

# Détermination de niveaux énergétiques : Termes spectroscopiques

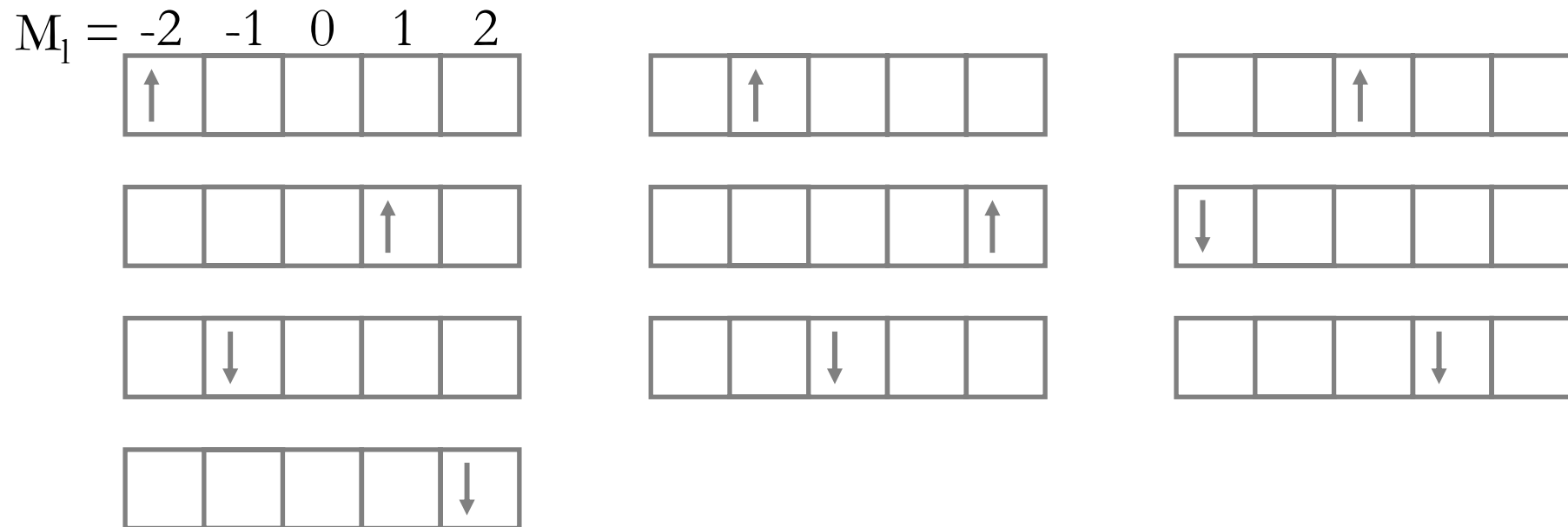
1. Ion libre: Définition des micro-états
2. Termes de l'ion libre: Effet de la répulsion électronique
3. Effet du champ de ligand : approximation champ fort / faible
4. Diagrammes de Tanabé-Sugano
5. Applications des diagrammes de Tanabé Sugano
6. Conclusion

# I. Ion libre: Définition des micro-états

Micro-états: Toutes les façons possible de placer les électrons d'un métal dans des orbitales

# A- Problématique

- $Ti^{3+}$ :  $N = 1$  électron
  - $N = 1$  électrons dans 5 orbitales d
  - $S = +1/2$  ou  $-1/2$  pour chaque électron



Intuitivement: 10 manières de placer cet électron dans les 5 orbitales d (orbitale 10 fois dégénérée)

# B- Calcul du nombre de micro-états

Nombre max d'électrons dans la sous-couche

$$\text{nb microétats} = \frac{n!}{e! h!}$$

Nombre de places  
(non pas cases) vides

Nombre d'électron pour l'atome considéré

- Exemple:  $\text{Ti}^{3+}$ ,  $N = 1$  électron



Place pour un autre électron      4 cases donc 8 places = 9 places au total

Nombre max d'électrons dans la sous-couche  
 $\rightarrow d$  donc  $5 \times 2 = 10$  électrons

$$\text{nb microétats} = \frac{n!}{e! h!} = \frac{10!}{1! 9!} = 10$$

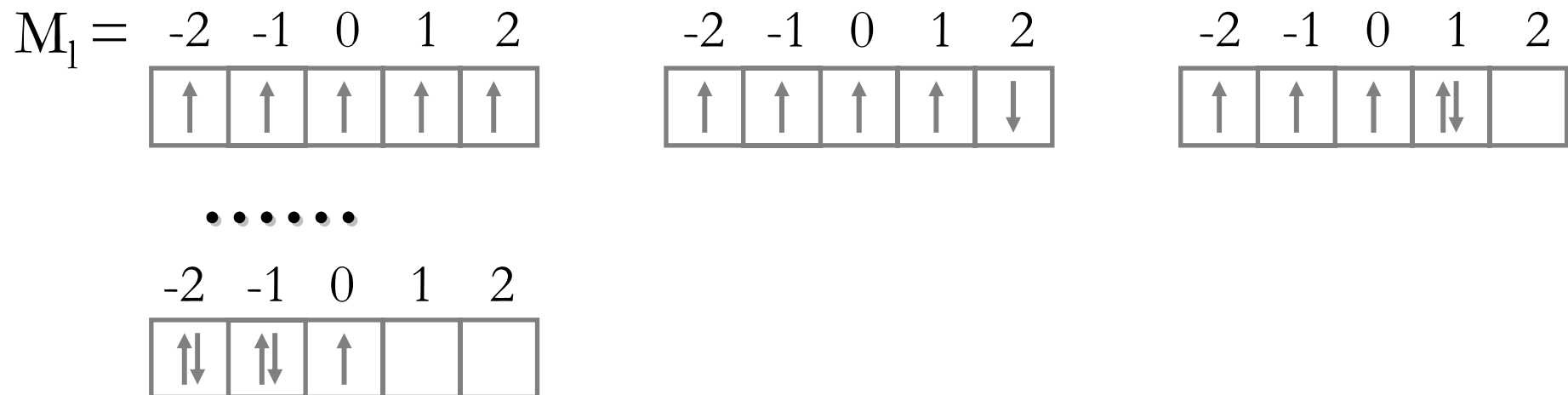
Nombre d'électron pour l'atome considéré  
 $d^1 \rightarrow N = 1$  électron

Nombre de places  
 (non pas cases) vides

- **Exemple:  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $N = 5$  électrons**

- $l = 2$ ,  $N = 5$  électrons dans 5 orbitales d

- $S = +1/2$  ou  $-1/2$  pour chaque électron soit 2 fonctions de spin



$$\text{nb possibilités} = \frac{n!}{e! h!} = \frac{10!}{5! 5!} = 252$$

→ Configuration 252 fois dégénérée (états de même énergie)

---

Nombre d'électrons N	Nombre de micro-états
1,9	10
2,8	45
3,7	120
4,6	210
5	252

---

# Levée de la dégénérescence = différenciation par ...

- Répulsion interélectronique
- Couplage spin-orbite
- Champ de ligand

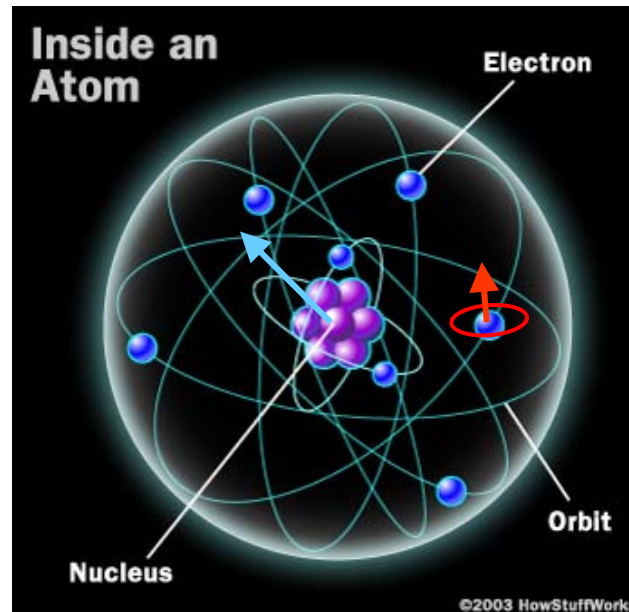
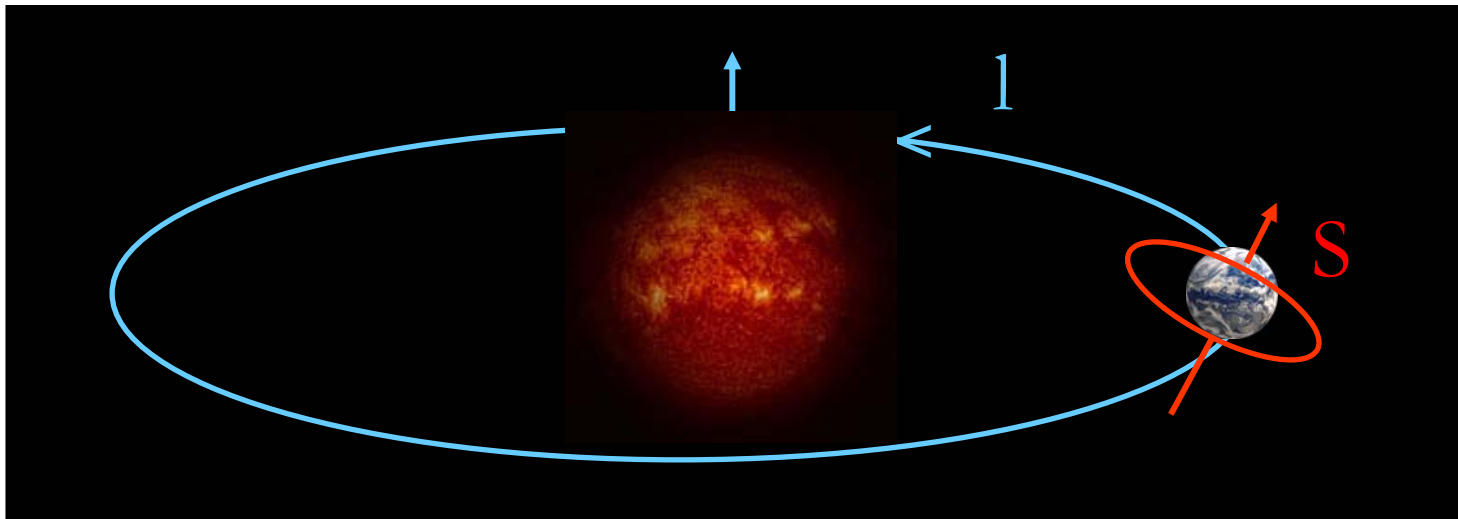
*Importance relative de chaque  
perturbation dépend de l'ion  
(Cf cours précédent)*



## II. Termes de l'ion libre: Effet de la répulsion électronique

- Répulsion interélectronique: électrons ont tendance à occuper des orbitales séparées.
- Levée de la dégénérescence de la configuration.
- Electrons se placent dans les orbitales selon des **micro-états caractérisés par une valeur de  $M_L$  et une valeur de  $M_S$ .**

# A- Moments magnétiques de l'électron



- Un électron
  - $\vec{l}$ ,  $\vec{s}$  (vecteurs)
  - $m_l$ ,  $m_s$  (projections)
  - Micro-état:  $|m_l, m_s\rangle$
- Système polyélectronique
  - $\vec{L}$ ,  $\vec{S}$  somme des  $\vec{l}$  ou  $\vec{s}$  de chaque électron
  - $M_L$ ,  $M_S$  somme des  $m_s$  ou  $m_l$  de chaque électron
  - Micro-état:  $|M_L, M_S\rangle$
- $-L \leq M_L \leq +L$ ,  $-S \leq M_S \leq +S$

(Rappel:  $l$  = orbital,  $S$  = spin)

# B- Termes spectroscopiques

- Ensemble des micro-états  $|M_L, M_S\rangle$
- On représente ce terme:

$$(2S + 1)\Gamma$$



Nombre quantique de spin total  
 $2S + 1$ : Multiplicité de spin



Symbole « lettre inconnue »

Lettre liée à L: L = 0, S

L = 1, P

L = 2, D

L = 3, F

L = 4, G

# C- Termes spectro pour $N = 1$ électron ( $S = 1/2$ )

$$(2S + 1)\Gamma$$

Un seul électron ( $S = 1/2$ ) d'où  $2S + 1 = 2 \times 1/2 + 1 = 2$

- $L = 0$ ,  $(2S + 1)S$  soit  $^2S$
- $L = 1$ ,  $(2S + 1)P$  soit  $^2P$
- $L = 2$ ,  $(2S + 1)D$  soit  $^2D$  (ex:  $Ti^{3+}$ )

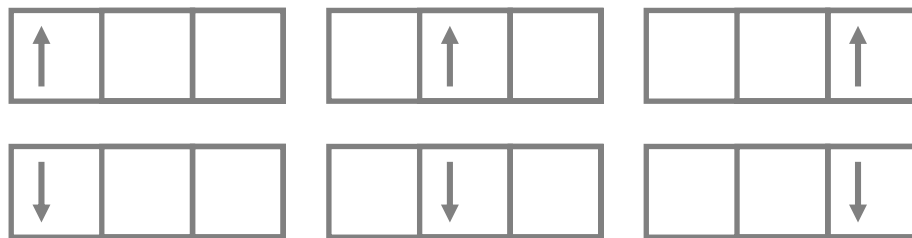
## D- Dégénérescence (multiplicité) totale de chaque terme spectro: $(2S+1) \times (2L+1)$

- Dégénérescence orbitalaire =  $2L+1$
- Dégénérescence de spin =  $2S + 1$

- $L = 0$ ,  $^2S$  dégénéré  $2 \times (2 \times 0 + 1)$  soit **2 fois**

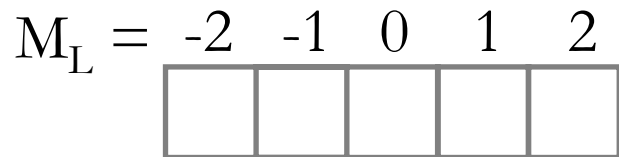
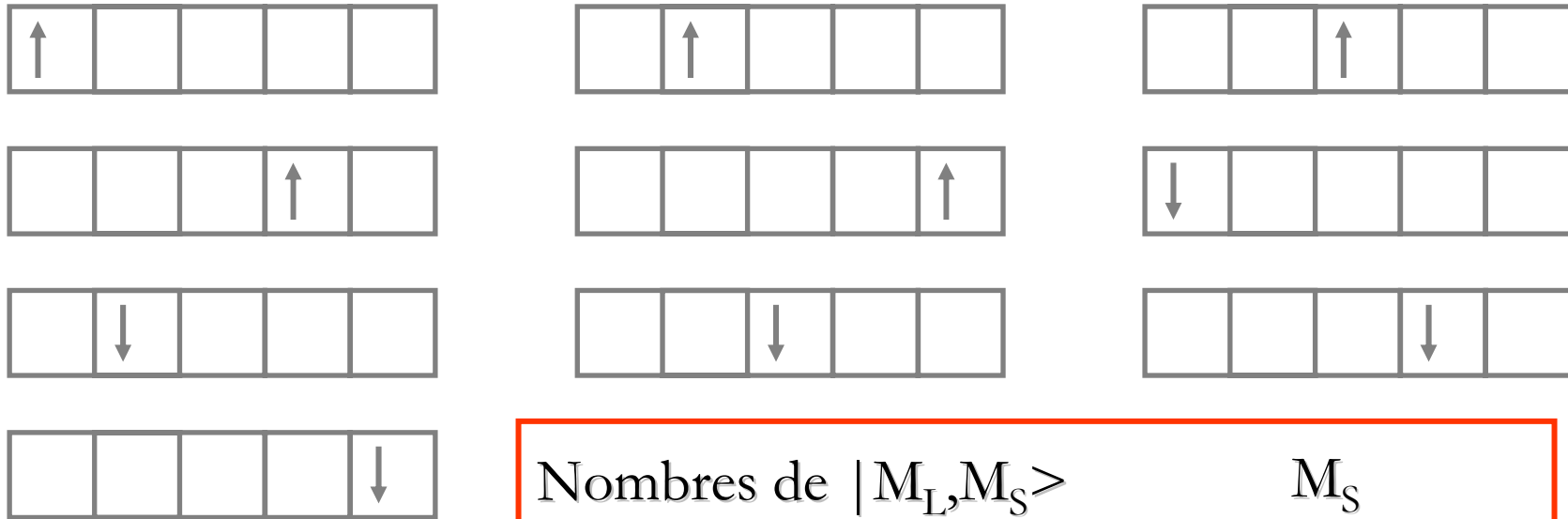


- $L = 1$ ,  $^2P$  dégénéré  $2 \times (2 \times 1 + 1)$  soit **6 fois**



$$M_L = -1 \quad 0 \quad 1$$

- $L = 2$ ,  $^2D$  dégénéré  $2 \times (2 \times 2 + 1)$  soit **10 fois**



Nombres de $ M_L, M_S\rangle$		$M_S$	
		$+1/2$	$-1/2$
$M_L$	-2	1	1
	-1	1	1
	0	1	1
	1	1	1
	2	1	1



## E- Termes spectro pour $N > 1$ électron

- Ecrire tous les micro-états (éliminer ceux qui ne répondent pas au principe d'exclusion de Pauli)
- Pour chacun, déterminer  $M_L$  et  $M_S$
- Rassembler les micro-états correspondant à des valeurs de  $L$  et  $S$  donnant un terme

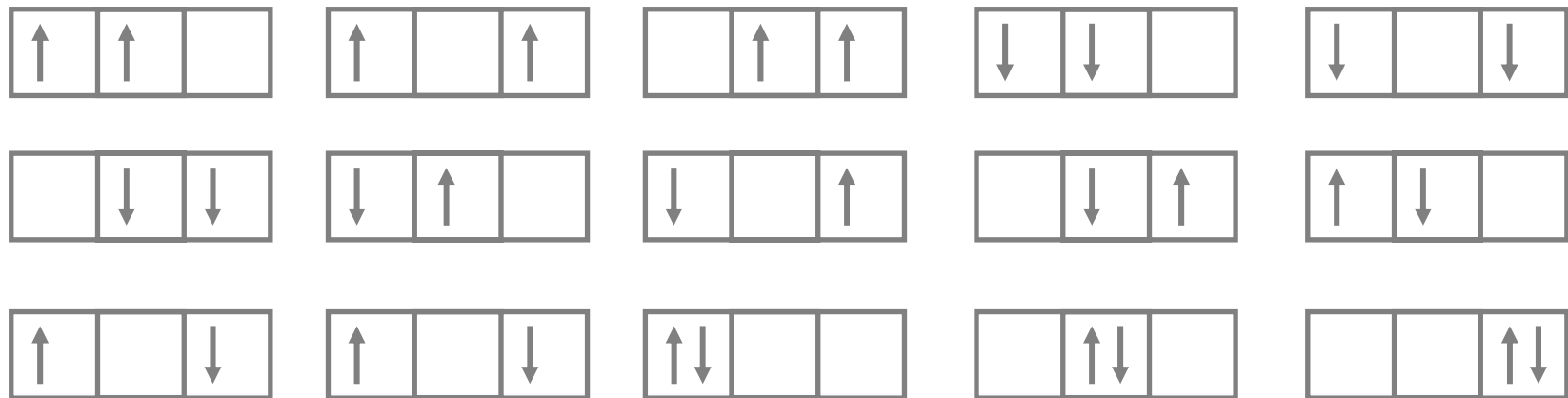
(Rappels:  $l$  = orbital,  $S$  = spin

$M_L$  prend des valeurs entières comprises entre  $-L$  et  $+L$ ,  
 $M_S$  prend des valeurs comprises entre  $-S$  et  $+S$ )

# F- Traitement complet: C ( $1s^2 2s^2 2p^2$ )

- Sous-couche p: 2 électrons

$$\text{nb microétats} = \frac{n!}{e! h!} = \frac{6!}{2! 4!} = 15$$



Microétats caractérisés par  $M_L$  et  $M_S$

$M_L =$

$-1$	$0$	$+1$	
↑	↑		$M_L = -1 + 0 = -1$
↑		↑	
↓		↑	$M_L = -1 + 1 = 0$
↑			
↑			$M_L = -1 + (-1) = -2$
		↑	$M_L = 1 + 1 = 2$
		↓	
↑	↑		$M_L = 0 + 1 = 1$
	↓	↑	

$M_S =$

↑			}	$M_S = 1/2 - 1/2 = 0$
		↑		
↓		↑		
↑		↑	}	$M_S = 1/2 + 1/2 = 1$
	↑	↑		
↓		↓	}	$M_S = -1/2 - 1/2 = -1$
	↓	↓		

$$M_L = \begin{array}{cccc} & +1 & 0 & -1 & \\ +2 & \uparrow\downarrow & & & 0 \\ 0 & & \uparrow\downarrow & & 0 \\ -2 & & & \uparrow\downarrow & 0 \\ +1 & \uparrow & \uparrow & & +1 \\ 0 & \uparrow & & \uparrow & +1 \\ -1 & & \uparrow & \uparrow & +1 \\ +1 & \downarrow & \downarrow & & -1 \\ 0 & \downarrow & & \downarrow & -1 \\ -1 & & \downarrow & \downarrow & -1 \\ +1 & \downarrow & \uparrow & & 0 \\ 0 & \downarrow & & \uparrow & 0 \\ -1 & & \downarrow & \uparrow & 0 \\ +1 & \uparrow & \downarrow & & 0 \\ 0 & \uparrow & & \downarrow & 0 \\ -1 & \uparrow & & \downarrow & 0 \end{array} = M_S$$

$M_L$				$M_S$
+2	↑↓			0
0		↑↓		0
-2			↑↓	0
+1	↑	↑		+1
0	↑		↑	+1
-1		↑	↑	+1
+1	↓	↓		-1
0	↓		↓	-1
-1		↓	↓	-1
+1	↓	↑		0
0	↓		↑	0
-1		↓	↑	0
+1	↑	↓		0
0	↑		↓	0
-1	↑		↓	0

Nombre de microétats  $|M_S, M_L\rangle$ :

	$M_S$			
	+1	0	-1	
-2	-	1	-	} 15 micro-états
-1	1	2	1	
0	1	3	1	
1	1	2	1	
2	-	1	-	

# A quels termes correspondent les micro-états ?

		$M_S$					$M_S$		
		+1	0	-1			+1	0	-1
$M_L$	-2	-	1	-	$M_L$	-2	-	+	-
	-1	1	2	1		-1	+	++	+
	0	1	3	1		0	+	+++	+
	1	1	2	1		1	+	++	+
	2	-	1	-		2	-	+	-

- $S = 1$  ( $M_S = +1, 0, -1$ ),  $L = 1$  ( $M_L = +1, 0, -1$ )  $\rightarrow$   $^3P$  (9)
- $S = 0$  ( $M_S = 0$ ),  $L = 2$  ( $M_L = +2, +1, 0, -1, -2$ )  $\rightarrow$   $^1D$  (5)
- $S = 0$  ( $M_S = 0$ ),  $L = 0$  ( $M_L = 0$ )  $\rightarrow$   $^1S$  (1)

# Termes spectro du carbone

- $^1S$ ,  $^1D$ ,  $^3P$
- Lequel correspond au terme fondamental  
??

# F- Terme fondamental

- Terme d'énergie minimale
- Règles de Hund
  - Plus grande multiplicité de spin  $x$  dans  $^x\Gamma$
  - La plus grande dégénérescence orbitale (H>G>F>D>P>S).
- Carbone:  $^1S$ ,  $^1D$ ,  $^3P$  ?



- Exemples de métaux d:

configuration

terme fondamental

$d^2$	$\begin{array}{ccccc} \uparrow & \uparrow & & & \\ \hline +2 & +1 & 0 & -1 & -2 \end{array}$	$M_l = 3, M_s = 1$	${}^3F$
$d^3$	$\begin{array}{ccccc} \uparrow & \uparrow & \uparrow & & \\ \hline +2 & +1 & 0 & -1 & -2 \end{array}$	$M_l = 3, M_s = 3/2$	${}^4F$
$d^4$	$\begin{array}{ccccc} \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow & \\ \hline +2 & +1 & 0 & -1 & -2 \end{array}$	$M_l = 2, M_s = 2$	${}^5D$
$d^5$	$\begin{array}{ccccc} \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ \hline +2 & +1 & 0 & -1 & -2 \end{array}$	$M_l = 0, M_s = 5/2$	${}^6S$
$d^6$	$\begin{array}{ccccc} \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ \downarrow & & & & \\ \hline +2 & +1 & 0 & -1 & -2 \end{array}$	$M_l = 2, M_s = 2$	${}^5D$

# Termes fondamentaux (gras)

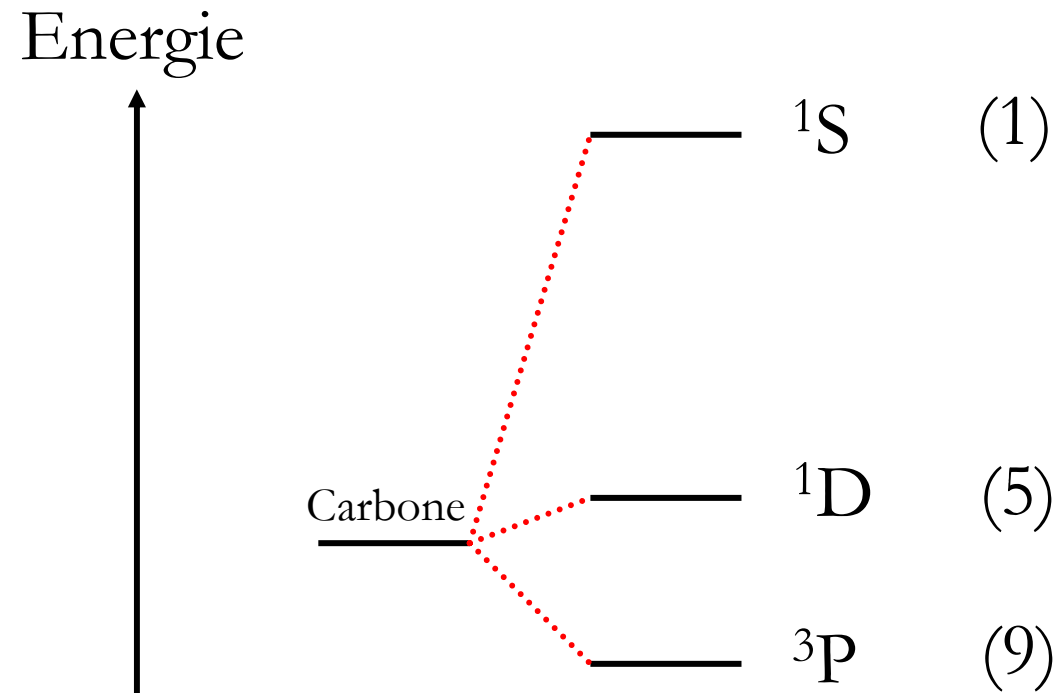
Conf	Dégén.	Termes									
s <sup>1</sup>		<b>2S</b>									
s <sup>2</sup> ,		<b>1S</b>									
p <sup>1</sup> , p <sup>5</sup>	6	<b>2P</b>									
p <sup>2</sup> , p <sup>4</sup>	15	<b>1S</b>	<b>1D</b>	<b>3P</b>							
p <sup>3</sup>	20	<b>2P</b>	<b>2D</b>	<b>4S</b>							
d <sup>1</sup> , d <sup>9</sup>	10	<b>2D</b>									
d <sup>2</sup> , d <sup>8</sup>	45	<b>1S</b>	<b>1D</b>	<b>1G</b>	<b>3P</b>	<b>3F</b>					
d <sup>3</sup> , d <sup>7</sup>	120	<b>2P</b>	<b>2D (2)</b>	<b>2F</b>	<b>2G</b>	<b>2H</b>	<b>4P</b>	<b>4F</b>			
d <sup>4</sup> , d <sup>6</sup>	210	<b>1S (2)</b>	<b>1D (2)</b>	<b>1F</b>	<b>1G (2)</b>	<b>1I</b>	<b>3P (2)</b>	<b>3D</b>			
		<b>3F (2)</b>	<b>3G</b>	<b>3H</b>	<b>5D</b>						
d <sup>5</sup>	252	<b>2S</b>	<b>2P</b>	<b>2D (3)</b>	<b>2F (2)</b>	<b>2G (2)</b>	<b>2H</b>	<b>2I</b>	<b>4P</b>		
		<b>4D</b>	<b>4F</b>	<b>4G</b>	<b>6S</b>						

Rappel: S (L = 0), P (L = 1), D (L = 2), F (L = 3), G (L = 4), H (L = 5)

Terme fondamental dans «  $2S+1L$  »:

L le + élevé, S le plus élevé

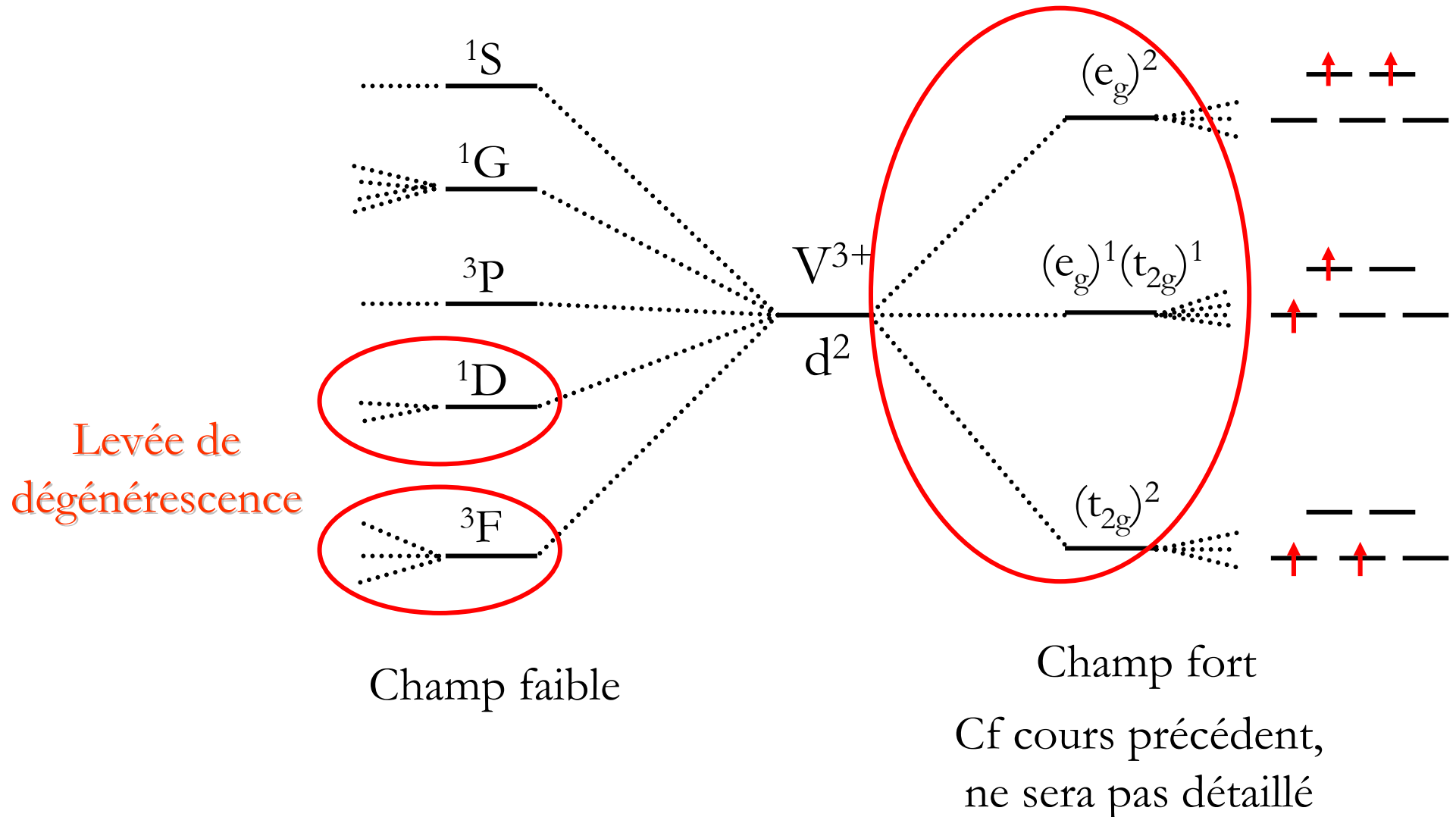
# Conclusion: Termes spectro du carbone



### III- Effet du champ de ligand en champs fort / faible

**Quand un ion sphérique est placé dans un environnement de plus basse symétrie il y a levée de dégénérescence des termes**

# A – Levée de dégénérescence en symétrie Oh



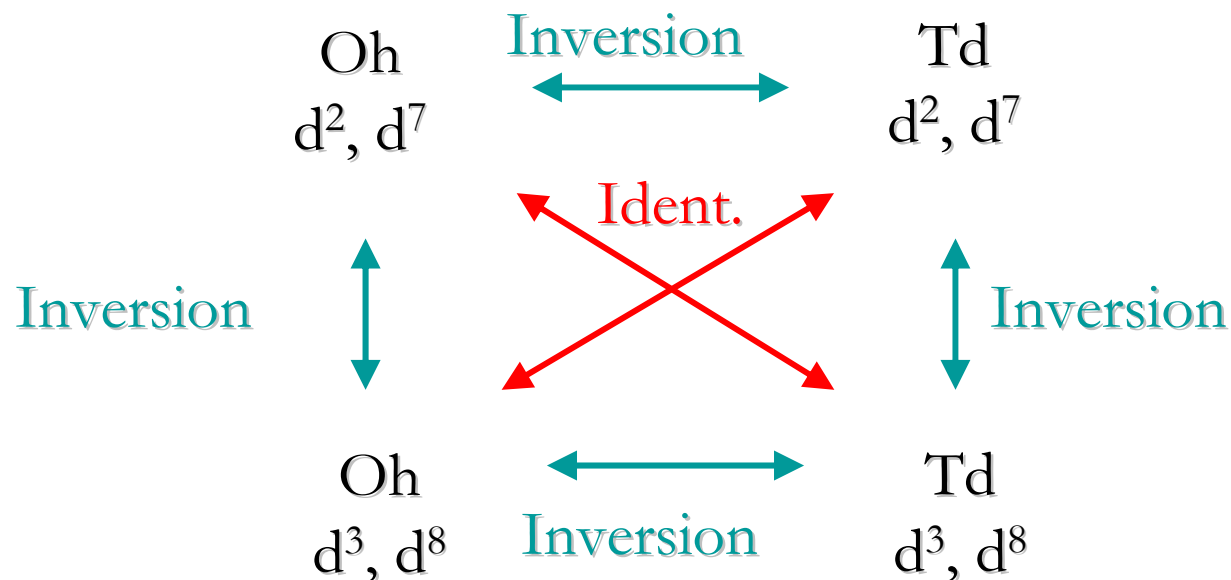
# Métaux d

Terme	Nb états	Terme en symétrie Oh
S	1	$A_{1g}$
P	3	$T_{1g}$
D	5	$T_{2g} + E_g$
F	7	$T_{1g} + T_{2g} + A_{2g}$
G	9	$A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$

- a = Orbitales dégénérées une fois
- A = Etats dégénérés une fois
- e = Orbitales dégénérées deux fois
- E = Etats dégénérés deux fois
- t = Orbitales dégénérées trois fois
- T = Etats dégénérés trois fois
- Indices 1 et 2 = Pour distinguer les états de dégénérescences semblables
- Indices g et u = Pour les molécules qui ont un centre de symétrie (g = symétrique, u = antisymétrique par rapport à un centre d'inversion)

## B- Diagrammes de corrélation = diagrammes d'Orgel (champ faible)

- Energie des termes en fonction de  $\Delta$
- On représente les termes excités de même multiplicité que le terme fondamental
- Transitions possibles entre terme fondamental et les autres

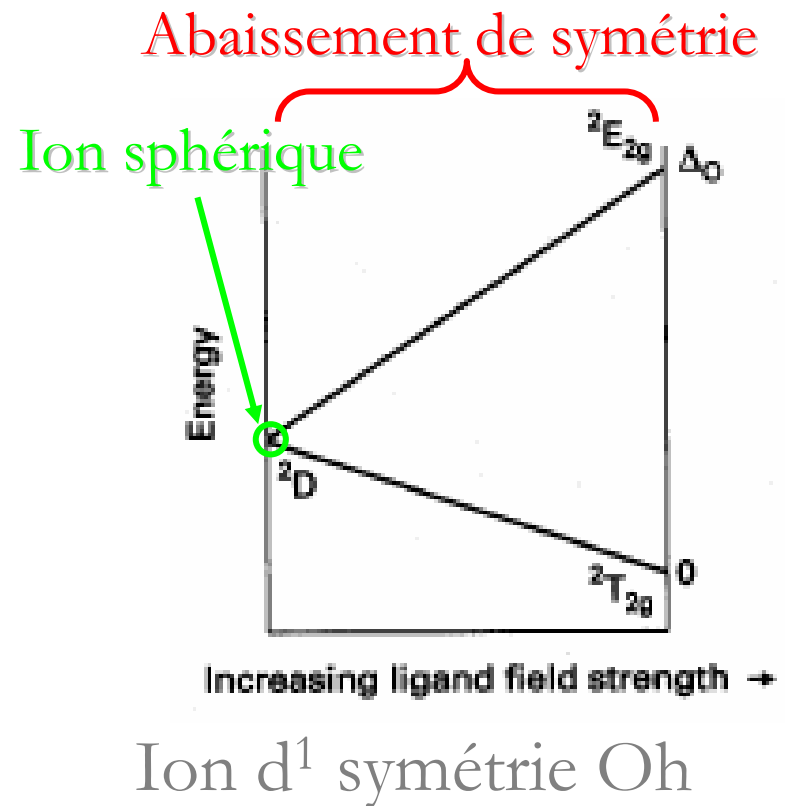


# Ion d<sup>1</sup> en symétrie Oh

Conf	Dégén.	Termes							
s <sup>1</sup>		2S							
s <sup>2</sup> ,		1S							
p <sup>1</sup> , p <sup>5</sup>	6	2P							
p <sup>2</sup> , p <sup>4</sup>	15	1S	1D	3P					
p <sup>3</sup>	20	2P	2D	4S					
d <sup>1</sup> , d <sup>9</sup>	10	2D							
d <sup>2</sup> , d <sup>8</sup>	45	1S	1D	1G	3P	3F			
d <sup>3</sup> , d <sup>7</sup>	120	2P	2D (2)	2F	2G	2H	4P	4F	
d <sup>4</sup> , d <sup>6</sup>	210	1S (2)	1D (2)	1F	1G (2)	1I	3P (2)	3D	
		3F (2)	3G	3H	5D				
d <sup>5</sup>	252	2S	2P	2D (3)	2F (2)	2G (2)	2H	2I 4P	
		4D	4F	4G	6S				

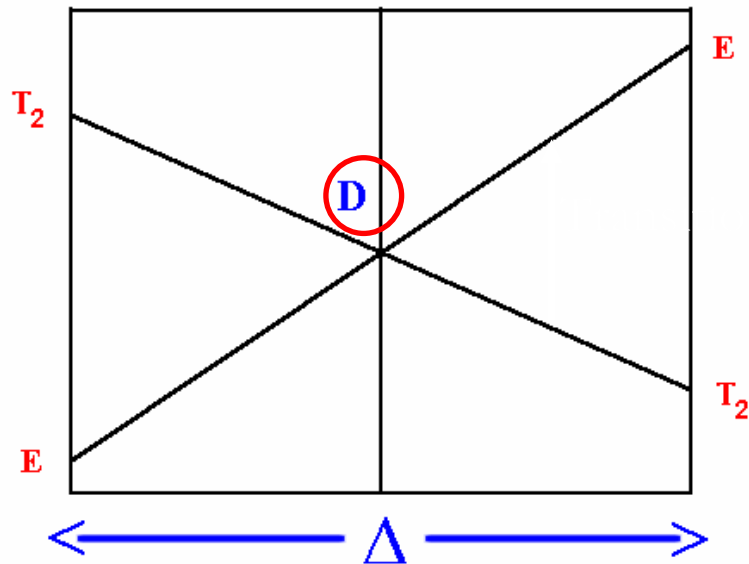
- Levée de dégénérescence en symétrie ( $\Delta_o$ ):

Terme	Nb états	Terme en symétrie Oh
S	1	A <sub>1g</sub>
P	3	T <sub>1g</sub>
<b>D</b>	<b>5</b>	<b>T<sub>2g</sub> + E<sub>g</sub></b>
F	7	T <sub>1g</sub> + T <sub>2g</sub> + A <sub>2g</sub>
G	9	A <sub>1g</sub> + E <sub>g</sub> + T <sub>1g</sub> + T <sub>2g</sub>





- $d^1$ : En UV-Vis une transition (pas de terme excité de même multiplicité que le terme fondamental) = Traitement similaire à la situation champ fort



$d^1, d^6$  tétraèdre       $d^1, d^6$  octaèdre  
 $d^4, d^9$  octaèdre       $d^4, d^9$  tétraèdre

Diagramme d'Orgel complet

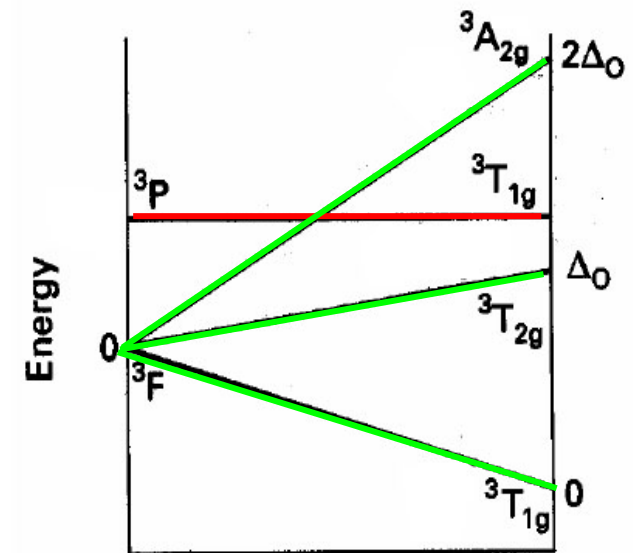
Conf	Dégén.	Termes									
$s^1$		2S									
$s^2,$		1S									
$p^1, p^5$	6	2P									
$p^2, p^4$	15	1S	1D	3P							
$p^3$	20	2P	2D	4S							
$d^1, d^9$	10	2D									
$d^2, d^8$	45	1S	1D	1G	3P	3F					
$d^3, d^7$	120	2P	2D (2)	2F	2G	2H	4P	4F			
$d^4, d^6$	210	1S (2)	1D (2)	1F	1G (2)	1I	3P (2)	3D			
		3F (2)	3G	3H	5D						
$d^5$	252	2S	2P	2D (3)	2F (2)	2G (2)	2H	2I	4P		
		4D	4F	4G	6S						

# Ion d<sup>2</sup> en symétrie Oh

Conf	Dégén.	Termes	
s <sup>1</sup>		2S	
s <sup>2</sup> ,		1S	
p <sup>1</sup> , p <sup>5</sup>	6	2P	
p <sup>2</sup> , p <sup>4</sup>	15	1S	3P
p <sup>3</sup>	20	2P	4S
d <sup>1</sup> , d <sup>9</sup>	10	2D	
d <sup>2</sup> , d <sup>8</sup>	45	1S	1D 1G 3P 3F
d <sup>3</sup> , d <sup>7</sup>	120	2P	2D (2) 2F 2G 2H 4P 4F
d <sup>4</sup> , d <sup>6</sup>	210	1S (2) 1D (2)	1F 1G (2) 1I 3P (2) 3D
d <sup>5</sup>	252	3F (2) 3G	3H 5D
		2S 2P 2D (3) 2F (2) 2G (2) 2H	2I 4P
		4D 4F 4G	6S

- Levée de dégénérescence en symétrie ( $\Delta_o$ ):

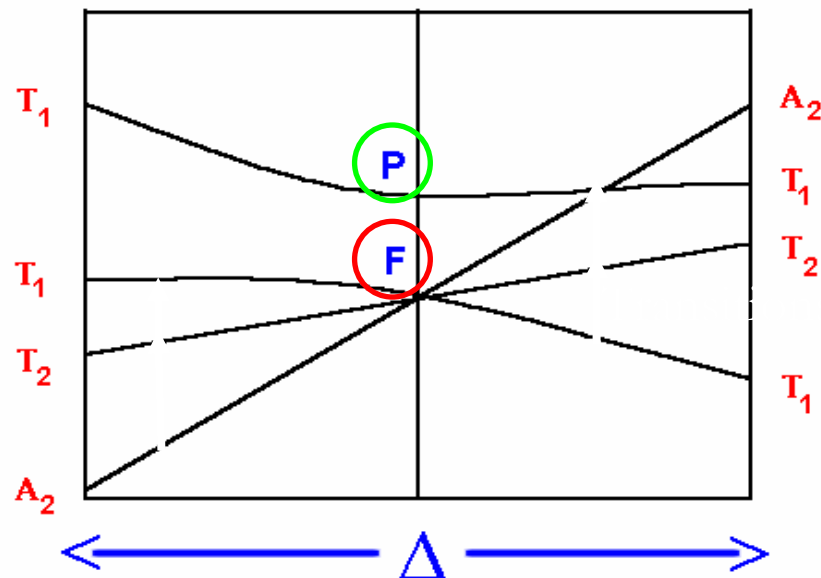
Terme	Nb états	Terme en symétrie Oh
S	1	A <sub>1g</sub>
P	3	T <sub>1g</sub>
D	5	T <sub>2g</sub> + E <sub>g</sub>
F	7	T <sub>1g</sub> + T <sub>2g</sub> + A <sub>2g</sub>
G	9	A <sub>1g</sub> + E <sub>g</sub> + T <sub>1g</sub> + T <sub>2g</sub>



Increasing ligand field strength →

Ion d<sup>2</sup> symétrie Oh

- + de deux transitions (un terme excité de même multiplicité que le terme fondamental)

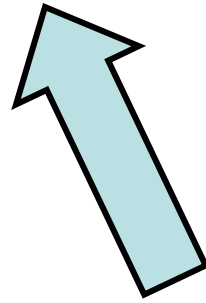


$d^2, d^7$  tétraèdre      $d^2, d^7$  octaèdre  
 $d^3, d^8$  octaèdre      $d^3, d^8$  tétraèdre

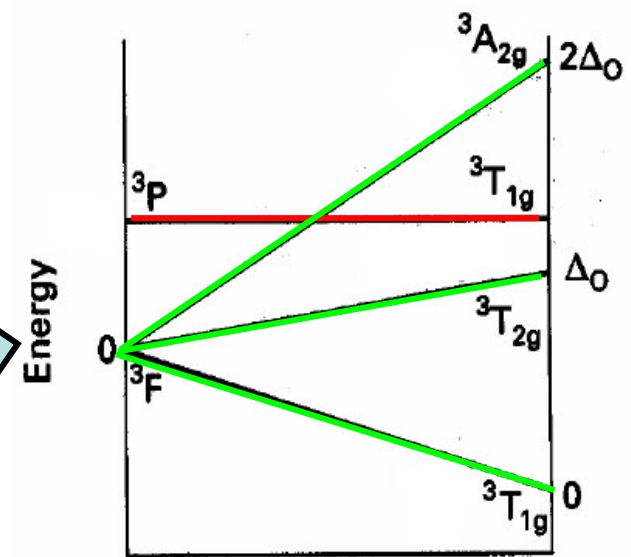
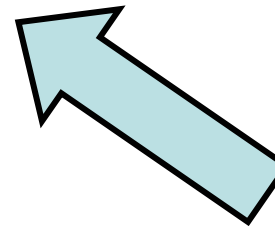
Diagramme d'Orgel complet

Conf	Dégén.	Termes									
$s^1$		2S									
$s^2,$		1S									
$p^1,$ $p^5$	6	2P									
$p^2,$ $p^4$	15	1S	1D	3P							
$p^3$	20	2P	2D	4S							
$d^1,$ $d^9$	10	2D									
$d^2,$ $d^8$	45	1S	1D	1G	3P	3F					
$d^3,$ $d^7$	120	2P	2D (2)	2F	2G	2H	4P	4F			
$d^4,$ $d^6$	210	1S (2)	1D (2)	1F	1G (2)	1I	3P (2)	3D			
		3F (2)	3G	3H	5D						
$d^5$	252	2S	2P	2D (3)	2F (2)	2G (2)	2H	2I	4P		
		4D	4F	4G	6S						

# C- Énergie des termes: Paramètre de Racah



Evaluation de la  
différence d'énergie



## C- Énergie des termes: Paramètre de Racah

- 3 termes de Racah: A, **B**, C
- Quantification de la répulsion électrostatique entre électrons (fct N, S, orbitale...)\* →
- $B_{\text{complexe}} < B_{\text{ion libre}}$  Interactions entre électrons plus faibles dans un complexe

\*: obtenus empiriquement par spectroscopie

- Paramètre  $\beta = B / B_0$  ( $B_{\text{complexe}} / B_{\text{ion libre}}$ )
- $\beta$  compris entre 0.3 et 1 pour métaux d.
- % covalence liaison =  $100(1 - \beta)$
- $\beta$  faible = covalence élevée

**Table 13.2** Racah parameters for some *d*-block ions\*

	1+	2+	3+	4+
Ti		720(3.7)		
V		765(3.9)	860(4.8)	
Cr		830(4.1)	1030(3.7)	1040(4.1)
Mn		960(3.5)	1130(3.2)	
Fe		1060(4.1)		
Co		1120(3.9)		
Ni		1080(4.5)		
Cu	1220(4.0)	1240(3.8)		

\*The table gives the *B* parameter with the value of *C/B* in parentheses; *B* is in  $\text{cm}^{-1}$ .

De plus B diminue quand on descend dans le tableau périodique

B diminue quand la délocalisation des électrons d dans le complexe augmente, cad quand la covalence de la liaison M – L augmente

# Estimation de B et $\Delta_o$ (Jörgensen) en fonction de M et L

Grâce à des constantes empiriques  $g, k$  (métal) et  $h, f$  (ligand)

- $B = B_0 (1 - h.k)$   
    ↑  
    Ion libre

- $\Delta_o = f.(\text{ligand}) \times g(\text{métal})$

Rem:  $\Delta_o$  obtenu en  $1000 \text{ cm}^{-1}$  (kiloKaiser)



Métal	g	k	Ligand	f	h
Co <sup>2+</sup>	9.3	0.24	6 Br	0.76	2.3
Co <sup>3+</sup>	19.0	0.35	6CH <sub>3</sub> CO O	0.96	-
Cr <sup>2+</sup>	14.1	-	6Cl	0.80	2.0
Cr <sup>3+</sup>	17.0	0.21	6CN	1.7	2.0
Cu <sup>2+</sup>	12.0	-	6NCS	1.03	-
Fe <sup>2+</sup>	10.0	-	edta	1.20	-
Fe <sup>3+</sup>	14.0	0.24	3 dtp	0.86	2.8
Ir <sup>3+</sup>	32	0.3	3 dip	1.43	-
Mn <sup>2+</sup>	8.5	0.07	3 en	1.28	1.5
Mn <sup>3+</sup>	21	-	6 F	0.90	0.8
Mn <sup>4+</sup>	23	0.5	3 glycine	1.21	-
Mo <sup>3+</sup>	24	0.15	6 H <sub>2</sub> O	1.00	1.0
Ni <sup>2+</sup>	8.9	0.12	6NH <sub>3</sub>	1.25	1.4
Pt <sup>4+</sup>	36	0.5	6NO <sub>2</sub>	1.5	-
Re <sup>4+</sup>	35	0.2	6OH	0.94	-
Rh <sup>3+</sup>	27.0	0.3	3 ox	0.98	1.5
Ti <sup>3+</sup>	20.3	-	3 phen	1.43	-
V <sup>2+</sup>	12.3	0.08	6 py	1.25	-
V <sup>3+</sup>	18.6	-	6 urea	0.91	1.2

$$B = B_0 \times (1 - h)k$$

$$\text{Ir}^{3+}: B_0 = 870$$

$$\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}: B = 870 \times (1 - 0.3) = 610$$

$$\text{Ir}(\text{Cl})_6^{3+}: B = 870 \times (1 - 2 \times 0.3) = 350$$

Métal	g	k	Ligand	f	h
Co <sup>2+</sup>	9.3	0.24	6 Br	0.76	2.3
Co <sup>3+</sup>	19.0	0.35	6CH <sub>3</sub> CO O	0.96	-
Cr <sup>2+</sup>	14.1	-	6Cl	0.80	2.0
Cr <sup>3+</sup>	17.0	0.21	6CN	1.7	2.0
Cu <sup>2+</sup>	12.0	-	6NCS	1.03	-
Fe <sup>2+</sup>	10.0	-	edta	1.20	-
Fe <sup>3+</sup>	14.0	0.24	3 dtp	0.86	2.8
Ir <sup>3+</sup>	32	0.3	3 dip	1.43	-
Mn <sup>2+</sup>	8.5	0.07	3 en	1.28	1.5
Mn <sup>3+</sup>	21	-	6 F	0.90	0.8
Mn <sup>4+</sup>	23	0.5	3 glycine	1.21	-
Mo <sup>3+</sup>	24	0.15	6 H <sub>2</sub> O	1.00	1.0
Ni <sup>2+</sup>	8.9	0.12	6NH <sub>3</sub>	1.25	1.4
Pt <sup>4+</sup>	36	0.5	6NO <sub>2</sub>	1.5	-
Re <sup>4+</sup>	35	0.2	6OH	0.94	-
Rh <sup>3+</sup>	27.0	0.3	3 ox	0.98	1.5
Ti <sup>3+</sup>	20.3	-	3 phen	1.43	-
V <sup>2+</sup>	12.3	0.08	6 py	1.25	-
V <sup>3+</sup>	18.6	-	6 urea	0.91	1.2

$$\Delta_o = f(\text{ligand}) \times g(\text{métal}) \times 1000 \text{ cm}^{-1}$$

$$V(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}: \Delta_o = 18\ 600$$

$$V(\text{CN})_6^{3+}: \Delta_o = 18.6 \times 1.7 = 31\ 620$$

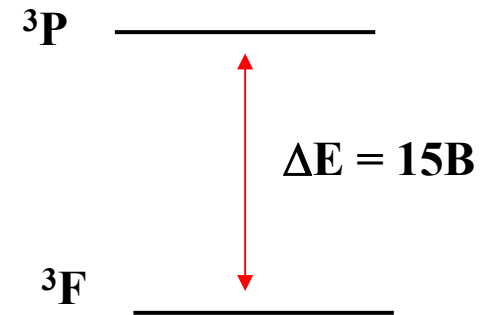
$$V(\text{Cl})_6^{3-}: \Delta_o = 18.6 \times 0.80 = 14880$$

Cl<sup>-</sup>: ligand champ faible

CN<sup>-</sup>: ligand champ fort

# Énergie des termes issus de la configuration $d^2$ ( $Ti^{2+}$ )

- $E(^1S)=A + 14B + 7C$
- $E(^3P)=A + 7B$
- $E(^1D)=A - 3B + 2C$
- $E(^3F)=A - 8B$
- $E(^1G)=A + 4B + 2C$



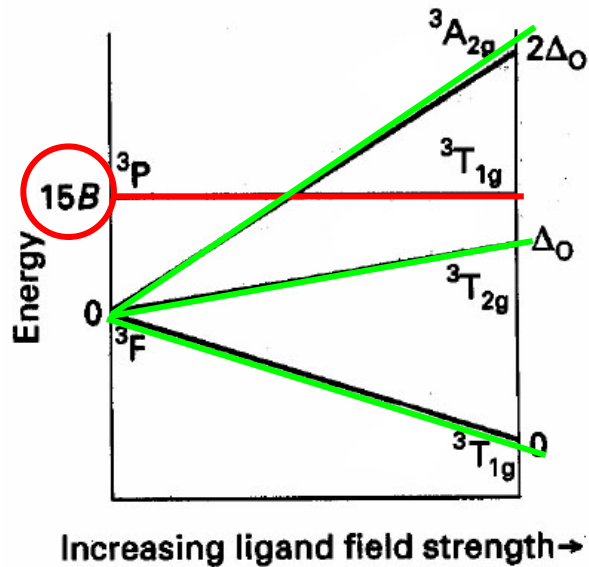
A pas important si on cherche énergie relative

C peut être estimé = 4 B

Terme couramment utilisé: **B**

# Ion $d^2$ en symétrie Oh

Paramètre de Racah



$\Delta_o$  faible par rapport à B

$\Delta_o$  très grand par rapport à B

$\Delta_o$  par rapport au paramètre de Racah B

E- Bilan: Situation champ fort/faible  
dépend de

- B: Terme relatif à la répulsion électronique
- $\Delta_o$ : Champ de ligand

# Réalité: Situation intermédiaire !!!

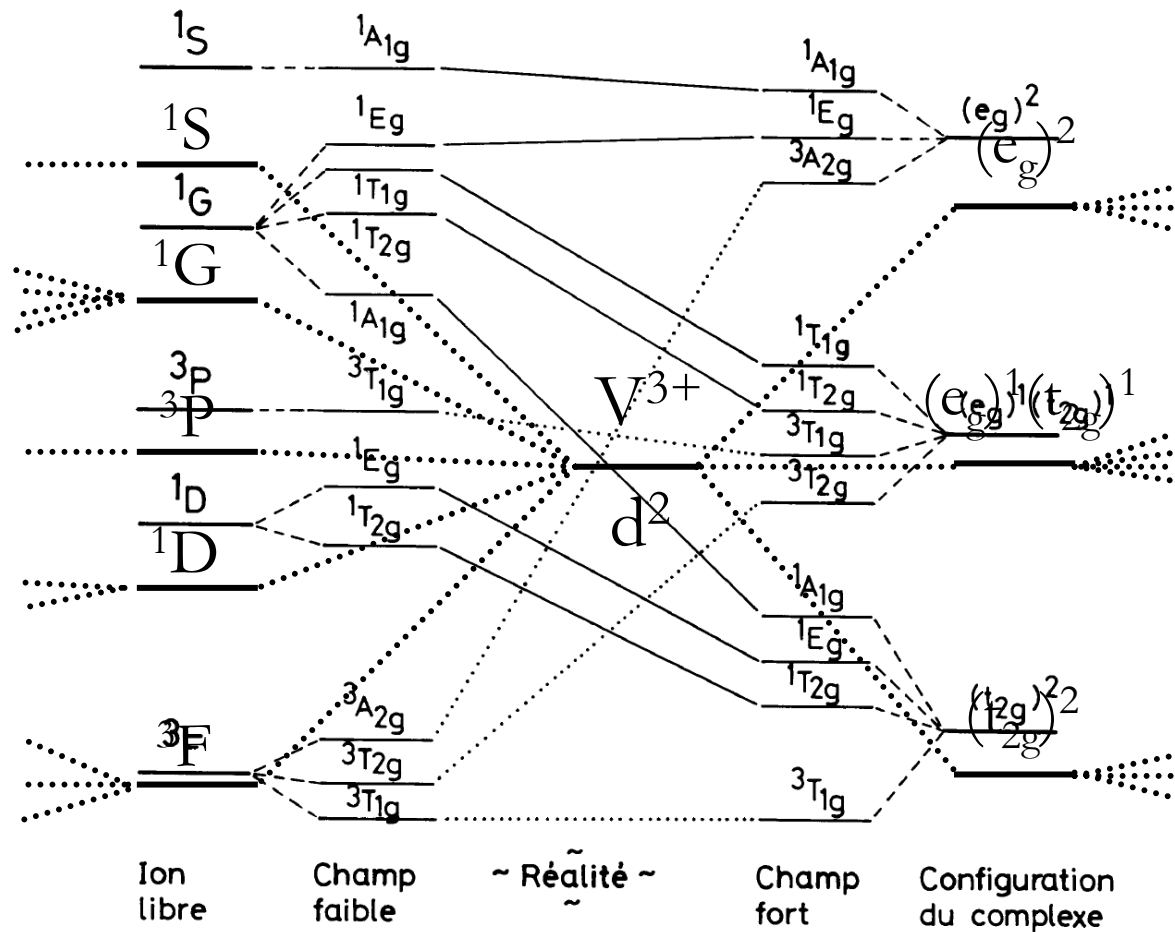


Figure 2-29 : Diagramme de corrélation pour  $V^{III}, d^2$ , en symétrie octaédrique.

## E- Bilan: Situation champ fort/faible dépend de

- B: Terme relatif à la répulsion électronique
- $\Delta_o$ : Champ de ligand

Diagramme de Tanabé-Sugano permettent de traiter les problèmes quelle que soit la situation

# IV. Diagrammes de Tanabé-Sugano

**Energie en fonction du champ  
des ligands**

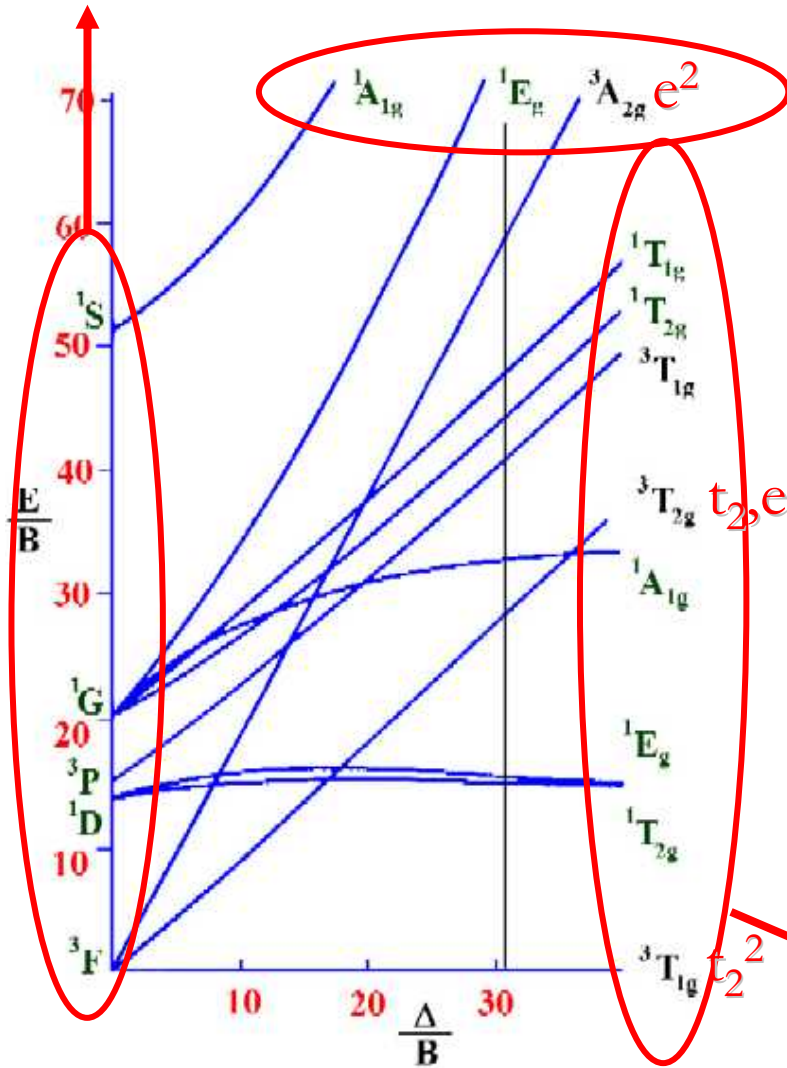


# A- Présentation du diagramme

- Tracés pour  $B/C = 4$
  - Axe x représente l'état fondamental
  - Unité des axes: paramètre B ( $x = \Delta/B$ ,  $y = E/B$ )
  - $d^n(\text{Oh}) = d^{10-n}(\text{Td})$
  - Niveaux inverses entre  $d^n$  et  $d^{10-n}$
- Estimation de  $\Delta$  et B pour un complexe à partir du spectre

# Termes de l'ion libre

$d^2$

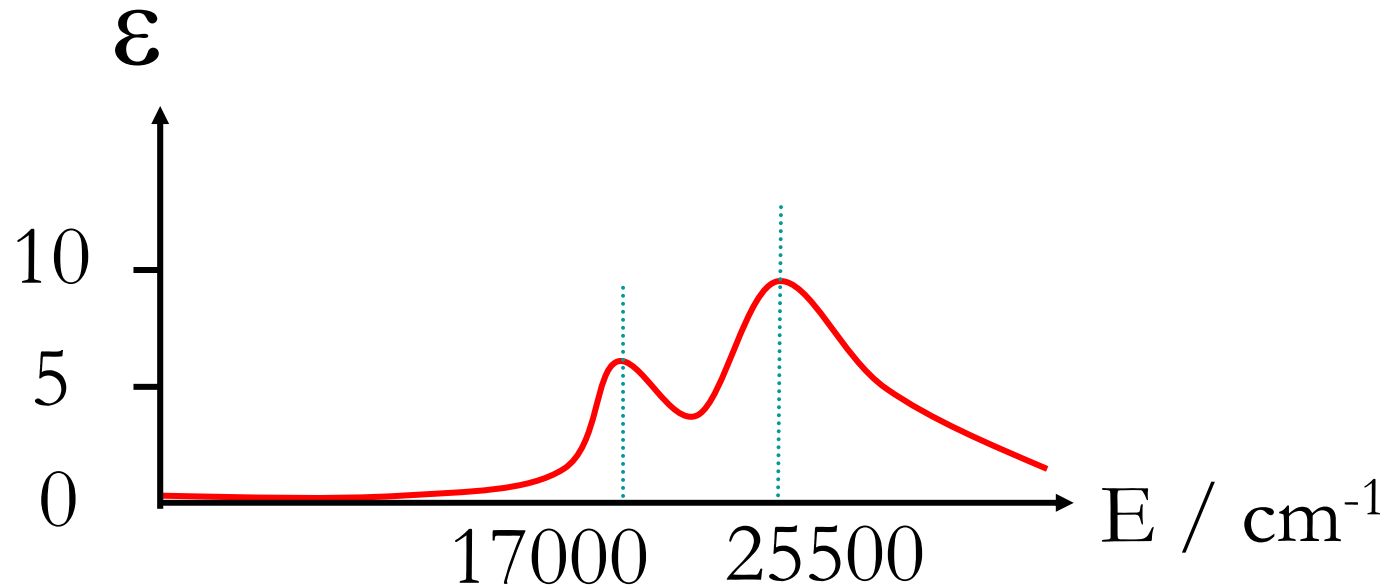


Terme	Nb états	Terme en symétrie Oh
S	1	$A_{1g}$
P	3	$T_{1g}$
D	5	$T_{2g} + E_g$
F	7	$T_{1g} + T_{2g} + A_{2g}$
G	9	$A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$

Termes en symétrie Oh

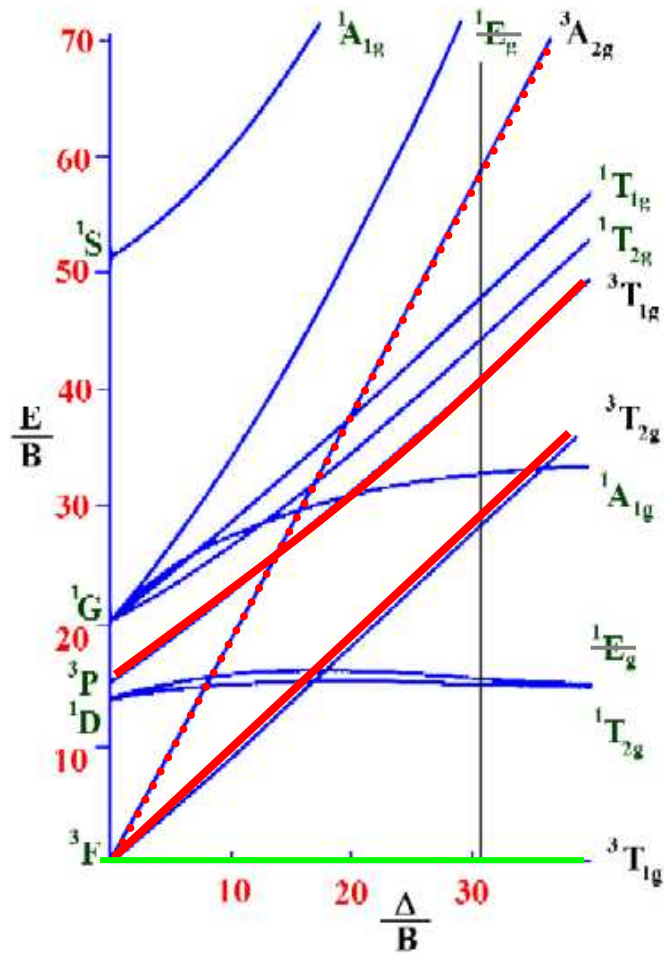
Champs cristallin croissant  
(Levée de dégénérescence)

## B- Interprétation d'un spectre: $V(H_2O)_6^{3+}$

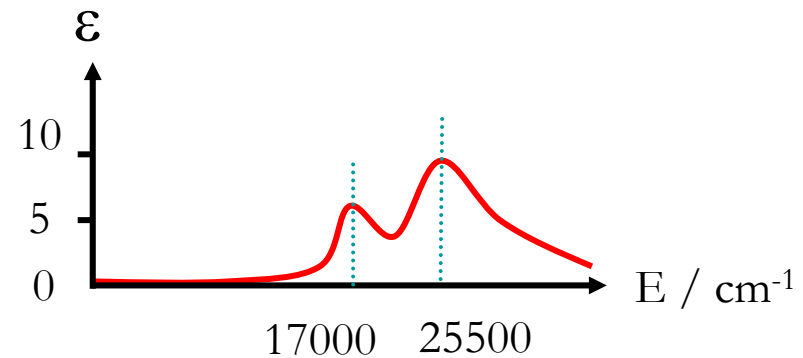
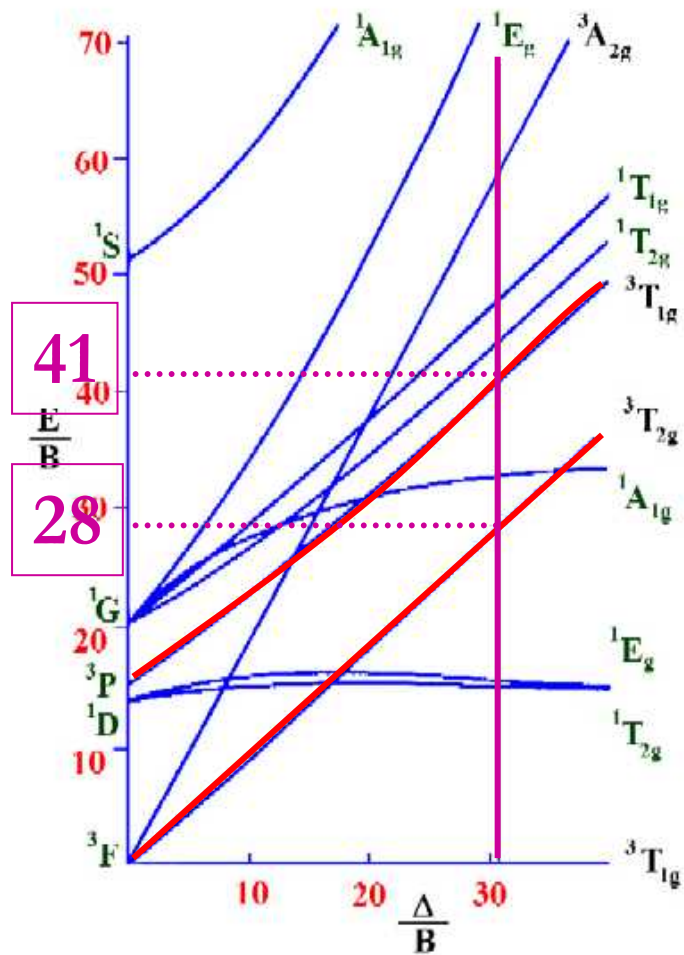


- Diagramme de Tanabé Sugano permet de:
- Attribuer les transitions
  - Calculer B
  - Calculer  $\Delta_o$

# $V(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} = \text{Métal } d^2$

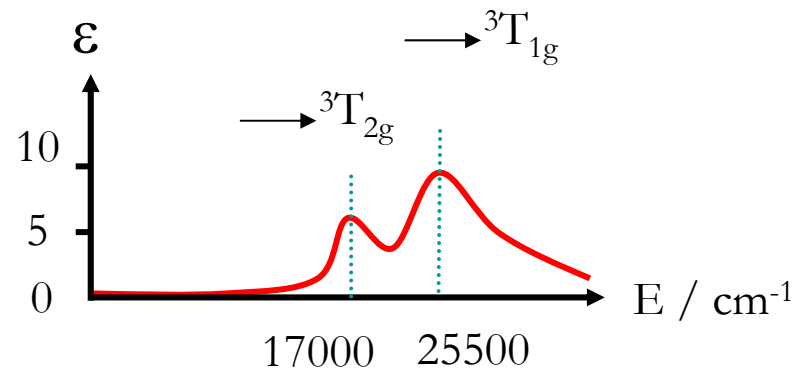
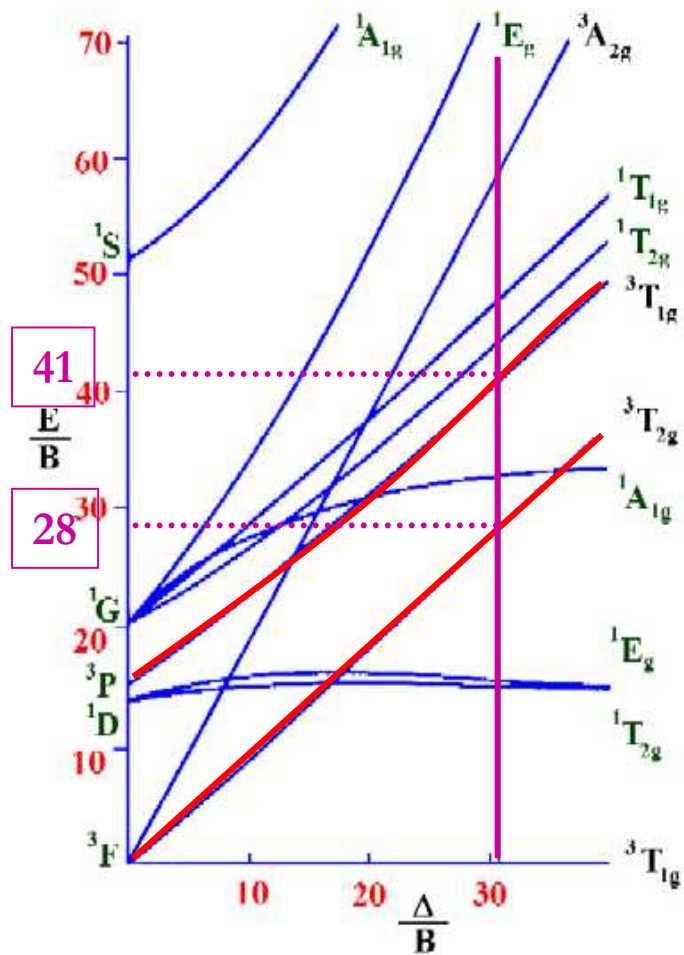


- Transitions à partir de l'état le **plus bas en énergie**  $^3T_{1g}$
- N'aboutissent pas à  $^1E_g$  (impliquerait changement de spin).
- Transitions vers  $^3T_{2g}$  et  $^3T_{1g}$
- $^3A_{2g}$  semblerait aussi possible

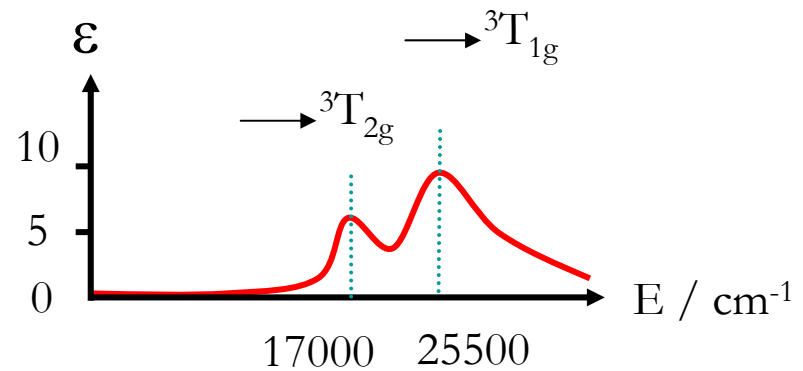
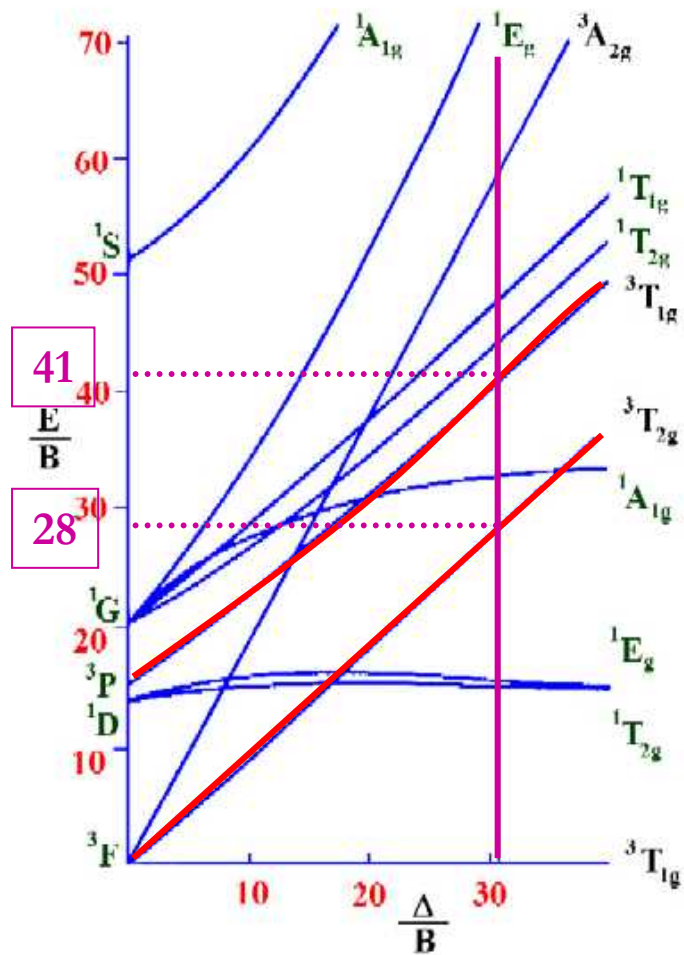


- Rapport des énergies de transition:  
 $25500/17000 = 1.5$
- $\Delta/ B$  correspondant à ce rapport = 31

$$41 / 28 = 1.5$$

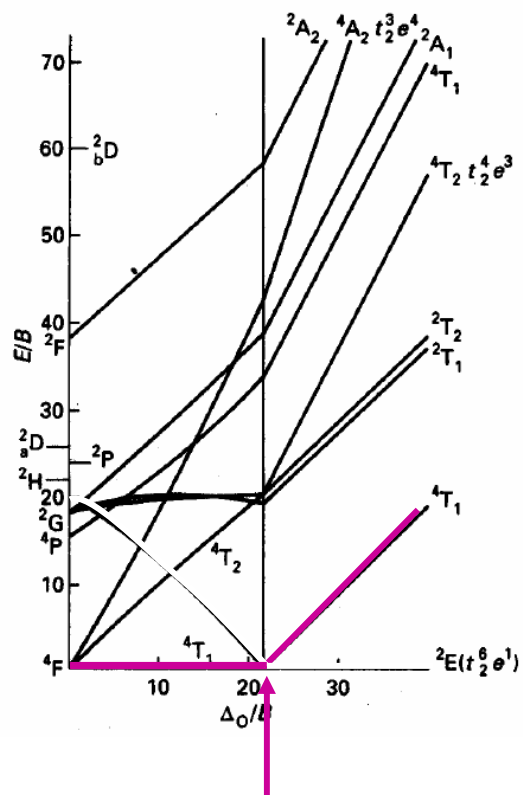


- ${}^3T_{1g}$ :  $E/B = 41$  et  $E = 25500 \text{ cm}^{-1}$   
D'où  $B = E/41 = 622 \text{ cm}^{-1}$
- ${}^3T_{2g}$ :  $E/B = 28$  et  $E = 17000 \text{ cm}^{-1}$   
D'où  $B = E/28 = 607 \text{ cm}^{-1}$



- $B = 615 \text{ cm}^{-1}$  (moyenne)
- $\Delta / B = 31$  donc  $\Delta = 31 \times B$   
Donc  $\Delta = 19065 \text{ cm}^{-1}$

# C- Transition de spin: Ion $d^7$



- Etat fondamental:  
 $4T_1$  champ faible (faible  $\Delta_o$ )  
 $2E$  champ fort ( $\Delta_o$  élevé)
- Transition de spin lorsque le  $\Delta_o = 22$  B !

Changement de pente à  $\Delta_o = 22$  B

$d^7$



# V. Applications des diagrammes de Tanabé Sugano

A. Rubis, émeraude

B. Humidimètre à cobalt

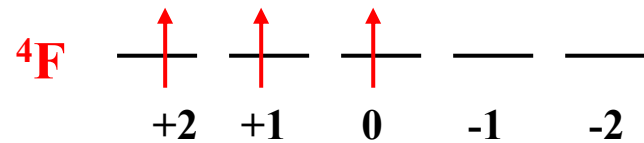
# A- Rubis, émeraude

- Rubis:  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}^{3+}$  ( $\approx 0,5\%$ )
  - Émeraude:  $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18} / \text{Cr}^{3+}$
- Couleur

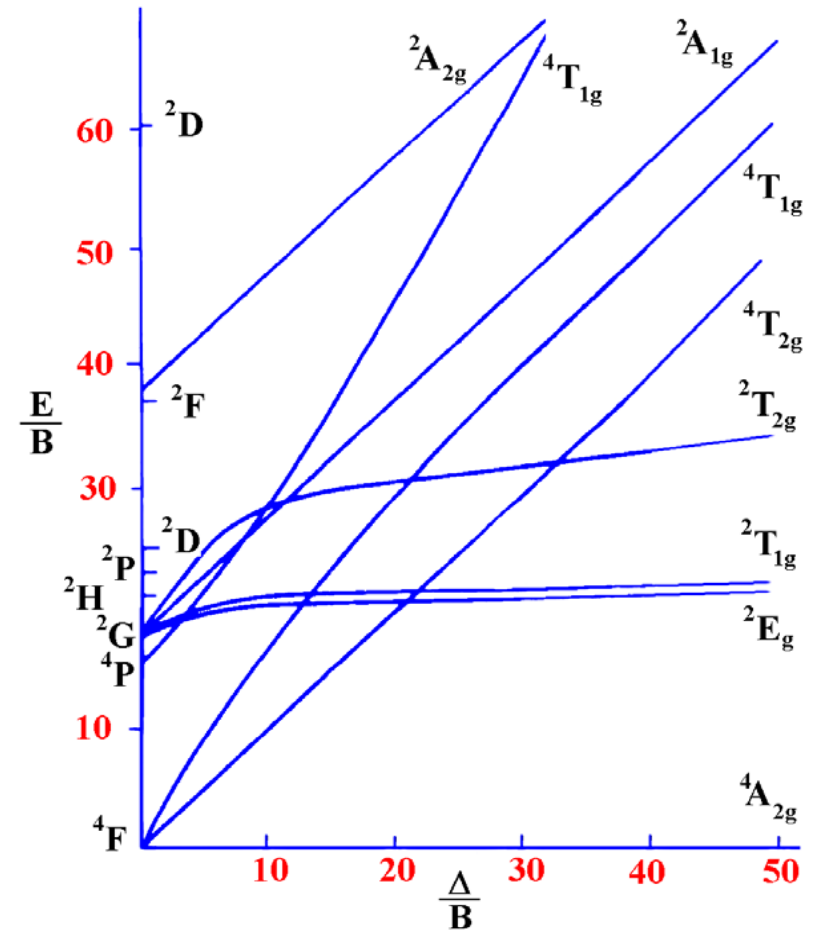
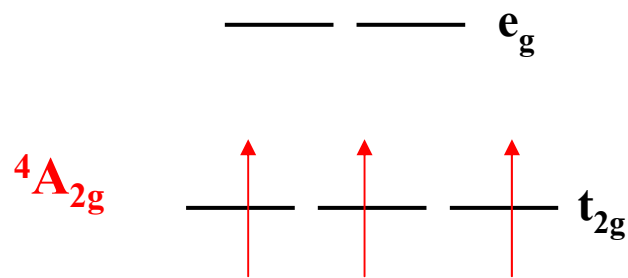


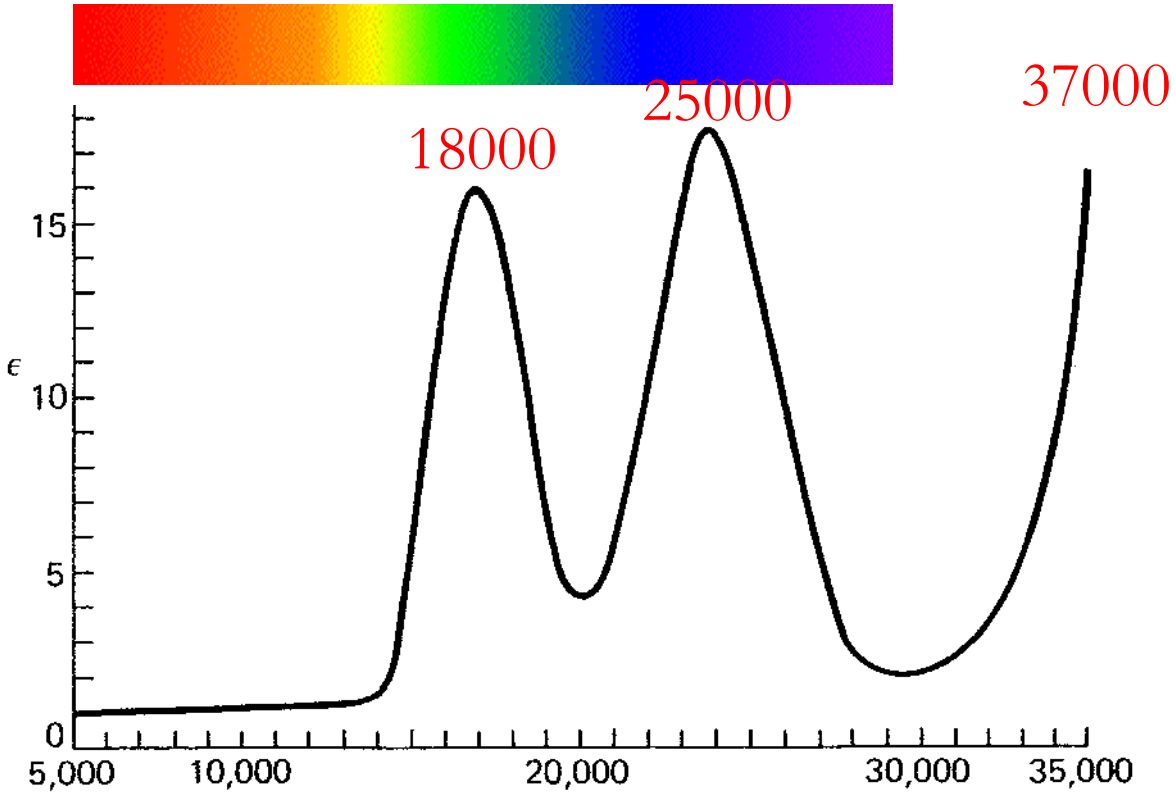
# Ion $\text{Cr}^{3+}$ ( $d^3$ )

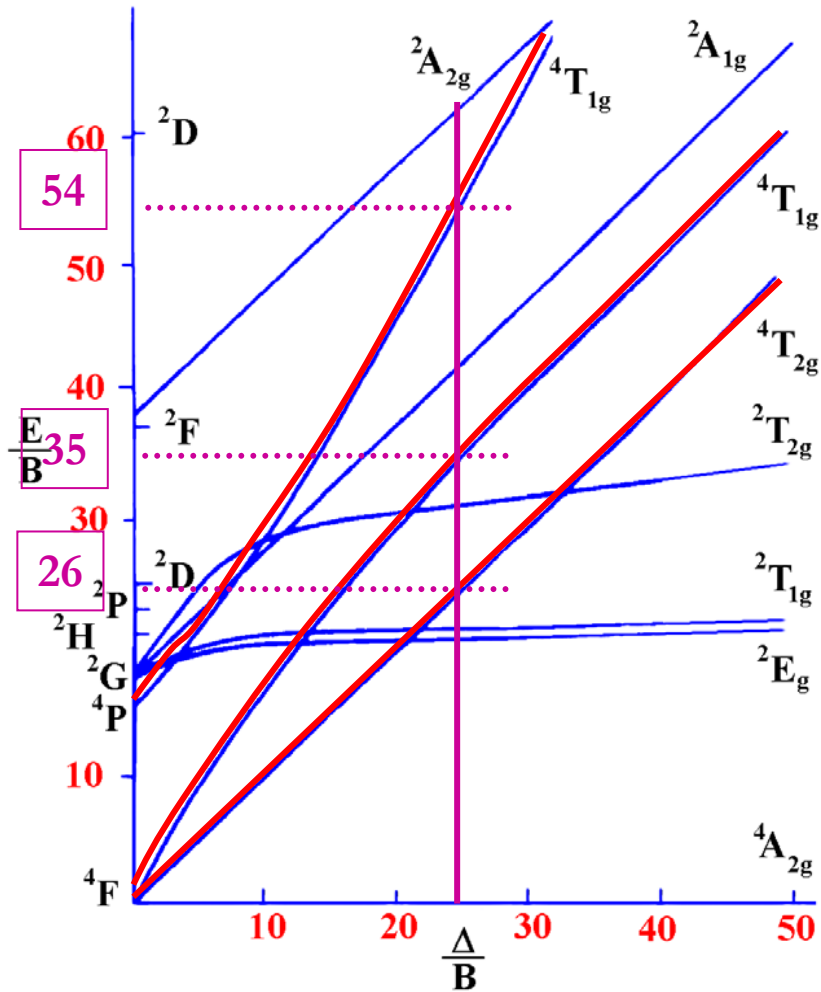
- Libre



- Géométrie octaédrique

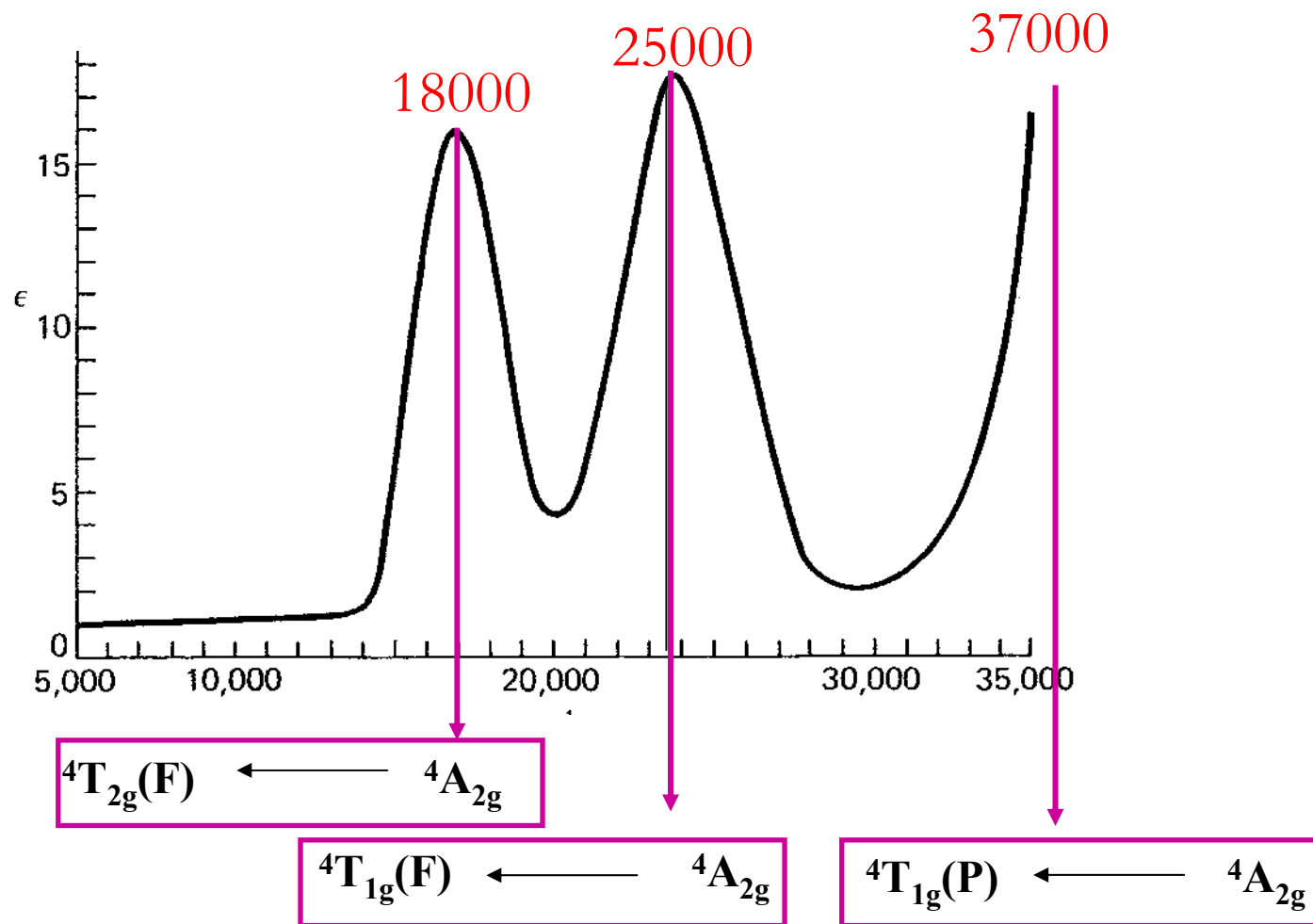


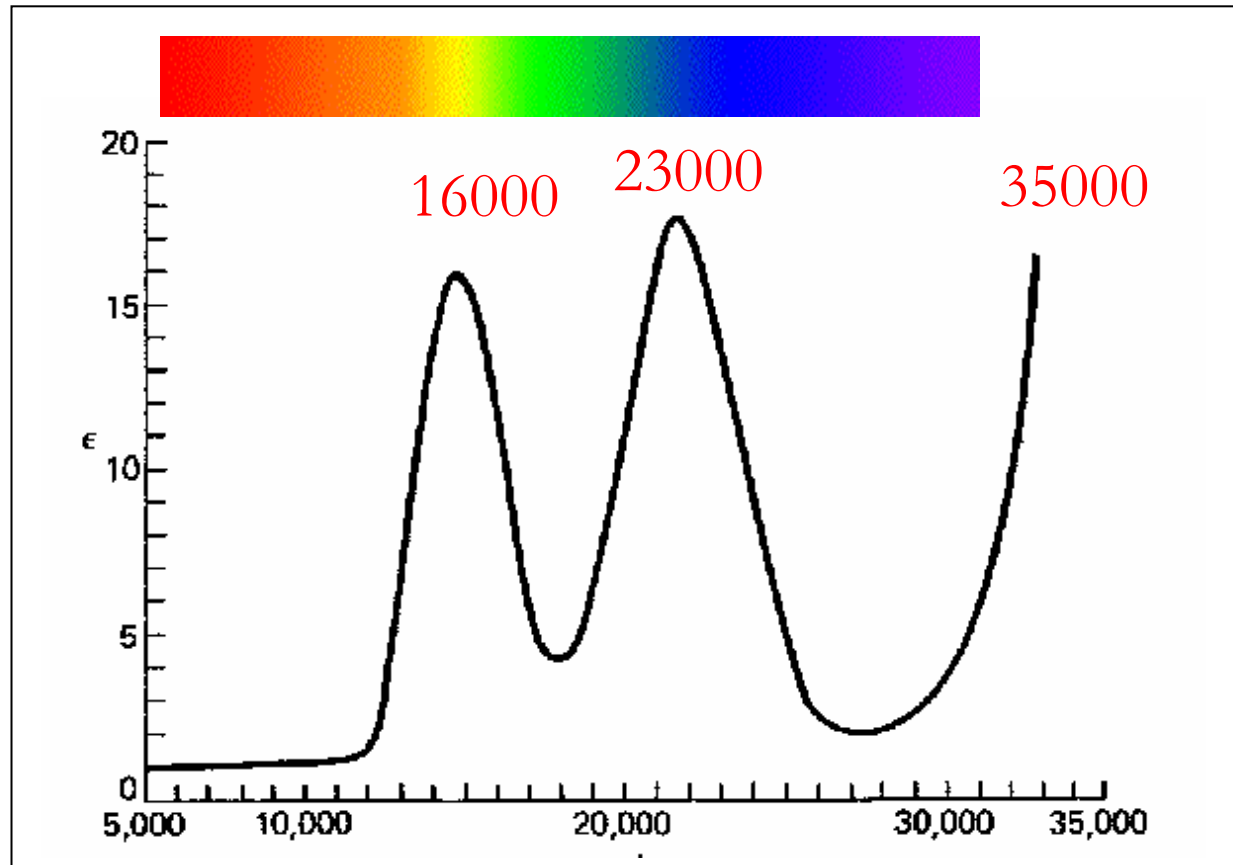


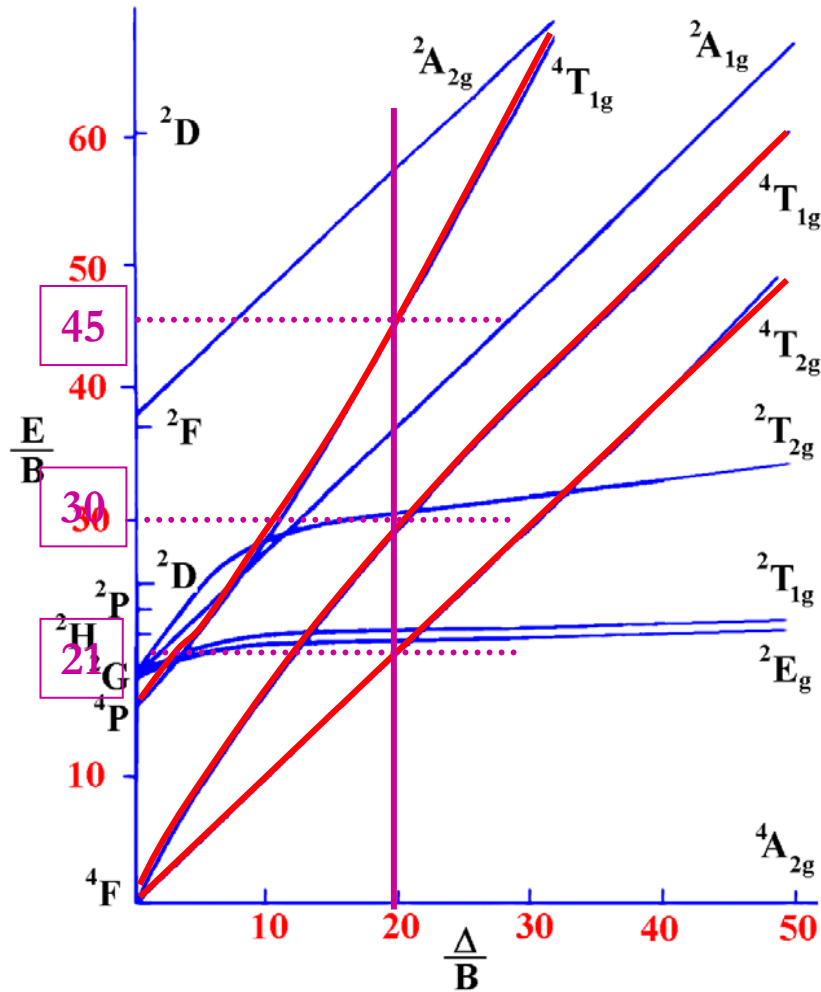


- Transitions à partir de  $^4A_{2g}$
- N'aboutissent pas à  $^2E_g$ ,  $^2A_g$  ou  $^2T_g$
- Transitions vers  $^4T_{1g}$  et  $^4T_{2g}$
- Rapport des énergies de transition:  
 $25000/18000 = 1.35$
- $\Delta/B$  correspondant à ce rapport = 25

$$35 / 26 = 1.4$$

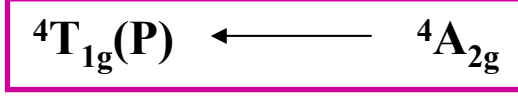
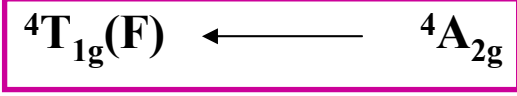
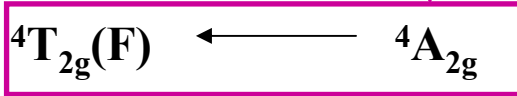
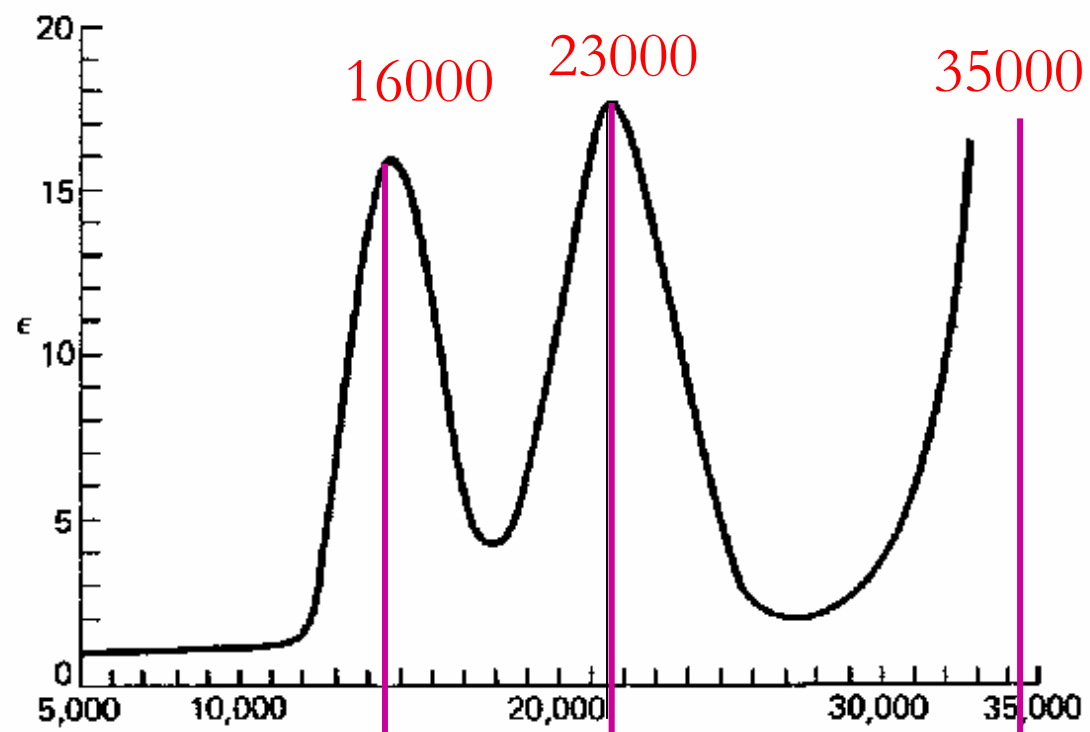






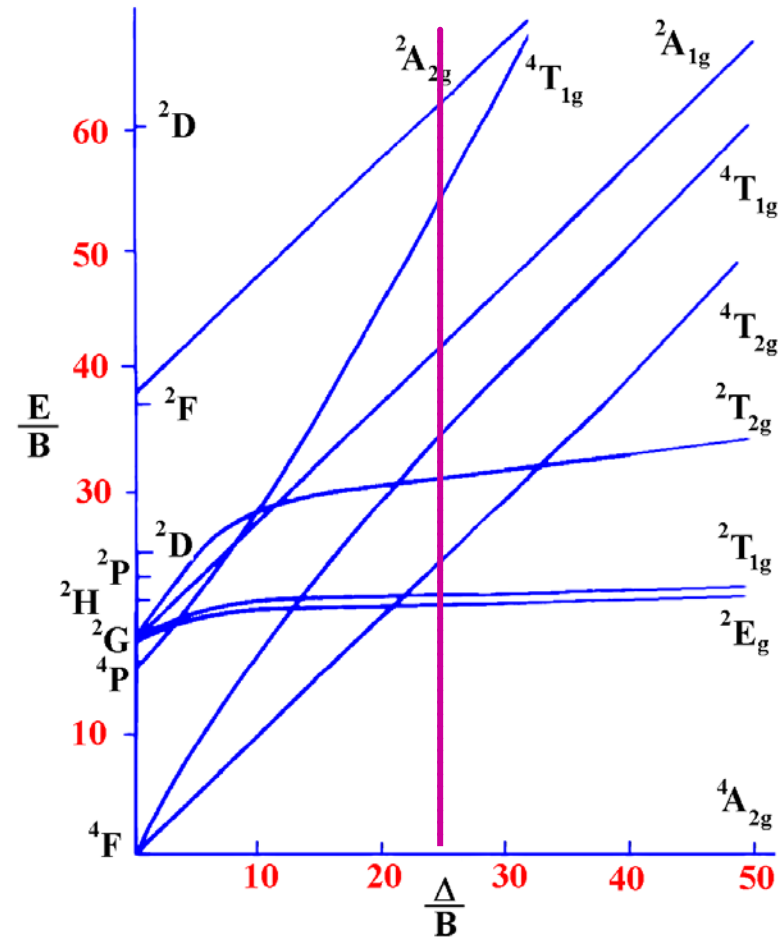
- Transitions à partir de  $4A_{2g}$
- N'aboutissent pas à  $2E_g$ ,  $2A_g$  ou  $2T_g$
- Transitions vers  $4T_{1g}$  et  $4T_{2g}$
- Rapport des énergies de transition:  
 $23000/16000 = 1.45$
- $\Delta/B$  correspondant à ce rapport = 20  
 $30 / 21 = 1.4$





# Conclusion

- Rubis
  - $\text{Cr}^{3+}$  géométrie octaédrique
  - $\Delta/B = 25$ ,  $\Delta = 18000 \text{ cm}^{-1}$
  - $\text{Al}_2\text{O}_3$  : champ de ligand + fort
- Emeraude
  - $\text{Cr}^{3+}$  géométrie octaédrique
  - $\Delta/B = 20$ ,  $\Delta = 16500 \text{ cm}^{-1}$
  - $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$  : champ de ligand + faible



# B- Humidimètre à cobalt (d<sup>7</sup>)



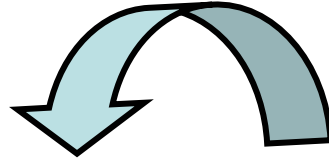
**Entreposage à froid  
des photographies  
aux Archives de la  
Ville de Vancouver**

Sue Bigelow, Conservatrice

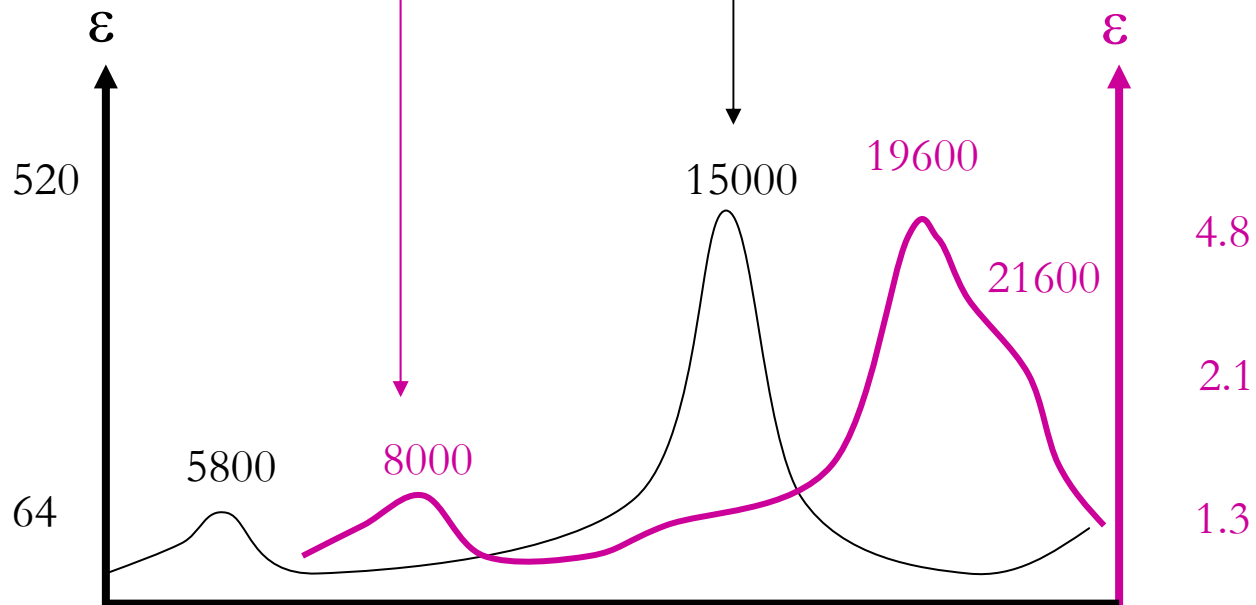
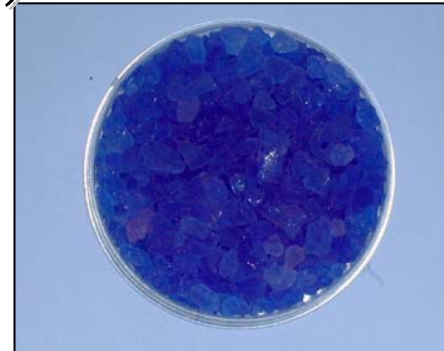
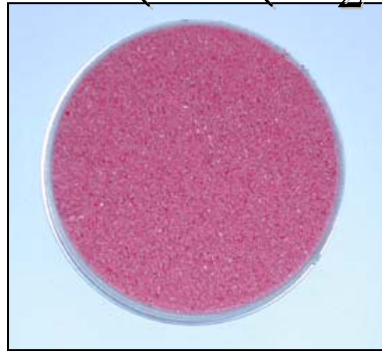
Rapport préparé à l'intention du  
Comité de préservation du Conseil canadien des archives  
mars 2004

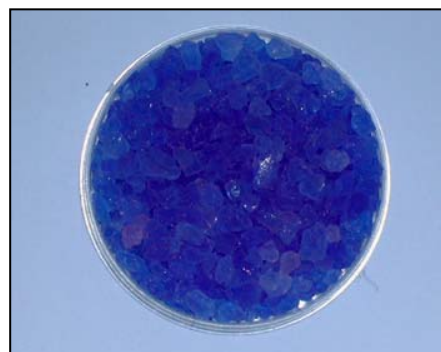
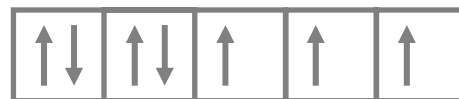
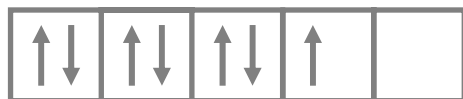


Traces d'eau



Octaèdre ( $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ )    Tétraèdre





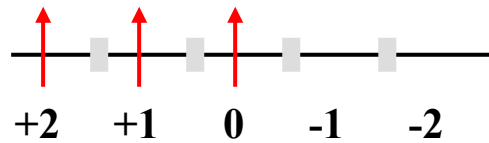
Rose: Octaèdre bas spin

Bleu: Tétraèdre haut spin

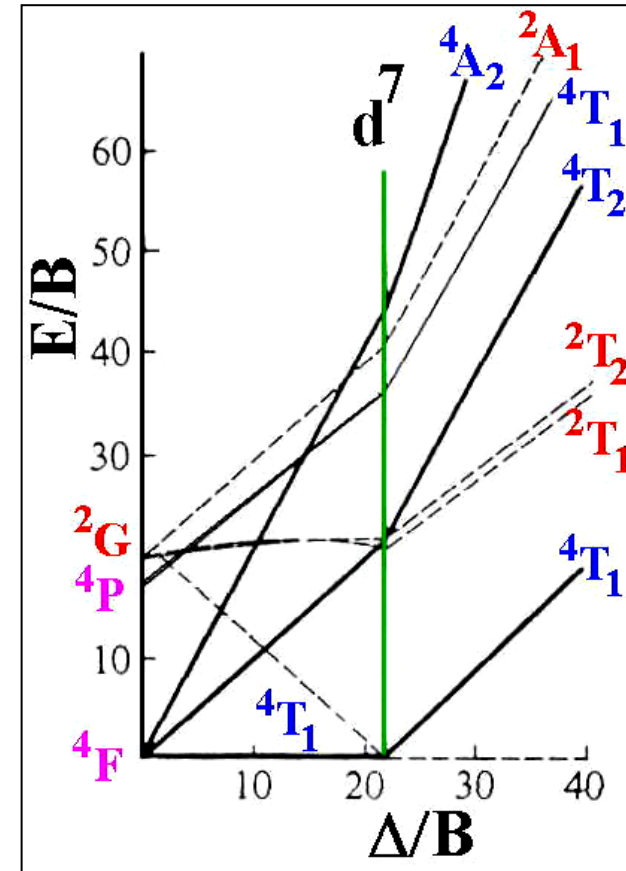
# Rose: Octaèdre bas spin

$\text{Co}^{3+}$ :  $d^7$ , Terme fondamental:

$l = 2$                        $L = 3$                        $\longrightarrow$   $4F$   
 $3 \text{ spins } 1/2$                $2S+1 = 4$

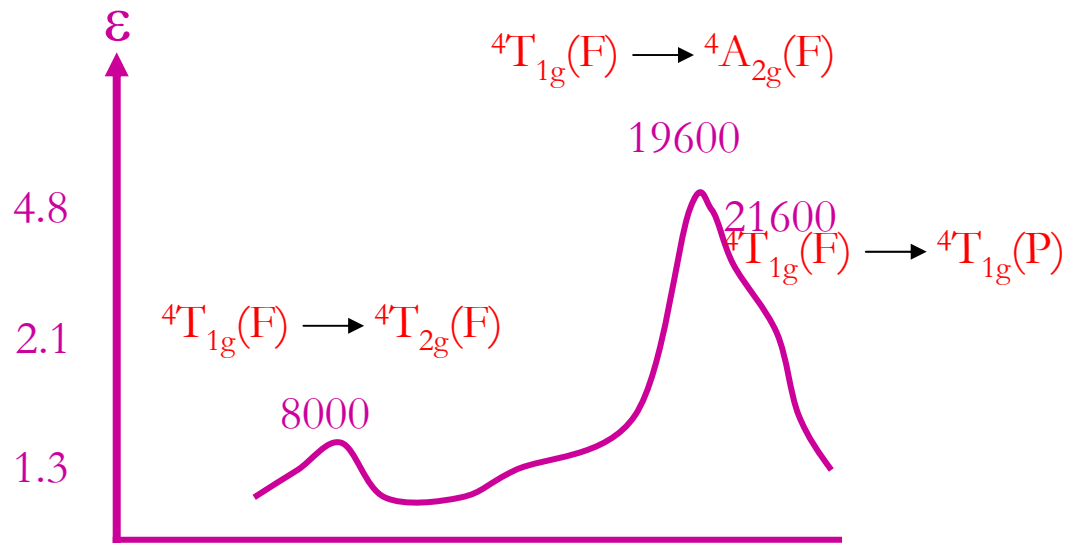


Transition de spin à  $\Delta/B \approx 22$

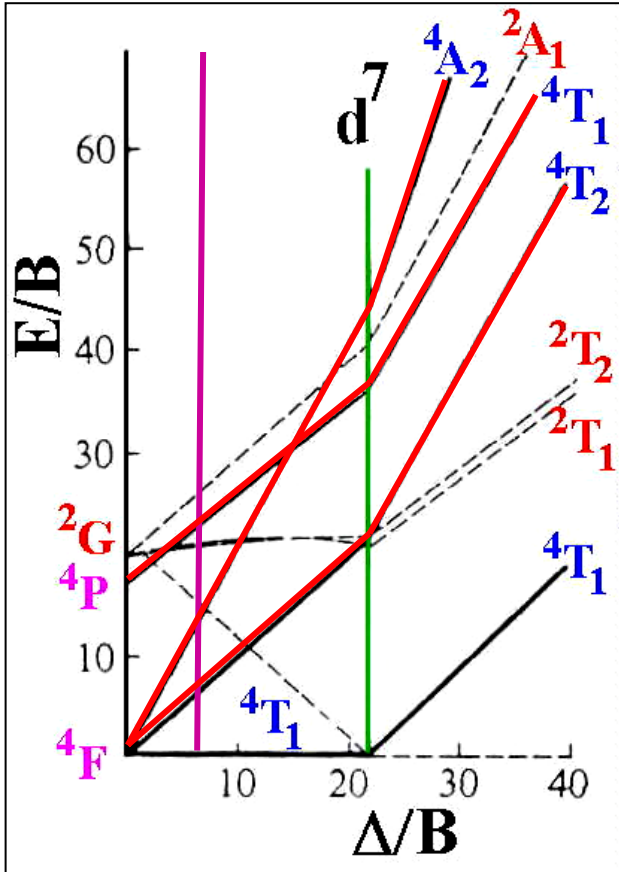


$d^7$  (Oh)

# Rose: Octaèdre bas spin

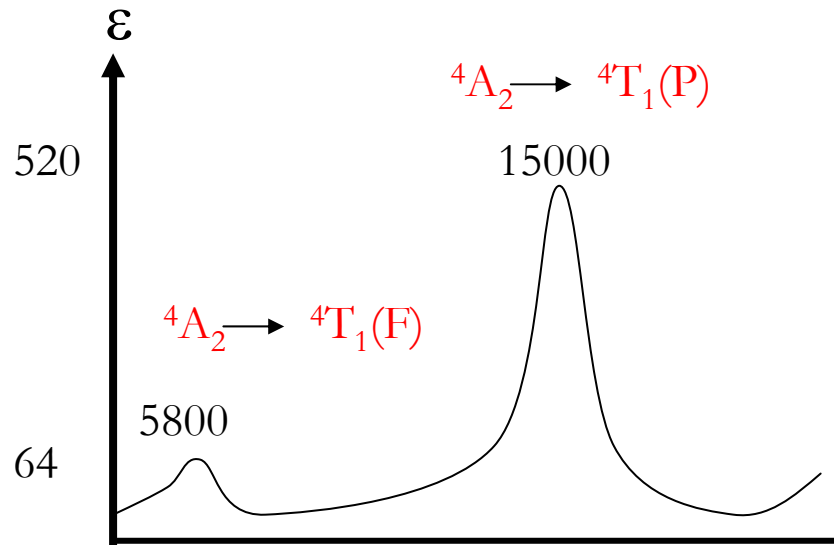


$B = 980 \text{ cm}^{-1}$   
 $\Delta = 9300 \text{ cm}^{-1}$

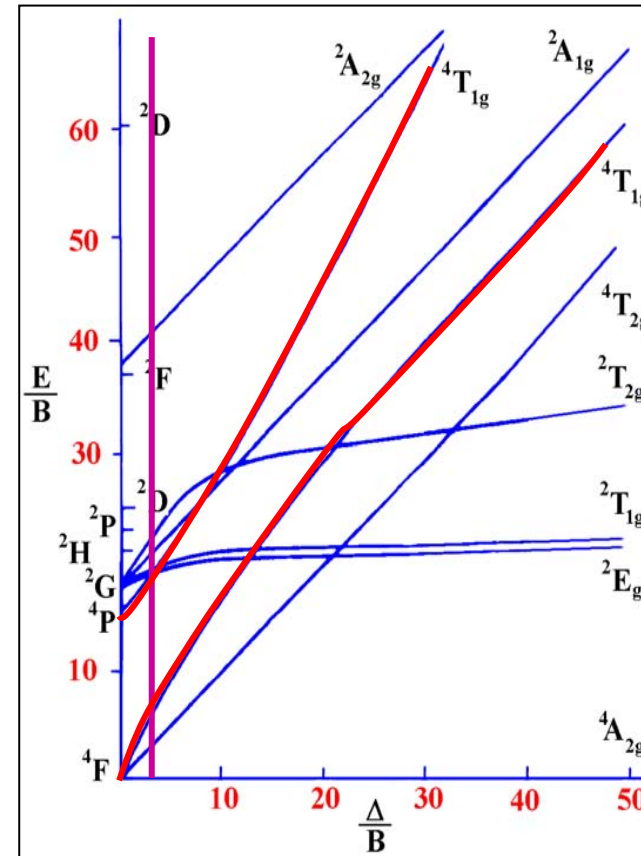


$d^7$  (Oh)

# Bleu: Tétraèdre haut spin



$B = 730 \text{ cm}^{-1}$   
 $\Delta = 3200 \text{ cm}^{-1}$

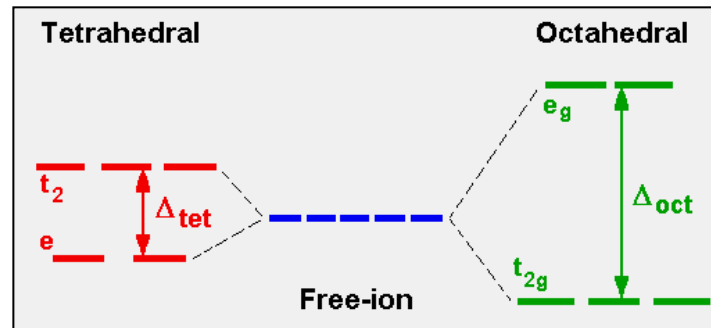


$d^3 (\text{Oh}) = d^7 (\text{Td})$



# Quelques commentaires:

- $\Delta_o$  (9300) >  $\Delta_t$  (3200): Aucun lobe d'orbitale d ne pointe directement vers les ligands en symétrie Td



- $\Delta_t / \Delta_o = 0.35$  proche de  $4/9$  (Cf cours précédent)
- $\epsilon(Td) = 64-520$ ,  $\epsilon(Oh) = 1-5$ : Pas de centre d'inversion en symétrie Td donc intensité plus élevée.

# Conclusion

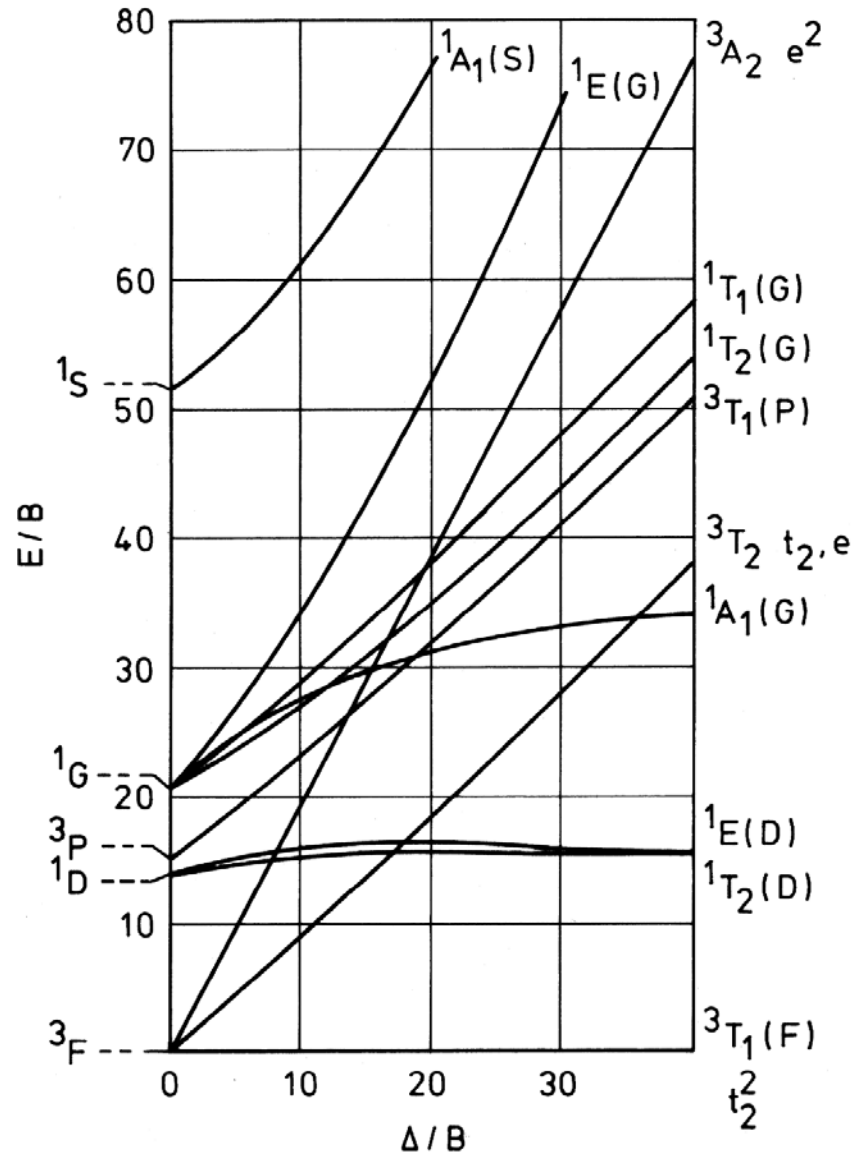
- Interprétation de tous les spectres électroniques à partir des diagrammes de Tanabé Sugano
- Accès à la force du champ de ligand et estimation de la covalence de liaison à partir d'un spectre électronique

# Annexe 1: Transitions électroniques

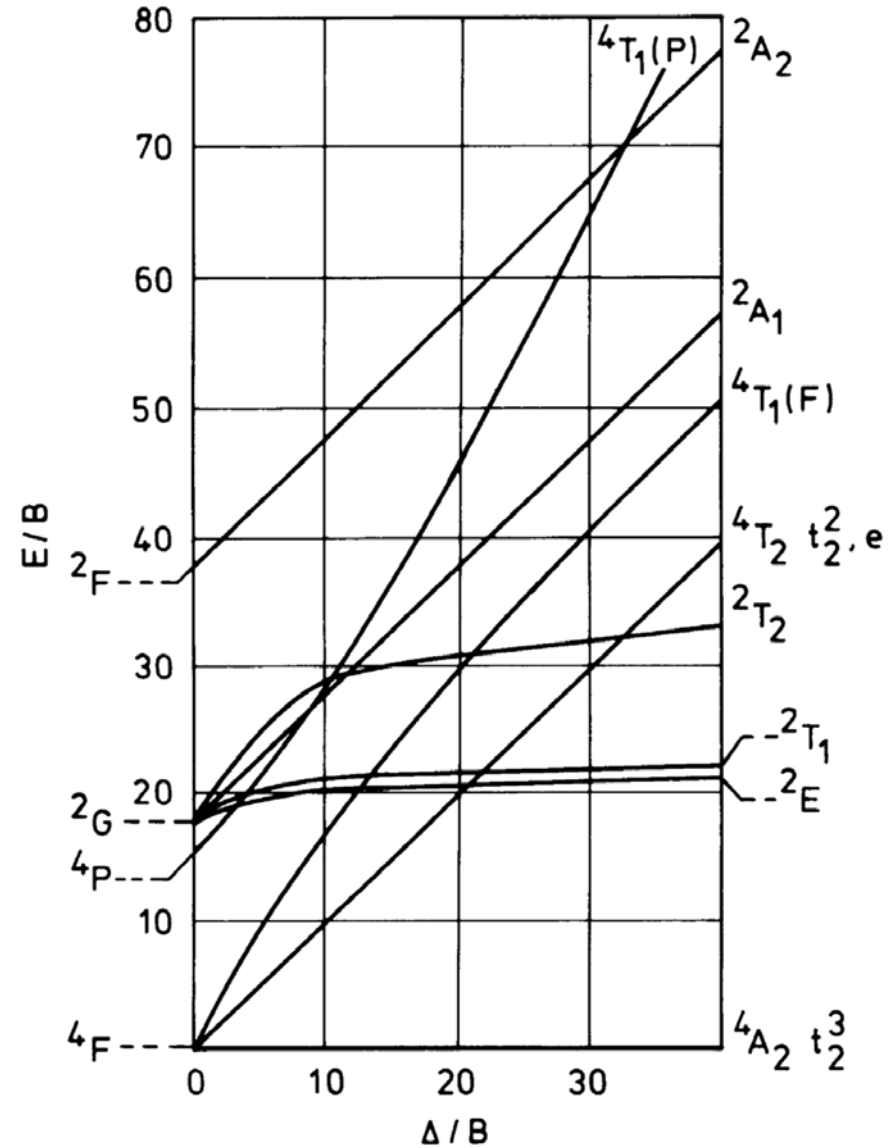
Configuration ( <b>exemple</b> )	Etat fondamental	Etats excités impliqués dans les transitions	Nombre de bandes
d <sup>1</sup> oct ( <b>Ti(H<sub>2</sub>O</b> ) <sub>6</sub> <sup>3+</sup> ), d <sup>9</sup> tetr.	<sup>2</sup> T <sub>2</sub>	<sup>2</sup> E <sub>2</sub>	<b>1</b>
d <sup>2</sup> oct ( <b>V(H<sub>2</sub>O</b> ) <sub>6</sub> <sup>3+</sup> ), d <sup>8</sup> tetr.	<sup>3</sup> T <sub>1</sub> (F)	<sup>3</sup> T <sub>2</sub> , <sup>3</sup> T <sub>1</sub> (P), <sup>3</sup> A <sub>2</sub>	<b>3</b>
d <sup>3</sup> oct ( <b>Cr(H<sub>2</sub>O</b> ) <sub>6</sub> <sup>3+</sup> ), d <sup>7</sup> tetr.	<sup>4</sup> A <sub>2</sub>	<sup>4</sup> T <sub>2</sub> , <sup>4</sup> T <sub>1</sub> (F), <sup>4</sup> T <sub>1</sub> (P)	<b>3</b>
d <sup>4</sup> oct ( <b>Cr(H<sub>2</sub>O</b> ) <sub>6</sub> <sup>2+</sup> ), d <sup>6</sup> tetr.	<sup>5</sup> E <sub>2</sub>	<sup>5</sup> T <sub>2</sub>	<b>1</b>
<b>d<sup>5</sup> oct (Mn(H<sub>2</sub>O</b> ) <sub>6</sub> <sup>2+</sup> ) ou tetr.	<sup>6</sup> A <sub>1</sub>	<b>“non”</b>	<b>0</b>
d <sup>6</sup> oct ( <b>Fe(H<sub>2</sub>O</b> ) <sub>6</sub> <sup>2+</sup> ), d <sup>4</sup> tetr.	<sup>5</sup> T <sub>2</sub>	<sup>5</sup> E <sub>2</sub>	<b>1</b>
d <sup>7</sup> oct ( <b>Co(H<sub>2</sub>O</b> ) <sub>6</sub> <sup>2+</sup> ), d <sup>3</sup> tetr.	<sup>4</sup> T <sub>1</sub> (F)	<sup>4</sup> T <sub>2</sub> , <sup>4</sup> T <sub>1</sub> (P), <sup>4</sup> A <sub>2</sub>	<b>3</b>
d <sup>8</sup> oct ( <b>Ni(H<sub>2</sub>O</b> ) <sub>6</sub> <sup>2+</sup> ), d <sup>2</sup> tetr.	<sup>3</sup> A <sub>2</sub>	<sup>3</sup> T <sub>2</sub> , <sup>3</sup> T <sub>1</sub> (F), <sup>3</sup> T <sub>1</sub> (P)	<b>3</b>
d <sup>9</sup> oct ( <b>Cu(NH<sub>3</sub>)</b> ) <sub>6</sub> <sup>2+</sup> ), d <sup>1</sup> tetr.	<sup>2</sup> E <sub>2</sub>	<sup>2</sup> T <sub>2</sub>	<b>1</b>

# Annexe 2: Diagramme de Tanabé Sugano

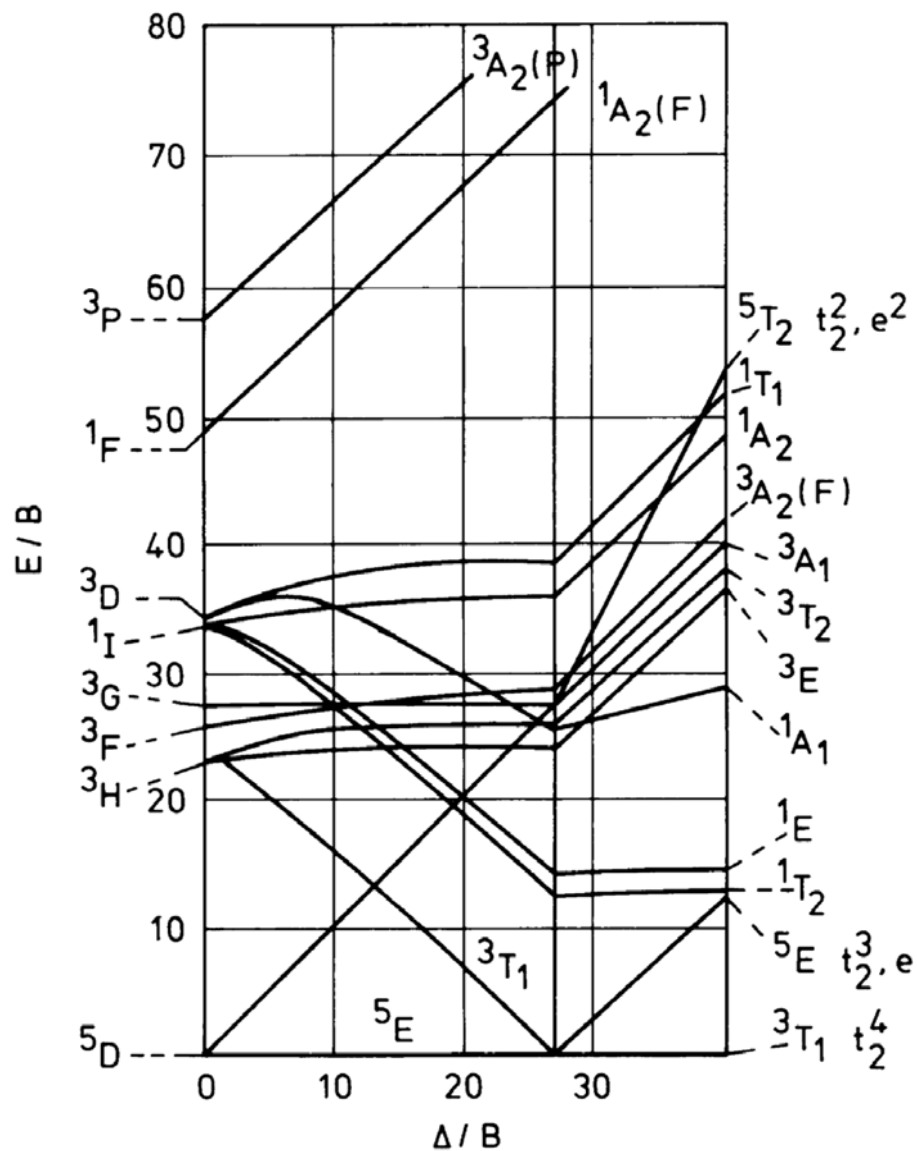
Ion d2 en symétrie Oh ou d8 en symétrie T



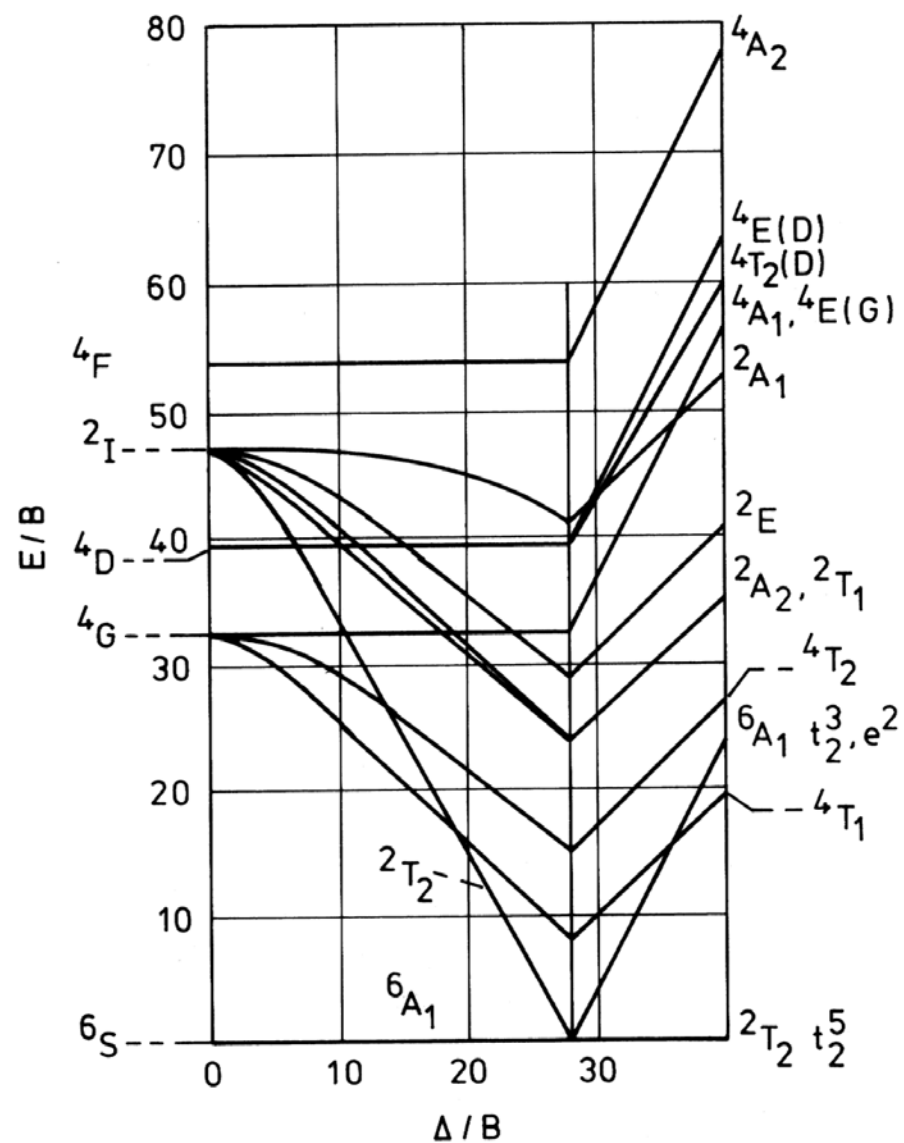
Ion d3 en symétrie Oh ou d7 en symétrie T



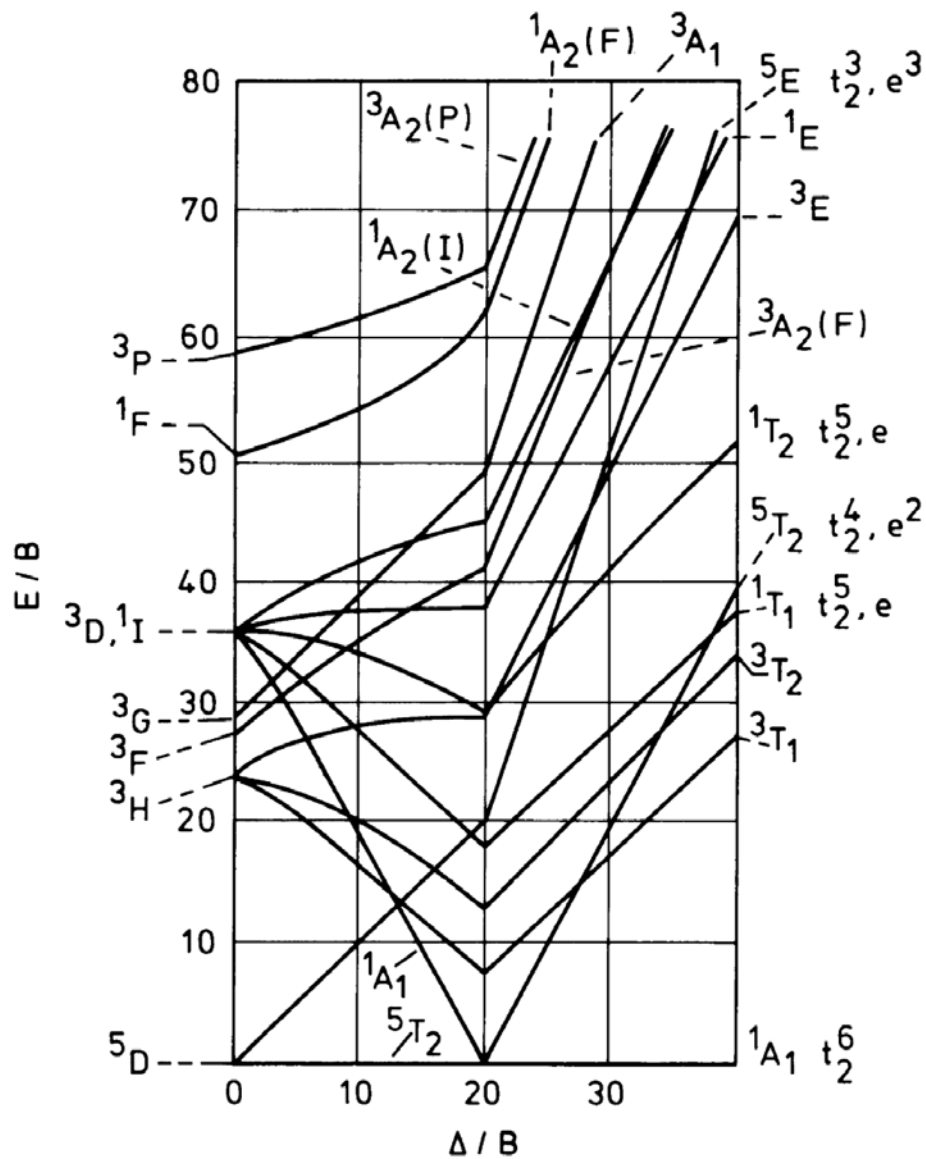
Ion d4 en symétrie Oh ou d6 en symétrie T



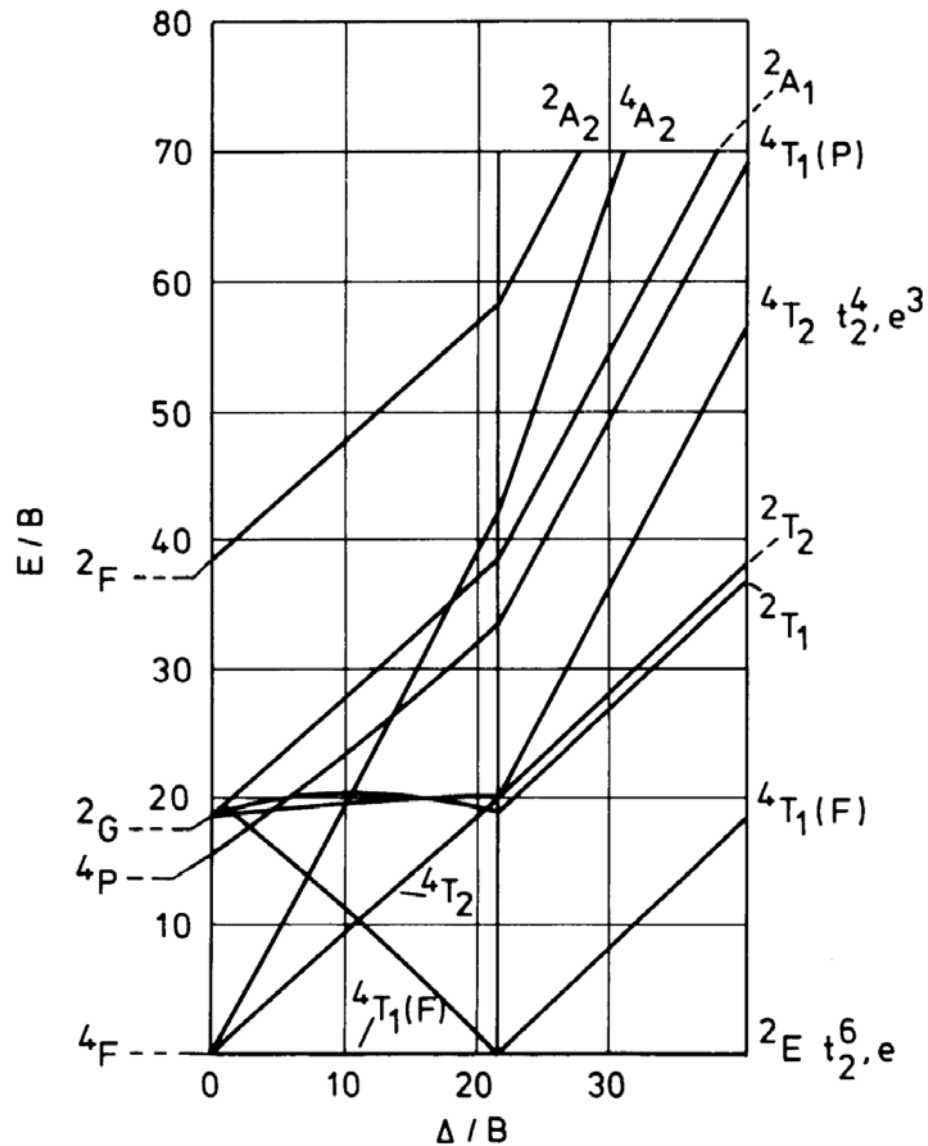
Ion d5 en symétrie Oh ou T



Ion d6 en symétrie Oh ou d4 en symétrie T



Ion d7 en symétrie Oh ou d3 en symétrie T



Ion d8 en symétrie Oh ou d2 en symétrie T

