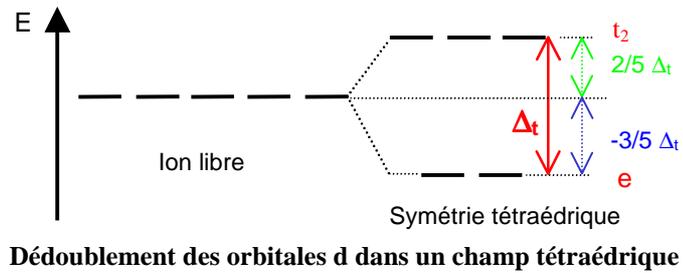
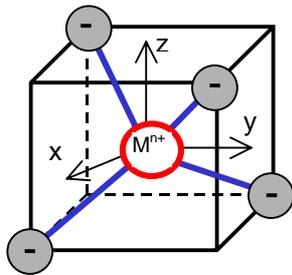


▪ **Champ cristallin tétraédrique**

Dans la coordination tétraédrique, les niveaux d'énergie des orbitales d éclatent à nouveau en 2 niveaux d'énergie e et t_2 . Cette coordination est liée de près à la géométrie cubique qui constitue ainsi un point de départ commode pour obtenir le diagramme de dédoublement des orbitales par le champ cristallin pour le complexe ML_4 .

Dans la disposition tétraédrique (on enlève un ligand sur deux des sommets du cube), les ligands ne s'approchent directement d'aucune des orbitales d du métal, mais ils viennent plus près des orbitales dirigées vers le milieu des arêtes du cube (d_{xy} , d_{yz} et d_{xz}) que celles qui sont dirigées vers le centre des faces (d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$). **Les orbitales déstabilisées sont donc d_{xy} , d_{yz} et d_{xz} , appelées orbitales t_2 , et les orbitales stabilisées sont d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$, appelées orbitales e .**



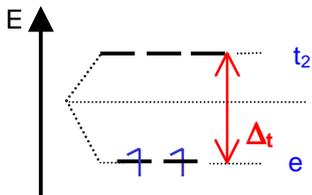
Le dédoublement Δ_t dû au champ cristallin tétraédrique est intrinsèquement plus faible que celui du champ octaédrique, parce qu'il n'y a que deux-tiers des ligands et que leur effet sur les orbitales d est moins direct. On montre que $\Delta_t \cong 4/9 \Delta_o$ (4 ligands en champ tétraédrique / 6 ligands en champ octaédrique). Il en résulte que les énergies de dédoublement des orbitales des complexes tétraédriques ne sont en général pas assez élevées pour forcer les électrons à s'apparier, et de ce fait les configurations à spin faible sont rarement observées.

Le passage d'une configuration spin élevé à spin faible est possible pour les éléments d^3 à d^6 , mais peu d'exemples de complexes présentent cette possibilité.

Exemple de complexes – calculs de l'énergie de stabilisation du champ cristallin $E_{SCC[4]}$:

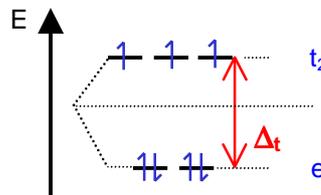
Pour une configuration générale $e^x t_2^y$: $E_{SCC[4]} = x (-3/5\Delta_t) + y (2/5\Delta_t)$

$[VCl_4]^-$ - ion $V^{3+} : d^2$



$E_{SCC[4]} = 2(-3/5\Delta_t) - 0 = -1.2\Delta_t$

$[CoCl_4]^{2-}$ - ion $Co^{2+} : d^7$



$E_{SCC[4]} = 4(-3/5\Delta_t) + 3(2/5\Delta_t) = -1.2\Delta_t$

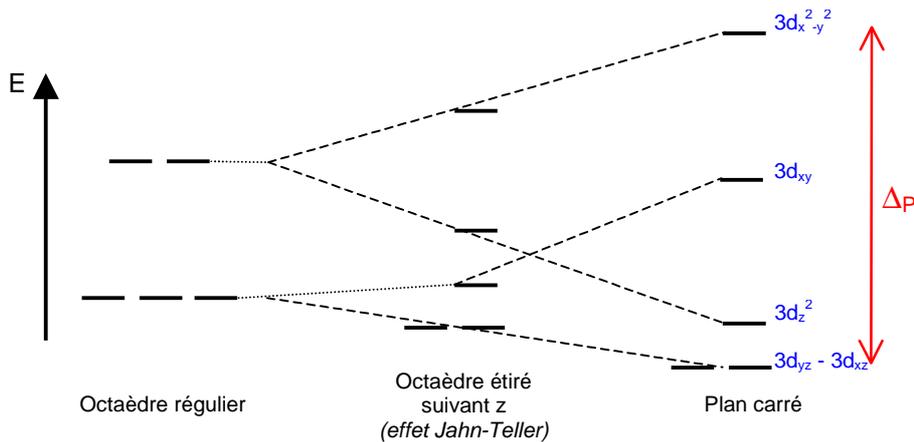
Distribution des électrons d dans les complexes tétraédriques et énergie de stabilisation du champ cristallin E_{SCC} (unité Δ_t)

d^n	ion	d_{z^2}	$d_{x^2-y^2}$	d_{xy}	d_{xz}	d_{yz}	E_{SCC}	e- célibataires				
		e		t ₂								
1	Ti ³⁺ , V ⁴⁺	↑	—	—	—	—	-0.6	1				
2	Ti ²⁺ , V ³⁺	↑	↑	—	—	—	-1.2	2				
		Champ faible						Champ fort				
3	V ²⁺ , Cr ³⁺	↑	↑	↑	—	—	-0.8	3	↑↓	↑	-1.8	1
4	Cr ²⁺ , Mn ³⁺	↑	↑	↑	↑	—	-0.4	4	↑↓	↑↓	-2.4	0
5	Mn ²⁺ , Fe ³⁺	↑	↑	↑	↑	↑	0.0	5	↑↓	↑↓	-2.0	1
6	Co ³⁺ , Fe ²⁺	↑↓	↑	↑	↑	↑	-0.6	4	↑↓	↑↓	-1.6	2
7	Co ²⁺ , Ni ³⁺	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	-1.2	3				
8	Ni ²⁺ , Pt ²⁺	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	-0.8	2				
9	Cu ²⁺ , Ag ²⁺	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	-0.4	1				

Le tableau précédent rassemble les différentes configurations électroniques pour un champ des ligands tétraédrique. Les éléments les plus stabilisés en coordinence tétraédrique sont les éléments d^7 et d^2 ($E_{SCC} = -1.2 \Delta_t$). L'ion d^4 sera le mieux placé pour une configuration spin faible ($E_{SCC} = -2.4 \Delta_t$).

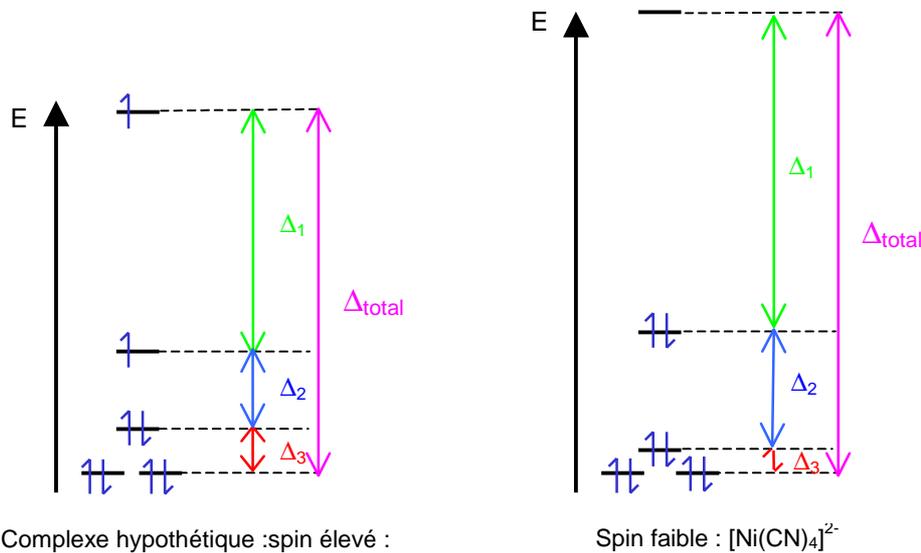
▪ **Champ cristallin plan-carré**

La configuration plan-carré est rencontrée essentiellement pour les éléments d^8 ($Ni^{2+}, Pd^{2+}, Pt^{2+}$). Elle est obtenue à partir d'un complexe octaédrique en éloignant à l'infini les ligands placés selon l'axe Oz. Dans ces conditions, les orbitales dirigées suivant x et y se trouvent déstabilisées alors que les orbitales présentant une orientation selon z se trouvent stabilisées. Le passage de la géométrie octaédrique à la géométrie plan-carré passe par la déformation de l'octaèdre (**effet Jahn-Teller** : rencontré pour les ions d^9 (Cu^{2+}) et d^4 (Cr^{2+} ou Mn^{3+})) et provoque une nouvelle levée de dégénérescence des orbitales d, conduisant à quatre niveaux d'énergie, comme le montre le schéma ci-dessous.



Exemple de complexes pour des ions d^8 :

La figure ci-dessous représente l'éclatement des niveaux d'énergie dans le cas d'un champ faible et d'un champ fort (complexe $[Ni(CN)_4]^{2-}$). Dans le cas d'un champ fort (ligands CN^-), les électrons vont occuper les niveaux d'énergie les plus bas car Δ_1 est grand ; le complexe est alors diamagnétique. En principe, il est possible d'obtenir des complexes à spin élevé (champ faible) si l'énergie d'appariement P est supérieure à Δ_1 mais aucun exemple de complexe semble connu.



On définit Δ_p comme égal à Δ_{total} ($\Delta_{total} = \Delta_1 + \Delta_2 + \Delta_3$). D'une manière générale Δ_p reste voisin de $1,3 \Delta_0$.

Conclusion :

La théorie du champ cristallin explique les propriétés magnétiques manifestées par les complexes des éléments **d**, en accord avec leurs géométries. Le passage d'une configuration **spin élevé** à **spin faible** est relié à la force du champ des ligands qui doit passer de **champ faible** à **champ fort**.

Suite ⇨