

Relation entre la Symétrie des Groupements CuCl_4^{2-} Tétraédriques et les Propriétés Physiques des Cupritétrachlorures. II. Absorption Electronique dans l'Infrarouge Proche

PAR J. LAMOTTE-BRASSEUR

Laboratoire de Cristallographie et de Physique de l'Etat solide, Institut de Physique, Université de Liège au Sart Tilman, B-4000 Liège, Belgique

(Reçu le 3 janvier 1974, accepté le 11 février 1974)

The maximum wavelength λ_{d-d} of the transition between d orbitals of tetrachlorocuprates depends on the deformation D of the CuCl_4^{2-} tetrahedron in these crystals. On the basis of their experimental absorption spectra, the relation between λ_{d-d} and D is given for many tetrachlorocuprates so that the symmetry of the CuCl_4^{2-} ion can be predicted in some other crystals on the basis of the position of the $d-d$ transition.

Introduction

Dans le cas des sels d'éléments de transition, le spectre d'absorption électronique résultant de transitions entre orbitales d est souvent caractéristique de la symétrie de la molécule autour de l'ion métallique central. Dans ce qui suit, nous comparerons la position de la transition entre orbitales d prévues dans le cas où le tétraèdre CuCl_4^{2-} est parfaitement régulier avec les positions obtenues expérimentalement pour les cupritétrachlorures que nous avons synthétisés.

Nous étudierons la variation de la position du maximum de la transition $d-d$ avec la déformation D des tétraèdres CuCl_4^{2-} déterminée dans ces cristaux (Lamotte-Brasseur & Van den Bossche, 1974) de

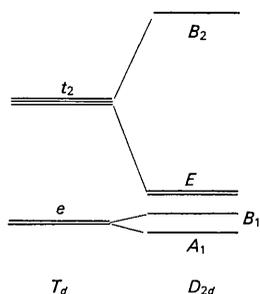


Fig. 1. Schéma des orbitales du cuivre dans un environnement tétraédrique et tétraédrique déformé.

manière à prévoir la symétrie des groupements CuCl_4^{2-} dans les cristaux de structure encore inconnue.

Les transitions $d-d$ dans les cupritétrachlorures tétraédriques

Dans le cas du tétraèdre parfaitement régulier (groupe de symétrie T_d), la transition entre orbitales d s'effectue entre l'orbitale de symétrie E et celle de symétrie T_2 (Fig. 1).

Lorsque le tétraèdre s'aplatit suivant l'un de ses axes de symétrie, comme c'est le cas dans les cupritétrachlorures, le groupement de symétrie devient D_{2d} et le schéma des orbitales est celui représenté à la Fig. 1.

Les nombreux travaux théoriques qui concernent les sels en CuCl_4^{2-} prévoient tous des énergies très voisines pour les orbitales de symétrie $A_1(d_{z^2})$, $B_1(d_{x^2-y^2})$ et $E(d_{xy}, yz)$. Ces travaux fournissent cependant des données contradictoires quant aux positions relatives des trois orbitales dans l'échelle des énergies. La quatrième orbitale, de symétrie $B_2(d_{xy})$, a une énergie nettement différente de celle des trois autres. L'écart en énergie entre B_2 et le niveau moyen des trois premières orbitales correspond à environ 8350 cm^{-1} ($1200 \text{ m}\mu$).

Résultats expérimentaux

Les spectres d'absorption des cupritétrachlorures ont été obtenus au moyen d'un spectrophotomètre en-

Tableau 1. Longueur d'onde de la transition $d-d$ et déformation du tétraèdre

| Symbole | Substance Formule | λ_{d-d} | D | Référence |
|-----------------|--|-----------------|--------|---|
| Nic | $(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)\text{CuCl}_4$ | 1290 | | |
| TPP | $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]_2\text{CuCl}_4$ | 1255 | | |
| Quin | $(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CHCH}=\text{N})_2\text{CuCl}_4$ | 1225 | | |
| Et ₄ | $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_2\text{CuCl}_4$ | 1120 | 0,205 | Lamotte-Brasseur (1973) |
| Cs | Cs_2CuCl_4 | 1100 | 0,275 | Helmholz & Kruh (1952) |
| Me ₄ | $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{CuCl}_4$ | 1085 | 0,355 | Morosin & Lingafelter (1961) |
| DMA | $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_2\text{CuCl}_4$ | 1085 | (0,36) | |
| TMP | $[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_3]_2\text{CuCl}_4$ | 1080 | (0,37) | |
| TMBA | $[\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3]_2\text{CuCl}_4$ | 1075 | 0,394 | Bonamico <i>et al.</i> (1967) |
| Et ₃ | $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}]_2\text{CuCl}_4$ | 1065 | 0,454 | Lamotte-Brasseur <i>et al.</i> (1972, 1973) |

registreur Shimadzu MPS-50L dont la gamme des longueurs d'onde s'étend de 190 à 2600 $m\mu$. Le détecteur utilisé dans l'infrarouge proche est une cellule photomultiplicatrice. Les échantillons sont constitués par des lames de quartz sur lesquelles nous avons laissé s'évaporer un peu de solution saturée du complexe.

Le Tableau 1 rassemble les positions du maximum de la transition $d-d$ dans les complexes que nous avons synthétisés. On remarque que les longueurs d'onde, tout en restant supérieures à 900 $m\mu$, varient largement d'un composé à l'autre.

La Fig. 2 montre l'allure des courbes obtenues. Pour éviter les superpositions, la valeur absolue du pour-

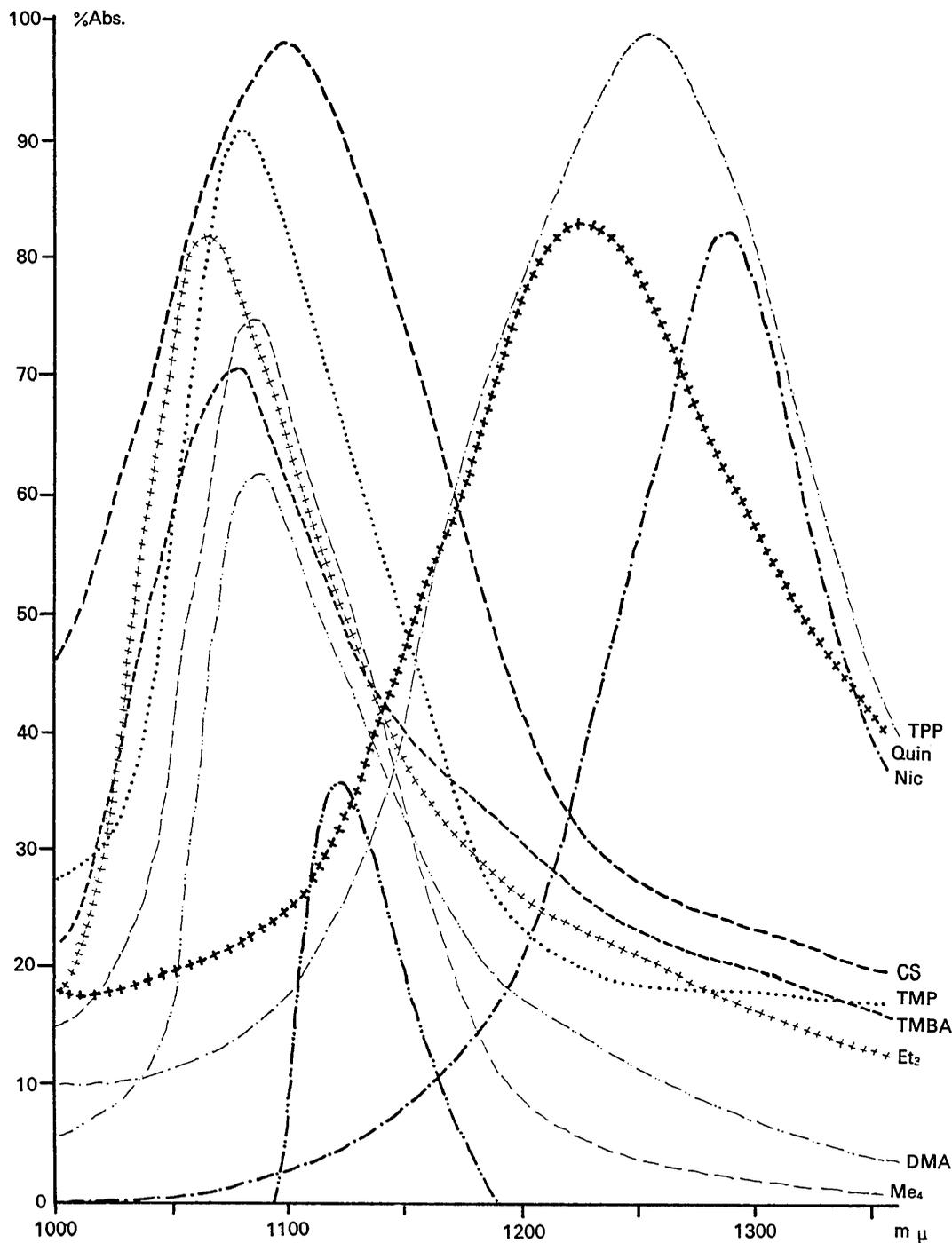


Fig. 2. Spectre d'absorption des cupritétrachlorures dans l'infrarouge proche.

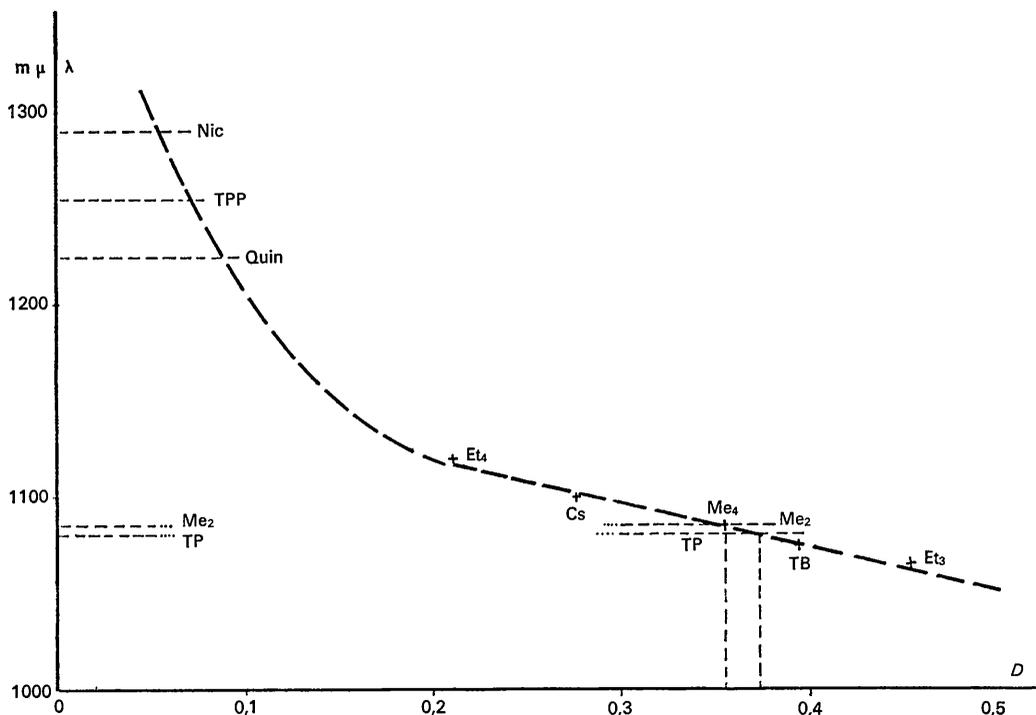


Fig. 3. Variation de λ_{d-d} avec la déformation du tétraèdre CuCl_4^{2-} .

centage de lumière transmise n'a pas toujours pu être respectée. Pour chaque composé étudié, la bande est unique, mais assez large, enveloppe des trois transitions permises dont les énergies sont assez proches.

Variation de λ_{d-d} avec la déformation du tétraèdre

Dans le Tableau 1, nous avons aussi fait figurer la valeur de la déformation D résultant de l'aplatissement du tétraèdre suivant l'un de ses axes de symétrie, définie par

$$D = \frac{L_3 - L_1}{(L_1 + L_2 + L_3)^{1/3}}$$

où L_1 , L_2 et L_3 sont les plus courtes distances entre deux arêtes opposées, telles que $L_1 < L_2 < L_3$. Les valeurs de D ont été calculées précédemment pour les composés étudiés (Lamotte-Brasseur & Van den Bossche, 1974).

Comme le montre la Fig. 3, la longueur d'onde λ_{d-d} décroît lorsque D croît, c'est-à-dire lorsque la symétrie du tétraèdre s'abaisse. La loi de variation est linéaire lorsque les valeurs de D sont supérieures à 0,2. La droite $\lambda_{d-d} = f(D)$, obtenue par moindres carrés à partir de ces points, a pour équation: λ (Å) = $-222,8D + 1164,2$.

Inversement, à partir de cette équation, nous pouvons évaluer la déformation du tétraèdre dans le cas du sel de diméthylammonium (DMA), 0,36, et de triméthylphénylammonium (TMP), 0,37. Cette dernière valeur est identique à celle obtenue précédemment à partir de la valeur du moment magnétique moyen

(Lamotte-Brasseur & Van den Bossche, 1974). Comme la loi linéaire n'est vérifiée que dans le domaine de déformation pour lequel nous avons des données radiocristallographiques, nous ne pouvons pas déduire la valeur de D dans les composés pour lesquels le maximum de la transition $d-d$ tombe en dehors de la zone étudiée.

Il est cependant certain que les sels de quinoléine, de nicotine et de tétraphénylphosphonium comportent des tétraèdres CuCl_4^{2-} très peu déformés. Ces conclusions confirment celles obtenues à partir de l'étude magnétique et les valeurs de D pourraient être précisées par la détermination de la structure de l'un ou l'autre de ces complexes.

L'auteur remercie MM les Professeurs H. Brasseur et J. Toussaint pour l'intérêt qu'ils ont porté à cet travail.

Références

- BONAMICO, M., DESSY, G. & VACIAGO, A. (1967). *Theor. Chim. Acta*, **7**, 367-374.
 HELMHOLZ, L. & KRUEH, R. F. (1952). *J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 1176-1181.
 LAMOTTE-BRASSEUR, J. (1973). Thèse de doctorat, Université de Liège, Belgique.
 LAMOTTE-BRASSEUR, J., DIDEBERG, O. & DUPONT, L. (1972). *Cryst. Struct. Commun.* **1**, 313-315.
 LAMOTTE-BRASSEUR, J., DUPONT, L. & DIDEBERG, O. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 241-246.
 LAMOTTE-BRASSEUR, J. & VAN DEN BOSSCHE, G. (1974). *Acta Cryst.* **A30**, 484-486.
 MOROSIN, B. & LINGAFELTER, E. C. (1961). *J. Phys. Chem.* **65**, 50-51.