

## Spectroscopie électronique des complexes :

I. Description des états électroniques de l'ion libre : Shriver p438, Drago p409, Cotton p257, Lever p8

L'ion libre possède des états électroniques identiques à ceux de l'atome polyélectronique (cf. cours spectroscopie atomique). L'hamiltonien à considérer s'écrit :

$$H_{el} = - \underbrace{\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2}_{\text{énergie cinétique des électrons}} - \underbrace{\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \frac{1}{r_i}}_{\text{attraction électrons-noyaux}} + \underbrace{\sum_{i < j} \sum \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}}_{\text{répulsion entre électrons}} + \underbrace{\sum_i \xi_i(\vec{l}_i, \vec{s}_i)}_{\text{couplage spin-orbite}}$$

Pour les métaux de transition de la première série, le couplage Russell-Saunders est bien adapté :  $\sum_{i < j} \sum \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \gg \sum_i \xi_i(\vec{l}_i, \vec{s}_i)$ .

On obtient les termes électroniques, représentés par le symbole  $^{2S+1}L$  (dégénérescence  $(2S+1)(2L+1)$ ), voire les niveaux après application du couplage spin-orbite, représentés par le terme spectroscopique  $^{2S+1}L_J^x$  (dégénérescence  $2J+1$ ).

L'ensemble des termes de l'ion libre peut également être déterminé par produit direct dans le groupe de la sphère  $R_3$ . (ex  $d^2$ , on fait le produit direct  $D \otimes D$ ).

Dans toute la suite de ce cours, le couplage spin-orbite sera négligé.

Les règles de HUND permettent de déterminer quel est le terme fondamental, mais ne prédisent pas l'ordre énergétique des termes suivants.

L'énergie de tous ces termes peut être calculée, Drago p412 + Shriver p 442 le calcul fait intervenir des intégrales de répulsion biélectronique. L'énergie de ces termes peut également être exprimée en fonction des **paramètres empiriques de Racah, A, B et C** (positifs).

**B** permet d'exprimer l'écart d'énergie entre les termes de multiplicité de spin maximale. (ex  $d^2$ ,  $E(^3P) - E(^3F) = 15B$ ).

**C** est nécessaire pour exprimer la différence d'énergie entre termes de multiplicités de spin différentes. (ex  $d^2$ ,  $E(^1D) - E(^3F) = 5B + 2C$ ).

**A** intervient entre des termes issus de configurations différentes.

En général, le rapport **C/B** est compris entre 3 et 5 et **C**  $\approx$  **4B**.

II. Approche champ faible : Drago p417-421, Murrell p215, Cotton p194  $\sum_{i < j} \sum \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \gg \hat{V}_L$

La répulsion interélectronique est supérieure au champ des ligands, on applique alors le potentiel correspondant  $V_L$  aux termes spectroscopiques de l'ion libre (qui résultent de l'interaction interélectronique). Cette perturbation  $V_L$  va lever partiellement la dégénérescence des termes spectroscopiques de l'ion libre. La symétrie est abaissée lorsqu'on passe de l'ion libre (groupe  $R_3$ ) au complexe (groupe  $O_h$ ).

Le caractère d'une rotation  $C_n$  pour un état de nombre quantique L est donné par :

$$\chi(C_n) = \frac{\sin(2L+1)\frac{\pi}{n}}{\sin\frac{\pi}{n}}$$

(non valable pour l'identité)

Cette formule permet de trouver la symétrie orbitale des termes spectroscopiques dans le groupe  $O_h$ , et on peut se limiter au groupe  $O$  ( $E, C_n$ ). (Remarque : pour les orbitales d, symétriques par rapport au centre d'inversion, tous les termes seront d'indice g).

Il s'agit d'une descente en symétrie du groupe  $R_3$  de l'ion libre au groupe  $O_h$ .

O	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2$	
D (L = 2)	5	-1	1	-1	1	$= T_{2g} + E_g$

Cette méthode est valable pour d'autres symétries. Les résultats de l'application du champ des ligands en symétrie  $O_h$  sont résumés dans le tableau suivant : Shriver p445, Murrell p216

Termes de l'ion libre	Dégénérescence orbitale	Termes du complexe $O_h$
S	1	$A_{1g}$
P	3	$T_{1g}$
D	5	$T_{2g} + E_g$
F	7	$T_{1g} + T_{2g} + A_{2g}$
G	9	$A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$
H	11	$E_g + 2T_{1g} + T_{2g}$
I	13	$A_{1g} + A_{2g} + E_g + T_{1g} + 2T_{2g}$

L'état de spin n'est pas modifié par cet abaissement de symétrie. La multiplicité des termes est la même que pour l'ion libre.

III. Approche champ fort : Drago p423, Murrell p211, Cotton p199, Kettle p139

$$\sum_i \sum_{i < j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \ll \hat{V}_L$$

La dégénérescence des niveaux d de l'ion libre est partiellement levée dans la symétrie considérée (en deux groupes  $T_{2g} + E_g$  en symétrie  $O_h$ ). La configuration fondamentale du complexe se déduit de cet éclatement des niveaux et des règles usuelles de remplissage des orbitales par des électrons (ordre d'énergie croissante, règle d'exclusion de Pauli, et règle de Hund), avec  $\Delta_o > P$  en symétrie octaédrique (ex  $(t_{2g})^2$  pour un ion  $d^2$ ). Pour pouvoir interpréter les transitions électroniques, les configurations excitées doivent également être considérées (ex  $(t_{2g})(e_g)$  et  $(e_g)^2$  pour un ion  $d^2$ ).

L'énergie de ces configurations par rapport au centre de gravité des orbitales d (couche d complète) s'exprime facilement en fonction du paramètre du champ cristallin en symétrie octaédrique  $\Delta_o$ . Kettle p137

$$E(t_{2g})^2 = -4\Delta_o/5 ; E(t_{2g})(e_g) = +\Delta_o/5 ; E(e_g)^2 = +6\Delta_o/5.$$

Ayant appliqué le champ des ligands, il faut à présent considérer l'interaction interélectronique comme une perturbation du champ des ligands. Par application de l'interaction interélectronique, la dégénérescence des configurations électroniques du complexe est partiellement levée, et les termes spectroscopiques du complexe s'obtiennent par les produits directs des représentations des électrons isolés dans le groupe  $O_h$  (on peut se limiter au groupe O et ajouter ensuite l'indice  $_g$ ).

Si les électrons occupent des orbitales non dégénérées, il n'y a pas de contrainte sur le spin, et tous les arrangements de spin, appariés ou parallèles, sont possibles pour chaque terme obtenu. En revanche, si les électrons occupent des orbitales dégénérées, il faut veiller à respecter le principe d'exclusion de Pauli. Les termes obtenus peuvent être séparés en une partie orbitale symétrique (qui sera associée à une fonction de spin antisymétrique par rapport à l'échange de 2 électrons, de sorte que la fonction globale soit antisymétrique, l'électron étant un fermion) et une partie orbitale antisymétrique. Cette répartition des termes en termes symétriques et antisymétriques peut être obtenue par l'application des formules suivantes (ou par descente en symétrie) :

$$\chi_{\Gamma \otimes \Gamma, sym} = \frac{1}{2} [\chi_{\Gamma}^2(R) + \chi_{\Gamma}(R^2)] \text{ et } \chi_{\Gamma \otimes \Gamma, antisym} = \frac{1}{2} [\chi_{\Gamma}^2(R) - \chi_{\Gamma}(R^2)]$$

D'après la première règle de Hund, le terme fondamental est celui de multiplicité de spin maximale.

Lorsqu'elle est fournie, la table des produits directs de représentations dans  $O_h$  donne la partie orbitale antisymétrique entre parenthèses. Kettle p139

O	$A_1$	$A_2$	E	$T_1$	$T_2$
$A_1$	$A_1$	$A_2$	E	$T_1$	$T_2$
$A_2$	$A_2$	$A_1$	E	$T_2$	$T_1$
E	E	E	$A_1 + (A_2) + E$	$T_1 + T_2$	$T_1 + T_2$
$T_1$	$T_1$	$T_2$	$T_1 + T_2$	$A_1 + E + (T_1) + T_2$	$A_2 + E + T_1 + T_2$
$T_2$	$T_2$	$T_1$	$T_1 + T_2$	$A_2 + E + T_1 + T_2$	$A_1 + E + (T_1) + T_2$

Pour une configuration  $d^2$ , le traitement sera vu en TD. Pour une configuration  $d^3$ , on effectue le produit direct de chaque terme obtenu pour la configuration  $d^2$  par  $T_{2g}$  ou  $E_g$ . La situation devient vite compliquée quand le nombre d'électrons augmente. Pour simplifier l'approche, on utilise couramment le **formalisme du trou** : <sup>Drago p413, Cotton p208</sup>

La configuration  $d^9$  peut être considérée comme **équivalente** à la configuration  $d^1$ , les états associés à un électron et à un trou ( $d^9 = d^{10-1}$ ) étant les mêmes. De manière plus générale, selon ce principe parfaitement rigoureux, une configuration  $d^{10-n}$  se comporte en tout point le long de l'abscisse d'un diagramme de niveaux d'énergie de la même manière qu'une configuration  $d^n$ , mais avec des **énergies de signes opposés**. En effet, n « trous » dans la couche d peuvent être considérés comme n positons, qui sont attirés là où n électrons sont repoussés et vice-versa.

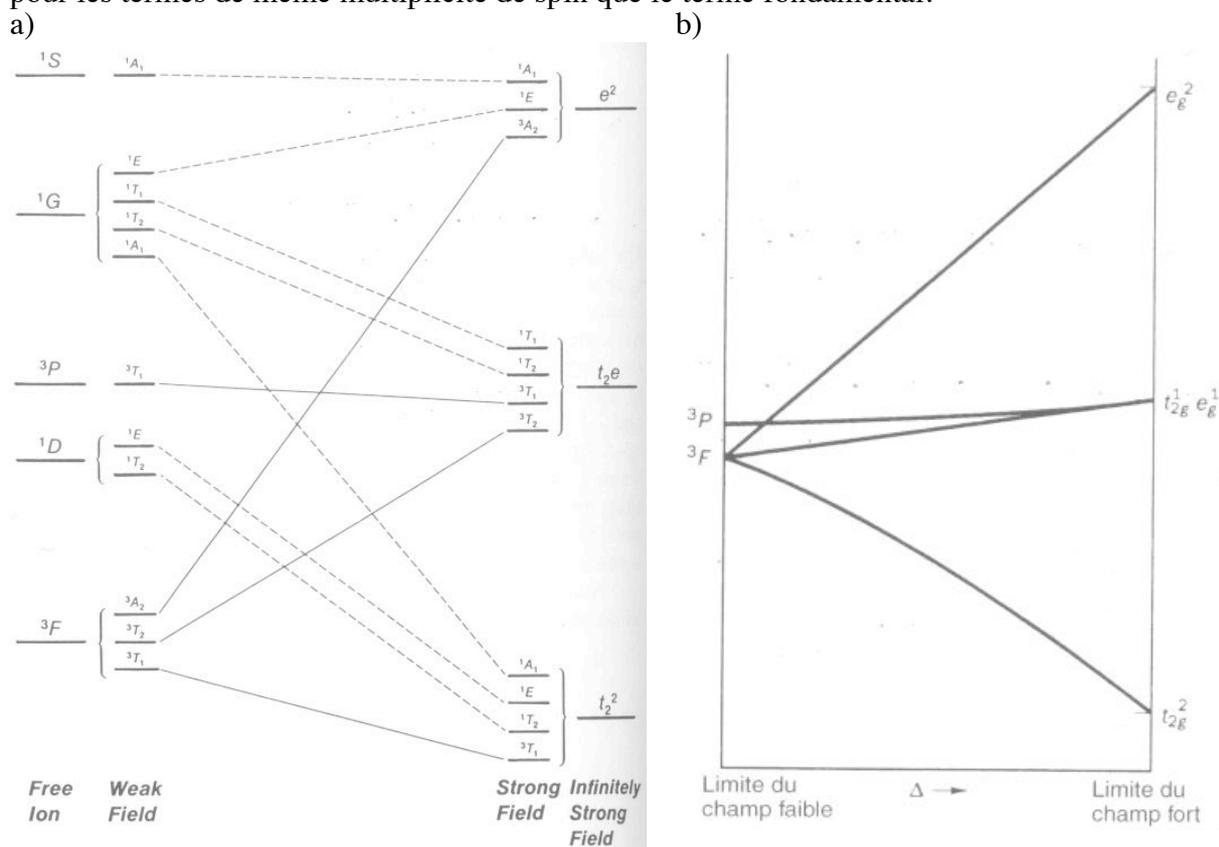
#### IV. Diagrammes d'énergies : <sup>Drago p425-6, Cotton p201, Murrell p217, Kettle p139-142 Shriver p445-446</sup>

L'énergie d'un terme varie de façon continue entre le champ faible et le champ fort en fonction de la force du champ des ligands  $\Delta_0$ . On peut tracer un **diagramme de corrélation** (Figure a) champ faible – champ fort  $E = f(\Delta_0)$ , en appliquant deux principes :

- Les états aux deux extrémités de l'abscisse doivent se correspondre un à un.
- **Règle de non-croisement** : quand la force d'interaction change, les états de même multiplicité de spin et de même symétrie ne peuvent pas se croiser. Ces termes, en se rapprochant, interagissent et se mélangent, conduisant à un croisement évité.

Ce diagramme de corrélation permet d'examiner les cas intermédiaires entre champ faible et champ fort.

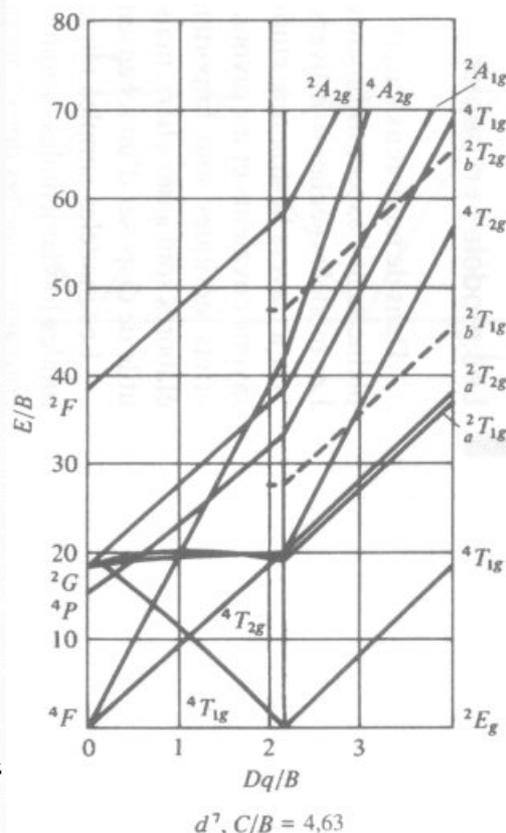
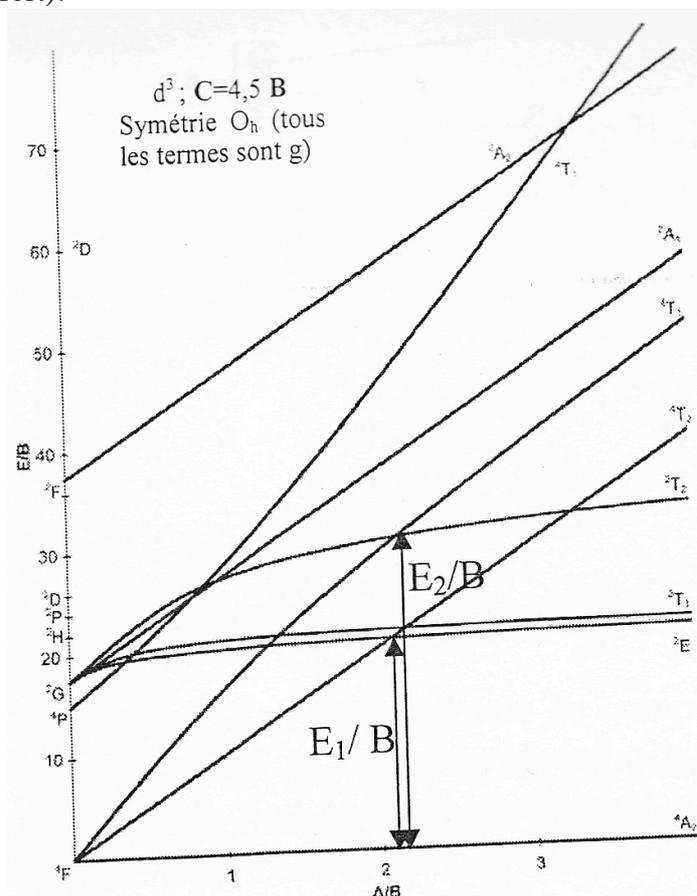
Un **diagramme d'Orgel** (Figure b) corréle les termes de l'ion libre aux termes d'un complexe pour les termes de même multiplicité de spin que le terme fondamental.



## Diagrammes de Tanabé-Sugano :

Les énergies  $E$  des termes sont exprimées en portant  $E/B$  en fonction de  $\Delta_0/B$  (ou  $Dq/B$ , avec  $\Delta_0 = 10 Dq$ ), pour un rapport  $C/B$  donné. Certaines lignes sont incurvées à cause du mélange de termes de même symétrie et même multiplicité de spin, en conséquence de la règle de non-croisement.

Le zéro d'énergie dans ces diagrammes est celle du terme fondamental, ce qui provoque de brusques changements de pente quand le terme fondamental change (configurations  $d^4 - d^7$ ) lors du passage d'un complexe spin fort (champ faible) à un complexe spin faible (champ fort).



Ces diagrammes permettent de proposer une attribution des transitions électroniques d-d observées et de déterminer  $\Delta_0$  et  $B$ . Connaissant l'énergie d'au moins deux transitions d-d (par exemple transitions  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$  d'énergie  $E_1$ , et  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$  d'énergie  $E_2$  pour un complexe  $d^3$ ), on calcule le rapport  $E_2/E_1$  de ces deux énergies et on cherche sur le diagramme l'unique valeur de  $\Delta_0/B$  pour laquelle le rapport des ordonnées des deux termes excités ( ${}^4T_{2g}$  et  ${}^4T_{1g}$  pour un complexe  $d^3$ ) correspond à cette valeur expérimentale de  $E_2/E_1$ . Les ordonnées  $E_i/B$  de ces deux termes  ${}^4T_{2g}$  et  ${}^4T_{1g}$  permet alors d'accéder au paramètre de Racah  $B$  du complexe, puis l'abscisse ( $\Delta_0/B$  (ou  $Dq/B$ )) à la valeur de  $\Delta_0$ .

$B(\text{complexe}) < B(\text{ion libre})$  car les répulsions interélectroniques sont plus faibles dans le complexe, du fait de leur présence sur des OM partiellement localisées sur les ligands. Cette délocalisation des électrons sur les ligands augmente la distance moyenne entre électrons et diminue leurs répulsions mutuelles. Plus  $B$  est petit, plus la covalence de la liaison M-L est marquée. On peut classer les ligands par  $B$  croissant, c'est la **série néphélauxétique** :

$Br^- (\text{mou}) < Cl^-$ ,  $CN^- < NH_3 < OH_2 < F^- (\text{dur})$

Le paramètre néphélauxétique  $\beta = B(\text{complexe})/B(\text{ion libre}) (< 1)$  dépend à la fois de l'ion métallique et du ligand.

La valeur du paramètre du champ cristallin en symétrie octaédrique  $\Delta_0$  permet de classer les ligands selon la force du champ de ligand qu'ils induisent : c'est la **série spectrochimique** :  $I^- < Br^- < Cl^- < F^- < OH^- < OH_2 < NH_3 < \text{bipyridine} < \text{phenanthroline} < CN^- < CO$

### Autres symétries :

En symétrie tétraédrique, les orbitales d se divisent en deux niveaux e et  $t_2$  séparés de  $\Delta_t$  avec  $\Delta_t \approx 4\Delta_o/9$ , ce qui fait que les complexes à champ fort sont rares en symétrie tétraédrique. Les niveaux  $t_2$  et e sont inversés par rapport à  $O_h$ . Un ion  $d^n T_d$  aura les mêmes termes qu'un ion  $d^{10-n} O_h$  et un diagramme d'Orgel identique.

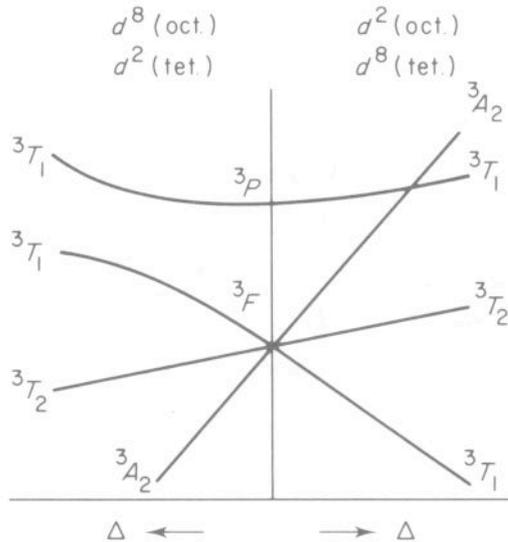


Figure 12.15 Orgel diagram for the  $d^2$  and  $d^8$  configurations in octahedral and tetrahedral fields.

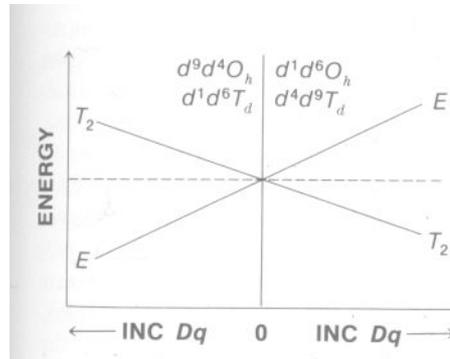


FIGURE 10-12 Orgel diagram for high spin  $d^1$ ,  $d^4$ ,  $d^6$ , and  $d^9$  complexes. (The  $g$  subscript would be added to the symmetry designation for an  $O_h$  complex.)

Pour les géométries autres que  $O_h$ , le traitement direct par la théorie des groupes ou par abaissement de symétrie dans un sous-groupe de  $O_h$  donne les termes spectroscopiques en champs fort et faible.

V. Règles de sélection : Shriver p450, Cotton p230, Lever p126, Chabanel p 158, Hollas p 223, Atkins p 379,

- La parité de la somme arithmétique  $\sum_i \ell_i$  change (règle de Laporte). En conséquence, des transitions entre niveaux issus d'une même configuration sont interdites.
- $\Delta L = 0, \pm 1$  mais  $\Delta L = 0$  interdit si  $L = 0$  (si  $Z$  élevé, le couplage spin-orbite rend inadaptée cette règle au système décrit)
- $\Delta S = 0$  (sauf si  $Z$  élevé, où le couplage spin-orbite lève cette interdiction)
- $\Delta J = 0, \pm 1$  mais  $\Delta J = 0$  interdit si  $J = 0$
- Seules les transitions  $g \leftrightarrow u$  et  $u \leftrightarrow g$  sont autorisées (le couplage vibronique peut lever cette interdiction).

Les transitions impliquant plus de deux électrons sont interdites.

Le moment de transition se retranscrit en termes de théorie des groupes sous la forme :

$$\Gamma(\Psi'_e) \otimes \Gamma(\vec{\mu}) \otimes \Gamma(\Psi''_e) \supset A$$

Le triple produit direct des représentations irréductibles associées aux états électroniques finaux et initiaux et aux composantes selon x, y ou z du moment dipolaire électrique  $\vec{\mu}$  contient la représentation complètement symétrique A du groupe de symétrie auquel la molécule appartient. On peut également exprimer cette condition sous la forme :  $\Gamma(\Psi'_e) \otimes \Gamma(\Psi''_e) \supset \Gamma(T_x), \Gamma(T_y)$  ou  $\Gamma(T_z)$ . Cette dernière condition donne la polarisation de la transition électronique.

### Levée des règles de transition sur la symétrie :

Une transition électronique interdite par symétrie peut néanmoins être observée, de manière moins intense que si elle était permise, si une vibration particulière produit une molécule moins symétrique (en particulier sans centre d'inversion) : on parle de transitions vibroniques.

Ainsi, les transitions d-d interdites par symétrie (et par la règle de Laporte) peuvent devenir faiblement permises. Une excitation d'un mode vibrationnel de symétrie u a lieu simultanément à la transition électronique. La règle de sélection devient :

$$\Gamma(\Psi_e) \otimes \Gamma(\Psi_e') \otimes \Gamma(\Psi_{vib}) \supset \Gamma(T_x), \Gamma(T_y) \text{ ou } \Gamma(T_z)$$

ou

$$\Gamma(\Psi_e) \otimes \Gamma(\bar{u}) \otimes \Gamma(\Psi_e') \supset A \text{ ou la symétrie d'un mode vibrationnel u}$$

Plus une transition est permise, plus elle est intense. Le coefficient d'absorption molaire rend compte de cette intensité indépendamment de la concentration de l'échantillon.

$\epsilon < 10$  : transition interdite de spin et par la règle de Laporte.

$10 < \epsilon < 100$  : transition interdite par la règle de Laporte, spin permise pour complexes centrosymétriques

$100 < \epsilon < 1000$  : transition interdite par la règle de Laporte, spin permise pour complexes non-centrosymétriques

$1000 < \epsilon < 1000000$  : transition permise par la règle de Laporte, spin permise : transfert de charges

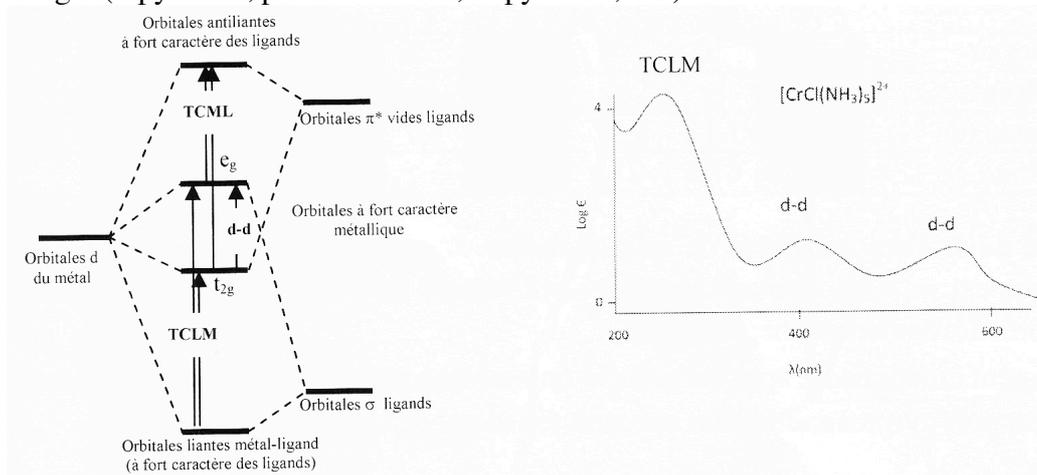
## VI. Transferts de charge : Shriver p447, Kettle p179

Des transitions très intenses peuvent être observées avec des complexes, ce sont les transitions de transfert de charge. L'absorption entraîne le déplacement de la densité électronique d'un atome sur un autre atome, ce qui correspond formellement à un transfert de charge. Elles ont lieu en général dans l'UV, mais peuvent parfois être déplacées dans le visible, les complexes étant alors très colorés. Du fait de leurs intensités, ces bandes de transfert de charge masquent parfois des transitions électroniques moins intenses, des transitions d-d en particulier, rendant l'attribution des bandes plus difficiles.

Les transferts de charge sont très sensibles à la nature du solvant. Ainsi, le phénomène de solvatochromie peut permettre de distinguer les bandes de transfert de charge des autres transitions (en particulier des transitions  $\pi^* \leftarrow \pi$  intraligand, également dans l'UV et très intenses).

Dans une transition de **transfert de charge ligand-métal (TCLM ou LMCT)**, un électron se déplace à partir d'OM principalement localisées sur le ligand vers des orbitales au caractère métallique prononcé. Le métal est alors formellement réduit lors de la transition. L'ion permanganate  $\text{MnO}_4^-$ , Mn(VII) de configuration électronique  $d^0$ , est un exemple d'une telle transition. Les complexes formés avec les ligands  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  et  $\text{I}^-$  présentent fréquemment des transitions LMCT.

Dans une transition de **transfert de charge métal-ligand (TCML ou MLCT)**, un électron se déplace à partir d'OM principalement localisées sur le métal vers des orbitales principalement localisées sur les ligands. Le métal est alors formellement oxydé lors de la transition. Ces transitions se produisent fréquemment avec des ligands possédant des orbitales  $\pi^*$  vacantes de basse énergie (bipyridine, phénanthroline, terpyridine, CO).



VI. Effet Jahn-Teller : Shriver p235, Drago p 429, Kettle p166, Murrell p225

Si une molécule non linéaire a pour état fondamental un état dégénéré orbitalement, alors une vibration de la molécule va produire une distorsion qui aura pour effet de lever cette dégénérescence et conduira à une énergie inférieure. Des complexes octaédriques ayant un électron non apparié dans une orbitale  $e_g$  ou un ou deux électrons dans  $t_{2g}$  sont sujets à une distorsion de ce type, qui abaisse leur symétrie (élongation ou compression le long de l'axe z). Il est parfois difficile de décider si un éclatement des niveaux (et un dédoublement des bandes d'absorption) est dû à l'effet Jahn-Teller ou au couplage spin-orbite, qui fait intervenir des différences d'énergie comparables (200 à 2000  $\text{cm}^{-1}$ ).

Bibliographie :

Physical methods for chemists, R. S. Drago, 2<sup>nd</sup>e édition, 1992  
Chimie inorganique, Shriver, Atkins, De Boeck Université 2001  
Physico-chimie inorganique, S. F. A. Kettle, De Boeck Université 1999  
Applications de la théorie des groupes à la chimie, F.A. Cotton, Dunod Université 1968  
The chemical bond, J. N. Murrell, S. F. A. Kettle, J. M. Tedder, Wiley 1985  
Inorganic electronic spectroscopy, A. B. P. Lever, Elsevier, 1968