

Quelques expériences introduisant la théorie du champ cristallin :

COULEURS DES IONS DES METAUX DE TRANSITION CN PHASES AQUEUSE, CRISTALLINE ET VITREUSE

par J.-S. KLIBER,

Lycée Saint-Louis (Annexe Stanislas),
6, rue du Montparnasse, 75006 Paris.

Nous allons montrer par des expériences de cours très simples que les couleurs des ions des métaux de transition s'interprètent parfaitement dans le cadre de la théorie du champ de coordinats. Nous examinerons en détail deux séries d'expériences.

I. EXPERIENCES AVEC LE COBALT.

La première série d'expériences illustre le passage d'un complexe de Co II rose $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}]$ à un complexe de Co II bleu dans différentes phases :

1. Déplacement de l'eau de coordination de $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ par un ligand en phase aqueuse.

Dans 3 tubes à essais, verser une solution de chlorure de cobalt II M/10 jusqu'à mi-hauteur. Verser alors dans l'entonnoir plongeant au fond des tubes (cf. fig. 1) :

- * tube n° 1 : HCl concentré,
- * tube n° 2 : KSCN concentré,
- * tube n° 3 : KOH concentrée.

On obtient :

- * dans le tube n° 1 : une phase bleue au fond (CoCl_4^{2-}) surmontée d'une phase rose $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}]$,
- * dans le tube n° 2 : une phase bleue au fond $[\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}]$ surmontée d'une phase rose $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}]$,
- * dans le tube n° 3 : une phase brune au fond $[\text{Co}(\text{OH})_3]$, une interphase bleue $[\text{Co}(\text{OH})_2]$ surmontée d'une phase rose $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}]$.

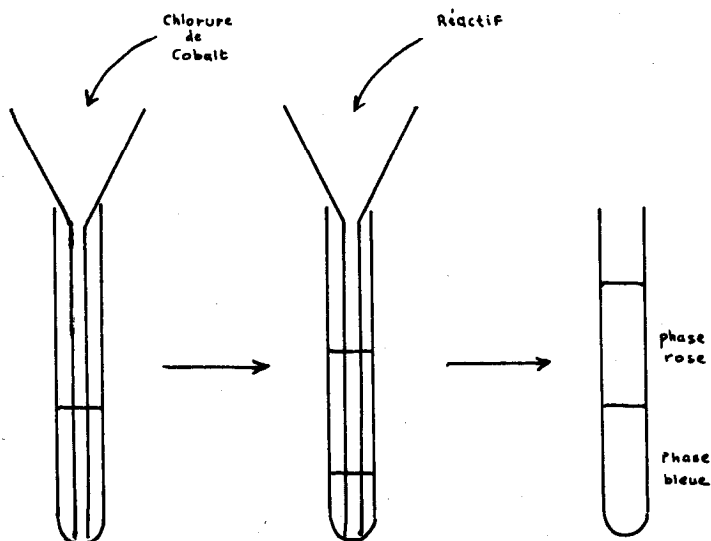
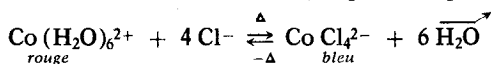


Fig. 1

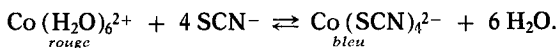
2. Déplacement de l'eau de coordination de cristaux de $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ par chauffage.

Placer quelques cristaux de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (rouges) dans une ampoule Pyrex dont on scellera l'extrémité. Chauffer l'ampoule au bec Bunsen. Les cristaux deviennent bleu foncé. Refroidir l'ampoule sous un courant d'eau froide, les cristaux redeviennent rouges. On a dans chacun des deux cas, déplacé l'équilibre :



Déplacement de l'eau de coordination de cristaux de $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ par un autre ligand.

Dans un mortier, broyer des cristaux de chlorure de Co II (rouges) et des cristaux de KSCN , on obtient des cristaux bleus :



Ajouter de l'eau, les cristaux redeviennent roses.

3. Coloration d'un verre par Co II .

Broyer dans un mortier le mélange suivant :

$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 25,5 g,

SiO_2 (sable de Fontainebleau) 4 g,

H_3BO_3 7 g.

Sa composition est celle d'une laque au plomb, le seul type de verres que l'on puisse obtenir avec la température d'un bec Mecker [16]. Mélanger dans le mortier 6 g du mélange avec 10^{-4} mole de Co II (24 mg de CoCl_2 , 6 H_2O de couleur rouge). Verser dans un creuset réfractaire. Recouvrir d'une coupelle réfractaire. Chauffer au bec Mecker. Le mélange fond en 10 minutes. Laisser refroidir. On obtient un verre de couleur bleu foncé.

Dans chacune de ces trois expériences, on est passé de la coordination octaédrique de Co II (couleur rose ou rouge) à la coordination tétraédrique de Co II (couleur bleue). La faible différence dans les énergies de stabilisation dues au champ cristallin entre une symétrie octaédrique et une symétrie tétraédrique pour une configuration d^7 (tableau 1) explique pourquoi on trouve Co^{2+} à la fois en symétries octaédrique et tétraédrique.

Tableau 1

Nombre d' électrons d	Coordination Octaédrique	Coordination Tétraédrique
1 ; 6	$-\frac{2}{5} \Delta_o$	$-\frac{3}{5} \Delta_t$
2 ; 7	$-\frac{4}{5} \Delta_o$	$-\frac{6}{5} \Delta_t$
3 ; 8	$-\frac{6}{5} \Delta_o$	$-\frac{4}{5} \Delta_t$
4 ; 9	$-\frac{3}{5} \Delta_o$	$-\frac{2}{5} \Delta_t$
0 ; 5 ; 10	0	0

Le passage de la couleur rouge à la couleur bleue s'explique qualitativement en utilisant les résultats de la théorie du champ

cristallin (fig. 2). Les transitions électroniques correspondent à une coordination tétraédrique ne demandant que $4/9^e$ de l'énergie correspondant à une coordination octaédrique d'où un spectre d'absorption déplacé vers les grandes longueurs d'onde en configuration tétraédrique (vers le rouge) et donc un spectre de transmission (complémentaire du précédent) déplacé vers le bleu.

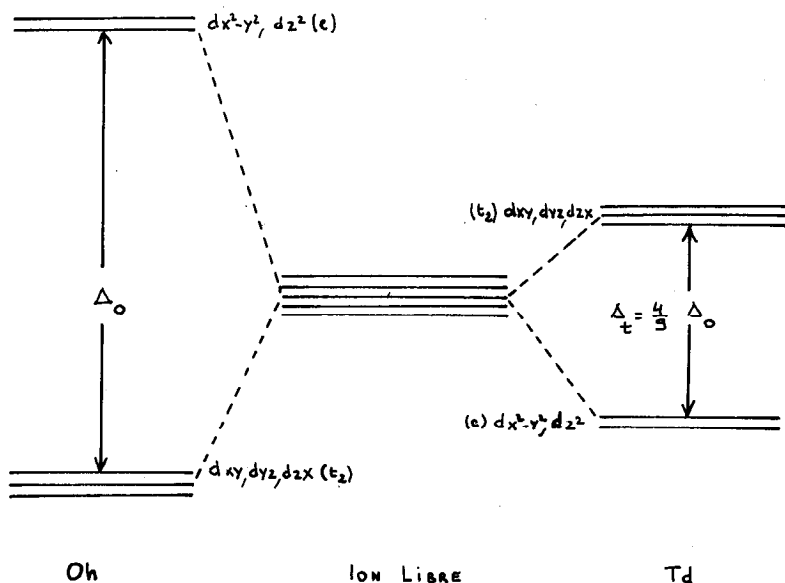
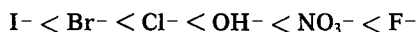


Fig. 2

La série spectrochimique (classement des ligands par Δ croissant) intervient elle aussi :



et à part le cas de SCN^- (proche de H_2O), les ligands produisent le même effet sur le spectre que le changement de coordination.

Les spectres d'absorption de $Co(H_2O)_6^{3+}$, $CoCl_4^{2-}$ et d'un verre coloré par le cobalt [13] sont tracés à la fig. 3. On obtient bien les déplacements prévus par la théorie du champ cristallin.

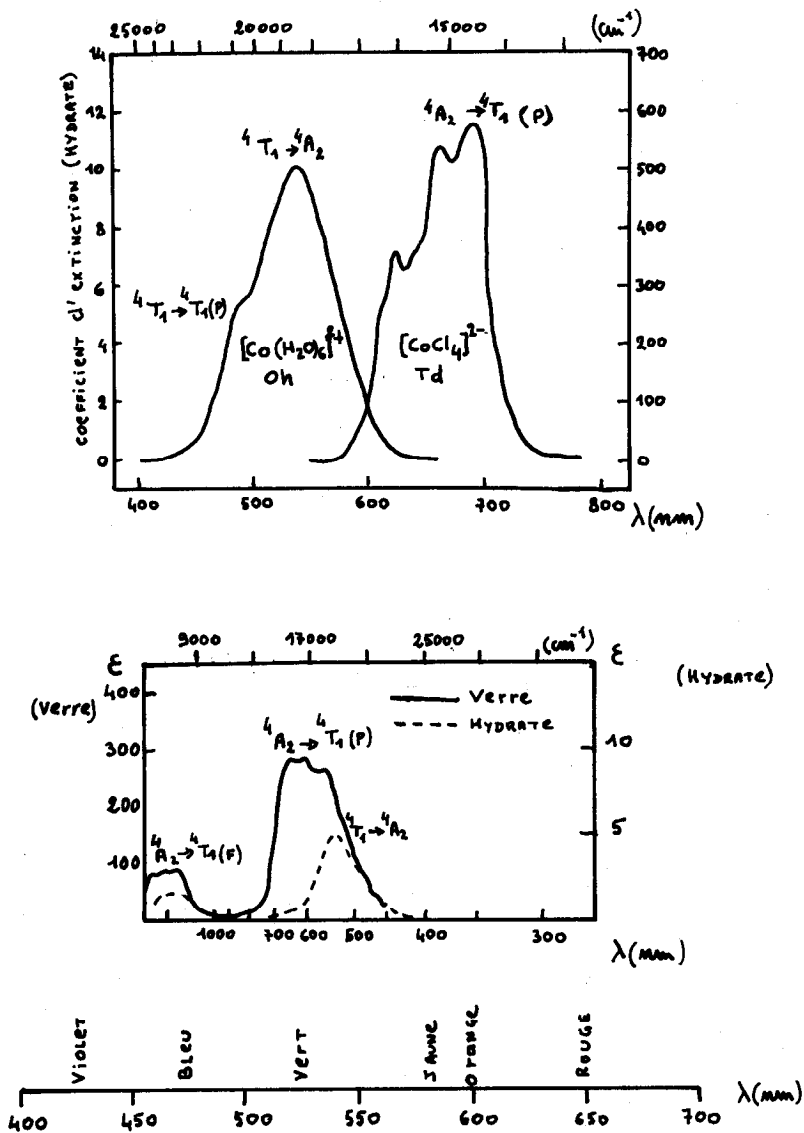


Fig. 3. — Spectres de $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, CoCl_4^{2-} et de Co^{2+} dans un verre au bore hautement alcalin [13].

A un niveau d'interprétation plus élevé de ces spectres, il faut utiliser les diagrammes de Tanabé Sugano (fig. 4) correspondant à la configuration électronique d^7 de Co^{2+} .

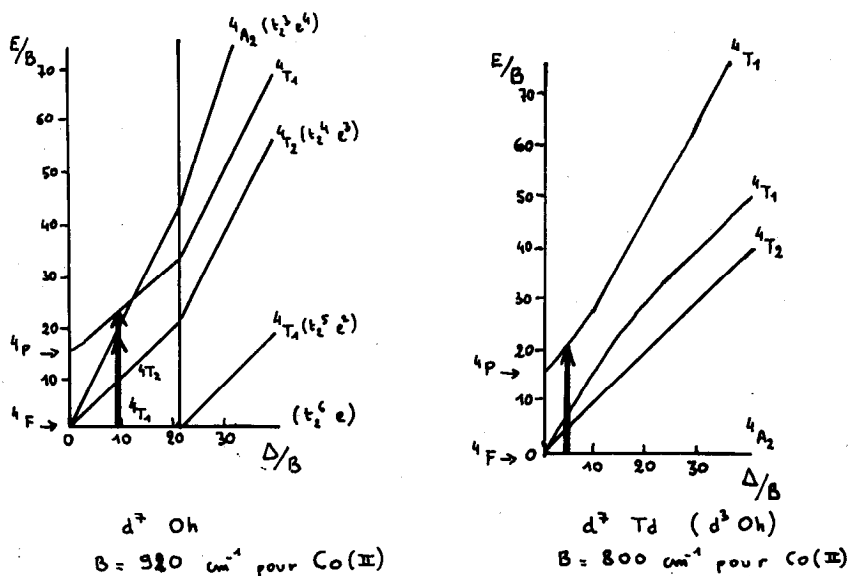


Fig. 4. — Diagrammes simplifiés de Tanabé Sugano pour une configuration d^7 octaédrique et une configuration d^7 tétraédrique.

Afin de ne pas surcharger les figures on n'a représenté que les états de même multiplicité de spin que l'état fondamental (transitions permises). Les flèches correspondent aux absorptions dans le visible calculées à partir des spectres de la fig. 3 pour $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ et le verre coloré au cobalt. Dans le cas de $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, ce sont les transitions ${}^4\text{T}_1 \rightarrow {}^4\text{T}_2$ ($17\,300 \text{ cm}^{-1}$) et ${}^4\text{T}_1 \rightarrow {}^4\text{T}_1(\text{P})$ ($20\,700 \text{ cm}^{-1}$) que l'on observe dans le visible.

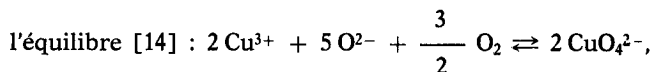
A partir du spectre complété de la bande d'absorption en IR et du diagramme de Tanabé Sugano, on en déduit les valeurs de $B = 920 \text{ cm}^{-1}$ et $\Delta_0 = 9\,200 \text{ cm}^{-1}$. Dans tous les cas, les bandes d'absorption sont larges et non résolues à cause des vibrations thermiques et on constate (fig. 3) que $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ absorbe le bleu, le vert, le jaune et l'orange, ce qui entraîne sa couleur rouge violacé. Dans le cas de Co II en symétrie tétraédrique, on n'observe dans le visible que la transition ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1$ ($16\,500 \text{ cm}^{-1}$) et on obtient $B = 800 \text{ cm}^{-1}$ et $\Delta_t = 3\,700 \text{ cm}^{-1}$ dans le cas du verre coloré au cobalt. On vérifie que la valeur basse de Δ_t obtenue est proche de la valeur $4/9 \Delta_0$ comme le prévoit le théo-

ème du champ de coordinats. Co II tétraédrique absorbe le vert, le jaune, l'orange et le rouge, ce qui entraîne sa couleur bleue.

L'art et la technique de la coloration des substances vitreuses remontent à la nuit des temps et l'une de ces méthodes consiste en l'introduction des ions des métaux de transition. Nous nous sommes limités pour des raisons de température à la fabrication d'une laque au plomb (fondant) c'est-à-dire à un sous-groupe des verres. Les verres au plomb utilisés en optique sont les flints et ceux utilisés dans la vie courante sont appelés « cristal » : les cristalleries de Baccarat, de Saint-Louis, du Val-Saint-Lambert sont célèbres par la qualité et la beauté de leurs productions. Les laques colorées telles que celle que nous avons obtenue servent à recouvrir les céramiques, on les classe en quatre catégories [16] :

- a) laques majoliques $\theta_f < 1\,050^\circ\text{C}$,
- b) faïences $1\,000^\circ < \theta_f < 1\,150^\circ\text{C}$,
- c) argiles réfractaires type sanitaires $\theta_f \sim 1\,200 - 1\,250^\circ\text{C}$,
- d) porcelaines $\theta_f \geq 1\,300^\circ\text{C}$.

Les catégories a) et b) peuvent contenir ou non du plomb tandis que les catégories c) et d) n'en contiennent pas (sublimation des oxydes de plomb à leurs températures de fusion). On peut obtenir d'autres couleurs en remplaçant Co^{II} par d'autres ions de transition en gardant toujours la même composition de notre laque ; par exemple : avec Co III (Cu_2O_3) on obtient une laque orange irisée de vert ; on a en effet dans la phase vitreuse



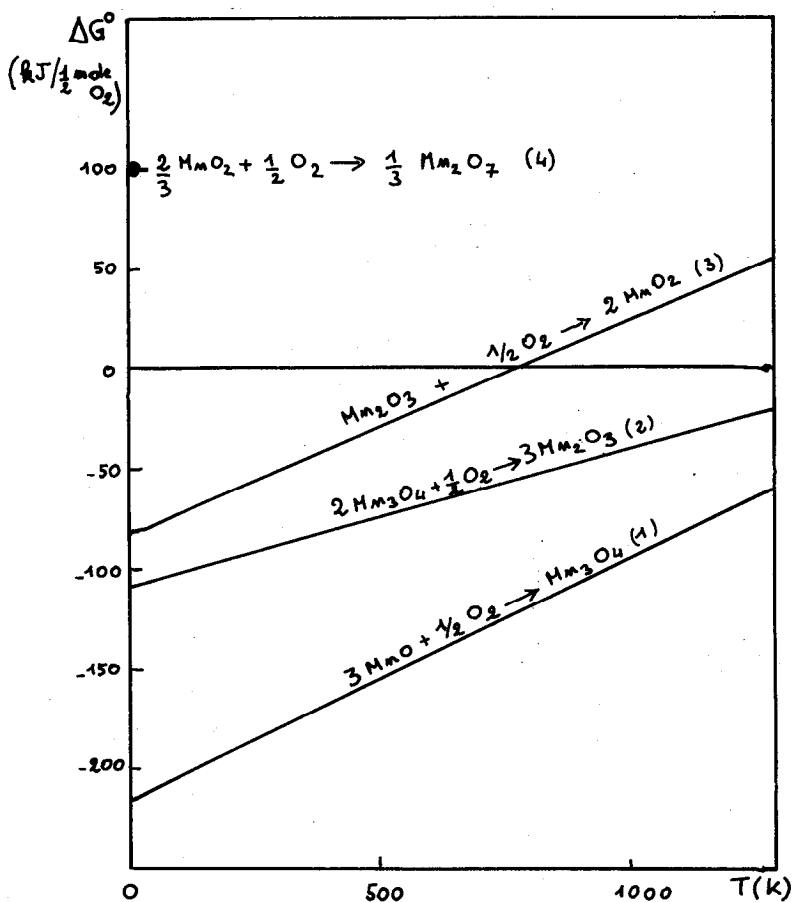
avec Cu II (CuO) on obtient une laque bleue,

avec Fe III (Fe_2O_3) on obtient une laque jaune.

Toutes ces couleurs sont parfaitement expliquées à la référence [13] toujours dans le cadre de la théorie du champ de coordinats.

II. EXPERIENCES AVEC LE MANGANESE.

Nous nous limiterons dans la deuxième série d'expériences à l'étude de la coloration du verre par les composés du manganèse. Comme nous allons le voir, les manipulations pourraient servir à illustrer les diagrammes d'enthalpie libre de formation des oxydes métalliques en fonction de la température.



$$\Delta G_1^\circ = -229,05 + 133,21 \cdot 10^{-3} T \quad (\text{kJ}/\frac{1}{2} \text{ mole } \text{O}_2)$$

$$\Delta G_2^\circ = -107,40 + 67,78 \cdot 10^{-3} T \quad (\text{kJ}/\frac{1}{2} \text{ mole } \text{O}_2)$$

$$\Delta G_3^\circ = -81,10 + 106,80 \cdot 10^{-3} T \quad (\text{kJ}/\frac{1}{2} \text{ mole } \text{O}_2)$$

$$\Delta H_4^\circ = 99,62 \quad (\text{kJ}/\frac{1}{2} \text{ mole } \text{O}_2)$$

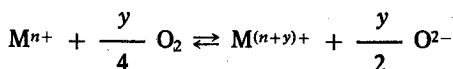
Fig 5. — Diagramme d'Ellingham. Variations de ΔG° en fonction de la température pour la formation de différents oxydes du manganèse. Les valeurs ont été calculées à partir des références [4] [5] et [6].

Coloration d'un verre par le manganèse à différents nombres d'oxydation.

Préparer les 3 mélanges suivants :

- 6 g du mélange $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, SiO_2 , H_3BO_3
+ 16 mg de MnSO_4 , H_2O (10^{-4} mole de MnII) ;
- 6 g du mélange
+ 8 mg de MnO_2 (10^{-4} mole de MnIV) ;
- 6 g du mélange
+ 15 mg de KMnO_4 (10^{-4} mole de MnVII).

Chauffer en même temps les 3 mélanges (3 creusets, 3 Meckers ou four électrique) jusqu'à la fusion. On obtient alors des liquides brun foncé. Laisser refroidir. On obtient 3 laques identiques de couleur violette. Lors de la fusion du verre, un équilibre s'établit entre les différents états d'oxydation du métal dissous, le verre et l'oxygène de l'air [14] :



de sorte que l'on peut examiner la stabilité de ces différents états d'oxydation grâce à un diagramme d'Ellingham.

Le diagramme d'Ellingham de différents oxydes du manganèse a été tracé à la fig. 5. Il faut cependant remarquer qu'un tel diagramme n'est pas rigoureusement exact dans le cas d'une phase vitreuse car les potentiels standards des différents ions dépendent de la composition du verre (solvant). Des diagrammes précis ont été établis par Tress et Weyl [14] en utilisant une électrode en platine plongeant dans le verre fondu étudié. Mais pour une étude qualitative, ceux de la fig. 5 sont suffisants. On voit alors qu'aux températures de fusion des verres (500°C pour les laques à 1100°C pour les verres environ), Mn_2O_7 et MnO_2 se transforment totalement en Mn_2O_3 , MnO et Mn_3O_4 s'oxydent totalement en Mn_2O_3 .

Le seul état d'oxydation de Mn obtenu dans chacune de nos trois expériences est donc Mn III. Il est intéressant de remarquer que ce résultat est le contraire de celui obtenu en solution aqueuse (fig. 6) puisqu'à pH acide et basique, Mn III se dismute totalement.

Ce résultat a, comme nous allons le voir, une grande importance pratique dans l'industrie verrière. De même qu'en solution aqueuse, des réactions entre différents couples redox peuvent s'établir en phase vitreuse comme l'a montré Douglas dans le cas de différents couples (Cr-As ; Cr-Ce ; Mn-Ce ; Mn-As) [14].

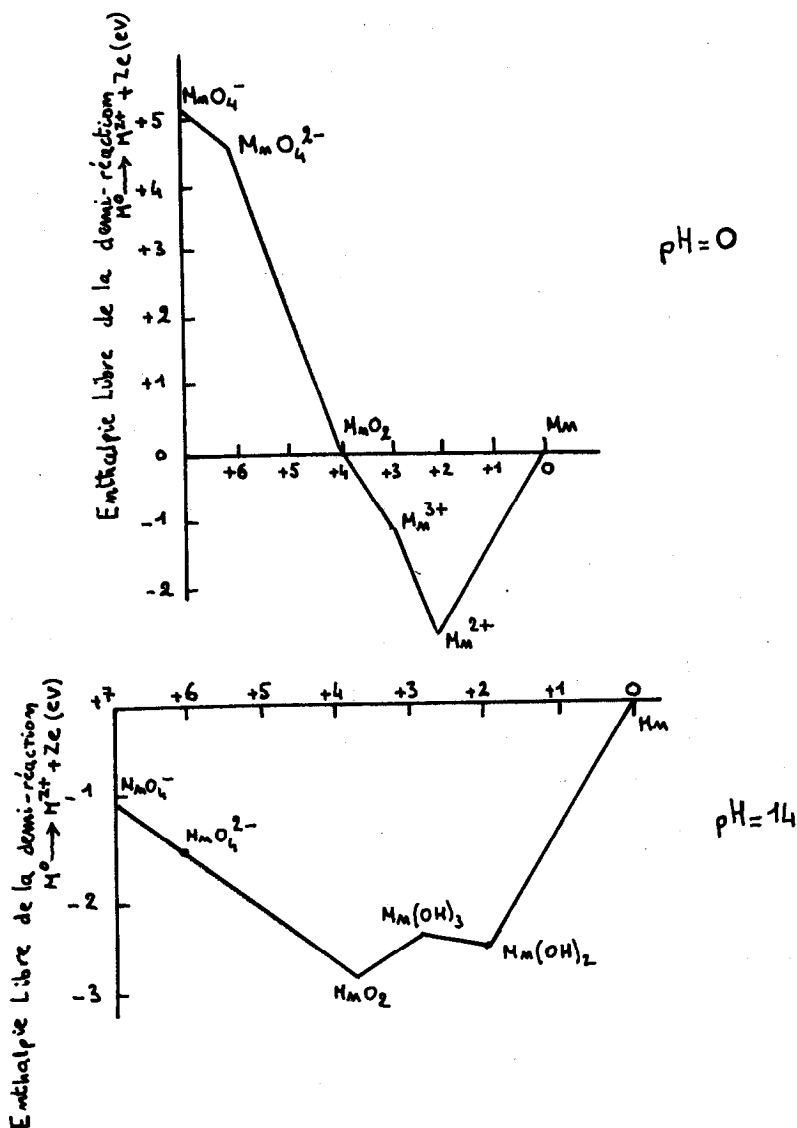
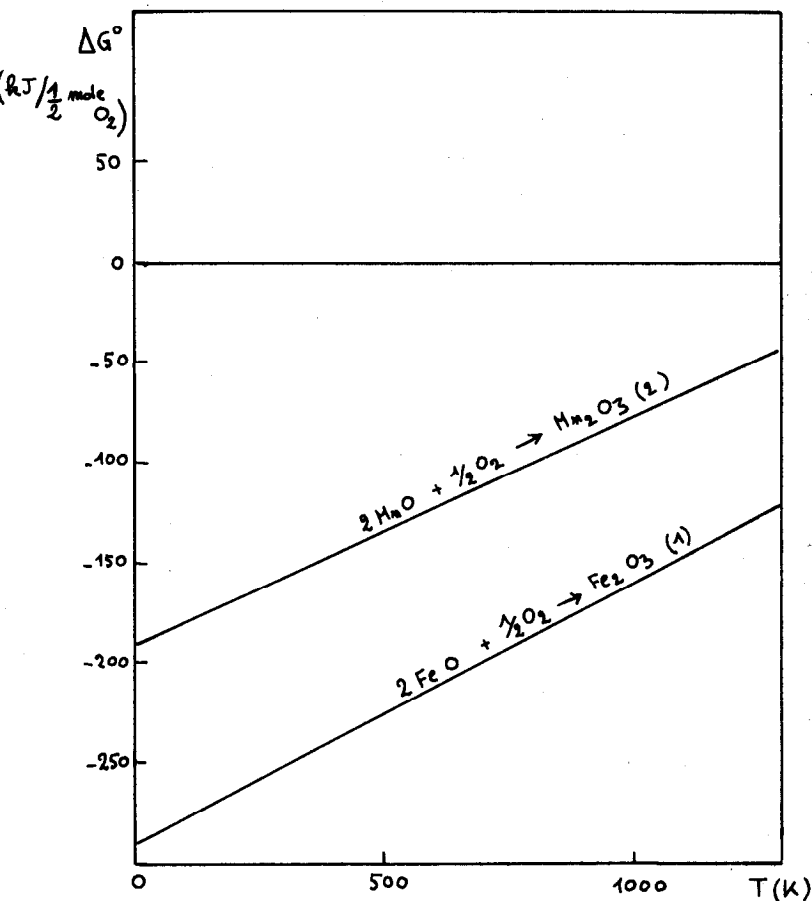


Fig. 6. — Diagrammes de Frost du manganèse à pH = 0 et pH = 14 [1].

Ainsi la réaction :





$$\Delta G_1^\circ = -291,8 + 130,1 \cdot 10^{-3} T \quad (\text{kJ}/\frac{1}{2} \text{ mole } \text{O}_2)$$

$$\Delta G_2^\circ = -188,5 + 111,4 \cdot 10^{-3} T \quad (\text{kJ}/\frac{1}{2} \text{ mole } \text{O}_2)$$

Fig. 7. — Diagrammes d'Illingham de $\text{MnO}/\text{Mn}_2\text{O}_3$ et $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$. Les valeurs ont été calculées à partir des références [4], [5] et [6].

est totale (fig. 7) et MnO_2 (sapon des verriers) est utilisé pour corriger, dans une certaine mesure, la couleur verte du vert bouteille [7].

Les spectres d'absorption de $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ cristallin et d'un verre coloré par Mn^{3+} sont tracés à la fig. 8.

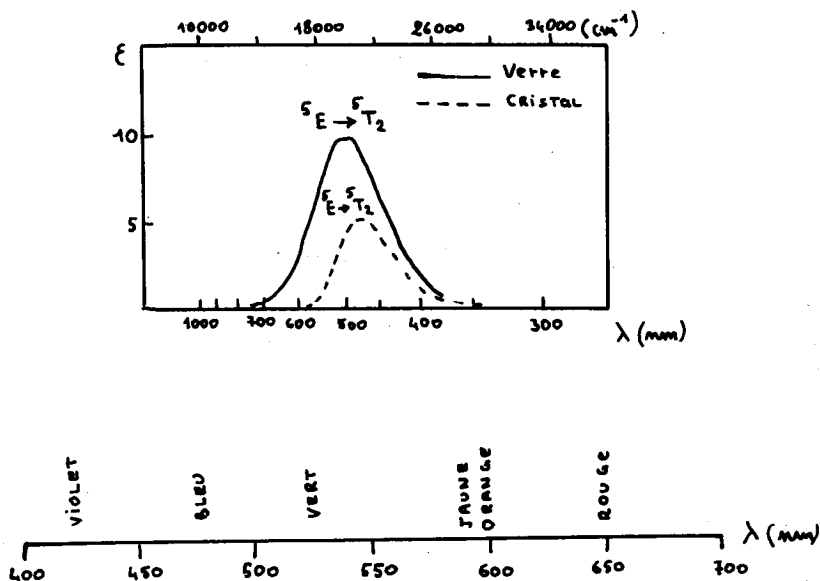


Fig. 8. — Spectres d'absorption de $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ cristallin et d'un verre coloré par Mn^{3+} [13].

Il est clair, d'après les résultats du tableau 1, que Mn^{3+} est stabilisé dans une coordination octaédrique, aussi a-t-on tracé le diagramme simplifié de Tanabe Sugano correspondant à la configuration électronique de Mn^{3+} (d^4) à la fig. 9.

La seule transition permise est ${}^5\text{E} \rightarrow {}^5\text{T}_2$, avec $B = 1140 \text{ cm}^{-1}$; on en déduit $\Delta_V = 20\,000 \text{ cm}^{-1}$ dans le verre et $\Delta_H = 21\,000 \text{ cm}^{-1}$ dans le cristal hydraté. L'ion Mn^{3+} ayant la configuration orbitale dégénérée $t_2^3 e_g^1$, il subit l'effet Jahn Teller : la symétrie octaédrique est transformée en arrangement tétragonal avec une déformation légèrement plus importante dans le cas du verre que dans le cas de l'hydrate ($\Delta_V < \Delta_H$). Le verre de manganèse absorbe le bleu, le vert, le jaune, l'orange, un peu de rouge, ce qui entraîne sa couleur violette.

Concernant le changement de couleur que nous avons observé lors du refroidissement du verre coloré par le manganèse, des travaux [15] ont rapporté le déplacement du spectre d'absorption des verres vers les plus grandes longueurs d'onde lorsque la température augmente (fig. 10).

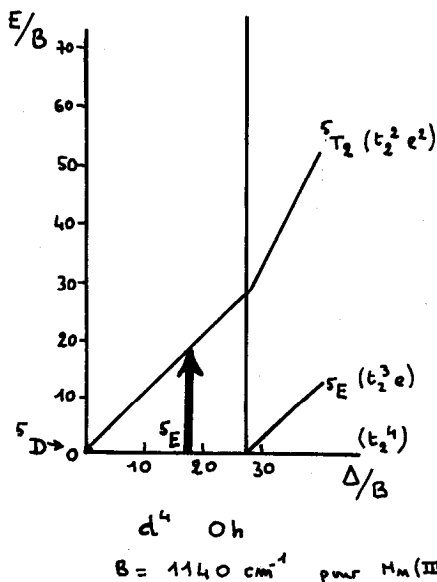


Fig. 9. — Diagramme simplifié de Tanabé Sugano pour une configuration d^4 octaédrique.

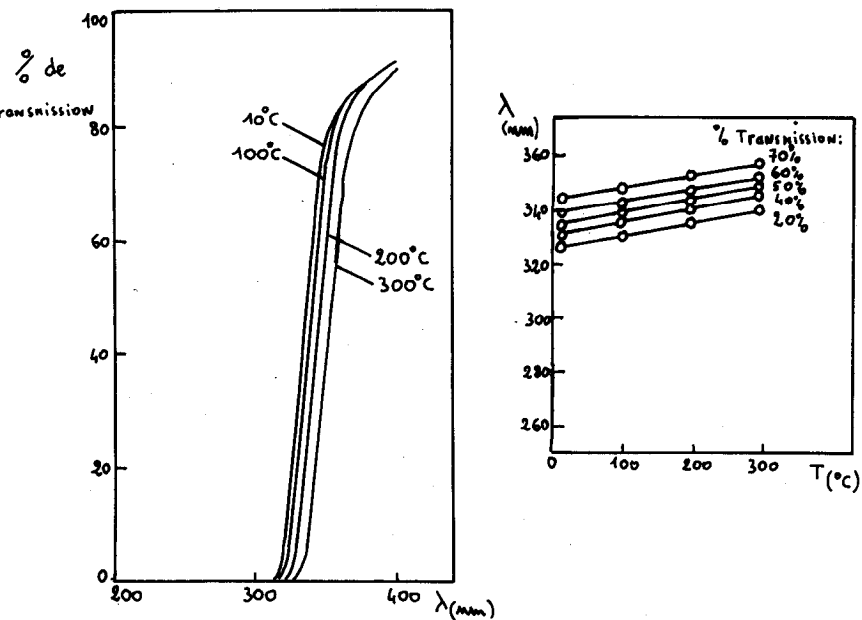


Fig. 10. — Effet de la température sur la transmission d'un verre en flint. Epaisseur de l'échantillon : 2 mm.

Cet effet a été interprété dans le cadre de la théorie du champ de coordinats : les auteurs ont montré [14] que :

$$\Delta = \frac{5}{3} \frac{e}{r^4} \frac{q}{R^5}$$

où e est la charge de l'électron, r la distance moyenne du noyau aux électrons $3d$, q la charge ou le moment électrique du ligand et R la distance cation-ligand. Une élévation de température augmente nécessairement R , ce qui entraîne une décroissance importante de $\Delta(1/R^5)$ d'où un spectre d'absorption déplacé vers le rouge.

III. GENERALISATION.

Toutes les notions que nous venons de développer sont utilisées dans la coloration des verres, des céramiques, des faïences, des émaux et des vitraux, techniques qui remontent à l'antiquité. Le rôle colorant des ions des métaux de transition se retrouve ainsi en géologie. Ainsi la couleur de certaines pierres précieuses s'explique toujours grâce à la théorie du champ de coordinats. Pour une étude générale de la couleur, l'excellent article de K. Nassau [10] est précieux : les 5 groupes de causes des couleurs sont classés au tableau 2.

Ainsi c'est Cu^{3+} qui donne la couleur rouge au rubis et la couleur verte à l'émeraude, le champ électrique octaédrique dans le rubis (principalement formé de Al_2O_3) étant plus important que dans l'émeraude (principalement formée de $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$). De même, l'aigue-marine (bleue), le jade (vert) et la citrine (jaune orangé) sont colorés par le fer alors que l'azurite (bleue) et la turquoise (bleue) le sont par le cuivre. La couleur violette de l'améthyste est due à la formation d'un centre coloré créé par un trou, les impuretés étant les ions du fer. La plupart des gemmes sont d'ailleurs fabriquées artificiellement en fondant le mélange de même composition que la pierre précieuse et en le laissant cristalliser sur un germe (procédé Verneuil, procédé par dissolution dans un fondant, procédé par dissolution hydrothermale).

En conclusion, cette étude a montré la puissance de la « théorie du champ de coordinats » au niveau de l'interprétation des couleurs dans des domaines aussi variés que ceux des complexes en solution aqueuse ou cristallisés, des vitraux, des céramiques, des faïences, des laques, des peintures et des pierres précieuses.

Tableau 2

Différentes causes de couleurs

Transitions électroniques dans les atomes et les ions ; transitions de vibration dans les molécules	Excitations électroniques	Incandescence, flammes, arcs, étincelles, éclairs, décharges dans les gaz, certains lasers
	Vibrations	Teinte vert-bleu de l'eau pure et de la glace
Couleurs dues au champ cristallin	Composés de métaux de transition	Turquoise, nombreux pigments, certains lasers, certains luminophores, certains matériaux fluorescents
	Impuretés de métaux de transition	Rubis, émeraude, grès rouge, certains lasers, fluorescence
	Centres colorés	Améthyste, quartz enfumé, verre d'améthyste du désert, fluorescence
Transitions entre orbitales moléculaires	Transfert de charge	Saphir bleu, magnétite
	Liaisons conjuguées	Colorants organiques, pigments biologiques, lapis lazuli, lucioles, lasers à colorants, fluorescence
Transitions dans les matériaux ayant des bandes d'énergie	Conducteurs métalliques	Cuivre, argent, or, fer, laiton
	Semi-conducteurs purs	Silicium, galène, cinabre, diamant
	Semi-conducteurs dopés	Diamant bleu, diamant jaune, diodes électroluminescentes, lasers à semi-conducteurs, luminophores
	Réfraction dispersive	L'arc-en-ciel, les « feux » des gemmes, aberration chromatique
Optique géométrique et physique	Diffusion	Bleu du ciel, rouge des couchers de soleil, pierre de lune, saphir étoilé
	Interférences	Film d'huile sur l'eau, couches anti-reflets, couleurs de certains insectes
	Réseau de diffraction	Opale, cristaux liquides, couleurs de certains insectes

APPENDICE

PRINCIPE DE LA CONSTRUCTION DES DIAGRAMMES DE TANABÉ ET SUGANO

La méthode de la construction des diagrammes de Tanabé et Sugano est décrite à la référence [3], chapitre 8. Elle dépasse nettement le niveau des classes spéciales P, P'.

Considérons un ion de configuration d^n en coordination octaédrique et examinons les cas limites :

$\Delta = 0$ (ion libre),

Δ très grand.

* Pour $\Delta = 0$, les niveaux d'énergie sont les états spectroscopiques de l'ion libre dans le couplage Russel-Saunders : ils sont appelés $2S+1L$ où L et S sont respectivement les moments angulaires orbitaux ou de spin. Pour classer ces niveaux, on applique les règles de Hund. Ainsi pour un ion d^2 , les termes de l'ion libre, par ordre croissant d'énergie, sont $3F$ $1D$ $3P$ $1G$ $1S$.

* Pour Δ très grand, les niveaux d'énergie sont divisés en deux séries t_{2g} et e_g (fig. 2) résultant de la division de l'ensemble des orbitales d par l'environnement octaédrique : les orbitales atomiques pour lesquelles le nombre quantique l est pair sont symétriques par rapport au centre de symétrie de l'octaèdre et sont, par conséquent, de caractère g . Les orbitales atomiques dans lesquelles l est impair sont antisymétriques par inversion et sont donc de caractère u . Nous avons donc pour un ion d^2 les configurations électroniques suivantes à l'extrémité droite du diagramme de Tanabé et Sugano : t_{2g}^2 $t_{2g}e_g$ e_g^2 par ordre croissant d'énergie dans un environnement octaédrique.

Etudions maintenant les cas Δ faible et Δ forte.

* Les niveaux d'énergie des électrons d dans le cas des Δ faibles sont obtenus en éclatant les états spectroscopiques de l'ion libre $2S+1L$ dans l'environnement octaédrique.

Les résultats sont alors obtenus grâce à la théorie des groupes.

La formule nécessaire pour déterminer les caractères de la représentation correspondant à l'état $2S+1L$ est pour une rotation d'angle α :

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

Ainsi pour l'état 1D ($L = 2$) correspondant à un ion d^2 , on obtient les valeurs :

$$\chi(c_3) = -1 \quad (\alpha = 2\pi/3)$$

$$\chi(c_2) = -1 \quad (\alpha = 2\pi/2)$$

$$\chi(c_4) = -1 \quad (\alpha = 2\pi/4)$$

$$\chi(c_4^2) = 1 \quad (\alpha = 4\pi/4)$$

dans le groupe Oh. Nous constatons alors que la représentation est réductible en $^1E_g + ^1T_{2g}$ (tableau 3). La multiplicité du spin est conservée dans l'éclatement des niveaux d'énergie car l'environnement chimique n'entre pas en interaction avec les spins électroniques.

On peut facilement procéder de la même façon pour les autres termes de l'ion libre d^2 et on obtient ainsi les niveaux d'énergie des électrons d dans le cas des Δ faibles. L'ordre de placement de ces niveaux d'énergie éclatés ne peut être déterminé que par les calculs de Mécanique quantique sauf dans le cas de E_g, T_{2g} où un raisonnement qualitatif est suffisant (fig. 2).

Tableau 3
Table de caractères du Groupe Oh

Oh	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_4^2$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3C_6$	$6C_2$
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
A_{2g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1
E_g	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0
T_{1g}	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1
T_{2g}	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1
A_{2u}	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1
E_u	2	-1	0	0	2	-2	0	1	-2	0
T_{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1
T_{2u}	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1

* Les niveaux d'énergie des électrons d dans le cas des Δ forts sont obtenus en considérant les produits directs des représentations des électrons isolés. Ainsi pour la configuration $t_2^2 g$, on prend le produit direct $t_2 g \times t_2 g$ et on le décompose en $A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$.

De même le produit direct $t_2 g \times e_g$ donne $T_{1g} + T_{2g}$ et le produit direct $e_g \times e_g$ donne $A_{1g} + A_{2g} + E_g$. Pour déterminer la multiplicité de spin de ces différents états, on peut utiliser deux méthodes :

soit les calculs de dégénérescence totale et les principes suivants :

- (1) « Les états aux deux extrémités de l'abscisse (Δ) doivent se correspondre un à un » ;
- (2) « Quand la force d'interaction change, les états de même dégénérescence de spin et de même symétrie ne peuvent pas se croiser » ;

soit la méthode de symétrie décroissante qui consiste à examiner ce que deviennent les symétries des états lorsqu'on déforme l'environnement chimique (passage d'une symétrie octaédrique à une symétrie plan carré par exemple). De même que précédemment l'ordre de placement de ces niveaux d'énergie ne peut être déterminé que par les calculs de Mécanique quantique.

On obtient ainsi dans le cas d'un ion d^2 dans un environnement octaédrique le diagramme de corrélation de la fig. 11 qui n'est autre que le diagramme de Tanabé et Sugano.

Les méthodes que nous avons illustrées plus haut pour la construction du diagramme de corrélation d'un ion d^2 dans un environnement octaédrique peuvent être appliquées à toutes les configurations d^n pour $2 \leq n \leq 9$. Les calculs deviennent beaucoup plus nombreux au fur et à mesure que le nombre d'électrons croît. Cependant, il existe une règle générale qui permet d'obtenir certains diagrammes à partir d'autres plus faciles à construire :

« d^n (Oct.) $\equiv d^{10-n}$ (Tétr.) est l'inverse de d^n (Tétr.) $\equiv d^{10-n}$ (oct.) ».

Ainsi pour les 18 cas possibles c'est-à-dire chaque d^1 - d^9 dans les environnements Td et Oh , les diagrammes de corrélation peuvent être obtenus en construisant seulement les diagrammes pour les cas suivants qui sont les plus simples :

$$d_1 \text{ (Oct.) } d_2 \text{ (Oct.) } d_3 \text{ (Oct.) } d_4 \text{ (Oct.) } d_5 \text{ (Oct.)}.$$

Nous avons d'ailleurs appliqué cette règle dans le cas de Co II en coordination Td (fig. 4).

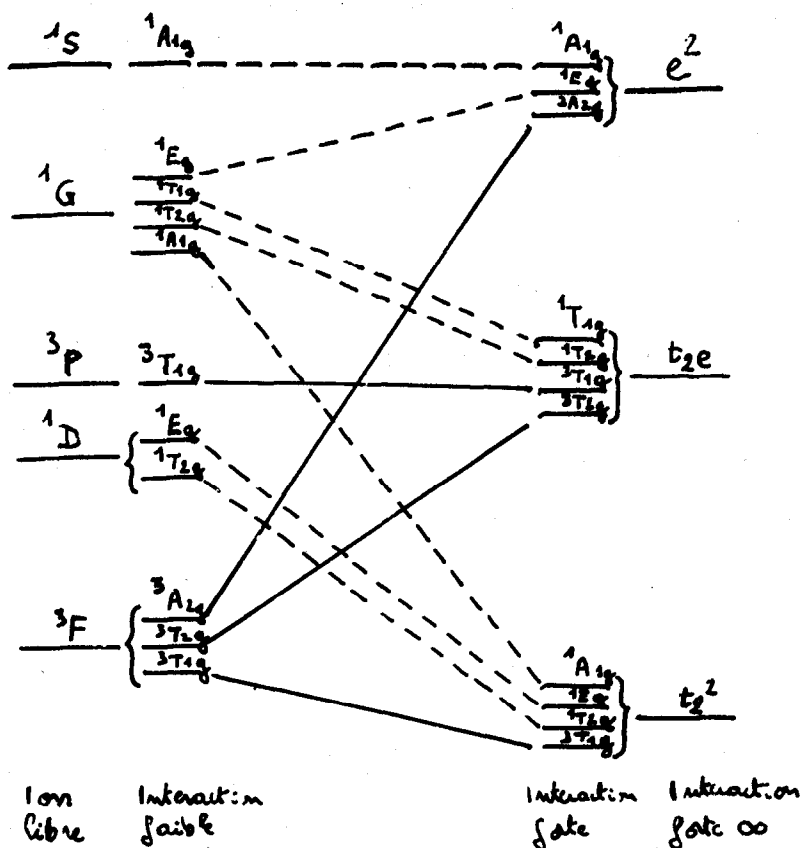


Fig. 11. — Diagramme de corrélation pour un ion d^2 dans un environnement octaédrique.

Signification du paramètre B utilisé dans les diagrammes de Tanabé et Sugano.

Au lieu d'employer des unités absolues pour les échelles d'ordonnée et d'abscisse, ce qui rendrait chaque diagramme valable pour le cas où les séparations des termes de l'ion libre correspondent à celles représentées dans le diagramme, l'unité d'énergie est le paramètre de répulsion interélectrique B (paramètre de Racah) qui est calculable pour chaque ion nu à partir de la Mécanique quantique. Les valeurs obtenues de B à partir des spectres d'absorption sont le plus souvent différentes de celles

de l'ion nu, l'interprétation de cette constatation expérimentale fait intervenir l'effet néphélauxétique : les ligands facilitant l'expansion du nuage électronique de sorte qu'il y a une interaction moindre entre les électrons d dans un ion complexé que dans un ion gazeux libre.

BIBLIOGRAPHIE

*Généralités sur les métaux de transition
et sur la théorie du champ des coordinats*

- [1] R.-B. HESLOP et P.-L. ROBINSON. — *Chimie inorganique*. Editions Flammarion.
- [2] C.-S.-G. PHILLIPS et R.-J.-P. WILLIAMS. — *Chimie minérale* (tomes 1 et 2). Editions Dunod.
- [3] F.-A. COTTON. — *Applications de la théorie des Groupes à la Chimie*. Editions Dunod.
- [4] M. GARRIC. — *Cours de Chimie* (tome II), p. 112-113. Editions Dunod.
- [5] PASCAL. — *Le manganèse* (tome XVI), p. 747 et suivantes. Editions Masson.
- [6] H. BERNARD, F. BUSNOT. — *Aide-mémoire « Chimie générale et minérale »*. Editions Dunod.

Généralités sur le verre

- [7] C. DUVAL. — *Le verre*. Que sais-je ?, n° 264. Editions Presses Universitaires de France.
- [8] P. PIGANIOL. — *Les industries verrières*. Editions Dunod.
- [9] R.-H. DOREMUS. — *Glass Science*. Editions John Wiley & Sons.

Généralités sur la couleur

- [10] K. NASSAU. — *Pour la science*, 38, 66-81 (1980).

Couleurs des verres

- [11] W. EITEL. — *Silicate Science*. Volume II, p. 297 à 301. Editions Academic Presse New York, 1965.
- [12] G.-W. MOREY. — *The properties of Glass*, p. 454 à 459. Editions Reimhold Publishing Corporation New York, 1954.
- [13] J.-D. Mac KENZIE. — *Modern Aspects of the Vitreous State* (tome II), p. 195 à 253. Editions Butterworths London, 1962.
- [14] P. BALTA, E. BALTA. — *Introduction to the Physical Chemistry of the Vitreous State*, p. 225 à 267. Editions Abacus Press England, 1976.

- [15] B.-D. SWAIN, N.-F. BORRELLI, GOUQ-JEN SU. — *Physics and Chemistry of Glasses* 4, 1, 1-11 (1963).

Laques et Céramiques

- [16] F. SINGER, W.-L. GERMAN. — *Ceramic Glazes*. Borax Consolidated Limited, 1971, London.
- [17] A. JOURDAIN. — *La Technologie des Produits céramiques réfractaires*. Editions Gauthier-Villars, Paris, 1966.

Gemmes

- [18] *Encyclopaedia Universalis*.
-