

## Diagramme de Tanabe Sugano

- \* Pour avoir l'approche énergétique et la base voir "Diagrammes d'Orgel"
- \* On va regarder l'approche en champ fort
  - On fait d'abord le champ de ligand  $H_L$
  - Ensuite le remplissage électronique  $H_{re}$
- \* On va calculer la levée de dégénérescence pour chaque remplissage élec
  - ↳ cf "RI d<sup>2</sup>" et "levée de dégénérescence champ fort"
  - ↳ on peut calculer les positions des niveaux d'énergie
- \* On peut tracer des diagrammes d'évolution de l'énergie des termes en fonction du champ (cf "Diagramme Tanabe Sugano d<sup>2</sup>")
  - A droite on a les termes correspondant aux configurations électroniques
    - ↳ champ fort
  - A gauche on a les termes spectro pour l'ion libre
    - ↳ champ nul
- ⇒ Les diagrammes de Tanabe - Sugano permettent d'avoir la situation champ fort et faible sur le même diagramme
- \* Grâce à ces diagrammes on peut retrouver  $\Delta$  et  $B$ 
  - ↳ Le fondamental est pris comme référence
  - ↳ les axes sont sans dimensions (rapportés à la valeur  $B$ )
- \* Par certains diagrammes on a une rupture de pente et une barre verticale ⇒ passage champ faible à champ fort.

### \* Détermination de $\Delta$ et $B$ .

• Une étude spectroscopique nous donne 2 transitions électroniques

⚠ Les transitions se font à  $\Delta S = 0$

⚠ Les diagrammes sont par grp Oh, si Td il faut  $d^{10-n}$

• Pour le complexe  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  : configuration  $d^8$

- Du spectre d'absorption on trouve

↳ cf "Transition complexe Nickel" ↳ cf "Tanabe Sugano $d^8$ "	{	$E_1 = 10\,750 \text{ cm}^{-1}$
		$E_2 = 17\,200 \text{ cm}^{-1}$
		$E_3 = 28\,200 \text{ cm}^{-1}$

- On calcul les rapports

$$E_2/E_1 = 1,63$$

$$E_3/E_1 = 2,62$$

- Sur le diagramme on repere les courbes par les états avec les transitions permises :  ${}^3A_2 \rightarrow {}^3T_2$  et  ${}^3T_1 \leftarrow {}^3A_2$

• On trouve les transitions qui donnent les bon rapports

$$\text{- On trouve } E_1/B = 13,18 \quad \Rightarrow B = 802 \text{ cm}^{-1}$$

$$E_2/B = 21,4 \quad \Rightarrow B = 817 \text{ cm}^{-1}$$

$$\Rightarrow B \approx 810 \text{ cm}^{-1} \text{ et } \Delta_0 = 10\,900 \text{ cm}^{-1}$$

$\Rightarrow$  On peut maintenant mieux comprendre les propriétés spectroscopiques des complexes, prédire des transitions

⚠ On a uniquement les transi<sup>s</sup> d-d et pas du tout les transitions entre métal et ligand.

↳ Aller ⊕ loin cf cours PVeret

\* Une fois qu'on connaît la valeur de  $B$  on peut évaluer le caractère ionique ou covalent de la liaison métal-ligand

• Jørgensen a proposé un paramètre  $\beta$ : effet nephelauxétique

$$\beta = B/B_0 \in [0; 1]$$

-  $\beta$  proche de 0 la liaison est covalente

-  $\beta$  proche de 1 la liaison est ionique

• Par un même métal on peut proposer une série nephelauxétique

↳ cf "série nephelauxétique"