

Propriétés Spectroscopiques des complexes

* Dans la spectroscopie on étudie les transitions entre niveaux électroniques

↳ Pour connaître l'énergie des niveaux, il faut voir "Théorie champ ligand", "Diagramme d'Ortel", "Diagramme Tanabe Sugano"

* Les bandes d'absorption des métaux peuvent être dues à beaucoup de phénomènes

- Transition $d \leftarrow d$ (peu colorés)
- Au sein des ligands (dans UV)
- Liées aux contre-ions
- Transfert de charge métal-ligand (Théorie MO-CVS)

↳ MnO_4^- : $d^0 \Rightarrow$ transition ligand-métal } Intenses
↳ HgI : $d^{10} \Rightarrow$ " " métal-ligand }

* Par avoir des transitions il faut qu'elles soient autorisées de spin et de symétrie

↳ influence sur intensité: permet de déduire des configurations électroniques (n.o: champ fort à faible, ligands)

↳ cf "Transition électronique complexes"

* On peut regarder avec les fonctions d'onde par rationaliser les règles

$\psi = \lambda \cdot \text{elec. orb}$ (pas de couplage spin-orbite)

* L'intensité d'une bande est proportionnelle à la probabilité de transition

$$P = \|\langle \psi_f | \hat{\mu} | \psi_i \rangle\|^2$$

$$\propto \langle \psi_{elec f} | \psi_{elec i} \rangle \cdot \langle \psi_{orb f} | \hat{\mu} | \psi_{orb i} \rangle$$

* il faut $P \neq 0$

$$\hookrightarrow \langle \psi_{elec f} | \psi_{elec i} \rangle \neq 0 \Leftrightarrow \Delta S = 0$$

$$\hookrightarrow \langle \psi_{orb f} | \hat{\mu} | \psi_{orb i} \rangle \neq 0 \Leftrightarrow \text{Ang } \in [g \otimes [\hat{\mu} \otimes g]$$

* Certaines transitions interdites sont parfois observées grâce à :

- Vibrations moléculaires (rompent symétrie partiellement)
- Couplage Spin-orbite
- Couplage avec transfert charge

⚠ En octaédrique : d-d interdite de sym
tetraédrique : = autorisées

* Dans les spectres on a des bandes et pas des pics, c'est dû :

- Effet Jahn-Teller
- Vibrations
- Effet Doppler.