

## Diagrammes d'Orgel.

\* Les complexes sont des composés extrêmement colorés, la théorie du champ nous permet d'avoir une première idée des transitions, mais on peut aller plus loin

\* Pour avoir toutes les informations sur les niveaux d'énergies, il faut résoudre le Hamiltonien

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{RE} + \hat{H}_{CL} + \hat{H}_{SO}$$

orbitales d      répulsion elec      champ ligands      couplage spin-orbite

\* On aura toujours  $H_0$ , mais pour les autres on va faire une approche perturbative

↳ cf "Ordre grandeur hamiltoniens"

↳ on va surtout regarder les métaux d  $\Rightarrow$  néglige  $\hat{H}_{SO}$

\* On a 2 cas possibles

•  $H_{RE} > H_{CL}$  : approche champ faible

•  $H_{RE} < H_{CL}$  : approche champ fort

\* Si on regarde l'approche champ faible, même par commencer en champ nul

• Cela revient à résoudre en hamiltonien polyélectronique classique

↳ on obtient les termes spectro par l'ion libre (cf "termes spectro d")

• On peut trouver le niveau fondamental avec les règles de Hund

↳ Spin S le  $\oplus$  grand

↳ Terme L le  $\oplus$  grand

⚠ Ce n'est valable que pour le fondamental

↳ On peut classer les niveaux énergétiques excités avec 3 paramètres

↳ Les paramètres de Racah

- A: énergie de référence

- B: B caractérise la nature de la liaison

↳ cf paramètre nephelauxa: Q (cf "Série nephelauxa")

- C: répulsion électronique

\* Par un terme spectroscopique

$$E(^{2S+1}L) = \alpha A + \beta B + \gamma C \quad (\text{cf "Racah } d^{2n}\text{"})$$

• avec  $\alpha$  qui est le même pour tous les termes issus de  $d^n$

• avec  $\beta$  qui va changer entre les niveaux

• avec  $\gamma$  qui ne change pas pour un même spin

\* Maintenant on ajoute la perturbation du champ de ligands.

↳ on va abaisser la sym  $\Rightarrow$  levée de dégénérescence

↳ Par un terme spectrale on se place dans un sous-groupe où on a que des relations

$$\chi(\varphi) = \frac{\sin((L+1/2)\varphi)}{\sin(\varphi/2)}$$

$\Rightarrow$  On obtient une levée de dégénérescence avec des symétries

↳ cf "champ faible terme 3F"

↳ On ne connaît pas les énergies relatives des états, mais elles sont calculables

\* On peut sur un diagramme donner l'évolution des énergies en fonction du champ.  $\Delta$

↳ les diagrammes d'Orgel ( $d^2 \dots d^n$ )

• Plus le champ est fort plus la levée de dégénérescence est grande

• On ne représente que les termes de même spin

• Un seul diagramme représente la situation électronique

↳ un ion  $d^2$  a les mêmes représentations en Oh et  $T_d$ , mais avec les énergies "opposées" (facteur  $4/9$ )

↳ un ion  $d^8$  a les mêmes niveaux, mais aussi opposés

↳ équivalence entre les cas  $d^n$  et  $d^{n-5}$

• On est censé obtenir des droites, mais on a des courbes.

↳ comme on ne peut pas avoir d'états dégénérés

↳ on a un non-croisement

\* Dans la pratique ces diagrammes ne sont plus utilisés même

si on peut étudier les transitions électroniques

↳ ils sont trop restrictifs au champs faibles

↳ ils ont un intérêt pédagogique pour mieux comprendre Tanabe-Sugano