

# LICENCE DE CHIMIE PHYSIQUE

## SPECTROSCOPIES



Vincent Robert : vrobert@unistra.fr

*Avertissement* : ce cours présente une approche théorique des spectroscopies usuelles, rotationnelle, vibrationnelle et ultra-violette, à partir des notions de mécanique quantique et de théorie des groupes.

Références bibliographiques utiles :

- J. M. Hollas : *Modern Spectroscopy*.
- F. A. Cotton : *Chemical Applications of Group Theory*.
- P. W. Atkins and R. S. Friedman : *Molecular Quantum Mechanics*.
- C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë : *Mécanique Quantique*.

*Introduction* : l'étude et la caractérisation des édifices moléculaires passent par différentes techniques expérimentales et les spectroscopies jouent un rôle central. Isaac Newton est souvent considéré comme le fondateur de cette discipline par la mise en évidence des couleurs qui se cachent dans la lumière blanche. Du point de vue expérimental, la spectroscopie utilise des instruments qui permettent de disperser la lumière et, de manière générale, tous les rayonnements électromagnétiques. Ces appareils sont appelés spectroscopes (observation visuelle directe) et spectrographes (enregistrement sur une plaque de la lumière dispersée), et spectromètres (mesure des longueurs d'onde associées aux rayonnements).

## 1. Introduction

Pour commencer, présentons une expérience typiquement réalisée en spectroscopie en nous appuyant sur les résultats de la mécanique quantique. Considérons un système à deux niveaux notés en notation de Dirac  $|1\rangle$  et  $|2\rangle$ . A  $t = 0$ , le système dans l'état  $|1\rangle$  est soumis à une perturbation  $\hat{W}$ , par exemple une exposition à un rayonnement électromagnétique. La probabilité de passage de l'état  $|1\rangle$  vers l'état  $|2\rangle$  est liée à deux grandeurs :

- la perturbation  $\langle 2|\hat{W}|1\rangle$ ,
- la différence d'énergie entre les deux états  $\Delta E = E_2 - E_1$ .

Si la perturbation est indépendante du temps, alors la formule de Rabi donne la probabilité d'évolution de  $|1\rangle$  vers  $|2\rangle$  :

$$W_{12}(t) = \frac{4W^2}{(\Delta E)^2 + 4|W|^2} \sin^2 \left\{ \frac{[(\Delta E)^2 + 4W^2]^{1/2}}{2\hbar} t \right\}$$

avec  $W = \langle 1|\hat{W}|2\rangle$  et  $\Delta E = E_2 - E_1$ .  $\Omega = \frac{[(\Delta E)^2 + 4|W|^2]^{1/2}}{2\hbar}$  possède la dimension d'une pulsation ( $\text{rad.s}^{-1}$ ). Remarquons que si  $\Delta E \gg |W|$ , alors la pulsation d'oscillation ne dépend plus de l'intensité de la perturbation  $|W|$ ,  $\Omega \sim \frac{\Delta E}{2\hbar}$ . La caractéristique du système  $\Delta E$  gouverne le processus de transition.

D'autre part,  $W_{12}$  reste faible puisque le maximum est  $\left(\frac{2|W|}{\Delta E}\right)^2 \ll 1$ . Une spectroscopie travaille sur ces deux grandeurs physiques, touchant à différents régimes de  $\Delta E$  intimement liés aux degrés de liberté considérés.

## 2. Problématiques

### (a) Degrés de liberté d'un système moléculaire

Soit un système  $\Sigma$  formé de noyaux A et d'électrons i (voir Figure 1). On donne

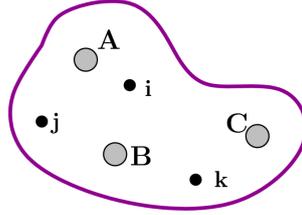


FIG. 1: Représentation schématique d'un système formé de noyaux et d'électrons, typiquement une molécule.

quelques ordres de grandeurs des particules physiques manipulées :

- les distances internucléaires sont de l'ordre de quelques 100 pm, soit  $\sim 1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$ ,
- le rapport des masses de l'électron à celle d'un noyau  $\frac{m_e}{M_p}$  est environ  $\frac{1}{2000}$ ,
- la caractéristique géométrique du noyau est  $10^{-15} \text{ m}$ . Ce dernier peut être considéré comme ponctuel dans les problèmes qui nous préoccupent.
- la distance électron-noyau est de l'ordre de  $a_0 = 0,529 \text{ \AA}$ , appelé le rayon de Bohr.

Si le système  $\Sigma$  comporte  $K$  noyaux et  $N$  électrons alors  $3K + 3N$  coordonnées doivent être déterminées simultanément ! Le problème est évidemment insoluble sans quelques approximations.

(b) Séparabilité - Ordres de grandeur

La "grandeur" recherchée est la fonction  $\Psi$  appelée fonction d'onde du système :

$$\Psi = \Psi(\{r_i\}, \{R_A\})$$

et  $\Psi$  satisfait l'équation de Schrödinger indépendante du temps  $\hat{\mathcal{H}}\Psi = E\Psi$ .

*Remarque:* cette écriture doit être comprise comme un problème aux valeurs propres. On dit que  $\Psi$  est le vecteur propre de  $\hat{\mathcal{H}}$  associé à la valeur propre  $E$ , énergie du système  $\Sigma$ , somme de contributions cinétique  $T$  et potentielle  $V$ ,  $E = T + V$ .

Analysons un système simple formé de trois particules en interaction,  $H_2^+$  et limitons-nous à une description monodimensionnelle. L'opérateur hamiltonien en unités atomiques prend alors la forme suivante :

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dx^2} - \frac{1}{2M} \left( \frac{d^2}{dX_1^2} + \frac{d^2}{dX_2^2} \right) + \hat{V}(x, X_1, X_2)$$

où  $x$  signale la position de l'électron,  $X_1$  et  $X_2$  les positions des noyaux.

*Remarque :* les unités atomiques reviennent formellement à fixer à la valeur unité la masse de l'électron, le module de sa charge, ainsi que la constante  $4\pi\epsilon_0$ . L'unité de distance devient alors le bohr, et 1 bohr =  $a_0 = 52,9$  pm.

Cherchons  $\Psi$  sous la forme :

$$\varphi(x, \{X_1, X_2\}) \cdot \chi(X_1, X_2)$$

$\varphi$  devenant alors une fonction paramétrée par les positions nucléaires  $X_1$  et  $X_2$ . On montre que le problème devient séparable en négligeant certains termes (dits opérateurs non-adiabatiques). C'est l'approximation de Born-Oppenheimer qui repose essentiellement sur le fait que  $M_p \gg m_e$ . On est amené alors à résoudre un problème électronique paramétré par les positions des noyaux :

$$-\frac{1}{2} \nabla^2 \varphi + \hat{V} \varphi = E(X_1, X_2) \varphi$$

L'énergie  $E(X_1, X_2)$  forme alors le potentiel dans lequel les noyaux sont susceptibles de se mouvoir.

En suivant la démarche de Born-Oppenheimer, examinons quelques ordres de grandeurs associés aux différents degrés de liberté rotationnels, vibrationnels et électroniques. Notons pour ce faire  $\xi = \left(\frac{m_e}{M_p}\right)^{1/4}$ . Le raisonnement qui suit n'utilise que les grandeurs caractéristiques évoquées plus haut, soit  $a_0$ ,  $m_e$  et  $M_p$ . Comme l'amplitude des mouvements électroniques est typiquement  $a_0$ , la quantité de mouvement est  $\frac{\hbar}{a_0}$ . Un ordre de grandeur de l'énergie électronique est donc

$$\epsilon_{el} \sim \frac{\hbar^2}{m_e a_0^2}$$

L'énergie rotationnelle varie par quanta

$$\epsilon_{rot} \sim \frac{\hbar^2}{I} = \frac{\hbar^2}{M_p a_0^2}$$

Enfin, l'énergie vibrationnelle  $\epsilon_{vib} = \hbar\omega$  est comparable à l'énergie acquise par allongement d'une longueur  $a_0$ , soit  $\frac{1}{2}M\omega^2 a_0^2$ . Cette quantité est comparable à l'énergie électronique puisqu'un tel allongement correspond formellement à la rupture d'une liaison. Par conséquent,  $\frac{1}{2}M\omega^2 a_0^2 \sim \frac{\hbar^2}{m_e a_0^2}$ . De cette relation, on peut exprimer la pulsation  $\omega$ , puis

$$\epsilon_{vib} \sim \frac{\hbar^2}{(m_e M_p)^{1/2} a_0^2}$$

Finalement, cette analyse en termes d'ordres de grandeur conduit à une hiérarchie des différentes contributions énergétiques :

$$\epsilon_{rot} \sim \xi^2 \epsilon_{vib} \sim \xi^4 \epsilon_{el}$$

Sachant que les transitions électroniques sont typiquement de l'ordre de quelques electron-volts (eV), on voit immédiatement que la gamme d'énergie vibrationnelle est environ 0,01 – 0,1 eV ( $\xi^2 \sim 1/100 - 1/10$ ). En utilisant le fait que 1 eV  $\cong$  8065 cm<sup>-1</sup>, la spectroscopie vibrationnelle utilise souvent les nombres d'onde  $\sigma$  comme mesure énergétique ( $E = h\nu = hc\sigma$ ) et  $\sigma_{vib} \sim 1000$  cm<sup>-1</sup>. Enfin la spectroscopie rotationnelle travaille dans le domaine de quelques nombres d'onde, soit  $\sigma_{rot} \sim 10$  cm<sup>-1</sup>.

Nous allons précisément utiliser cette hiérarchisation des énergies associées aux différents degrés de liberté pour préciser le comportement des molécules sous l'effet d'une perturbation donnée. On s'intéressera dans un premier temps aux molécules linéaires (rotations et vibrations), puis aux édifices moléculaires plus élaborés afin de montrer comment les signatures vibrationnelles renseignent sur la structure chimique. Enfin, nous développerons les outils théoriques utiles à l'examen de la spectroscopie électronique.

### 3. Vibration des molécules

#### (a) Hamiltonien de vibration pour un système dinucléaire

Examinons pour commencer la dissociation d'une molécule diatomique  $A-B$  (voir Figure 2).  $m_A$  et  $m_B$  désignent les masses des noyaux  $A$  et  $B$ ,  $\vec{R}_A$  et  $\vec{R}_B$  leurs positions par rapport à l'origine d'un repère. L'énergie potentielle est représentée en fonction de la distance interatomique, unique degré de liberté interne à la molécule (voir Figure 2). Rappelons à ce niveau qu'il existe d'autres degrés de liberté associés aux translations et rotations de la molécule dans son ensemble. Nous reviendrons sur ce point ultérieurement. Dans ce mode de description, le détail de la structure électronique est sans importance. On considère que les deux noyaux  $A$  et  $B$  interagissent, sans préciser la nature de cette interaction.

On peut montrer en mécanique qu'un problème à deux particules en interaction peut se ramener à celui du centre de masse (barycentre associé à la masse  $m_A +$

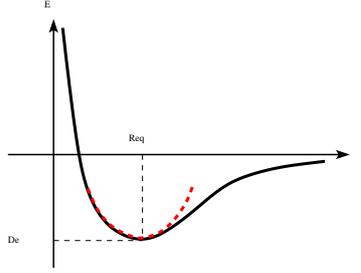


FIG. 2: Courbe de *dissociation* d'une molécule diatomique. L'énergie potentielle  $E$  est représentée en fonction de la distance internucléaire  $R$ .  $D_e$  désigne l'énergie de dissociation. Le potentiel dans l'approximation harmonique est représenté en pointillés rouges.

$m_B$ ) et d'une particule fictive dont les caractéristiques position  $\vec{R}$  et masse  $\mu$  sont :

$$\begin{aligned}\vec{R} &= \vec{R}_A - \vec{R}_B \\ 1/\mu &= 1/m_A + 1/m_B\end{aligned}$$

où  $\mu$  est appelée *masse réduite*. Dans cette décomposition, seul le mouvement de la particule fictive joue un rôle un spectroscopie vibrationnelle.

*Remarque* : Le mouvement du centre de masse est appelé *mouvement d'ensemble*. Le problème est par conséquent unidimensionnel. Notons  $R = \|\vec{R}\|$  et  $x = R - R_{eq}$  l'allongement algébrique par rapport à la position d'équilibre. L'énergie totale  $E$  d'un tel système s'écrit par conséquent :

$$E = \frac{1}{2}\mu\dot{x}^2 + V(x)$$

Au voisinage du minimum  $R = R_{eq}$  (*i.e.*,  $x = 0$ ), l'énergie potentielle  $V$  peut se développer sous la forme (développement de Taylor):

$$V(x) = V(0) + \left(\frac{dV}{dx}\right)_{x=0} x + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2V}{dx^2}\right)_{x=0} x^2 + \dots$$

En  $x = 0$ , la dérivée première est nulle et nous pouvons convenir d'un changement de référence énergétique fixant une énergie nulle en ce point. Du coup, nous pouvons écrire au premier ordre non nul du développement limité :

$$V(x) = \frac{1}{2}kx^2 \quad \text{avec} \quad k = \left(\frac{d^2V}{dx^2}\right)_{x=0}$$

$k$  est appelée *raideur du ressort* (ou *constante de force*), mimant l'interaction effective existant entre les deux atomes dans cette description appelée *approximation harmonique*. Dans ce cadre, le problème peut être résolu en mécanique quantique et les résultats importants sont les suivants :

- Les niveaux d'énergie sont quantifiés et sont donnés par :

$$E_v = \hbar\omega \left( v + \frac{1}{2} \right) \quad \text{avec} \quad \omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$\omega$  est appelée *pulsation propre* du vibrateur. Signalons que pour  $v = 0$ , l'énergie vibrationnelle n'est pas nulle. On parle de *l'énergie de point zéro*. Ce reliquat d'énergie est une manifestation du principe d'incertitude d'Heisenberg.

- Ces niveaux sont non dégénérés. Pour une valeur de  $v$  donnée, un unique état quantique du système est défini.
- En notant  $|v\rangle$  l'état vibrationnel d'énergie  $E_v$ , l'orthogonalité des états se traduit par  $\langle v|v'\rangle = \delta_{vv'}$  ( $\delta_{vv'} = 1$  si  $v = v'$ , 0 sinon).

*Remarque importante* : Traditionnellement, l'unité utilisée est le  $\text{cm}^{-1}$  et correspond à un *nombre d'onde*  $\sigma$ . L'énergie s'exprime alors sous la forme  $E_v = hc\sigma \left( v + \frac{1}{2} \right)$ ,  $h$  est la constante de Planck et  $c$  la célérité de la lumière. On retiendra que le nombre d'onde associé à la vibration de  $C = O$  est de l'ordre de  $1800 \text{ cm}^{-1}$ .

(b) Transition dipolaire électrique - Règles de sélection

Les transitions observées sont majoritairement des transitions dipolaires et la perturbation  $\hat{W}$  apportée au système correspond par conséquent à une interaction dipolaire électrique  $W = -\vec{D} \cdot \vec{E}$  où  $\vec{D}$  et  $\vec{E}$  sont respectivement le moment dipolaire de la molécule  $A - B$  et le champ électrique de l'onde électromagnétique. Pour simplifier, le champ électrique est polarisé suivant  $Oz$ . Par conséquent,  $W = -D \cdot E \cos(\theta)$  où  $\theta$  est l'angle entre la polarisation du champ et l'axe internucléaire.

Examinons le dipôle  $\vec{D}$ , et en particulier sa dépendance en la distance  $R$ . Rappelons que ce dipôle est porté par l'axe internucléaire et notons  $D$  sa composante algébrique sur cet axe. En nous limitant au premier ordre d'un développement limité,  $D(R) = D_0 + (R - R_{eq}) D_1$  avec  $D_1 = \left( \frac{dD}{dR} \right)_{R_{eq}}$ . Rappelons alors que la transition d'un niveau  $v$  vers un niveau  $v'$  est gouvernée par le moment de transition :

$$W_{v'v} = \langle v'|W|v\rangle$$

En se souvenant que  $\langle v'|v\rangle = \delta_{v'v}$ , le terme provenant du moment dipolaire à l'équilibre  $D_0$  est automatiquement nul. La non-nullité de l'élément de matrice  $W_{v'v}$  nécessite une double condition,  $D_1 \neq 0$  d'une part, et  $\langle v'|x|v\rangle \neq 0$  d'autre part. Par conséquent, une molécule diatomique est susceptible d'absorber en spectroscopie vibrationnelle à la condition que son moment dipolaire change avec la distance internucléaire. Cette condition exclut les molécules homonucléaires telles que  $O_2$  ou  $H_2$ . En mécanique quantique, on montre que la

deuxième condition est équivalente à  $v' - v = \pm 1$ . On parle de *règles de sélection*.

En résumé, les règles de sélection vibrationnelles pour un système diatomique dans l'approximation harmonique sont les suivantes :

$$\Delta v = \pm 1 \quad \text{et} \quad D_1 = \frac{dD}{dR} \neq 0$$

(c) Limite de l'approche harmonique - Anharmonicité

La réalité est évidemment toute autre dans la mesure où le caractère harmonique disparaît progressivement (voir le décrochement des courbes sur la Figure 2). D'autre part, on doit vérifier que progressivement les niveaux d'énergie se resserrent, pour retrouver finalement un comportement classique (la quantification disparaît progressivement) et la dissociation de la molécule. La notion de vibration disparaît, chaque atome évoluant indépendamment l'un de l'autre. Par conséquence l'échelle de quantification  $E_v = \hbar\omega \left(v + \frac{1}{2}\right)$  n'est pas réaliste sitôt que  $v \gg 1$ . On introduit alors un potentiel (i) rendant compte de la dissociation, et (ii) permettant d'introduire une forme d'anharmonicité dans la résolution exacte. C'est le potentiel de Morse :

$$V(R) = V_0 \left(1 - e^{-aR}\right)^2$$

*Remarque* : Signalons que le potentiel prend alors une valeur finie lorsque  $R = 0$ . Cette forme mathématique, bien qu'approximative, offre l'immense avantage de conduire à une résolution exacte du problème.

Dans un tel potentiel, le caractère harmonique strict disparaît et en particulier les règles de sélection ne se limitent plus à  $\Delta v = \pm 1$ . On peut montrer que :

$$E_v = \hbar\omega \left(v + \frac{1}{2}\right) - x_e \hbar\omega \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \quad \text{avec} \quad x_e = \frac{a^2 \hbar}{2\mu\omega}$$

$x_e$  est appelé *constante d'anharmonicité*. Remarquons que lorsque  $v$  augmente, les niveaux se ressèrent effectivement, et asymptotiquement  $E_{v+1} - E_v \rightarrow 0$ , traduction de la limite de dissociation. En pratique, l'anharmonicité  $x_e$  est de l'ordre de quelques % et est responsable des transitions  $\Delta v = \pm 2, \pm 3, \dots$ . On parle des harmoniques successives, d'intensités en générale plus faibles mais essentielles dans la détermination précise des caractéristiques d'un vibreur.

En conclusion, la spectroscopie vibrationnelle est une méthode permettant de remonter à la fréquence de vibration d'une molécule diatomique. Dans l'hypothèse harmonique, cette donnée donne accès à une constante de raideur  $k$  du ressort "mimant" le lien chimique existant entre les deux atomes.  $k$  est

caractéristique du *chromophore* et peut être utilisée pour repérer la présence d'une espèce dans une solution ou un mélange.

(d) Généralisation aux cas des molécules non linéaires

Le problème est rigoureusement identique, même si une complexité apparaît liée au nombre croissant de degrés de liberté. Le potentiel est développé au second ordre autour des positions d'équilibre des différentes coordonnées et on définit ainsi des *constantes de force généralisées*  $k_{ij}$  :

$$k_{ij} = \frac{\partial^2 V}{\partial Q_i \partial Q_j}$$

où les  $\{Q_i\}$  correspondent aux déplacements locaux des  $N$  atomes autour de leurs positions d'équilibre. La matrice ainsi construite (appelée Hessien du système) est symétrique et par conséquent peut être diagonalisée. On accède ainsi aux  $3N$  modes de vibration. Cependant, six d'entre eux correspondent aux mouvements d'ensemble du système, rendant compte des trois translations et des trois rotations d'une structure rigide. Le long de ces modes, la molécule ne subit aucune déformation et les fréquences associées sont par conséquent nulles.

*Remarque* : Signalons que si la molécule est linéaire, seuls cinq mouvements d'ensemble sont identifiés, trois translations et deux rotations. Nous expliquerons plus loin pourquoi seules deux rotations d'ensemble sont à retenir dans le cas des systèmes linéaires.

*Définition* : A tout système non linéaire formé de  $N$  atomes on associe  $3N - 6$  degrés de liberté internes et les fréquences associées aux déformations, appelées *modes normaux* sont les *fréquences propres de vibration*.

Ces grandeurs sont mesurées en spectroscopie infra-rouge. En pratique, la théorie des groupes permet d'identifier ces modes (dans le cas des molécules suffisamment symétriques !). Pour cela, il suffit de définir la *représentation vibratoire totale*  $\Gamma_{3N}$  construite sur les déplacements locaux des différents atomes. Cette représentation  $\Gamma_{3N}$  est *a priori* réductible dans le groupe identifié. Cette réduction conduit aux modes propres, incluant les six mouvements d'ensemble. L'identification de ces derniers est aisée à l'aide des tables de caractères. En effet,  $\Gamma_{3N}$  contient nécessairement des représentations irréductibles dont les bases sont  $x, y, z, R_x, R_y$  et  $R_z$ . Formellement, la représentation vibratoire totale peut s'écrire :

$$\Gamma_{3N} = \Gamma_{normale} \oplus \Gamma_{ensemble}$$

où  $\Gamma_{normale}$  de dimension  $3N - 6$  (ou  $3N - 5$ , si la structure est linéaire) est portée par les *modes normaux* de vibration.

*Remarque - terminologie* : Souvent les chimistes préfèrent utiliser des grandeurs géométriques associées aux longueurs de liaison, angles de valence, angles dièdres dans les molécules. On parle alors des *coordonnées internes vibratoires*.

*Exemple* : Dans le cas de la molécule d'eau, deux longueurs de liaison (deux

liaisons  $O - H$ ) et un unique angle de valence (angle  $\widehat{OHO}$ ) permettent de fixer la géométrie, soit comme attendu  $3 \times 3 - 6 = 3$  degrés de liberté internes.

#### 4. Rotation des molécules

Dans la séparation des degrés de liberté, examinons à présent le cas la rotation d'une molécule diatomique.

##### (a) Hamiltonien rotationnel

Par analogie avec un système en translation, le hamiltonien rotationnel d'une molécule diatomique  $A - B$  s'écrit :

$$\hat{H}_{rot} = \frac{\hat{J}^2}{2I}$$

où  $\hat{J}$  est l'opérateur moment cinétique, et  $I$  est le moment d'inertie de la molécule dans sa rotation autour d'un axe passant par le barycentre  $G$  de  $A - B$  et perpendiculaire à cette direction. Rappelons que le système est appréhendé dans le référentiel barycentrique, écartant ainsi les mouvements de translation d'ensemble de la molécule diatomique. Dans ce cas,  $I$  s'exprime simplement en fonction des caractéristiques du système, les masses  $m_A$  et  $m_B$  et la distance internucléaire  $R$ , soit  $I = m_A G A^2 + m_B G B^2 = \mu R^2$  avec  $1/\mu = 1/m_A + 1/m_B$  ( $\mu$  est la masse réduite).

*Remarque importante* : Remarquons que le moment d'inertie  $I$  est une caractéristique du système considéré.

##### (b) Rotateur rigide - Règles de sélection

En mécanique quantique, les niveaux d'énergie d'un rotateur sont quantifiés. Supposons dans un premier temps que la distance  $R$  soit fixe. On parle alors de *rotateur rigide*, et le moment d'inertie est alors fixé. Rappelons la quantification du carré du moment cinétique  $\hat{J}^2$  :

$$\langle \hat{J}^2 \rangle = J(J+1) \hbar^2$$

où  $J$  est un entier  $J = 0, 1, 2, \dots$ , et  $\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1,06 \cdot 10^{-34}$  Js. Les niveaux d'énergie d'un rotateur sont dégénérés, différence importante avec l'oscillateur harmonique vu précédemment. Cette dégénérescence notée souvent  $g$  dépend de  $J$  et on montre dans ce cas que  $g(J) = 2J + 1$ . Cette expression rappelle bien évidemment la dégénérescence des niveaux orbitaux pour une valeur du nombre quantique orbitalaire  $l$  donnée.

Les énergies propres  $E_J$  de  $\hat{H}_{rot}$  sont fréquemment exprimées en utilisant un nombre d'onde caractéristique  $B$ , soit

$$E_J = J(J+1) \frac{\hbar^2}{2I} = J(J+1) hcB$$

Par identification, il vient

$$\frac{\hbar^2}{2I} = hcB$$

soit  $B = \frac{h}{8\pi^2cI}$ .  $B$  est appelée *constante rotationnelle* du rotateur rigide. Elle caractérise l'espacement entre les niveaux d'énergies dont les positions sont (en  $\text{cm}^{-1}$ ) successivement  $0, 2B, 6B, \dots$

*Remarque* : Retenez la relation existant entre une énergie et un nombre d'onde, non pas l'expression donnant directement  $B$  !

Signalons que  $B$  est inversement proportionnelle au moment d'inertie  $I$ . Examinons alors la rotation de la molécule  $A - B$  le long de la direction internucléaire. Les distances  $d_i$  des masses  $m_i$  en rotation à l'axe de rotation sont infiniment petites. Par conséquent, le moment d'inertie  $I_{//} = \sum m_i d_i^2$  est quasi nul et la constante rotationnelle associée diverge. Le premier état excité ( $J = 1$ ) du rotateur dans sa rotation autour de la direction  $(A, B)$  positionné à  $2B$  ne peut être atteint tant la quantité d'énergie à fournir est importante. On dit que cette rotation est *quantiquement interdite*, et on démontre au passage que le nombre de degrés de liberté d'une molécule linéaire est bien  $3N - 5$ .

Dans l'approximation d'une interaction dipolaire électrique, on montre alors que seules les molécules possédant un moment dipolaire permanent absorbent en spectroscopie rotationnelle, soit  $D_0 \neq 0$ . Comprenons cette relation qui traduit le fait que pour mettre en rotation un objet il est nécessaire d'en définir deux extrémités distinctes, sinon aucun sens de rotation particulier ne peut être privilégié. D'autre part, les variations de  $J$  au cours des transitions vérifient des règles assurant la non-nullité du moment de transition.

En résumé, seules les molécules diatomiques hétéronucléaires sont actives en rotation et  $\Delta J = \pm 1$ . Les nombres d'onde correspondant à une absorption vérifient par conséquent la relation :

$$\begin{aligned} \Delta E &= hcB \{J''(J'' + 1) - J'(J' + 1)\} \\ &= hcB \{(J + 1)(J + 2) - J(J + 1)\} \end{aligned}$$

Pour une transition du niveau  $J$  vers le niveau  $J + 1$ ,

$$\Delta E = 2(J + 1) \quad \text{pour } J \rightarrow J + 1$$

Classiquement, imaginez que lors de cette transition  $J \rightarrow J + 1$ , la *toupie quantique* se met à tourner plus rapidement.

*Résultat important* : Chaque transition correspondant à une raie dans le spectre rotationnel, on montre alors sans difficulté que la séparation entre deux raies consécutives est égale à  $2B$ . Ainsi, la lecture d'un spectre infra-rouge rotationnel donne immédiatement accès à une estimation de  $B$ , soit encore le moment d'inertie  $I$ , et finalement la distance internucléaire  $R$ .

En conclusion, la spectroscopie rotationnelle est une technique indirecte de mesure des longueurs de liaison. Elle est abondamment utilisée dans ce sens.

(c) Distorsion centrifuge

Tout comme pour l'oscillateur harmonique, le modèle du rotateur rigide présente des limites. En particulier lorsque la vitesse de rotation augmente, on s'attend à une déformation éloignant les deux masses  $m_A$  et  $m_B$ . Ce phénomène mécanique bien connu est appelé distorsion centrifuge. Comme la distance augmente alors, la constante rotationnelle  $B \propto 1/I$  diminue, affectant ainsi le spectre : deux raies consécutives doivent se rapprocher lorsque le nombre quantique  $J$  augmente. D'autre part, le modèle du rotateur rigide est incompatible avec le résultat important de la mécanique quantique qui signale que les niveaux d'énergie doivent progressivement se resserrer. On vérifie sans peine que  $2B(J+1)$  augmente avec  $J$ .

La prise en compte de la distorsion centrifuge fait apparaître une contribution  $\hat{J}^4$  dans l'hamiltonien rotationnel paramétré par une constante  $D$  appelée *constante de distorsion centrifuge*. Les niveaux d'énergie prennent alors la forme suivante :

$$E_J = J(J+1)hcB - [J(J+1)]^2 hcD$$

Signalons l'analogie avec le vibreur, puisque la correction prend une forme très similaire. Le signe moins assure le tassement des niveaux lorsque  $J$  augmente.

En général,  $D$  est modeste en comparaison à  $B$  et nous retiendrons que  $D/B \sim 10^{-4}$  alors que  $B \sim 10 \text{ cm}^{-1}$ .

## 5. Spectroscopie électronique

Nous allons à présent développer la théorie du champ des ligands. Historiquement, Hans Bethe (1929) identifia le rôle joué par le réseau cristallin sur les énergies d'un ion métallique plongé dans une telle matrice. L'étude passe par une inspection de la symétrie locale du champ électrostatique, appelé par conséquent *champ cristallin*. L'environnement de l'ion métallique est approché par un jeu de charges ponctuelles. Plus tard, Van Vleck proposa qu'une extension est possible sitôt qu'un caractère covalent entre l'ion métallique et son environnement (notion de *ligands*) apparaît et introduisit la *théorie du champ des ligands*. Ces deux approches "limites" reposent sur une inspection de la structure électronique au sein de la théorie des groupes.

(a) Structure électronique - Notion de termes

Rappelons que la structure électronique de l'atome d'hydrogène (*i.e.* atome à un électron à symétrie sphérique) est décrite par une fonction d'onde  $\Psi$  dépendant de la distance au noyau  $r$ , de la co-latitude  $\theta$ , de la longitude  $\phi$  et de l'état de spin  $\eta$ , soit

$$\Psi(r, \theta, \phi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi)\eta(\omega)$$

4 nombres quantiques  $n$ ,  $l$ ,  $m$  et  $m_s$  sont ainsi définis et répondent à des règles de quantification

$$\begin{aligned} n &= 1, 2, \dots, \infty \\ l &= 0, 1, \dots, n-1 \\ m &= -l, -l+1, \dots, l-1, l \\ m_s &= -1/2, +1/2 \end{aligned}$$

Une nomenclature usuelle associe le symbole  $s$  à  $l = 0$ ,  $p$  à  $l = 1$ ,  $d$  à  $l = 2$ ,  $f$  à  $l = 3$ , et ainsi de suite. Ce nombre quantique définit le moment orbital de l'électron dans sa gravitation autour du noyau. Tout moment cinétique est un multiple entier (ou *demi entier*, soit  $1/2$ ,  $3/2$ ...) de la constante de Planck réduite  $\hbar \approx 10^{-34}$  Js et se mesure donc en Joule-seconde (Js). Par exemple, la projection du spin de l'électron  $s = 1/2$  peut prendre deux valeurs  $m_s = +1/2$  ou  $m_s = -1/2$ .

*Remarque importante* : Le spin de l'électron est un moment cinétique et sera traité en mécanique quantique rigoureusement de la même manière que le moment cinétique orbital. Une confusion est souvent faite avec le moment magnétique qui résulte de cette propriété intrinsèque. L'électron "tournant sur lui-même" peut être associé à une boucle de courant, donc un moment magnétique. D'un point de vue expérimental, on accède bien à cette dernière grandeur en plongeant l'échantillon dans un champ magnétique.

(b) Couplage Russell-Saunders

Passons à présent à la quantification d'un ion libre polyélectronique. Pour ce faire, nous considérerons qu'une partie des électrons forme une couche fermée (notion de *coeur*) et que ceux restants sont dans une même couche en partie remplie (*valence*). Le coeur constitue un écrantage du noyau. Chaque électron de valence se voit assigné un jeu de nombres quantiques identiques à ceux que l'on déterminerait si les autres électrons de *valence* étaient absents. Cependant, les interactions *inter-électroniques* (*i.e.*, répulsion électron-électron) font qu'une telle description d'électrons indépendants est peu réaliste. En particulier, les moments cinétiques (quelque soit leur source, orbitalaire ou de spin) sont susceptibles d'être couplés en un moment cinétique total, seule observable du problème. On parle de couplage Russell-Saunders, ou couplage  $L - S$ . Dans une telle approche, on suppose que les intensités de couplage sont dans l'ordre "spin-spin" > "orbital-orbital" > "spin-orbite". Utilisant la composition des moments cinétiques en mécanique quantique, les moments cinétiques orbitalaire et cinétique de spin sont quantifiés par  $L$  et  $S$ , *séparément*. L'idée est donc de "regrouper" (*i.e.* coupler) les moments orbitaux élémentaires en un moment orbital total  $L$ , et les spins élémentaires en un spin total  $S$ .

*Rappel*: rappelons ici que deux moments cinétiques  $J_1$  et  $J_2$  se couplent en un moment cinétique total  $J = J_1 + J_2$  avec  $|J_1 - J_2| \leq J \leq J_1 + J_2$ .

*Définition* : On appelle *terme* la donnée simultanée des valeurs des moments cinétiques orbitaire  $L$  et de spin  $S$ . Un terme est noté  $^{2S+1}L$ .  $2S+1$  est appelée la *multiplicité* de spin du terme considéré.

Comme  $L$  et  $S$  sont des moments cinétiques, il est possible dans un second temps de les coupler en un moment cinétique total  $J = L + S$ . Un critère de validité de ce mode de couplage  $L - S$  est la différence d'énergie "modeste" (par comparaison à la différence d'énergie entre deux termes différant par  $L$  ou  $S$ ) entre les différentes composantes d'un même terme caractérisé par un même  $L$  et un même  $S$  mais différant par la valeur de  $J$ . En pratique, une telle approche est satisfaisante pour les deux premières séries de métaux de transition.

(c) Configuration  $d^2$  dans un environnement  $O_h$

*Cas simple*: considérons un ion constitué d'une couche fermée et de deux électrons localisés l'un dans une couche  $3d$  et l'autre dans une couche  $4d$ . La composition de ces moments cinétiques conduit par conséquent à un moment total  $L = 0, 1, 2, 3, 4$ , soit des états  $S, P, D, F$  et  $G$ . Quant au spin total, il ne peut prendre que deux valeurs,  $S = 0$  ou  $1$  donnant naissance aux états singulet et triplet. Les deux électrons étant associés à des nombres quantiques principaux  $n$  différents, toutes les combinaisons de  $L$  et de  $S$  sont permises, sans risque de violer le principe de Pauli (les deux électrons diffèrent nécessairement par l'un des quatre nombres quantiques dans ce cas, en l'occurrence  $n$ ). Finalement, dix états ou termes peuvent être ainsi construits.

*Remarque*: On peut vérifier que le nombre total d'états  $\sum_{(L,S)}(2L+1)(2S+1)$  est bien égal au nombre de configurations générées par l'occupation par le premier électron de l'une de cinq orbitales  $3d$  ( $3d_{-2}, 3d_{-1}, 3d_0, 3d_{+1}, 3d_{+2}$  soit 10 possibilités avec le spin !) et l'occupation par le deuxième électron de l'une des cinq orbitales  $4d$ , soit  $10 \times 10 = 100$ .

TABLE I: Etats d'une configuration d'un ion libre  $d^n$  construits à partir du couplage  $L - S$ .

configuration	nombre d'états	nombre de niveaux	termes
$d^1, d^9$	10	1	$^2D$
$d^2, d^8$	45	5	$^3F, ^3P, ^1G, ^1D, ^1S$
$d^3, d^7$	120	8	$^4F, ^4P, ^2H, ^2G, ^2F, 2 \times ^2F, ^2P$
$d^4, d^6$	210	16	$^5D, ^3H, ^3G, 2 \times ^3F, ^3D, 2 \times ^3P, ^1I, 2 \times ^1G, ^1F, 2 \times ^1D, 2 \times ^1S$
$d^5$	252	16	$^6S, ^4G, ^4F, ^4D, ^4P, ^2I, ^2H, 2 \times ^2G, 2 \times ^2F, 3 \times ^2D, ^2S$

La situation est très différente sitôt que les deux électrons appartiennent à la même couche, par exemple  $n = 3$ , dans une configuration  $3d^2$ . Les occupations

par les deux électrons ne sont plus indépendantes, puisque par exemple, la configuration  $3d_0(\uparrow)3d_0(\uparrow)$  est interdite en raison du principe de Pauli. Rappelons que dans l'exemple précédent, la configuration  $3d_0(\uparrow)4d_0(\uparrow)$  était permise, les nombres quantiques principaux étant alors différents. Un travail minutieux doit être mené de manière à recenser les états compatibles avec les principes fondamentaux de la mécanique quantique. Le Tableau I donne les états générés par le couplage Russel-Saunders pour des configurations  $d^n$ .

*Remarque importante* : Insistons sur le fait que dans cette approche, un terme donné "cache" un certain nombre d'états dégénérés. Par conséquent, le nombre de niveaux d'énergie est en général bien inférieur au nombre d'états quantiques recensés. Expérimentalement, il n'est alors pas possible, *a priori*, de sonder les différents états, alors que l'on passe d'un terme à l'autre par absorption ou émission.

Les termes ainsi construits définissent la spectroscopie de l'ion  $d^n$ . Dans le Tableau I sont encadrés les termes fondamentaux correspondant à chacune des configurations. Signalons enfin la symétrie  $n \rightarrow 10 - n$  dans la description des états. En effet, la configuration  $10 - n$  peut être vue comme celle issue de la distribution de  $n$  trous, charges positives (plutôt que  $10 - n$  électrons). Cette symétrie "électrons-trous" sera abondamment utilisée dans la suite.

Règle de Hund : La règle de Hund prévoit que le terme fondamental est associé à la multiplicité de spin maximale. Cette règle trouve une justification théorique dans l'interaction singulière qui existe entre des électrons de même spin. On parle d'interaction *d'échange*.

(d) Eclatement dans un environnement chimique

Utilisons les orbitales  $d$  comme base de représentation. Tout d'abord, l'environnement chimique d'un ion n'interagit pas directement avec les spins des électrons. Par conséquent, un terme de multiplicité donné éclate en différents niveaux de même multiplicité de spin  $2S + 1$ .

Considérons un environnement octaédrique. Le groupe de l'octaèdre contient des rotations et l'inversion. Cette dernière opération ne discrimine pas les orbitales  $d$  qui possèdent toutes un caractère symétrique ( $g$ , *gerade*) par rapport à cette opération de symétrie. En examinant l'influence de rotation d'un angle  $\alpha$  le long de l'axe  $z$  sur la fonction  $\Psi(r, \theta, \phi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi)$ , seule  $\Phi(\phi) = e^{im\phi}$  est modifiée en  $e^{im(\phi+\alpha)}$ . La matrice associée à une telle transformation s'écrit tout simplement :

$$\begin{pmatrix} e^{2i\alpha} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & e^{i\alpha} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e^0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e^{-i\alpha} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & e^{-2i\alpha} \end{pmatrix}$$

et dont la trace se calcule sans difficulté. Il est possible de généraliser à n'importe quel jeu des  $2l + 1$  orbitales et la trace (ou caractère) de la matrice s'écrit pour  $\alpha \neq 0$  :

$$\chi(\alpha) = \frac{\sin \left[ \left( l + \frac{1}{2} \right) \alpha \right]}{\sin (\alpha/2)}.$$

Pour une rotation d'angle  $\alpha = 0$ , cette trace est évidemment  $2l + 1$ , égale à la dimension de la représentation considérée.

Revenons au cas des orbitales  $d$ . Avec ce qui précède, la théorie des groupes appliquée au groupe  $O$  (sous-groupe de  $O_h$ ) nous apprend que la représentation  $\Gamma_d$  est réductible en :

$$\Gamma_d = T_{2g} \oplus E_g$$

(l'indice  $g$  est ajouté *a posteriori* connaissant le caractère commun  $g$  des différentes orbitales  $d$ ). Ce résultat très important peut être généralisé à tout type d'environnement dont les symétries sont fréquemment du type  $T_d$ ,  $D_{4h}$ ,  $D_{2d}$ ... En particulier, la représentation  $\Gamma_d$  éclate en  $\Gamma_d = T_2 \oplus E$  dans un environnement  $T_d$ . Ces deux résultats (éclatement en champs octaédrique et tétraédrique) sont particulièrement importants dans la spectroscopie visible-ultraviolet des complexes des métaux de transition.

Qu'en est-il à présent du comportement des termes dans un environnement de symétrie donnée ? La dépendance du facteur  $\Phi(\phi)$  de la fonction d'onde associée à un terme  $D$  est  $e^{iM\phi}$ , par analogie stricte avec le comportement d'une orbitale  $d$ . Ainsi un terme  $D$  d'un ion placé dans un champ octaédrique  $O_h$  éclate en deux termes  $T_{2g}$  et  $E_g$ .

*Remarque:* N'oublions pas qu'un terme  $S$  (*i.e.*  $L = 0$ ) ne peut éclater quelque soit la symétrie de l'environnement. Il est non-dégénéré.

A ce niveau, aucune information énergétique n'a été donnée quant au positionnement des différents termes. On comprend cependant que les énergies orbitales vont jouer en ce sens un rôle important puisqu'elles conditionnent en grande partie l'énergie totale.

(e) Théorie du champ cristallin - Orbitales Moléculaires

Cette approche purement électrostatique cherche à décrire le positionnement énergétique des orbitales  $d$  dans un environnement donné. Nous présenterons

cette approche dans le cas d'un environnement octaédrique. Quant à la théorie des orbitales moléculaires (OM), celle-ci tient compte de la délocalisation électronique entre l'ion métallique et la sphère de coordination.

Considérons un ion  $d^1$  dans un environnement  $O_h$  de charges ponctuelles négatives mimant la présence des ligands. Nous savons que l'électron peut être dans l'un des deux états  $E_g$  ou  $T_{2g}$ . D'autre part, l'inspection de la table de caractère du groupe  $O_h$  nous signale que les orbitales  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{z^2}$  d'une part, et  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  d'autre part forment des bases des représentations irréductibles  $E_g$  et  $T_{2g}$ . Un examen des formes des orbitales  $d_{xy}$  et  $d_{x^2-y^2}$  montre que la répulsion électrostatique subie par cette dernière est plus importante. Les orbitales  $e_g$  sont donc positionnées plus haut en énergie que les orbitales  $t_{2g}$ . On parle d'*éclatement octaédrique*  $\Delta_0$ , désigné aussi  $10D_q$ .

Energétiquement, positionnons à présent ces deux jeux d'orbitales par rapport à la situation initiale de l'ion libre où les cinq orbitales  $d$  sont dégénérées. Tout d'abord, l'approche de six charges représentant les six ligands dans une symétrie sphérique déstabilise "en bloc" ces cinq orbitales (voir Figure 3). Dans un second temps, les six charges sont placées aux sommets d'un octaèdre dont la dimension caractéristique (*i.e.*, distance métal-ligand) est le rayon de la sphère initiale. Par

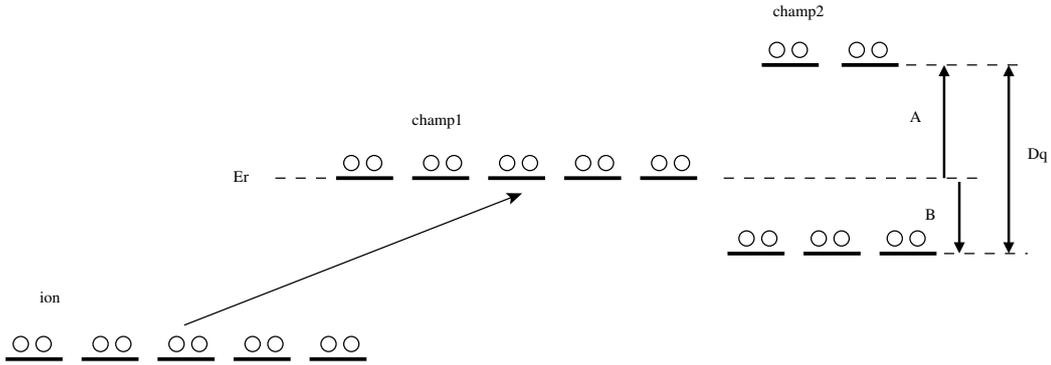


FIG. 3: Effet successif de l'approche de charge générant un champ sphérique, puis un champ octaédrique autour d'un ion  $d^{10}$ .

conséquent, l'énergie de répulsion  $10E_r$  reste inchangée puisque celle-ci ne dépend que de la distance relative entre les charges ponctuelles. Comme les cinq orbitales  $d$  éclatent en deux sous-groupes distants de  $\Delta_0$ , l'énergie d'une configuration  $d^{10}$  doit satisfaire les relations suivantes :

$$\begin{aligned} 6(E_r + B) + 4(E_r + A) &= 10E_r \\ A - B &= \Delta_0 \end{aligned}$$

Ce système d'équations se résoud sans peine et conduit à  $A = \frac{3}{5}\Delta_0$  et  $B = -\frac{2}{5}\Delta_0$ . *Remarques:*  $\Delta_0$  est de l'ordre de quelques électron-volts alors que l'effet global de déstabilisation est plutôt de quelques dizaines d'électron-volts.

Dans un environnement tétraédrique, l'éclatement des orbitales  $d$  est inversé, le bloc  $e$  étant situé en dessous du bloc  $t$ . A nouveau, les formes des orbitales  $d_{xy}$  et  $d_{x^2-y^2}$  nous permet de comprendre que la répulsion électrostatique est plus marquée dans le premier cas.

Dans le cadre de la théorie des OM, on retrouve ces dégénérescences essentielles liées à la symétrie du problème. Cependant, on tient compte des recouvrements entre les orbitales  $d$  et les orbitales de ligands. Cette réalité trouve une manifestation dans certaines observations expérimentales (RMN, mesure de densité électronique) et conduit en particulier à une réduction de l'interaction effective électron-électron. En effet, les orbitales ne possèdent plus un caractère strictement  $d$ , mais bien une délocalisation partielle (dépendant du métal et du ligand bien évidemment) sur les orbitales des ligands.

(f) Diagramme énergétique d'un ion  $d^2$  en champ octaédrique  $O_h$

Une question centrale est enfin le positionnement relatif des différents termes en fonction de la nature chimique de l'environnement et en particulier du paramètre d'éclatement  $\Delta_0$  appelé *champ des ligands*.

Partant de l'ion libre, nous savons construire les états résultant de l'éclatement des différents termes  $^3F$ ,  $^1D$ ,  $^3P$ ,  $^1G$ ,  $^1S$  dans un environnement octaédrique. Cet éclatement apparaît sitôt que le champ mesuré par le paramètre  $\Delta_0$  et exercé par les ligands est allumé, tout en restant faible. On parle d'*éclatement en champ faible* et celui-ci est indiqué à gauche sur la Figure 4. Lorsque l'interaction est infiniment grande par comparaison à la répulsion électron-électron (notée  $B$ ), les orbitales  $d$  sont fortement éclatées donnant naissance à trois configurations électroniques par ordre croissant d'énergie  $t_{2g}^2$ ,  $t_{2g}^1 e_g^1$  et  $e_g^2$ . On parle alors d'*éclatement en champ fort*. Le passage d'un régime à l'autre est appelé *diagramme de corrélation*. La réduction des produits directs correspondants conduit à :

$$\begin{aligned} t_{2g} \otimes t_{2g} &= A_{1g} \oplus E_g \oplus T_{1g} \oplus T_{2g} \\ t_{2g} \otimes e_g &= T_{1g} \oplus T_{2g} \\ e_g \otimes e_g &= A_{1g} \oplus A_{2g} \oplus E_g \end{aligned}$$

Examinons en détail le produit  $e_g \otimes e_g$  pour rechercher les dégénérescences de spin compatibles avec les représentations irréductibles. Il existe  $\frac{4 \times 3}{2} = 6$  manières de distribuer deux électrons (deux projections de spin  $+\frac{1}{2}$  ou  $-\frac{1}{2}$ ) dans les deux orbitales  $d$  ( $d_{x^2-y^2}$  et  $d_{z^2}$ ) réalisant la représentation  $E_g$ . Par conséquent en notant  $a$ ,  $b$  et  $c$  les dégénérescences de spin associées aux représentations  $A_{1g}$ ,  $A_{2g}$  et  $E_g$ , la relation  $1 \times a + 1 \times b + 2 \times c = 6$  doit être vérifiée. Sachant que les dégénérescences de spin  $2S + 1$  sont égales à 1 ou 3 (singulet ou triplet), un simple examen montre qu'il n'existe que deux possibilités :

$$\begin{aligned} a = c = 1 \text{ et } b = 3, \\ a = 3 \text{ et } b = c = 1. \end{aligned}$$

On réaliserait une même analyse pour les deux autres configurations obtenues à

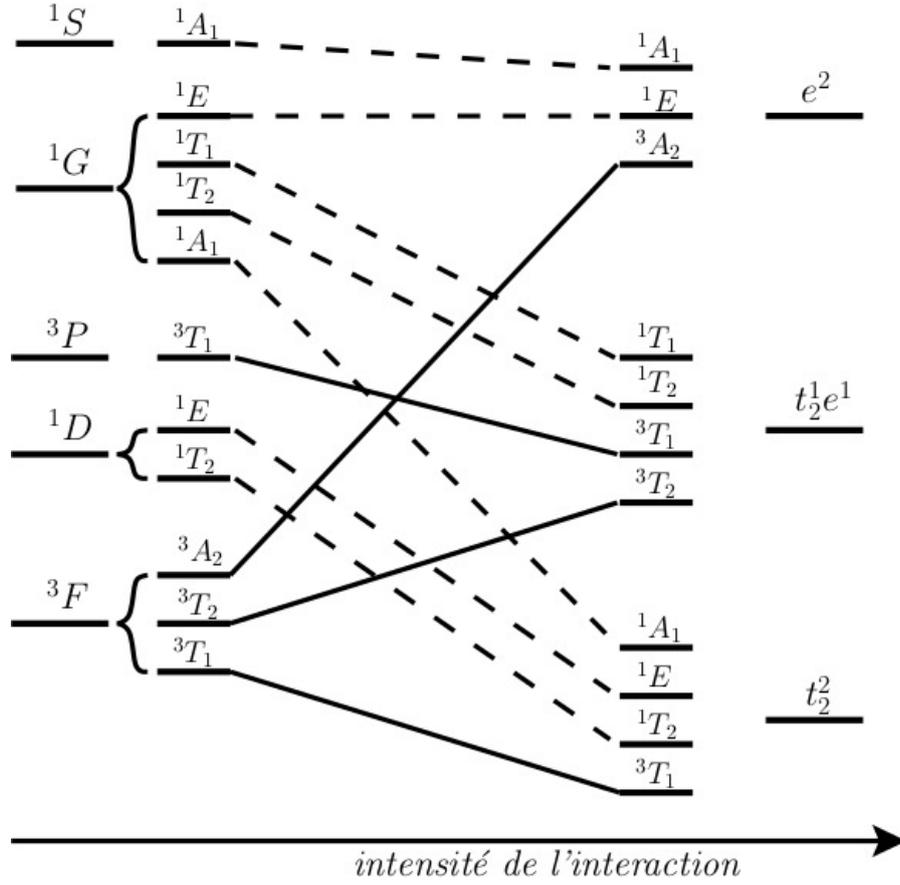


FIG. 4: Diagramme de corrélation d'un ion  $d^2$  dans un champ octaédrique en fonction de l'intensité de l'interaction mesurée par l'éclatement entre les orbitales  $t_{2g}$  et  $e_g$ . Attention : l'indice  $g$  a été volontairement omis pour alléger les écritures. Toutes les étiquettes portent naturellement cet indice, rappelant le caractère  $g$  des orbitales  $d$  dans le groupe  $O_h$ .

*champ fort.*

Il reste enfin à énoncer deux règles de construction de ces diagrammes de corrélation, celles-ci nous permettant le cas présent d'affecter les dégénérescences de spin de manière univoque.

Règle 1 : Lorsque le champ des ligands est modulé, les énergies des états évoluent en établissant une correspondance entre les domaines *champ faible* et *champ fort*.

Règle 2 : Des états de même symétrie de spin et d'espace (*i.e.*, possédant les mêmes étiquettes de symétrie et même valeur  $2S + 1$ ) ne peuvent se croiser lorsque l'intensité du champ évolue. On parle de *croisement évité*.

En champ faible, on note la présence de deux états  $^1A_{1g}$  et aucun triplet de symétrie  $A_{1g}$ . Par conséquent, en vertu de la *Règle 1*, la solution  $a = 3$  et  $b = c = 1$  doit être exclue et nous démontrons du même coup que  $e_g \otimes e_g = ^1A_{1g} \oplus ^3A_{2g} \oplus ^1E_g$ . Evidemment, la configuration  $t_{2g}e_g$  donne naissance à autant d'états singulets que d'états triplets, soit  $t_{2g} \otimes e_g = ^1T_{1g} \oplus ^3T_{1g} \oplus ^1T_{2g} \oplus ^3T_{2g}$ .

Ces attributions permettent moyennant l'utilisation de la corrélation entre les deux régimes extrêmes de définir les états issus de la configuration  $t_{2g}^2$ . Toutes ces informations sont résumées sur la Figure 4.

(g) Généralisation : configuration  $d^n$  et environnement  $T_d$

Toute l'étude précédente peut être menée dans le cas d'une famille importante de complexes, celle des complexes à symétrie tétraédrique. L'éclatement des orbitales  $d$  étant inversé, les configurations apparaissant à champ fort sont par ordre croissant d'énergie  $e^2 < e^1 t_2^1 < t_2^2$ .

D'autre part, le diagramme de corrélation de la configuration  $d^{10-n}$  peut se déduire de celui de la configuration  $d^n$  en utilisant l'analogie "électrons-trous". Les trous, charges positives, se repoussent mutuellement mais sont attirés par les charges négatives associées aux ligands. L'analyse en *champ fort octaédrique* préfère le remplissage des orbitales  $t_{2g}$ , avant celui des orbitales  $e_g$ . La situation est donc symétrique pour les  $n$  trous que l'on formerait en partant d'une configuration  $d^{10}$ . A champ nul, l'ordre des termes est inchangé puisque les répulsions électron-électron de la configuration  $d^n$  et trous-trous de la configuration  $d^{10-n}$  sont strictement identiques. Enfin, à *champ faible*, l'interaction des trous avec les ligands est de signe opposé à celles des électrons avec ces mêmes ligands, donc l'éclatement de chaque terme doit être inversé. Nous pouvons donc énoncer une troisième règle dans la construction des diagrammes de corrélation :

Règle 3 : Le diagramme de corrélation d'une configuration  $d^{10-n}$  est obtenu à partir de celui d'une configuration  $d^n$  en inversant l'ordre des termes issus de l'éclatement en *champ faible*.

(h) Diagrammes de Tanabe et Sugano (1954) - Interprétation de spectres

Ces diagrammes visent à rassembler les informations que nous venons de détailler pour les différentes configurations électroniques  $d^n$ . De manière à tenir compte des différences entre des ions de même configuration électronique, les diagrammes de Tanabe-Sugano (Figures 5 et 6) donnent les énergies des états en fonction du champ des ligands, toutes les grandeurs étant rapportées à la *répulsion inter-électronique* notée  $B$ . Ainsi,  $E/B = f(\Delta_0/B)$  offre une généralité que n'aurait pas une simple représentation  $E = f(\Delta_0)$ . Pour un ion de configuration donnée

FIG. 5: Diagrammes de Tanabe-Sugano pour les ions  $d^2 - d^5$  en symétrie octaédrique, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1954**, 9, 753.

FIG. 6: Diagrammes de Tanabe-Sugano pour les ions  $d^6 - d^8$  en symétrie octaédrique, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1954**, 9, 753.

$d^n$ , la grandeur  $B$  est susceptible d'être modifiée. En effet, la nature plus ou moins délocalisée des orbitales  $d$  par recouvrement avec les orbitales des ligands fait que la répulsion inter-électronique est modulée. Elle est associée à la déformation du nuage électronique et on parle de *l'effet néphélauxétique* mesuré par un paramètre  $\beta$ ,

$$\beta = \frac{B}{B_{\text{ion libre}}}$$

En pratique, la détermination de l'intensité du champ cristallin passe par (i) une mesure de spectre UV, et (ii) l'utilisation du diagramme de Tanabe-Sugano de l'ion considéré  $d^n$ .

Dans l'approximation d'une transition dipolaire électrique, il nous faut quantifier les moments de transition  $M_{x,y,z}$  entre les états initial  $\Psi_i$  et final  $\Psi_f$ , soit typiquement

$$M_x = \int \Psi_f x \Psi_i$$

Ces états sont ceux que l'on a décrits précédemment dans les diagrammes de corrélation.

Règle de Laporte : Seules les transitions entre états de même multiplicité de spin sont permises.

Le photon ayant un spin nul, la conservation du moment cinétique total de spin permet de justifier cette règle.

*Remarque* : comme toute règle en mécanique quantique, elle s'inscrit dans un cadre d'approximation. En particulier, nous négligeons ici les effets spin-orbite qui rendent alors possibles les transitions entre états de multiplicités différentes. Les transitions sont cependant de faible intensité et nous en connaissons une manifestation courante dans le phénomène de phosphorescence.

En symétrie octaédrique, tous les états sont de type  $g$ , et nous pouvons donc conclure que  $M_x = 0$  par symétrie. On dit que les transitions  $d-d$  sont interdites en symétrie octaédrique. Cette prédiction est en partie vérifiée expérimentalement puisque l'intensité de ces bandes est environ  $10^{-3}$  l'intensité des bandes correspondant à des transitions permises. Pour les complexes non centrosymétriques (typiquement de symétrie  $T_d$ ), les caractères  $g$  et  $u$  disparaissent et l'intensité des bandes est alors bien plus grande.

FIG. 7: Spectre d'absorption UV d'une solution de  $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ .

Enfin, analysons le spectre UV-visible de l'ion  $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ , soit celui d'un ion  $d^3$  (voir Figure 7). Deux bandes d'absorption sont observées à  $E_1 = 17400 \text{ cm}^{-1}$   $E_2 = 24600 \text{ cm}^{-1}$ .

*Définition:* l'absorbance  $A$  est définie à partir de l'intensité du faisceau lumineux incident  $I_0$  et l'intensité du faisceau lumineux après le passage à travers l'échantillon  $I$  (typiquement une cuve d'épaisseur  $l = 1$  cm) :

$$A = \log \frac{I_0}{I}$$

*Loi de Beer-Lambert :* Cette absorbance  $A$  est naturellement liée à (i) l'épaisseur de la cuve  $l$ , (ii) la concentration de l'espèce absorbante  $c$ , et (iii) la capacité d'absorption que possède l'espèce appelée *coefficient d'extinction molaire*  $\epsilon(\lambda)$  à la longueur d'onde considérée  $\lambda$  :

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon(\lambda) lc$$

Cette loi, souvent vérifiée, permet à partir d'une mesure d'absorbance (grande sensibilité) de remonter à la concentration d'une espèce en solution.

L'inspection du diagramme de Tanabe-Sugano d'un ion  $d^3$  nous apprend que ces deux bandes sont probablement attribuables aux transitions  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$  et  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ . En utilisant le fait que

$$\frac{E_2}{E_1} = \frac{E_2/B}{E_1/B},$$

il nous faut identifier, approximativement, sur le diagramme de Tanabe-Sugano de l'ion  $d^3$  la valeur de  $\frac{\Delta_0}{B}$  pour laquelle les deux segments associés aux transitions  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$  et  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$  sont dans un rapport  $24600/17400 \sim 1,5$ . Il vient alors  $\Delta_0/B = 25$  avec  $E_1/B = 25$  et  $E_2/B = 35$ . Avec ces dernières valeurs, on détermine une valeur de  $B$  moyenne,  $B = 700 \text{ cm}^{-1}$ , et finalement  $\Delta_0 = 17400 \text{ cm}^{-1}$ . Ainsi, la spectroscopie optique UV-visible permet d'identifier la présence d'espèces, de quantifier des grandeurs physiques pour finalement les contrôler dans une démarche de synthèse chimique.

*Remarque importante:* l'absorbance est directement liée à la concentration de l'espèce en solution. L'absorption à une longueur d'onde donnée peut ne pas être perceptible à l'oeil, détecteur trop peu sensible. La spectroscopie UV-visible utilise un détecteur comparable à un oeil très sensible.

Le monde des spectroscopies est bien plus vaste que celui que nous venons de couvrir. En fonction des interactions entre le rayonnement et la matière, d'autres degrés de liberté (spin électronique, spin nucléaire) des systèmes sondés peuvent être mobilisés. La modification de la longueur d'onde du rayonnement électromagnétique permet *a priori* de sélectionner ces degrés. Cependant, la distribution de l'énergie dans un système est problème délicat et il n'est pas rare que plusieurs modes soient simultanément excités.