent des axes x et y . L'état fondamental est un 1A_1 et le premier état excité est un 3E . Le spectre de luminescence des deux complexes présente la transition entre ces deux états. Le complexe ayant les ligands isocyanates présente une progression vibronique d'environ 920 cm^{-1} , ce qui correspond à la vibration Mo-O (954 cm^{-1} en Raman et en IR). Le complexe de pyridines présente une structure de bande plus complexe, deux modes semblent visibles.

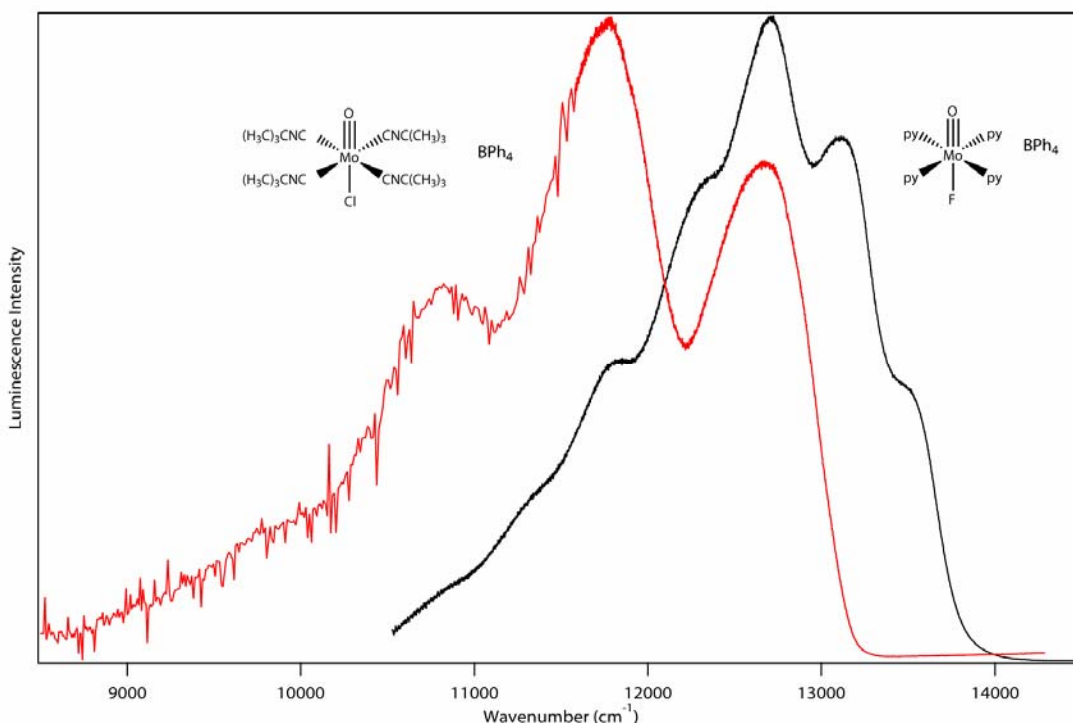


Figure 1 : spectres de luminescence à 20 K

Le comportement électronique des deux ligands est différent. Le *tert*-butylisocyanate est un accepteur π dont les orbitales moléculaires C-N π^* sont peuplées par les électrons des orbitales d_{xy} (HOMO) d_{xz} et d_{yz} (LUMO). La pyridine, quant à elle, est un ligand donneur π . L'alignement des pyridines dans le complexe est coplanaire à la liaison O-Mo-F, ce qui permet une donation π dans les orbitales LUMO, mais pas dans l'HOMO.

Les spectroscopies d'émission et Raman en fonction de la température du complexe $[\text{MoOCl}(\text{CNC}(\text{CH}_3)_3)_4]\text{BPh}_4$ montrent que la structure électronique est très peu affectée par ces perturbations. En effet, sur une plage de 20 à 300 K, le maximum de luminescence varie de 20 cm^{-1} et la bande de la vibration Mo-O, varie de 2 cm^{-1} .

Par contre, la dépendance à la pression de ce complexe montre un comportement particulier. Le maximum de luminescence se déplace vers le bleu entre 0 et 20 kbar.

Entre 20 et 35 kbar, le maximum plafonne pour ensuite, à plus de 35 kbar, se déplacer vers le rouge très rapidement ($20\text{-}30\text{ cm}^{-1} / \text{kbar}$). Les propriétés de rétrodonation des isocyanates pourraient être à l'origine de cet effet. Aux mêmes pressions, la fréquence de vibration Mo-O change de comportement. À basse pression, la fréquence augmente et à haute pression elle diminue faiblement.

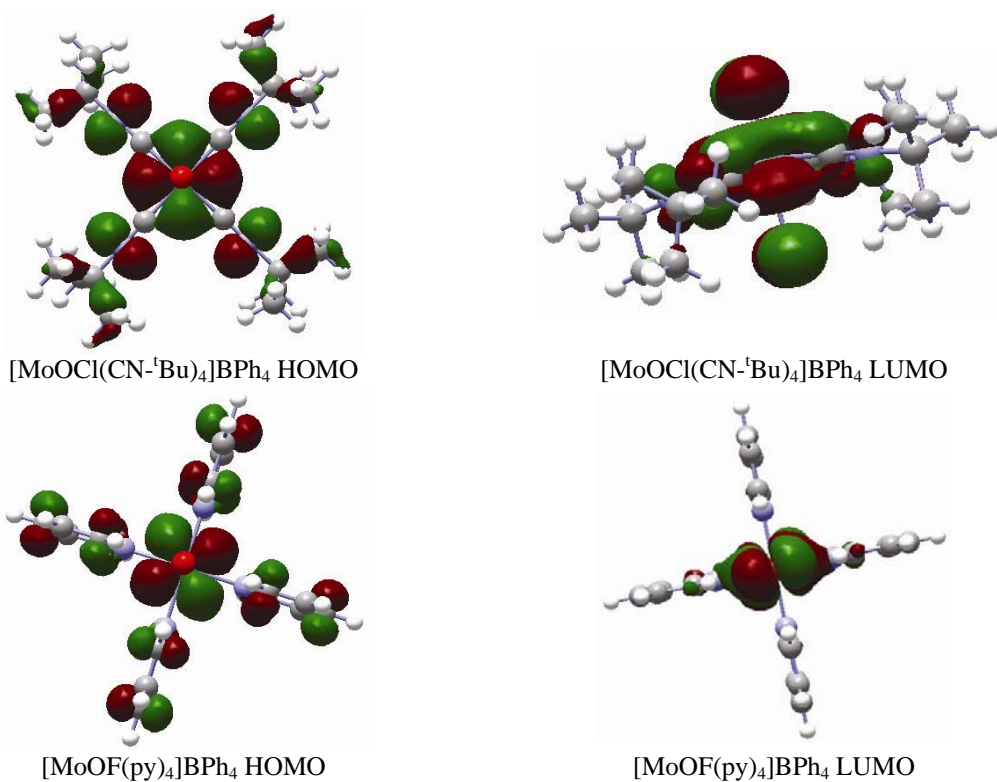


Figure 2 : orbitales moléculaires obtenues par calculs DFT

L'étude sous pression du complexe pyridines pourrait permettre d'élucider la nature du changement de variation des énergies de transition. Les pyridines n'influençant pas l'orbitale HOMO, une variation linéaire de l'énergie d'émission en fonction de la pression est attendue.

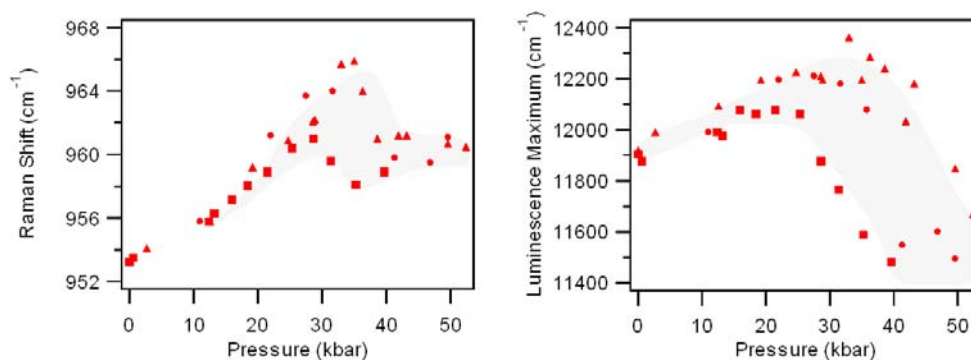


Figure 3 : maximum de la bande Raman Mo-O (gauche) et maximum de luminescence (droite) du [MoOCl(CN-^tBu)₄]BPh₄ à différentes pressions