

## CHAPITRE III

# CARACTERISTIQUES DU SPECTRE ELECTRONIQUE D'UN COMPLEXE

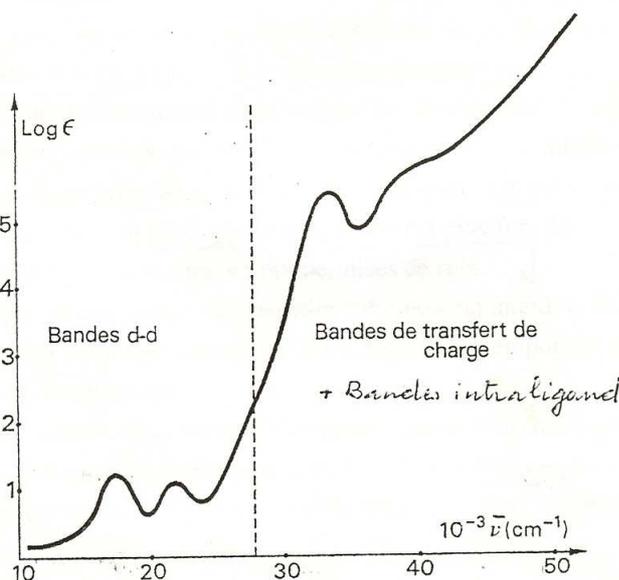
### I - TYPES DE TRANSITIONS

En général, les transitions électroniques dans un complexe renfermant un ligand organique insaturé peuvent être classées comme suit :

- 1 - Transitions entre niveaux localisés essentiellement sur les ligands. Ce sont des transitions  $n \rightarrow \pi^*$  ou  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Les bandes correspondant aux transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  sont relativement intenses. Elles sont généralement localisées dans l'UV.
- 2 - Transitions avec un transfert électronique du métal vers les ligands ( $M \rightarrow L$ ) ou inversement ( $L \rightarrow M$ ). Les bandes correspondantes sont souvent fortes et sont localisées dans l'UV ou le visible.
- 3 - Transitions entre niveaux localisés essentiellement sur le métal (**orbitales d**). Elles sont appelées *transitions d-d* et donnent souvent lieu à des bandes de faible intensité en raison des règles de sélection. Elles se situent dans le visible ou le proche-IR (12000-28000  $\text{cm}^{-1}$ ).

Remarque : Des bandes additionnelles attribuables à des harmoniques des vibrations internes des ligands (ex.  $2\nu_{\text{CH}}$ ,  $2\nu_{\text{NH}}$ ) sont parfois observées dans le proche-IR.

La figure III.1 représente un exemple de spectre avec différents types de transitions.



**Figure III.1 : Aspect général du spectre d'absorption d'un complexe dans le domaine des transitions électroniques ;  $\epsilon$  est le coefficient d'extinction molaire**

## II - REGLES DE SELECTION DES TRANSITIONS d-d

Les transitions peuvent avoir lieu selon des mécanismes dipôlares électriques, dipôlares magnétiques et quadripôlares électriques.

Pour les spectres des métaux de transition du **bloc d**, les **transitions dipôlares électriques** sont grandement favorisées. En effet, le vecteur électronique oscillant  $E$  de l'onde électromagnétique induit dans la molécule une transition qui correspond à un déplacement de charge électronique dans la direction de  $E$ , c'est-à-dire à une variation du moment dipolaire électrique. La molécule passe donc d'un état 1 (caractérisé par une fonction d'onde  $\psi_1$  et une énergie  $E_1$ ) à un état 2 ( $\psi_2, E_2$ ). Si  $\nu$  est le nombre d'onde de la radiation incidente, on a :

$$E_2 - E_1 = hc \bar{\nu}$$

Les transitions dipôlares magnétiques et quadripôlares électriques sont beaucoup moins probables bien que les premières ont parfois été observées. Les transitions dipôlares magnétiques sont fréquemment observées sur les spectres des lanthanides et des actinides (bloc f). La variation de moment dipolaire s'exprime par le moment de transition :

$$Q = \int \psi_1 M \psi_2 \quad M : \text{opérateur du moment dipolaire}$$

Seules sont actives ou permises (c'est-à-dire induites par la radiation incidente) les transitions telles que  $Q \neq 0$ . Cette activité est directement liée aux propriétés de symétrie et de spin des fonctions d'onde.

### II.1- Règles de sélection

Une transition dipolaire électrique sera intense si elle est accompagnée par un grand changement du moment dipolaire c'ad il y a une redistribution de charge considérable durant la transition.

Une transition électronique suit également des règles de sélection.

La première règle de sélection est que *les transitions entre états de même parité sont interdites*. En d'autres termes, les transitions d-d pures sont interdites mais des transitions telles que s-p, p-d ou d-f seraient permises. Cela signifie qu'une transition est interdite si elle implique une redistribution des électrons dans le même type d'orbitale. Plus précisément, cette règle peut être exprimée sous la forme  $\Delta l = \pm 1$  et elle est connue sous le nom de *règle de Laporte*.

La deuxième règle de sélection est que les **transitions entre fonctions d'onde de spins différents sont interdites (interdiction de spin)**. Plus simplement,  $\Delta S = 0$ . Elle est appelée *règle de sélection de spin* ou encore *règle de sélection de la multiplicité*.

## II.2- Ecart aux règles de sélection

Les règles de sélection ne sont pas rigoureusement respectées. En particulier, ce sont généralement des bandes d-d en principe interdites selon la règle de Laporte qui donnent aux complexes leurs couleurs caractéristiques. Les raisons de cette **relaxation des règles de sélection** sont les suivantes :

a - **le couplage spin-orbite** : il mélange des termes de multiplicité de spin différentes de sorte que des transitions interdites de spin peuvent acquérir une certaine activité. Il s'agit d'une levée de l'interdiction de spin. De telles transitions interdites de spin sont d'autant plus activées que le couplage spin-orbite est plus fort. Elles gardent quand même de très faibles intensités comparées aux transitions d-d permises de spin. Ce couplage a surtout pour effet de décomposer les niveaux et son importance est notable pour les ions dont le niveau fondamental ou un niveau excité est de type T.

b - **le couplage vibronique** : il rend active une transition orbitalement interdite. *Exemple. cas d'une molécule avec centre de symétrie.* Par couplage vibronique, il y a disparition temporaire du centre de symétrie par suite des mouvements de vibration.

c - **l'interaction de configuration** : dans le cas de complexes non centrosymétriques, une interaction de configuration a lieu par mélange des orbitales d et p. Les transitions d-d sont alors permises. C'est le cas des complexes tétraédriques. Cela explique sans doute que les bandes d-d soient  $\approx 10$  fois plus fortes dans les complexes tétraédriques que dans les complexes octaédriques.

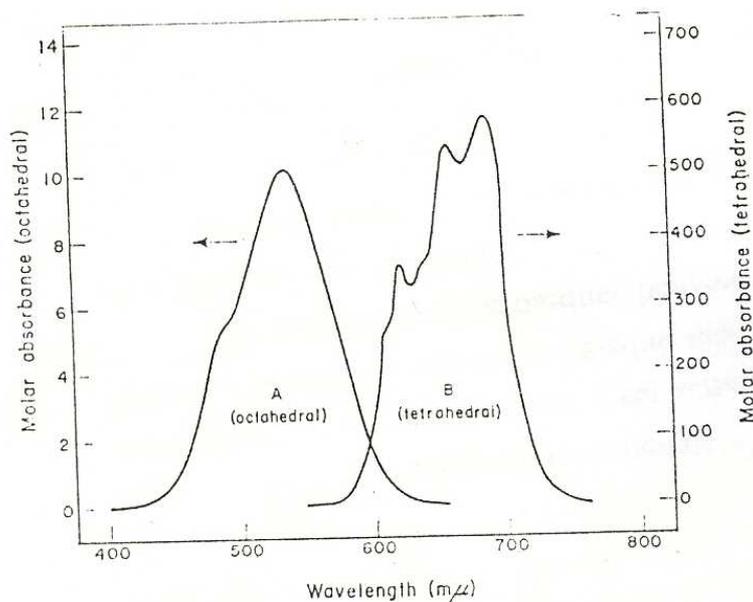
## II. 3 - Intensités des bandes

Le tableau III.1 relie les intensités des bandes (la valeur du coefficient d'absorption  $\epsilon$ ) aux différents types de transitions électroniques. Ainsi, pour les transitions complètement permises  $\pi \rightarrow \pi^*$  dans les molécules aromatiques,  $\epsilon = 10^4 - 10^6$ . D'un autre côté extrême, les transitions interdites par Laporte et de spin telles que dans le cas de complexes de Mn(II) octaédriques ont un coefficient  $\epsilon = 10^{-2} - 10^{-3}$ .

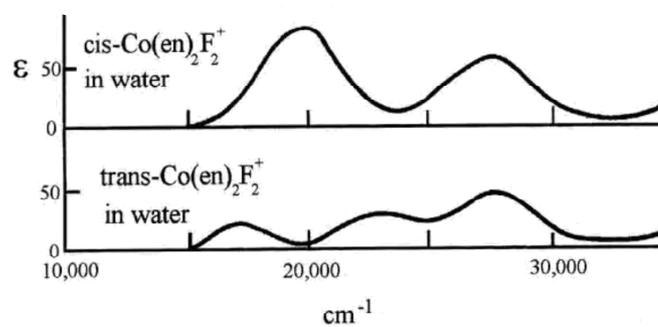
Dans le cas où il y a possibilité de couplage entre les orbitales du métal et du ligand, il y a un gain d'intensité des bandes d-d.  $\epsilon$  peut alors atteindre une valeur de  $10^2 - 10^3$ . Plus la liaison est covalente entre M et L, plus les bandes d-d sont intenses.

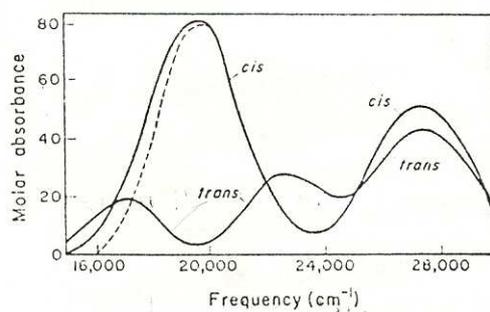
Quand les transitions d-d ont lieu avec une énergie très proche de celle d'une transition de transfert de charge permise, les bandes correspondantes deviennent considérablement plus fortes que si elles étaient plus loin en énergie. Ce phénomène est connu sous le nom d'**emprunt d'intensité**. Ceci peut également avoir lieu entre transitions d-d et transitions intraligand.

Les molécules non centrosymétriques ont des intensités nettement plus grandes que les molécules centrosymétriques analogues. Ceci est illustré par les exemples des figures III.2 et III.3.



**Figure 3.2 : Spectres visibles de  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  (A) et  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$  (B). L'échelle de l'absorbance molaire à gauche est pour (A) ; celle à droite est pour (B)**





**Figure III.3 : Spectres visibles des composés cis- et trans-[Co(en)<sub>2</sub>F<sub>2</sub>]<sup>+</sup>  
en : éthylènediamin**

**Tableau III.1 : Coefficients d'extinction molaires pour différents types de complexes**

Coefficient d'extinction molaire (litre mole <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	Type de transition	Type de complexes
----------------------------------------------------------------------------------	--------------------	-------------------

10 <sup>-2</sup> -1	interdite de spin interdite par Laporte	complexes octaédriques et tétraédriques d'ions d <sup>5</sup> - <i>Ex. Mn(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>2+</sup></i>
1-10	interdite de spin interdite par Laporte	complexes tétraédriques d'ions d <sup>5</sup> avec emprunt d'intensité - <i>Ex. MnBr<sub>4</sub><sup>2-</sup></i> bandes interdites de spin d'ions métalliques de transition en général
10-10 <sup>2</sup>	permise de spin interdite par Laporte	molécules ioniques hexacoordinées - <i>Ex. Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>2+</sup></i>
	interdite de spin interdite par Laporte	certaines complexes tétraédriques d'ions d <sup>5</sup> plus covalents - <i>Ex. FeBr<sub>4</sub><sup>-</sup></i>
	permise de spin interdite par Laporte	molécules hexacoordinées avec emprunt d'intensité - complexes avec des ligands organiques certains complexes carrés - <i>Ex. PdCl<sub>4</sub><sup>2-</sup></i>
10 <sup>2</sup> -10 <sup>3</sup>	permise de spin interdite par Laporte	plusieurs complexes tétraédriques - <i>Ex. NiCl<sub>4</sub><sup>2-</sup></i> certaines molécules hexacoordinées de basse symétrie - <i>Ex. (2-picoline)<sub>2</sub>Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></i>
	permise de spin permise par Laporte	plusieurs complexes carrés, particulièrement avec des ligands organiques  bandes TC dans les complexes avec des ligands insaturés (M-->L)
10 <sup>2</sup> -10 <sup>4</sup>	permise de spin interdite par Laporte	certaines complexes hexacoordinés avec des ligands tq l'acétylacétone
10 <sup>3</sup> -10 <sup>6</sup>	permise de spin permise par Laporte	plusieurs absorptions de TC transitions permises électroniquement dans les molécules organiques

### III - LARGEUR DES BANDES

Quand une transition a lieu d'un niveau d'énergie  $E''$  vers un niveau d'énergie  $E'$ , on doit attendre un pic sur le spectre d'absorption à une énergie correspondant à  $E'-E''$ . En réalité, les bandes sont larges comme on peut le voir sur la figure 3.4 avec en général une largeur à mi-hauteur de l'ordre de 500-2000  $\text{cm}^{-1}$ .

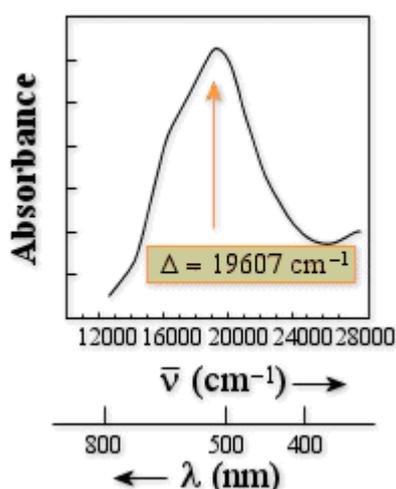


Figure III.4 : Spectre d'absorption de  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

Plusieurs phénomènes peuvent contribuer à la largeur de la bande d'absorption.

#### III.1- Structure vibrationnelle

Les transitions électroniques peuvent avoir lieu avec une excitation simultanée d'un ou plusieurs modes de vibration puisque des transitions vers des niveaux vibrationnels de l'état électronique excité sont possibles. Ceci entraîne **différentes valeurs pour l'énergie de transition** d'où l'élargissement de la bande correspondante.

#### III.2 - Variation de $Dq$ (paramètre du champ des ligands)

$Dq$  est inversement proportionnel à la distance M-L. Par conséquent, il est très sensible au changement de cette distance. A la température ordinaire, les **liaisons M-L vibrent** de sorte que la distance M-L fluctue. **Si l'énergie de la transition est une fonction de  $Dq$** , alors la **transition** aura lieu dans une **zone correspondant à la zone des valeurs de  $Dq$** .

#### III.3 - Couplage spin-orbite

Les moments angulaires orbital  $L$  et de spin  $S$  peuvent coupler de sorte que la dégénérescence spin-orbite d'un terme LS est partiellement levée et différents niveaux dépendant du moment angulaire total  $J$  dont la séparation d'énergie dépend du coefficient de couplage spin-orbite

$\lambda$  sont obtenus. Ainsi, ce **couplage spin-orbite peut lever la dégénérescence d'un terme** tel que  ${}^3T_{1g}$ , pour donner un certain nombre de niveaux dont la séparation d'énergie est une fonction de  $\lambda$ . Théoriquement, les transitions vers ces états devraient être résolues en leurs composantes, mais en pratique, **si  $\lambda$  est faible, seul un élargissement est observé.**

#### III.4 - Abaissement de la symétrie du champ des ligands

Dans le cas des complexes hexacoordinés, le spectre d'absorption peut généralement être assigné sur la base du groupe  $O_h$  mais si **les ligands ne sont pas tous équivalents, la symétrie de la molécule sera plus faible** que  $O_h$ . En conséquence, la dégénérescence des termes E et T peut être partiellement ou complètement levée. Le **dédoublé** de ces termes sera souvent **faible** de sorte que les **bandes d'absorption** sont seulement **élargies** plutôt que séparées en un certain nombre de composantes. C'est aussi le cas des composés tétracoordinés.

#### III.5 - Effet Jahn-Teller

D'après le théorème Jahn-Teller, **quand un état orbital d'un complexe non-linéaire est dégénéré, le squelette nucléaire va se déformer jusqu'à ce que le complexe ait une configuration de plus basse symétrie (levant alors la dégénérescence) et d'énergie plus basse.** *C'est le cas des ions Cr(II), Cu(II) et Mn(III) dont l'état fondamental est de symétrie E.*

Cette **distorsion**, par levée de la dégénérescence des niveaux orbitalement dégénérés, a une **part importante dans la largeur de la bande**. Le dédoublement d'un niveau E par la distorsion Jahn-Teller peut être très grand (jusqu'à  $2000\text{ cm}^{-1}$ ) mais le dédoublement des termes T est très faible.

Remarque : Lorsque la dégénérescence orbitalaire d'un état fondamental peut être levée par d'autres mécanismes tels que le couplage spin-orbite ou l'abaissement de symétrie, l'effet Jahn-Teller ne doit pas opérer.