

## CHAPITRE IV

# APPLICATION A L'APPROCHE STRUCTURALE

Les couleurs dans les complexes sont produites par des transitions électroniques entre des niveaux dont l'écart énergétique correspond aux longueurs d'onde de la lumière visible. Cet écart dépend de facteurs tels que la géométrie de l'ion métallique, sa configuration et la nature des ligands. Donc, l'analyse d'un spectre électronique permet de déterminer la valence et la géométrie de l'ion métallique et d'avoir des informations sur la nature des liaisons M-L.

La prévision du nombre d'absorptions ainsi que les types et les énergies de transition nécessite l'utilisation de *diagrammes des niveaux d'énergie* tels que ceux établis par *Orgel* ou par *Tanabe et Sugano*. La détermination de la force du champ des ligands et de la nature des liaisons M-L nécessite quant à elles le calcul des paramètres  $D_q$  et  $B$  (ou  $\beta$ ) à partir des *équations des énergies des états*. Nous utiliserons celles données par *Lever* pour différents termes spectroscopiques.

### I - DIAGRAMMES DES TERMES

#### I.1 - Diagrammes d'Orgel

Les diagrammes d'Orgel donnent les états fondamental et excités de même multiplicité d'une configuration donnée. Ils représentent les énergies des états en fonction du paramètre  $D_q$  et ne traitent que les cas à champ faible.

Sur les figures 3.1 et 3.2 sont donnés les diagrammes d'Orgel des ions  $d^1$ ,  $d^2$ ,  $d^3$ ,  $d^4$ ,  $d^6$ ,  $d^7$ ,  $d^8$  et  $d^9$  dans des champs octaédrique et tétraédrique. On constate que les symétries ont des effets inverses parce qu'un champ tétraédrique agit en fait comme un champ octaédrique négatif.

#### I.2 - Diagrammes de Tanabe - Sugano

Pour traiter complètement les problèmes de l'interprétation des spectres, on utilise couramment les diagrammes dits de Tanabe-Sugano, qui proposent une autre façon de décrire la variation d'énergie avec la force du champ. Comme on peut le voir sur les figures 3.3 - 3.9, les diagrammes de Tanabe-Sugano comprennent les champs faibles et les champs forts. Par conséquent, ils sont plus universels que les diagrammes d'Orgel. De plus, on peut en tirer plus aisément des informations quantitatives.

Dans ces diagrammes, les états sont portés sur le graphe en fonction de l'état fondamental pris comme origine. L'énergie  $E$  et la force du champ  $D_q$  sont exprimées en fonction du paramètre  $B$  respectivement par  $E/B$  et  $D_q/B$ . La discontinuité indiquée par une droite verticale montre le passage à un champ fort pour les grandes valeurs de  $D_q/B$ .

Pour représenter les niveaux d'énergie avec précision, il a fallu faire quelques hypothèses sur les valeurs relatives de B et C. *Exemple* : pour l'ion  $d^6$ ,  $C/B = 4,8$ . Pour les ions de la plupart des métaux de transition, on peut estimer que  $C \approx 4B$ .

## II- EQUATIONS DES ENERGIES DES ETATS

Les énergies des différents termes de la théorie des groupes provenant d'une configuration  $d^n$  peuvent être décrites comme une fonction des paramètres de Slater-Condon  $F_k$  ou des paramètres de Racah. Les premiers sont utilisés dans les calculs théoriques mais les derniers sont plus utilisés par les chimistes.

Le tableau suivant donne les expressions des énergies des termes les plus courants des configurations  $d^n$  relativement à l'énergie (prise égale à zéro) de l'état fondamental de l'ion libre dans un champ sphérique (A. B. P. Lever, *INORGANIC ELECTRONIC SPECTROSCOPY*, Elsevier, Amsterdam, 1968). Ceci est une bonne simplification puisqu'on s'intéresse aux énergies relatives.

Le diagramme des niveaux d'énergie pour un ion  $d^n$  octaédrique est équivalent à celui d'un ion  $d^{10-n}$  tétraédrique, on peut utiliser ce même tableau pour obtenir les énergies des transitions à la fois dans des stéréochimies octaédriques et tétraédriques.

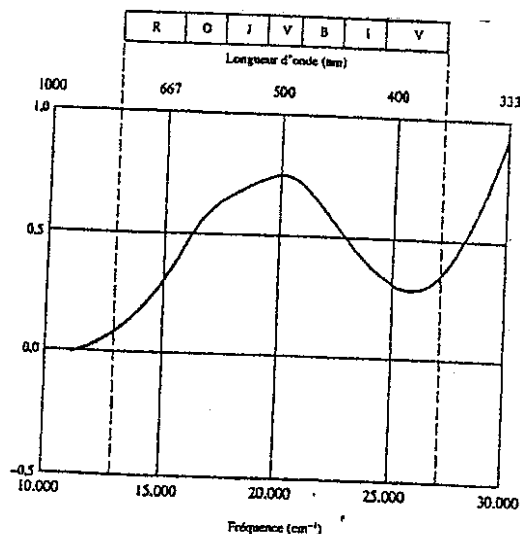
## III- ANALYSE DES SPECTRES

La première étape consiste à situer les positions des bandes et à attribuer ces dernières en s'aidant des diagrammes des termes. La seconde étape consiste à calculer les paramètres  $D_q$  et B ou  $\beta$  en utilisant les équations d'énergie données par Lever et les fréquences expérimentales obtenues à partir des spectres.

L'analyse des spectres électroniques de quelques complexes de métaux de transition 3d pris comme exemples est donnée dans ce qui suit.

### 1 - Configuration $d^1$

\*  $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ , Ti (III), champ octaédrique



**Figure 3.10 - Spectre électronique d'une solution aqueuse  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$**

Les lettres placées au dessus indiquent les couleurs associées aux différentes parties du spectre visible.

Cet ion existe dans les solutions aqueuses de  $\text{Ti}^{3+}$  et leur donne une couleur pourpre résultant de l'absorption de la lumière à une longueur d'onde correspondant à la couleur complémentaire du rouge. Ceci entraîne la transition :  $t_{2g}^1 e_g^0 \rightarrow t_{2g}^0 e_g^1$ .

$$T_{2g} \rightarrow E_g \text{ à } \nu = 20000 \text{ cm}^{-1}.$$

Pour trouver  $D_q$ , il suffit de savoir que dans le cas de  $d^1$ , les transitions spectrales reflètent la différence d'énergie réelle entre les niveaux  $e_g$  et  $t_{2g}$ . Il en est de même du cas  $d^9$ .

$$\nu = 10 D_q \rightarrow D_q = 2000 \text{ cm}^{-1}$$

L'effet Jahn-Teller est probablement responsable de l'épaulement vers les basses fréquences observé sur la bande d'absorption.

*Remarque* : On prévoit des déformations Jahn-Teller pour les configurations  $d^1$ ,  $d^2$ ,  $d^4$  et  $d^5$  bas spin,  $d^6$  haut spin,  $d^7$  et  $d^9$ .

\* $[\text{TiCl}_4]^-$ , Ti (III), champ tétraédrique

En champ tétraédrique, on attend une seule transition  $E \rightarrow T_2$ . Or, le spectre montre deux composantes à 8000 et 6000  $\text{cm}^{-1}$ .

Ceci est dû à une levée de dégénérescence du terme E par suite d'une déformation Jahn-Teller.

Généralement, lorsque plus d'une composante est observée, la fréquence de la bande de plus grande énergie est prise comme mesure de  $10 D_q$ .

$$10 D_q = 8000 \text{ cm}^{-1} \rightarrow D_q = 800 \text{ cm}^{-1}$$

N.B : Pour ce même ion  $d^1$ ,  $D_q$  est plus faible en champ tétraédrique qu'en champ octaédrique, comme attendu.

## 2 - Configuration $d^2$

\*  $[V(H_2O)_6]^{3+}$ , V (III), champ octaédrique

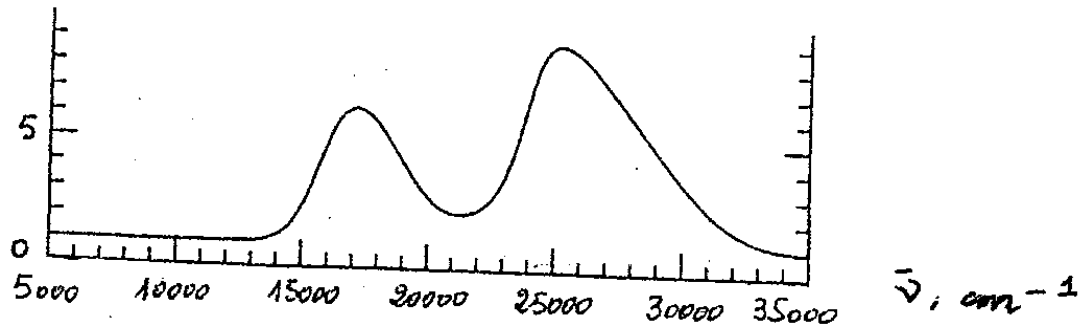


Figure 3.11: Spectre d'absorption électronique de  $[V(H_2O)_6]^{3+}$

D'après le diagramme de Tanabe-Sugano de  $d^2$  en champ octaédrique, il y a trois transitions permises de spin à partir de l'état fondamental  $^3T_{1g}$  :

$\nu_1$	$^3T_{1g}(F) \rightarrow ^3T_{2g}$	17000 $cm^{-1}$
$\nu_2$	$^3T_{1g}(F) \rightarrow ^3T_{1g}(P)$	25000 $cm^{-1}$
$\nu_3$	$^3T_{1g}(F) \rightarrow ^3A_{2g}$	calculée à 36000 $cm^{-1}$

La bande correspondante à la transition vers  $^3A_{2g}$  est située dans la zone des transitions de transfert de charge totalement permises. Elle n'est généralement pas observée.

### Calcul des paramètres

$$^3T_{1g}(F) : 7,5B - 3 D_q - 1/2 ( 225 B^2 + 100 D_q^2 + 180 D_q.B )^{1/2}$$

$$^3T_{2g} : +2 D_q$$

$$^3T_{1g}(P) : 7,5B - 3 D_q + 1/2 ( 225 B^2 + 100 D_q^2 + 180 D_q.B )^{1/2}$$

$$^3A_{2g} : +12 D_q$$

$$\nu_1 = -7,5 B + 5 D_q + 1/2 ( 225 B^2 + 100 D_q^2 + 180 D_q.B )^{1/2}$$

$$\nu_2 = ( 225 B^2 + 100 D_q^2 + 180 D_q.B )^{1/2}$$

$$\nu_3 = -7,5 B + 15 D_q + 1/2 ( 225 B^2 + 100 D_q^2 + 180 D_q.B )^{1/2}$$

---->  $\nu_3 - \nu_1 = 10 D_q$  , or  $\nu_3$  n'est pas connue.

$$2\nu_1 - \nu_2 = 10 D_q - 15 B \quad D_q = 900 + 1,5 B$$

En remplaçant  $Dq$  dans  $v_2$ , on a une équation de second degré en  $B$  :

$$B^2 + 600 B - 755556 = 0$$

$$\underline{B = 620 \text{ cm}^{-1}} \quad B_0 (V^{3+}) = 861 \text{ cm}^{-1} \quad \underline{\beta = 0,72} \quad \underline{Dq = 1830 \text{ cm}^{-1}}$$

### 3 - Configuration $d^3$ -

\*  $[VCl_6]^{4-}$ , V (II), champ octaédrique

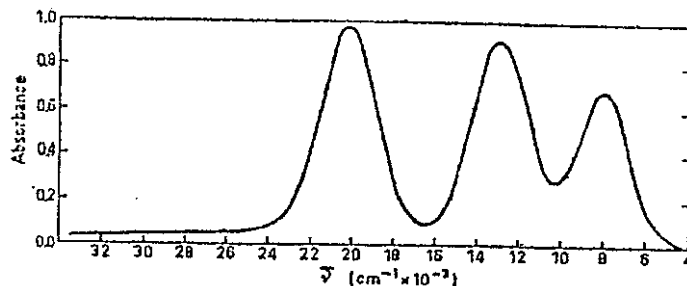
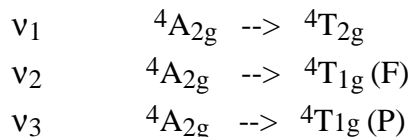


Figure 3.12 - Spectre d'absorption électronique de  $[VCl_6]^{4-}$

Le terme fondamental de  $d^3$  octaédrique est  ${}^4A_{2g}$ . On attend trois transitions permises de spin:



Le spectre donne :  $v_1 = 7200 \text{ cm}^{-1}$ ,  $v_2 = 12000 \text{ cm}^{-1}$ ,  $v_3 = 19000 \text{ cm}^{-1}$

#### Calcul des paramètres

$$v_1 = 10Dq$$

$$v_2 = 7,5 B + 15 Dq - 1/2 (225 B^2 + 100 Dq^2 - 180 Dq.B)^{1/2}$$

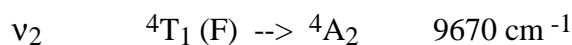
$$v_3 = 7,5 B + 15 Dq + 1/2 (225 B^2 + 100 Dq^2 - 180 Dq.B)^{1/2}$$

$$v_1 = 10Dq = 7200 \text{ cm}^{-1} \quad \underline{Dq = 720 \text{ cm}^{-1}}$$

$$v_3 + v_2 = 15B + 30 Dq \quad \underline{B = 627 \text{ cm}^{-1}}$$

$$\beta = B/B_0, \quad B_0 (V^{2+}) = 766 \text{ cm}^{-1} \rightarrow \underline{\beta = 0,82}$$

\*  $[VCl_4]^{2-}$ , V(II), champ tétraédrique



$$\nu_3 \quad {}^4T_1(F) \rightarrow {}^4T_1(P) \quad 14500 \text{ cm}^{-1}$$

$d^3$  tétraédrique +  $d^7$  octaédrique

$$\nu_1 = 5 Dq - 7,5 B + 1/2 (225 B^2 + 100 Dq^2 + 180 Dq.B)^{1/2}$$

$$\nu_2 = 15 Dq - 7,5 B + 1/2 (225 B^2 + 100 Dq^2 + 180 Dq.B)^{1/2}$$

$$\nu_3 = (225 B^2 + 100 Dq^2 + 180 Dq.B)^{1/2}$$

$$\nu_1 = 5 Dq - 7,5 B + 1/2 \nu_3$$

$$\nu_2 = 15 Dq - 7,5 B + 1/2 \nu_3$$

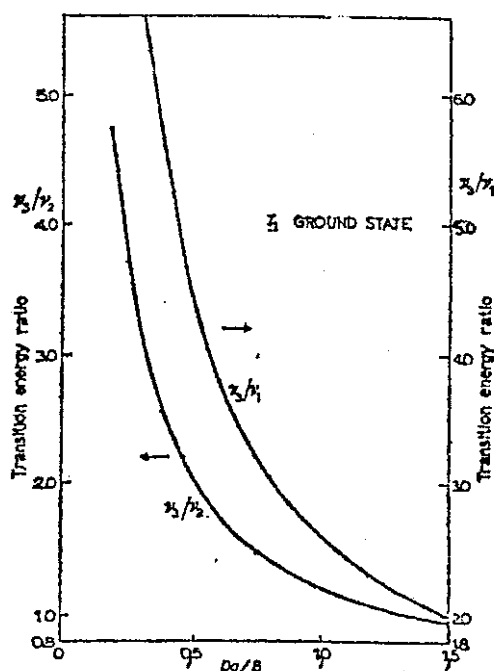
$$\nu_2 - \nu_1 = 10 Dq \quad \text{d'où } Dq \text{ quand on observe } \nu_1$$

Le calcul peut également se faire en utilisant les diagrammes des rapports d'énergie des transitions. En effet, pour le terme fondamental  $T_1$ ,  $\nu_3/\nu_2 = 1,50$  donne  $Dq/B = 0,74$ .

En remplaçant dans l'expression de  $\nu_3$   $Dq$  par  $0,74 B$  et  $\nu_3$  par  $14500$ , on trouve :

$$\underline{B = 713 \text{ cm}^{-1}} \quad \underline{\beta = 0,93} \quad \underline{Dq = 528 \text{ cm}^{-1}}$$

Ces valeurs de  $Dq$  et de  $B$  nous permettent de calculer  $\nu_1$ .



**Figure 3.13 : Rapport d'énergie des transitions en fonction de  $Dq/B$  (0-1,5) pour le terme fondamental  $T_1$**

\*  $[\text{CrF}_6]^{3-}$ ,  $[\text{Cr}(\text{en})_3]^{3+}$  et  $[\text{Cr}(\text{en})_2\text{F}_2]^+$ , Cr (III), champ octaédrique, pseudo-octaédrique et tétragonal respectivement (en : éthylènediamine)

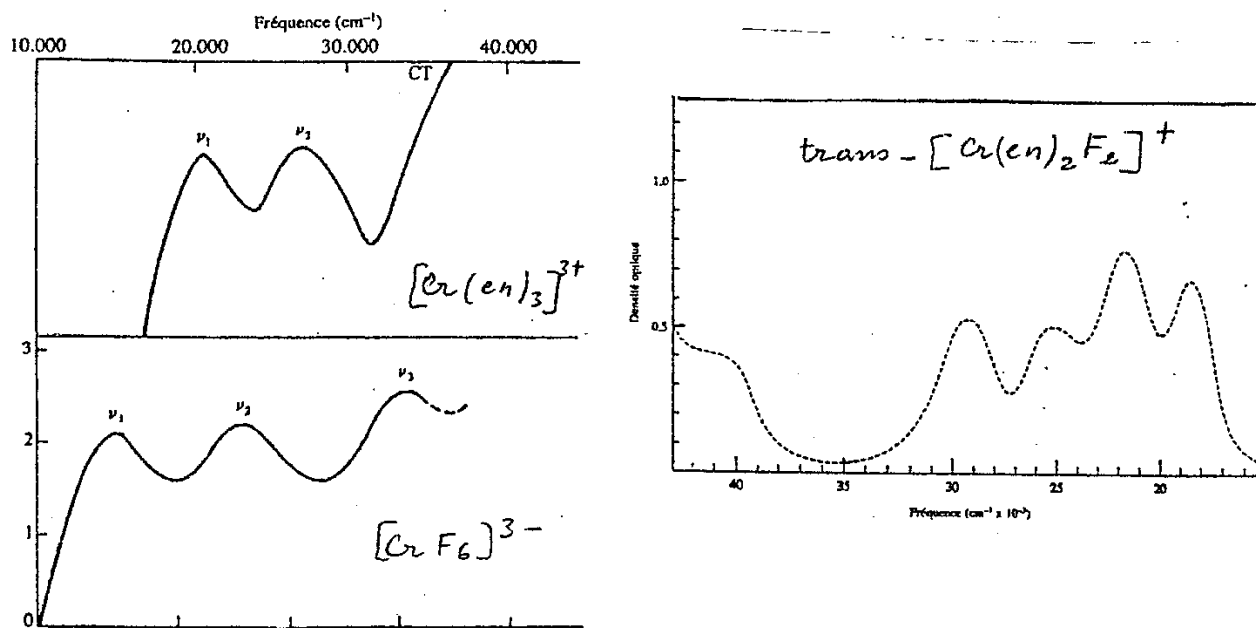


Figure 3.14 - Spectres d'absorption électroniques de  $[\text{CrF}_6]^{3-}$ ,  $[\text{Cr}(\text{en})_3]^{3+}$  et  $[\text{Cr}(\text{en})_2\text{F}_2]^+$

Transitions	$[\text{CrF}_6]^{3-}$	$[\text{Cr}(\text{en})_3]^{3+}$	$\text{trans-Cr}(\text{en})_2\text{F}_2]^+$	Transitions
$\nu_1$ ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$	14900	21800	18500 21700	${}^4B_{1g} \rightarrow {}^4E_g$ ${}^4B_{1g} \rightarrow {}^4B_{2g}$
$\nu_2$ ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}(\text{F})$	22700	28500	25300 29300	${}^4B_{1g} \rightarrow {}^4E_g$ ${}^4B_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}$
$\nu_3$ ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}(\text{P})$	34400	masquée par la bande de TC	(41000) 43655 cal	${}^4B_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}(\text{P})$ ${}^4B_{1g} \rightarrow {}^4E_g(\text{P})$

Le complexe  $[\text{CrF}_6]^{3-}$  est octaédrique. Le complexe  $[\text{Cr}(\text{en})_3]^{3+}$  n'est pas parfaitement octaédrique à cause de la contrainte due aux cycles formés par les ligands bidentés (éthylènediamine  $\text{H}_2\text{N} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$ ) (Bidenté veut dire coordonné à travers deux atomes du même ligand).

Néanmoins, la perturbation est suffisamment légère pour qu'on puisse analyser avec succès le spectre de ce complexe comme s'il était parfaitement octaédrique. Mais si l'on remplace un des ligand en de  $[\text{Cr}(\text{en})_3]^{3+}$  par deux ligands  $\text{F}^-$  pour obtenir le  $\text{trans-}[\text{Cr}(\text{en})_2\text{F}_2]^+$ , le changement

de symétrie est suffisamment spectaculaire pour qu'il devienne impossible de considérer le nouveau complexe comme pseudo-octaédrique. Il faut l'analyser comme une espèce tétragonale.

L'éclatement des niveaux d'énergie lors du passage d'une symétrie octaédrique à une symétrie tétragonale pour une configuration  $d^3$  entraîne que chacun des termes T triplement dégénéré est dédoublé en deux nouveaux termes ( E et A ou B ), ce qui conduit à prévoir 6 transitions (Voir Tableau ).

### Calcul des paramètres

\*  $[\text{CrF}_6]^{3-}$  : de la même manière que pour  $[\text{VCl}_6]^{4-}$

$$\underline{Dq = 1490 \text{ cm}^{-1}} \quad \underline{B = 827 \text{ cm}^{-1}} \quad B_0(\text{Cr}^{3+}) = 918 \text{ cm}^{-1} \quad \underline{\beta = 0,90}$$

\*  $[\text{Cr(en)}_3]^{3+}$

La valeur de  $v_3$  n'est pas connue.

$$v_1 = 10 Dq \Rightarrow \underline{Dq = 2180 \text{ cm}^{-1}}$$

La comparaison de  $Dq$  pour ces deux complexes montre que l'en est un ligand plus fort que  $\text{F}^-$

$$v_2 = 7,5 B + 15 Dq - 1/2 ( 225 B^2 + 100 Dq^2 - 180 Dq.B )^{1/2}$$

$$\text{En remplaçant } Dq \text{ par } 2180 \text{ et } v_2 \text{ par } 28500 \Rightarrow \underline{B = 609 \text{ cm}^{-1}} \Rightarrow \underline{\beta = 0,66}$$

La comparaison des valeurs de B ou de  $\beta$  pour ces deux complexes montre une covalence plus grande pour la liaison Cr-N que pour la liaison Cr-F.

\*  $[\text{Cr(en)}_2\text{F}_2]^+$

Le calcul des paramètres peut se faire de *façon approchée* en prenant le centre de gravité des deux composantes 18500 et 21700 comme valeur de  $v_1$  et le centre de gravité des deux composantes 25300 et 29300 comme valeur de  $v_2$  et en utilisant les expressions des énergies pour une configuration  $d^3$  en champ octaédrique.

On mesure les hauteurs des composantes :

$$18500 \quad 2,85 \text{ cm} \quad v_1 = (2,85 \cdot 18500 + 3,3 \cdot 21700) / (2,85 + 3,3) = 20217 \text{ cm}^{-1}$$

$$21700 \quad 3,3 \text{ cm}$$

$$25300 \quad 2,15 \text{ cm} \quad v_2 = (2,15 \cdot 25300 + 2,25 \cdot 29300) / (2,15 + 2,25) = 27345 \text{ cm}^{-1}$$

$$29300 \quad 2,25 \text{ cm}$$

$$\underline{Dq = 2022 \text{ cm}^{-1}}$$



En remplaçant dans l'expression de  $v_2 Dq$  par  $2022 \text{ cm}^{-1}$  et la valeur de  $v_2$  par  $27345 \text{ cm}^{-1}$ , on obtient

$$\underline{B = 746 \text{ cm}^{-1}} \quad \underline{\beta = 0,81}$$

$Dq$  obtenu pour  $[\text{Cr(en)}_2\text{F}_2]^+$  est intermédiaire entre ceux obtenus pour  $[\text{CrF}_6]^{3-}$  et  $[\text{Cr(en)}_3]^{3+}$ . Ceci est compréhensible car dans le premier complexe, le chromophore (groupement constituant le squelette métallique) est  $\text{CrN}_4\text{F}_2$  alors que les chromophores pour  $[\text{CrF}_6]^{3-}$  et  $[\text{Cr(en)}_3]^{3+}$  sont  $\text{CrF}_6$  et  $\text{CrN}_6$  respectivement. Précisons que dans la série spectrochimique, N est un ligand plus fort que F. La même explication peut être donnée des valeurs de B dans la série néphélauxétique.

#### 4 - Configuration $d^5$

\*  $\text{MnF}_2$ , Mn (II), champ octaédrique, haut spin

D'après le diagramme de Tanabe-Sugano, l'état fondamental  ${}^6A_{1g}$  est le seul état de multiplicité 6 du diagramme. Cela signifie que pour un complexe  $d^5$  haut spin, toutes les transitions sont interdites à la fois par la règle de Laporte et par la règle du spin. Les absorptions qui leur sont associées sont extrêmement faibles.

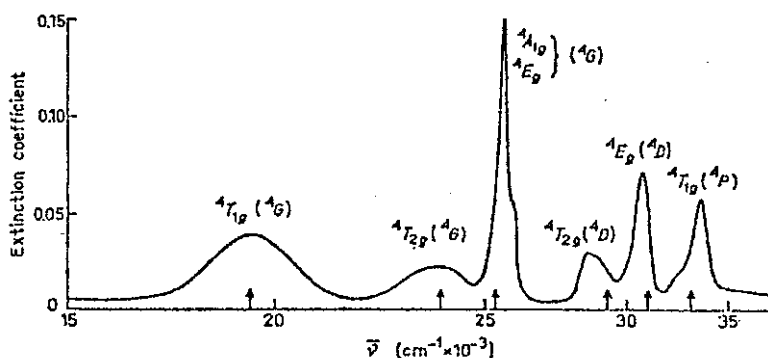


Figure 3.15 - Spectre d'absorption électronique de  $\text{MnF}_2$

$v_1$	${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g} (G)$	: $19440 \text{ cm}^{-1}$
$v_2$	${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g} (G)$	: $23500 \text{ cm}^{-1}$
$v_3$	${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4A_{1g}, {}^4E_g (G)$	: $25300 \text{ cm}^{-1}$ ( $25550$ ) $\text{cm}^{-1}$
$v_4$	${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g} (D)$	: $28120 \text{ cm}^{-1}$ ( $28370$ ) $\text{cm}^{-1}$
$v_5$	${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4E_g (D)$	: $30230 \text{ cm}^{-1}$
$v_6$	${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g} (P)$	: $33060 \text{ cm}^{-1}$

#### Calcul des paramètres

$$v_1 = -10 Dq + 10 B + 6 C - 26 B^2 / 10 Dq$$

$$v_2 = -10 Dq + 18 B + 6 C - 38 B^2 / 10 Dq$$

$$v_3 = 10 B + 5 C$$

En utilisant l'approximation  $C = 4,477 B$ , on obtient à partir de  $v_3$  :  **$B = 781 \text{ cm}^{-1}$**   **$\beta = 0,87$**

En remplaçant dans l'expression de  $v_1$   $B$  par 781 et  $v_1$  par 19440, on trouve  **$Dq = 712 \text{ cm}^{-1}$**

En remplaçant dans l'expression de  $v_2$   $B$  par 781 et  $v_2$  par 23500, on trouve  **$Dq = 895 \text{ cm}^{-1}$** .

#### Autre méthode de calcul :

L'utilisation du diagramme de Tanabe-Sugano pour  $d^5$  permet de trouver  $Dq$  connaissant  $B$  :

$$B = 781 \text{ cm}^{-1} \quad v_1 / B = 24,89 \approx 25.$$

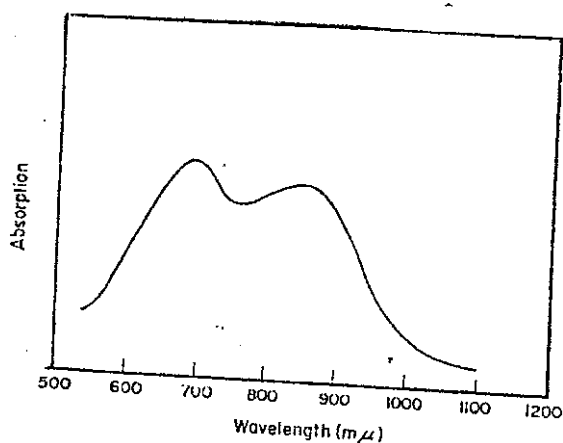
En portant  $v / B = 25$  sur l'axe des ordonnées et en traçant un trait horizontal jusqu'au terme  ${}^4T_{1g}(G)$  puis en projetant à partir de ce point d'intersection sur l'axe des abscisses, on obtient pour

$Dq/B \approx 1,15 \Rightarrow$   **$Dq \approx 898 \text{ cm}^{-1}$** .

Cette valeur est plus proche de celle calculée à partir de  $v_2$  --->  **$Dq = 895 \text{ cm}^{-1}$**

### 5 - Configuration $d^6$

\*  $[CoF_6]^{3-}$ , Co (III), champ octaédrique, haut spin



**Figure 3. 16 : Spectre d'absorption électronique de  $[CoF_6]^{3-}$**

Pour  $d^6$  octaédrique haut spin, la seule transition permise de spin est  ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$ . En fait, on observe sur le spectre deux bandes vers  $14500$  et  $11530 \text{ cm}^{-1}$ . Le dédoublement est dû à l'effet d'une déformation Jahn-Teller sur l'état excité  $E_g$ . La composante de plus grande énergie donne la valeur de  $Dq$  :  **$Dq = 1450 \text{ cm}^{-1}$** ,  $B$  ne peut pas être calculé.

\*  $[Co(en)_3]^{3+}$ , Co (III), champ octaédrique, bas spin

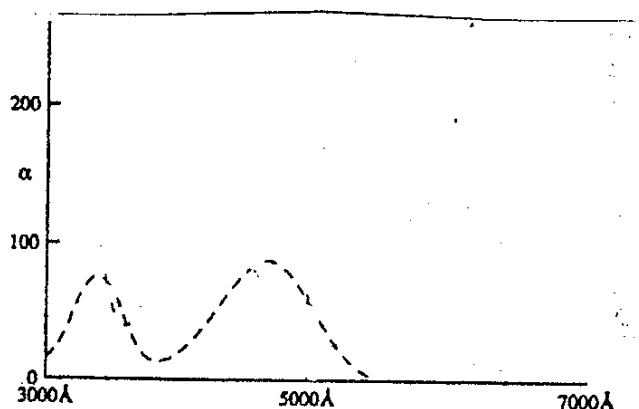


Figure 3.17 : Spectre électronique de  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3-}$

Il y a deux transitions permises de spin à des énergies relativement peu élevées et d'autres transitions permises de spin à des énergies plus élevées mais elles sont généralement masquées par des transitions totalement permises.

$$\nu_1 \quad {}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g} \quad : \quad 21550 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_2 \quad {}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g} \quad : \quad 29600 \text{ cm}^{-1}$$

*Remarque* : Noter la différence en énergie pour les transitions du Co (III) haut spin et bas spin en champ octaédrique

### Calcul des paramètres

$${}^1A_{1g} : -24 Dq + 5 B + 8 C - 120 B^2 / 10 Dq$$

$${}^1T_{1g} : -14 Dq + 5 B + 7 C - 34 B^2 / 10 Dq$$

$${}^1T_{2g} : -14 Dq + 21 B + 7 C - 118 B^2 / 10 Dq$$

On utilise l'approximation  $C = 4,8 B$ .

$$\nu_1 = 10 Dq - C + 86 B^2 / 10 Dq = 10 Dq - 4,8 B + 86 B^2 / 10 Dq$$

$$\nu_2 = 10 Dq + 16 B - C + 2 B^2 / 10 Dq = 10 Dq + 11,2 B + 2 B^2 / 10 Dq$$

Dans le cas des ions  $M(III)$ , la quantité  $k.B^2 / 10 Dq$  peut être négligée car  $Dq$  est relativement grand par rapport à  $B$ .

$$\rightarrow \nu_1 = 10 Dq - 4,8 B$$

$$\nu_2 = 10 Dq + 11,2 B$$

$$\underline{Dq = 2396 \text{ cm}^{-1}} \quad \underline{B = 503 \text{ cm}^{-1}} \quad B_0(\text{Co}^{3+}) = 1100 \text{ cm}^{-1} \quad \Rightarrow \quad \underline{\beta = 0,46}$$

### 6 - Configuration $d^7$

\*  $\text{CoCl}_2$ , Co (II), Champ octaédrique, haut spin

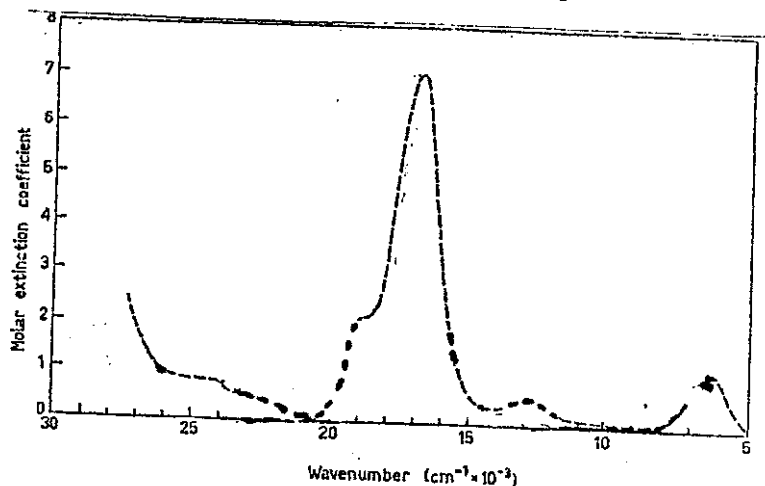


Figure 3.18 : Spectre d'absorption électronique de  $\text{CoCl}_2$

L'état fondamental est  $^4T_{1g}$ .

On attend trois transitions permises de spin.

$$\begin{array}{lll} \nu_1 & ^4T_{1g}(F) \rightarrow ^4T_{2g} & 6600 \text{ cm}^{-1} \\ \nu_2 & ^4T_{1g}(F) \rightarrow ^4A_{2g} & 13300 \text{ cm}^{-1} \\ \nu_3 & ^4T_{1g}(F) \rightarrow ^4T_{1g}(P) & 17150 \text{ cm}^{-1} \\ & & 17350 \text{ cm}^{-1} \end{array}$$

Sur le spectre, la bande dans le visible asymétrique est typique des complexes de Co (II) octaédriques en champ faible; l'épaule de grande énergie étant attribué à des transitions interdites de spin vers des états provenant de  $^2G$ ,  $^2H$ ,  $^2D$  et  $^2P$ .

La transition vers  $^4A_{2g}$  apparaît comme une bande très faible. Sa localisation devrait être faite avec beaucoup de précaution. Théoriquement, le rapport  $\nu_2 / \nu_1$  est pratiquement invariant et égal à 2,1 - 2,2 pour un Co (II) octaédrique. Si  $\nu_1$  est observée, on peut prévoir la position de  $\nu_2$ . Dans notre cas,  $\nu_2 / \nu_1 = 2,01$ . Dans la plupart des cas, la valeur expérimentale de  $\nu_2 / \nu_1$  tend vers une valeur légèrement inférieure à la zone indiquée.

### Calcul des paramètres

$$\begin{array}{l} ^4T_{1g}(F) : 7,5 B - 3 Dq - 1/2 ( 225 B^2 + 100 Dq^2 + 180 Dq.B )^{1/2} \\ ^4T_{2g} : 2 Dq \\ ^4A_{2g} : 12 Dq \\ ^4T_{1g}(P) : 7,5B - 3 Dq + 1/2 ( 225 B^2 + 100 Dq^2 + 180 Dq.B )^{1/2} \end{array}$$

$$\nu_1 = 5 Dq - 7,5 B + 1/2 ( 225 B^2 + 100 Dq^2 + 180 Dq.B )^{1/2}$$

$$\nu_2 = 15 Dq - 7,5 B + 1/2 ( 225 B^2 + 100 Dq^2 + 180 Dq.B )^{1/2}$$

$$v_3 = (225 B^2 + 100 Dq^2 + 180 Dq \cdot B)^{1/2}$$

$$v_2 - v_1 = 10 Dq = 13300 - 6600 = 6700 \rightarrow \underline{Dq = 670 \text{ cm}^{-1}}$$

$$v_1 - 1/2 v_3 = 5 Dq - 7,5 B \rightarrow 2v_1 - v_3 = 10 Dq - 15 B$$

$$B = (v_3 - 2v_1 + 10 Dq) / 15$$

$$\Rightarrow \underline{B = 710 \text{ cm}^{-1}} \quad \underline{B_0 = 971 \text{ cm}^{-1}} \quad \underline{\beta = 0,73}$$

Une autre méthode de calcul consiste à utiliser les diagrammes des rapports des énergies des transitions pour un état fondamental  $T_1$  (Figure 3. 13).

$$v_3 / v_2 = 1,29 \Rightarrow Dq/B = 0,92 \quad v_3 / v_1 = 2,60 \Rightarrow Dq/B = 0,98 \rightarrow Dq/B = (0,98 + 0,92) / 2 = 0,95$$

En repérant 0,95 sur l'axe des abscisses du diagramme de Tanabe-Sugano pour l'ion  $d^7$  dans un champ octaédrique, ( Figure 3. 8 ), on trouve pour  $v_1 / B$  par exemple :

$$v_1 / B = 9,29 \Rightarrow \underline{B = 710 \text{ cm}^{-1}}$$

$$Dq / B = 0,95 \Rightarrow \underline{Dq = 674 \text{ cm}^{-1}}$$

\*  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ , Co (II), champ tétraédrique

L'état fondamental est  $^4A_2$ .  $d^7$  tétraédrique +  $d^3$  octaédrique

$v_1$   $^4A_2 \rightarrow ^4T_2$  proche-IR, très faible, rarement observée

$v_2$   $^4A_2 \rightarrow ^4T_1$  (F) proche-IR, absorption multiple

$v_3$   $^4A_2 \rightarrow ^4T_1$  (P) proche-IR, absorption multiple

Les énergies de  $v_2$  et  $v_3$  correspondent aux centres de gravité des bandes multiples.

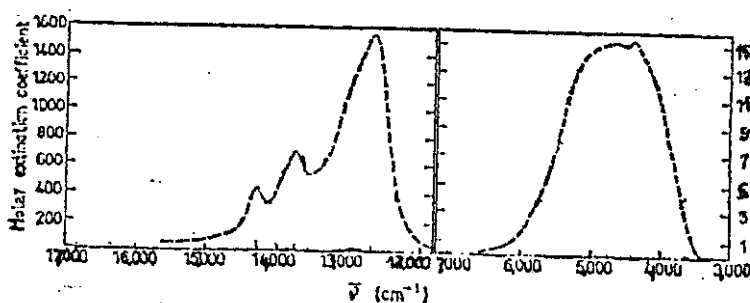


Figure 3. 19 : Spectre d'absorption électronique de  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$

			<u>hauteurs</u>	<u>centres de gravité</u>
$v_2$	$^4A_2 \rightarrow ^4T_1$ (F)	4390 $\text{cm}^{-1}$	2,9 cm	4554 $\text{cm}^{-1}$
		4720 $\text{cm}^{-1}$	2,85 cm	
$v_3$	$^4A_2 \rightarrow ^4T_1$ (P)	12680 $\text{cm}^{-1}$	2,9 cm	

13800 cm <sup>-1</sup>	1,3 cm	13224 cm <sup>-1</sup>
14260 cm <sup>-1</sup>	0,8 cm	

N.B. Cette façon de trouver le centre de gravité n'est que très approchée car en fait il faut tenir compte de la surface des différentes composantes de chaque bande.

### Calcul des paramètres

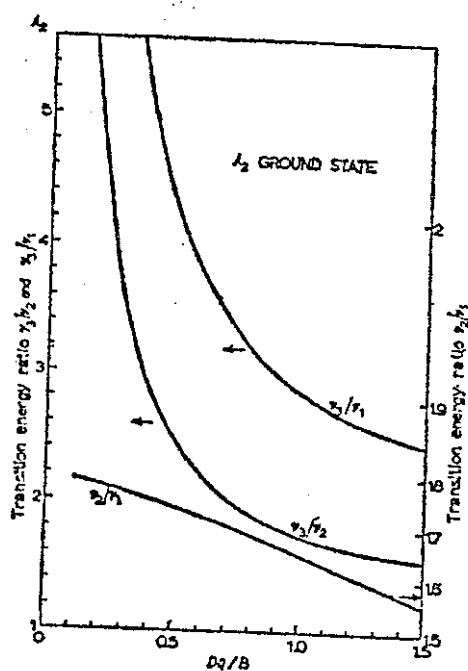
$$\nu_2 = 7,5 B + 15 D_q - 1/2 ( 225 B^2 + 100 D_q^2 - 180 D_q B )^{1/2}$$

$$\nu_3 = 7,5 B + 15 D_q + 1/2 ( 225 B^2 + 100 D_q^2 - 180 D_q B )^{1/2}$$

$$\nu_3 + \nu_2 = 15 B + 30 D_q \Rightarrow B = \nu_2 + \nu_3 - D_q / 15$$

Or  $\nu_3 / \nu_2 = 2,90 \Rightarrow D_q / B = 0,4$  d'après le diagramme des rapports des énergies pour un terme A<sub>2</sub>.

$$D_q / B = 0,4 \Rightarrow \quad \underline{B = 658 \text{ cm}^{-1}} \quad \underline{\beta = 0,68} \quad \underline{D_q = 263 \text{ cm}^{-1}}$$



**Figure 3.20 : Diagramme des rapports des énergies en fonction de  $D_q / B$  (0 - 1,5) pour l'état fondamental A<sub>2</sub>**

## 7 - Configuration d<sup>8</sup>

\* [ Ni (H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub> ]<sup>2+</sup> , Ni (II), champ octaédrique, haut spin

Le terme de l'état fondamental est <sup>3</sup>A<sub>2g</sub>.

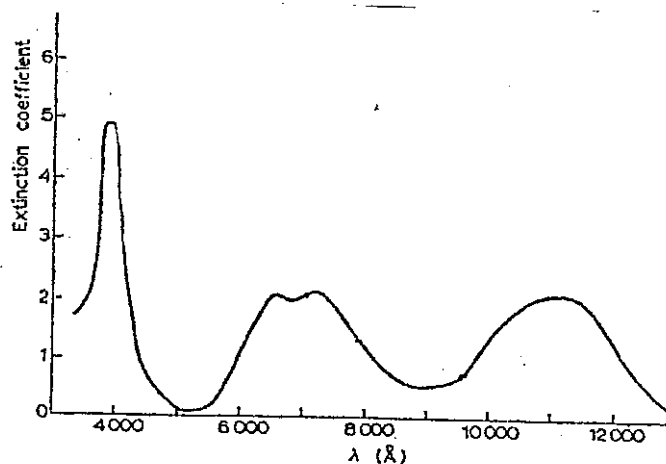


Figure 3. 21: Spectre d'absorption électronique de [Ni (H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>

On attend trois transitions permises de spin :

$$\nu_1 \quad {}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g} \quad 8500 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_2 \quad {}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g} (F) \quad 13800 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_3 \quad {}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g} (P) \quad 25300 \text{ cm}^{-1}$$

Une transition interdite de spin est observée :

$${}^3A_{2g} \rightarrow {}^1E_g \quad 15200 \text{ cm}^{-1}$$

### Calcul des paramètres

$$\nu_1 = 10 Dq$$

$$\nu_2 = 15 Dq + 7,5 B - 1/2 ( 225 B^2 + 100 Dq^2 - 180 Dq \cdot B )^{1/2}$$

$$\nu_3 = 15 Dq + 7,5 B + 1/2 ( 225 B^2 + 100 Dq^2 - 180 Dq \cdot B )^{1/2}$$

$$\Rightarrow Dq = \nu_1 / 10$$

$$B = \nu_2 + \nu_3 + 3\nu_1 / 15$$

$$\Rightarrow \underline{Dq = 850 \text{ cm}^{-1}} \quad \underline{B = 907 \text{ cm}^{-1}} \quad B_0 = 1041 \text{ cm}^{-1} \quad \text{---->} \quad \underline{\beta = 0,87}$$