

Le spectre d'absorption électronique du trichloroamminoplatinate de potassium cristallisé

Edmond Francke et Claude Moncuit

Département de Recherches Physiques, Laboratoire associé au CNRS n° 71 Université Paris VI et
Département de Physique, Université d'Orléans

Reçu le 1 août 1972/8 novembre 1972

Electronic Absorption Spectra of Crystallized $K [Pt Cl_3 (NH_3)] \cdot H_2O$

Absorption spectra of single crystals with light polarized parallel to the principal axes at room temperature and at 10 °K, have been recorded. The spectra, including spin-orbit coupling, has been calculated by means of the values of the parameters characterising the schemes *A* and *B*, suggested for $K_2 Pt Cl_4$ by Martin *et al.* The "Angular-Overlap model" is applied in order to evaluate the result of the substitution of one Cl by one NH_3 .

On a mesuré les spectres d'absorption de monocristaux en lumière polarisée selon chacun des axes principaux, à la température ambiante et à 10 °K. On a d'autre part calculé les spectres, compte tenu de l'interaction spin-orbite, avec les valeurs des paramètres caractérisant les schémas *A* et *B* proposés par Don S. Martin *et al.* pour $K_2 Pt Cl_4$, en utilisant le «Modèle de recouvrement angulaire» pour évaluer l'effet de la substitution d'un Cl par un NH_3 .

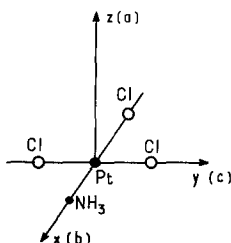
Einkristall-Absorptionsspektren wurden mit polarisiertem Licht, parallel zu den Hauptachsen, bei gewöhnlicher Temperatur und bei 10 °K gemessen. Unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung wurden die Spektren mit Hilfe der jeweiligen Parametersätze, die Martin *et al.* für $Pt Cl_4$ vorgeschlagen hatten und die im folgenden mit *A* und *B* bezeichnet werden, berechnet. Schließlich wurde der Substitutionseffekt NH_3 gegen Cl nach dem „Angular-Overlap“ Modell abgeschätzt.

Introduction

L'ion complexe $[Pt Cl_4]^{2-}$ a déjà été l'objet d'un certain nombre de travaux théoriques et expérimentaux, [1] à [10]. Martin et ses collaborateurs, qui ont étudié de manière approfondie les propriétés optiques et magnétiques de $K_2 Pt Cl_4$ cristallisé [4 – 6], proposent le classement des orbitales à caractère *5d* prépondérant, dans l'ordre des énergies croissantes, selon :

- A) $a_{1g}(d_{z^2}) < e_g(d_{yz}, d_{zx}) < b_{2g}(d_{xy}) \ll b_{1g}(d_{x^2-y^2})$ ou
B) $e_g(d_{yz}, d_{zx}) \lesssim a_{1g}(d_{z^2}) < b_{2g}(d_{xy}) \ll b_{1g}(d_{x^2-y^2})$.

Selon ces auteurs le classement B apparaît le plus convenable pour rendre compte des faits expérimentaux, sans que le classement A puisse cependant être absolument rejeté. C'est, d'ailleurs, à ce schéma A qu'aboutissent les calculs des énergies des orbitales moléculaires de ce complexe [7, 8]. Pourtant, la transition $a_{1g}(d_{z^2}) \rightarrow b_{1g}(d_{x^2-y^2})$ n'a pas été identifiée de manière tout à fait sûre dans le spectre d'absorption de $K_2 Pt Cl_4$ [9]. Nous nous sommes proposé de contribuer à cette recherche en mesurant le spectre d'absorption en lumière polarisée, à basse température, de $K [Pt Cl_3 (NH_3)] \cdot H_2O$ cristallisé qui offre l'avantage d'une

Fig. 1. Schéma de l'ion $[\text{PtCl}_3(\text{NH}_3)]^-$

symétrie orthorhombique et permet ainsi une investigation aussi complète que possible de la polarisation des transitions.

La structure cristalline de ce composé est connue [11]. L'ion complexe $[\text{PtCl}_3(\text{NH}_3)]^-$, plan, possède quatre liaisons platine-«ligand» à peu près orthogonales entre elles et a sensiblement la symétrie du groupe ponctuel C_{2v} . Les axes moléculaires x , y et z que nous choisissons comme il est indiqué sur la Fig. 1, sont respectivement parallèles aux axes cristallographiques b , c et a .

Nous donnons dans le Tableau 1, les polarisations des transitions de dipôle électrique permises comme transitions électroniques pures dans la symétrie C_{2v} et les polarisations des transitions vibroniques permises par perturbation vibrationnelle par les modes β_1 et β_2 . Le dénombrement des modes de vibrations internes de l'ion complexe, en considérant NH_3 comme une entité, s'effectue en effet selon: $4\alpha_1, 3\beta_1, 2\beta_2$.

Avec ce choix des axes moléculaires (Fig. 1) et en conservant les axes x et y dirigés vers les «ligands» dans le cas de l'ion $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ de symétrie D_{4h} , il est possible d'établir la corrélation entre les représentations des groupes D_{4h} et C_{2v} telle qu'elle est mentionnée dans le Tableau 2.

Tableau 1. Polarisations des transitions électroniques pures et vibroniques vers les différents états excités de l'ion $[\text{PtCl}_3(\text{NH}_3)]^-$

Symétrie de l'état excité	Transition électronique pure	Transition vibronique	
		Mode β_1	Mode β_2
A_1	x	y	z
A_2	—	z	y
B_1	y	x	—
B_2	z	—	x

Tableau 2. Corrélation entre les représentations des groupes D_{4h} et C_{2v}

D_{4h}	C_{2v}	D_{4h}	C_{2v}
A_{1g}	A_1	A_{1u}	A_2
A_{2g}	B_1	A_{2u}	B_2
B_{1g}	A_1	B_{1u}	A_2
B_{2g}	B_1	B_{2u}	B_2
E_g	$A_2 + B_2$	E_u	$A_1 + B_1$

On prévoit ainsi que les transitions vers les états excités $A_{2g}(d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2})$, $B_{1g}(d_{z^2} \rightarrow d_{x^2-y^2})$ et $E_g(d_{yz}, d_{zx} \rightarrow d_{x^2-y^2})$ de la symétrie D_{4h} doivent être permises dans la symétrie C_{2v} , polarisées selon y , z et x respectivement. La détermination de la polarisation devrait donc contribuer efficacement à l'identification de ces transitions.

Résultats expérimentaux

Nous avons préparé le composé $K[PtCl_3(NH_3)]$ à partir de $[PtCl_2(NH_3)_2]$ *cis*, selon la méthode indiquée par Lebedinsky et Golovnja [12]. Par évaporation lente, isotherme de solutions aqueuses saturées, nous avons obtenu le monohydrate $K[PtCl_3(NH_3)] \cdot H_2O$ sous forme de cristaux prismatiques assez volumineux ($10 \times 5 \times 3 \text{ mm}^3$) pour permettre la taille et l'orientation de lames cristallines de dimensions suffisantes pour une étude optique. Nous avons ainsi examiné des lames parallèles aux trois plans principaux : $zx(ab)$, $xy(bc)$ et $yz(ca)$.

Nous avons mesuré l'absorption de 2000 à 8000 Å au moyen d'un spectrophotomètre Cary 14 et utilisé pour les mesures à la température de l'hélium liquide un cryostat dans lequel le cristal se trouve en contact direct avec le gaz froid.

Nous représentons sur la Fig. 2 le spectre d'absorption des solutions aqueuses légèrement acidifiées par HCl, fraîchement préparées. Ce spectre comporte, dans la région examinée, un épaulement vers 24500 cm^{-1} et trois maxima situés à 29200 , 33500 et 48500 cm^{-1} . Nous avons également représenté sur cette figure

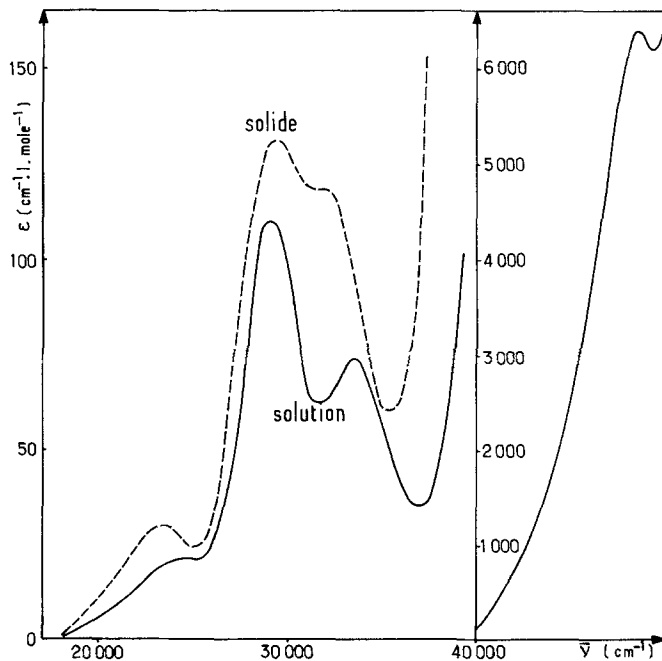


Fig. 2. Spectre d'absorption de $K[PtCl_3(NH_3)] \cdot H_2O$

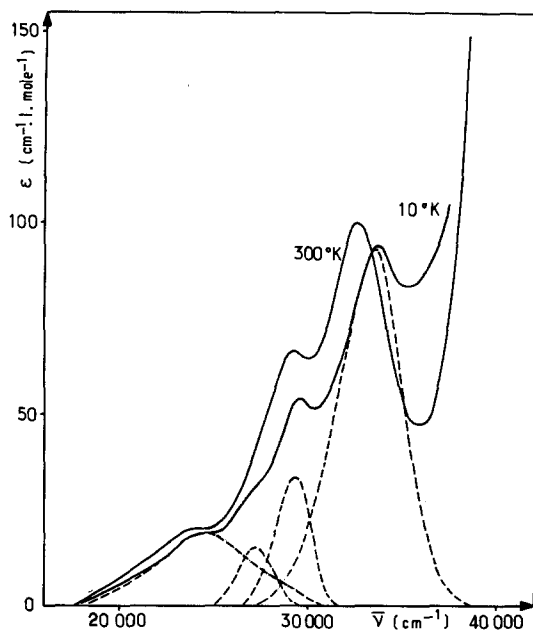


Fig. 3. Spectre d'absorption polarisé selon x de $K[PtCl_3(NH_3)] \cdot H_2O$

le spectre d'absorption non polarisé du composé à l'état solide, obtenu en faisant la moyenne pondérée, $\varepsilon = \frac{1}{3}(\varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z)$ des coefficients d'absorption suivant chacun des axes x , y et z . Bien que les maxima soient un peu déplacés, ce spectre est assez semblable à celui des solutions. Les spectres d'absorption obtenus à la température ordinaire et à une température voisine de $10^\circ K$, polarisée en x , y et z , sont représentés sur les Figs. 3, 4 et 5 respectivement. A la température ordinaire, le spectre polarisé en x présente un épaulement vers 24000 cm^{-1} et deux maxima à 29400 et 32800 cm^{-1} . Les spectres polarisés en y et z ne comportent que deux maxima situés à 23000 et 29400 cm^{-1} pour la polarisation y , à 23500 et 33000 cm^{-1} pour la polarisation z .

L'examen des spectres obtenus à $10^\circ K$ montre que ces spectres résultent de la présence d'un plus grand nombre de bandes. Il apparaît notamment un épaulement supplémentaire, vers 28000 cm^{-1} , dans les spectres polarisés en x et en z , et la bande à 23000 cm^{-1} du spectre polarisé en y présente un début de résolution en deux composantes. Les minima présentés par ces spectres forment des vallées moins profondes. Cette altération du spectre peut être due à une modification de l'échantillon cristallin à basse température. Cette modification est cependant réversible car nous avons pu vérifier que le spectre du cristal ramené à la température ambiante était identique à celui qui avait été obtenu avant refroidissement. Nous avons analysé les spectres en courbes de Gauss afin de déterminer les positions des bandes, $\bar{\nu}$, et leurs forces d'oscillateur, f , mentionnées dans le Tableau 3. Dans les régions du spectre où la séparation n'est pas suffisante pour permettre une résolution en courbes gaussiennes dépourvue d'ambiguïté, la détermination des forces d'oscillateur est peu précise et,

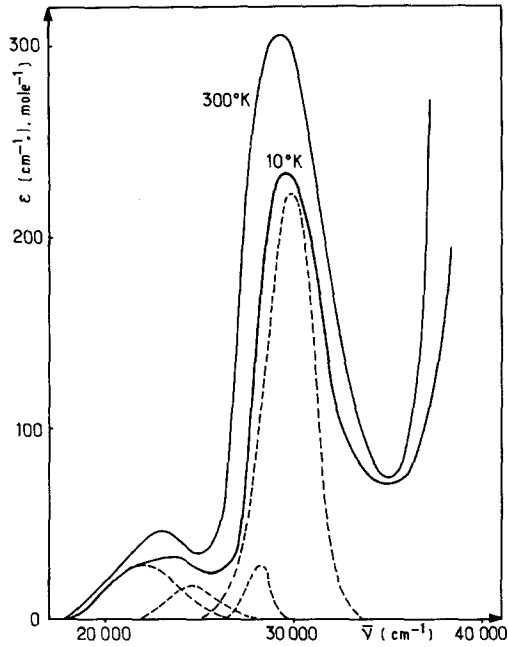


Fig. 4. Spectre d'absorption polarisé selon y de $K[PtCl_3(NH_3)] \cdot H_2O$

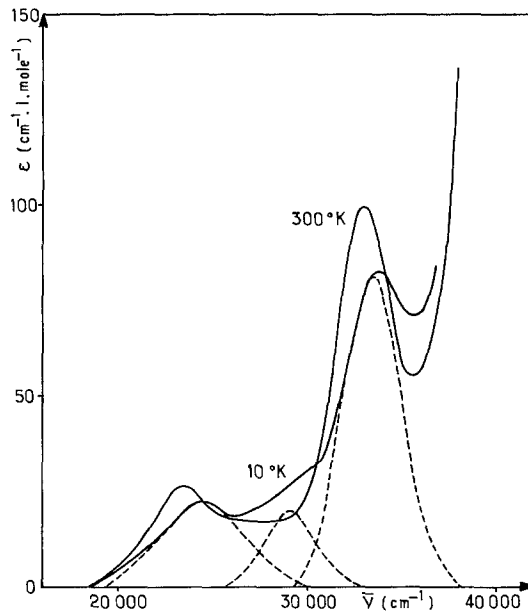


Fig. 5. Spectre d'absorption polarisé selon z de $K[PtCl_3(NH_3)] \cdot H_2O$

dans ce cas, les valeurs calculées sont indiquées entre parenthèses. La résolution en courbes de Gauss des spectres obtenus à basse température est reportée sur les Figs. 3, 4 et 5.

Tableau 3. Spectre d'absorption de $K[PtCl_3(NH_3)] \cdot H_2O$ cristallisé

	$T = 300 \text{ }^\circ K$			$T = 10 \text{ }^\circ K$		
	$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$	ϵ	$f \times 10^3$	$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$	ϵ	$f \times 10^3$
Polaris. x	24000	20	0,63	24400	18	0,45
				(27200)	(15)	0,14
	29200	57	0,94	29600	33	0,30
	32800	94	1,73	33600	92	1,52
Polaris. y				(22000)	(29)	(0,57)
	23000	46	1,10	(24500)	(18)	(0,24)
	(28000)	(46)	(0,25)	(28300)	(29)	(0,19)
	29200	290	4,60	29600	224	3,19
Polaris. z	23600	27	0,57	24400	22	0,42
	(28400)	(18)	(0,25)	(29200)	(20)	(0,27)
	33000	100	1,66	33600	82	1,36

Discussion et interprétation des résultats

Le spectre d'absorption des solutions aqueuses fraîches de $K[PtCl_3(NH_3)] \cdot H_2O$ représenté sur la Fig. 2 est analogue à celui des solutions de K_2PtCl_4 , bien que déplacé vers le violet de 3000 à 4000 cm^{-1} environ. Ces résultats sont en accord avec ceux de Chatt *et al.* [1]. On observe en outre une bande intense à 48500 cm^{-1} . Cette bande est manifestement l'analogie de la bande de transfert de charge observée vers 46000 cm^{-1} dans le spectre de $[PtCl_4]^{2-}$ et peut être attribuée à une transition « $\pi(Cl) \rightarrow 5d_{x^2-y^2}$ ». La similitude du spectre pondéré des cristaux et du spectre des solutions (Fig. 2) conduit à penser que les actions intermoléculaires existant dans le réseau cristallin sont négligeables. Il apparaît donc que le spectre d'absorption du cristal $K[PtCl_3(NH_3)] \cdot H_2O$ est celui de l'ion $[PtCl_3(NH_3)]^-$ et qu'il est possible de prévoir ce spectre à partir de celui de l'ion $[PtCl_4]^{2-}$ si on sait évaluer les conséquences de la substitution d'un «ligand» Cl par un «ligand» NH_3 . A cet effet la méthode exposée sous le nom de «Modèle de recouvrement angulaire» par Jørgensen et ses collaborateurs [13 – 15] semble très appropriée.

Energie des orbitales «à caractère d» dans le modèle de recouvrement angulaire

Dans le cas d'un chromophore MX_4 de symétrie D_{4h} , les énergies des orbitales moléculaires σ antiliantes (a_{1g}, b_{1g}) et π antiliantes (b_{2g}, e_g), mesurées à partir de l'énergie d'une orbitale d non liante, s'obtiennent en fonction des paramètres e_σ et e_π du modèle de recouvrement angulaire comme:

$$\epsilon(a_{1g}) = e_\sigma, \quad \epsilon(b_{1g}) = 3e_\sigma, \quad \epsilon(b_{2g}) = 4e_\pi, \quad \epsilon(e_g) = 2e_\pi. \quad [13].$$

Lorsque le «ligand» X est un halogène, on a $e_\pi/e_\sigma \simeq 0,25$ à 0,30 [14]. Il en résulte l'ordre des énergies: $e_g < b_{2g} \lesssim a_{1g} \ll b_{1g}$. Si ce classement vaut pour des complexes faiblement covalents, il ne peut être conservé pour $[PtCl_4]^{2-}$ puisque les résultats expérimentaux conduisent dans ce cas à attribuer à l'orbitale a_{1g} l'énergie la plus basse, sinon sensiblement égale à celle de l'orbitale e_g [5]. Cette stabilisation

de l'orbitale a_{1g} s'explique par la participation de l'orbitale 6s, ce qui diminue beaucoup la densité électronique de l'orbitale a_{1g} dans le plan de l'ion complexe et rend cette orbitale moins antiliante [7, 8].

Nous pouvons tenir compte de l'interaction avec l'orbitale 6s, assez simplement, de la manière suivante. Soit une orbitale moléculaire ψ , formée d'une orbitale du métal φ_M , et d'une combinaison de symétrie appropriée, φ_X , des orbitales des «ligands». On suppose, selon le principe du modèle de recouvrement angulaire, que l'effet antiliant est proportionnel au carré de l'intégrale de recouvrement de groupe S_{MX} , des orbitales φ_M et φ_X , puisque l'énergie de l'orbitale ψ , ainsi qu'il ressort d'un calcul de perturbation au 2ème ordre peut s'écrire [14]:

$$E \simeq H_M + S_{MX}^2 \frac{H_X^2}{H_M - H_X}.$$

H_M et H_X désignent respectivement les énergies des orbitales φ_M et φ_X .

Soit, dans le cas présent, $\varphi_M = (1 + \lambda^2)^{-\frac{1}{2}} (5d_{z^2} + \lambda 6s)$, il vient:

$$S_{MX}^2 = \frac{(1 + \lambda \varrho)^2}{1 + \lambda^2} S_{5d_{z^2}, X}^2, \quad \text{en posant} \quad \varrho = \frac{S_{6s, X}}{S_{5d_{z^2}, X}}$$

d'où:

$$\varepsilon(a_{1g}) = H_M - H_{5d} + \frac{(1 + \lambda \varrho)^2}{1 + \lambda^2} S_{5d_{z^2}, X}^2 \frac{H_X^2}{H_M - H_X}$$

qui tend, pour $\lambda = 0$, vers $S_{5d_{z^2}, X}^2 \frac{H_X^2}{H_{5d} - H_X} = e_\sigma$. Par suite:

$$\varepsilon(a_{1g}) = a + b e_\sigma$$

en posant:

$$a = H_M - H_{5d} \simeq \frac{\lambda^2}{1 + \lambda^2} (H_{6s} - H_{5d})$$

et $b = \frac{(1 + \lambda \varrho)^2}{1 + \lambda^2} \frac{H_{5d} - H_X}{H_M - H_X} \simeq \frac{(1 + \lambda \varrho)^2}{1 + \lambda^2}$ puisque H_{6s} et $H_{5d} \gg H_X$.

L'orbitale φ_X est une combinaison d'orbitales 3s et 3p des «ligands». D'après [7] on a: $\frac{S_{6s, 3p}}{S_{5d_{z^2}, 3p}} = -\frac{0,5298}{0,1440} = -3,679$ et $\frac{S_{6s, 3s}}{S_{5d_{z^2}, 3s}} = -\frac{0,3676}{0,1101} = -3,339$.

Comme, de plus, les orbitales 3p interviennent de manière prépondérante, nous prendrons $\varrho = \frac{S_{6s, X}}{S_{5d_{z^2}, X}} = -3,679$. Il en résulte que b s'annule, c'est-à-dire que

l'orbitale a_{1g} est non liante pour $\lambda = 0,272$. Son énergie est alors égale à $a_0 = a(\lambda = 0,272)$. Les énergies des orbitales 6s et 5d, qui sont mêlées dans φ_M , ne sont pas très différentes. Avec $H_{6s} - H_{5d} = 6350 \text{ cm}^{-1}$ [8], on trouve $a_0 \simeq 450 \text{ cm}^{-1}$. Notons que selon Basch et Gray [7], l'orbitale 6s intervient dans la formation de l'orbitale a_{1g} avec un coefficient égal à 0,302, ce qui correspond dans le modèle utilisé ici à une valeur $\lambda \simeq 0,32$, donc sensiblement au cas extrême où cette orbitale est non liante et a l'énergie la plus basse.

D'après le calcul précédent, l'énergie antiliante de l'orbitale moléculaire a_{1g} s'exprime par: $\varepsilon(a_{1g}) = a + be_\sigma$. Ce résultat est formellement identique à celui qu'on obtiendrait si l'orbitale atomique φ_M était représentée uniquement par l'orbitale d_{z^2} , mais en remplaçant le paramètre d'énergie e_σ par le paramètre effectif $(a + be_\sigma)$, qui dépend par l'intermédiaire des quantités a et b du coefficient λ avec lequel intervient l'orbitale $6s$ dans cette orbitale φ_M . Les paramètres e_σ , e_π et λ peuvent être obtenus d'après:

$$\begin{aligned}\varepsilon(b_{1g}) - \varepsilon(b_{2g}) &= 3e_\sigma - 4e_\pi, \\ \varepsilon(b_{2g}) - \varepsilon(e_g) &= 2e_\pi, \\ \varepsilon(e_g) - \varepsilon(a_{1g}) &= 2e_\pi - (a + be_\sigma).\end{aligned}$$

Selon le schéma A [5], on a pour Pt Cl_4^{2-} :

$$\begin{aligned}\varepsilon(b_{1g}) - \varepsilon(b_{2g}) &= 26\,100 \text{ cm}^{-1}, \\ \varepsilon(b_{2g}) - \varepsilon(e_g) &= 4\,100 \text{ cm}^{-1}, \\ \varepsilon(e_g) - \varepsilon(a_{1g}) &= 8\,100 \text{ cm}^{-1}.\end{aligned}$$

Ces valeurs donneraient $e_\sigma = 11\,433 \text{ cm}^{-1}$, $e_\pi = 2\,050 \text{ cm}^{-1}$, $a + be_\sigma = -4\,000 \text{ cm}^{-1}$. Avec ces valeurs de e_σ et de e_π , on obtient $\varepsilon(a_{1g}) = -4\,000 \text{ cm}^{-1}$, c'est à dire que l'orbitale a_{1g} serait σ liante. Ceci n'est cependant pas compatible avec le modèle utilisé ici dans lequel on prévoit cette orbitale σ antiliante ou à la limite, non liante. Il semble préférable, afin de surmonter cette difficulté à interpréter le schéma A, d'admettre que ce schéma correspond au cas limite où l'orbitale a_{1g} est non liante et que le paramètre e_π peut ne pas avoir exactement la même valeur s'il s'agit d'une liaison π dans le plan de l'ion complexe ($e_{\pi_{||}}$) ou dans le plan perpendiculaire ($e_{\pi_{\perp}}$).

On aurait alors:

$$\begin{aligned}\varepsilon(b_{1g}) - \varepsilon(b_{2g}) &= 3e_\sigma - 4e_{\pi_{||}}, \\ \varepsilon(b_{2g}) - \varepsilon(e_g) &= 4e_{\pi_{||}} - 2e_{\pi_{\perp}}, \\ \varepsilon(e_g) - \varepsilon(a_{1g}) &= 2e_{\pi_{\perp}} - a_0.\end{aligned}$$

D'où, avec $a_0 = 450 \text{ cm}^{-1}$, $e_\sigma = 12\,917 \text{ cm}^{-1}$, $e_{\pi_{||}} = 3\,162 \text{ cm}^{-1}$, $e_{\pi_{\perp}} = 4\,275 \text{ cm}^{-1}$. D'autre part, selon le schéma B [5], avec: $\varepsilon(b_{1g}) - \varepsilon(b_{2g}) = 25\,700 \text{ cm}^{-1}$, $\varepsilon(b_{2g}) - \varepsilon(e_g) = 4\,800 \text{ cm}^{-1}$, $\varepsilon(e_g) - \varepsilon(a_{1g}) = -300 \text{ cm}^{-1}$, on trouverait: $e_\sigma = 11\,767 \text{ cm}^{-1}$, $e_{\pi_{||}} = e_{\pi_{\perp}} = e_\pi = 2\,400 \text{ cm}^{-1}$ et $a + be_\sigma = 5\,100 \text{ cm}^{-1}$, ce qui donne $\lambda = 0,093$.

Nous envisagerons maintenant la substitution d'un «ligand» Cl par un «ligand» NH_3 qui conduit à l'ion $[\text{Pt Cl}_3(\text{NH}_3)]^-$ représenté schématiquement sur la Fig. 1. Dans cette symétrie C_{2v} , nous avons les orbitales de symétrie $1a_1(5d_{z^2}, 6s)$, $2a_1(5d_{x^2-y^2})$, $a_2(5d_{yz})$, $b_1(5d_{xy})$ et $b_2(5d_{zx})$. Puisque le «ligand» NH_3 est essentiellement σ donneur, on peut admettre que le paramètre e'_π , c'est-à-dire $e_\pi(\text{NH}_3)$, est sensiblement nul. Les énergies des orbitales π antiliantes s'obtiennent ainsi selon:

$$\varepsilon(a_2) = 2e_\pi; \quad \varepsilon(b_1) = 3e_\pi; \quad \varepsilon(b_2) = e_\pi.$$

Le calcul des énergies des orbitales de type a_1 peut être effectué commodément dans le formalisme du potentiel de contact où l'action des «ligands» est représenté par un potentiel singulier V_S , qui n'agit que dans leur voisinage immédiat [14, 15]. Dans le cas présent:

$$V_S = \frac{4\pi}{5} \sum_k e_\sigma(k) \delta(\Omega - \Omega_k), \quad k = \text{NH}_3, \text{Cl}$$

qui est nul partout sauf dans la direction $\Omega_k(\theta_k, \varphi_k)$. Les éléments de matrice de V_S dans la base ($|1a_1\rangle = (1 + \lambda^2)^{-\frac{1}{2}}(5d_{z^2} + \lambda 6s)$; $|2a_1\rangle = 5d_{x^2-y^2}$) s'obtiennent comme:

$$\begin{aligned} \langle 1a_1 | V_S | 1a_1 \rangle &= \frac{1}{4} [3(a + be_\sigma) + (a' + b'e'_\sigma)], \\ \langle 1a_1 | V_S | 2a_1 \rangle &= \frac{\sqrt{3}}{4} [\sqrt{(a + be_\sigma)e_\sigma} - \sqrt{(a' + b'e'_\sigma)e'_\sigma}], \\ \langle 2a_1 | V_S | 2a_1 \rangle &= \frac{3}{4} [3e_\sigma + e'_\sigma]. \end{aligned}$$

Les paramètres accentués e'_σ , a' et b' , correspondent au «ligand» NH_3 et leurs valeurs peuvent être déduites du spectre d'absorption de l'ion $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Le spectre des solutions de $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{ClO}_4)_2$ comporte deux bandes peu résolues: l'une à $43\,100\text{ cm}^{-1}$, attribuée aux transitions ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{2g}$, 1E_g , l'autre à $46\,080\text{ cm}^{-1}$, attribuée à la transition ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1g}$ [9]. Un calcul approché indique alors que les valeurs $b' = 0$ (donc $a' = a_0$) et $e'_\sigma \approx 14\,500\text{ cm}^{-1}$ semblent convenables.

Energie des états de l'ion $[\text{PtCl}_3(\text{NH}_3)]^-$

L'état de plus basse énergie de l'ion $[\text{PtCl}_3(\text{NH}_3)]^-$ est un état essentiellement constitué par l'état singulet 1A_1 I [... $(1a_1)^2 (a_2)^2 (b_1)^2 (b_2)^2$]. Les configurations excitées dans lesquelles un électron est assigné à l'orbitale $2a_1$ donnent naissance aux états ${}^{1,3}A_1$ II [... $1a_1 2a_1$], ${}^{1,3}A_2$ [... $2a_1 a_2$], ${}^{1,3}B_1$ [... $2a_1 b_1$], ${}^{1,3}B_2$ [... $2a_1 b_2$]. Ces états sont scindés par l'interaction spin-orbite en plusieurs composantes dont le nombre et le type de symétrie s'obtiennent par réduction de la représentation produit direct, Γ (fonction orbitale) \times Γ (fonction de spin). Nous indiquons dans le Tableau 4 les fonctions spin-orbitales appartenant à la configuration fondamentale et aux configurations excitées envisagées ici, classées selon leurs propriétés de transformation dans l'espace produit direct, espace des fonctions orbitales \times espace des fonctions de spin.

Nous avons calculé les éléments de la matrice qui représente dans cette base l'hamiltonien $H' = V_S + V_{ES} + V_{SO}$, où V_S désigne le potentiel singulier du modèle de recouvrement angulaire qui rend compte de l'action des «ligands» sur les électrons de l'atome métallique, V_{ES} et V_{SO} les potentiels d'interaction de répulsion électronique et d'interaction spin-orbite, selon les méthodes habituelles. Nous donnons dans le Tableau 5 l'expression de ces éléments de matrice, en fonction des paramètres du modèle de recouvrement angulaire, des paramètres de Racah d'interaction électrostatique, A , B et C , et du paramètre d'interaction spin-orbite ζ .

Tableau 4. Fonctions de base

$ A_1(^1A_1 I)\rangle = (1a_1)^2 (a_2)^2 (b_1)^2 (b_2)^2 $	
$ A_1(^1A_1 II)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (1a_1^+ 2a_1^- - 1a_1^- 2a_1^+)$	$ B_1(^1B_1)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (2a_1^+ b_1^- - 2a_1^- b_1^+)$
$ A_1(^3A_2)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (2a_1^+ a_2^+ - 2a_1^- a_2^-)$	$ B_1(^3A_1)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (1a_1^+ 2a_1^- + 1a_1^- 2a_1^+)$
$ A_1(^3B_1)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (2a_1^+ b_1^- + 2a_1^- b_1^+)$	$ B_1(^3A_2)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (2a_1^+ a_2^+ + 2a_1^- a_2^-)$
$ A_1(^3B_2)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (2a_1^+ b_2^+ + 2a_1^- b_2^-)$	$ B_1(^3B_2)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (2a_1^+ b_2^+ - 2a_1^- b_2^-)$
$ A_2(^1A_2)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (2a_1^+ a_2^- - 2a_1^- a_2^+)$	$ B_2(^1B_2)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (2a_1^+ b_2^- - 2a_1^- b_2^+)$
$ A_2(^3A_1)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (1a_1^+ 2a_1^+ - 1a_1^- 2a_1^-)$	$ B_2(^3A_1)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (1a_1^+ 2a_1^+ + 1a_1^- 2a_1^-)$
$ A_2(^3B_1)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (2a_1^+ b_1^+ + 2a_1^- b_1^-)$	$ B_2(^3A_2)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (2a_1^+ a_2^- + 2a_1^- a_2^+)$
$ A_2(^3B_2)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (2a_1^+ b_2^- + 2a_1^- b_2^+)$	$ B_2(^3B_1)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (2a_1^+ b_1^+ - 2a_1^- b_1^-)$

(les sous-couches «d» complètes sont omises, excepté pour $|A_1(^1A_1 I)\rangle$)

Dans l'approximation où l'interaction avec les états excités des configurations dans lesquelles deux électrons sont assignés à l'orbitale $2a_1$ est négligée (nous avons vérifié, en comparant avec les résultats de Martin *et al.* [5], que dans le cas de $[\text{Pt Cl}_4]^{2-}$ négliger l'interaction de configuration ne modifiait pas les résultats de façon significative, au plus 500 cm^{-1}), nous obtenons à une constante additive près les énergies des états considérés ici de l'ion $[\text{Pt Cl}_3(\text{NH}_3)]^-$ comme les valeurs propres de cette matrice. Nous avons effectué ce calcul selon le schéma A et selon le schéma B, en conservant les valeurs des paramètres d'interaction électrostatique F_2 et F_4 ($B = F_2 - 5F_4$, $C = 35F_4$) et d'interaction spin-orbite $\alpha (= \zeta/2)$, choisies par Martin *et al.* pour $[\text{Pt Cl}_4]^{2-}$ dans les cas A et B [5]. Il ne semble pas, en effet, que la substitution d'un «ligand» Cl par un «ligand» NH_3 puisse entraîner des modifications importantes des valeurs de ces paramètres. Les résultats de ce calcul sont indiqués dans le Tableau 6 et confrontés avec les positions des bandes des spectres mesurés à basse température sur la Fig. 6.

Intensités relatives des transitions dipolaires électriques permises

Les nombreuses transitions vers les états excités à caractère triplet prépondérant issu du couplage spin-orbite, permises comme transitions électroniques pures dans la symétrie C_{2v} ou permises par perturbation vibronique, ont une énergie très voisine. Les spectres sont trop mal résolus pour qu'il soit possible de tenter une identification de ces transitions. Il est cependant nécessaire de tenir

Tableau 5. Eléments de matrice

Représentation A_1	
$\langle {}^1A_1 \text{ II} {}^1A_1 \text{ I} \rangle = A - \frac{3}{2}(3e_\sigma + e'_\sigma) + 4B + 3C$	$\langle {}^3B_1 {}^3A_2 \rangle = \alpha$
$\langle {}^1A_1 \text{ III} {}^1A_1 \text{ I} \rangle = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}} (\sqrt{(a+be_\sigma)e_\sigma} - \sqrt{a_0e'_\sigma})$	$\langle {}^3B_1 {}^3B_1 \rangle = A - \frac{3}{4}(3e_\sigma + e'_\sigma) - 3e_{\pi_{11}} + 4B$
$\langle {}^1A_1 \text{ III} {}^1A_1 \text{ II} \rangle = A - \frac{3}{4}(3e_\sigma + e'_\sigma) - \frac{1}{4}a_0 - \frac{3}{4}(3e_\sigma + e'_\sigma) + 2C$	$\langle {}^3B_2 {}^1A_1 \text{ I} \rangle = \sqrt{2}\alpha$
$\langle {}^3A_2 {}^1A_1 \text{ I} \rangle = i\sqrt{2}\alpha$	$\langle {}^3B_2 {}^1A_1 \text{ II} \rangle = -\sqrt{3}\alpha$
$\langle {}^3A_2 {}^1A_1 \text{ II} \rangle = i\sqrt{3}\alpha$	$\langle {}^3B_2 {}^3A_2 \rangle = i\alpha$
$\langle {}^3A_2 {}^3A_2 \rangle = A - \frac{3}{4}(3e_\sigma + e'_\sigma) - 2e_{\pi_{11}} - 5B$	$\langle {}^3B_2 {}^3B_1 \rangle = -i\alpha$
$\langle {}^3B_1 {}^1A_1 \text{ I} \rangle = i2\sqrt{2}\alpha$	$\langle {}^3B_2 {}^3B_2 \rangle = A - \frac{3}{4}(3e_\sigma + e'_\sigma) - e_{\pi_{11}} - 5B$
$\langle {}^3B_1 {}^1A_1 \text{ II} \rangle = 0$	
Représentation A_2	
$\langle {}^1A_2 {}^1A_2 \rangle = A - \frac{3}{4}(3e_\sigma + e'_\sigma) - 2e_{\pi_{11}} + B + 2C$	$\langle {}^3B_1 {}^3B_1 \rangle = A - \frac{3}{4}(3e_\sigma + e'_\sigma) - 3e_{\pi_{11}} + 4B$
$\langle {}^3A_1 {}^1A_2 \rangle = i\sqrt{3}\alpha$	$\langle {}^3B_2 {}^1A_2 \rangle = -i\alpha$
$\langle {}^3A_1 {}^3A_1 \rangle = A - \frac{3}{4}(a+be_\sigma) - \frac{1}{4}a_0 - \frac{3}{4}(3e_\sigma + e'_\sigma) - 8B$	$\langle {}^3B_2 {}^3A_1 \rangle = -\sqrt{3}\alpha$
$\langle {}^3B_1 {}^1A_2 \rangle = -\alpha$	$\langle {}^3B_2 {}^3B_1 \rangle = -i\alpha$
$\langle {}^3B_1 {}^3A_1 \rangle = 0$	$\langle {}^3B_2 {}^3B_2 \rangle = A - \frac{3}{4}(3e_\sigma + e'_\sigma) - e_{\pi_{11}} - 5B$
Représentation B_1	
$\langle {}^1B_1 {}^1B_1 \rangle = A - \frac{3}{4}(3e_\sigma + e'_\sigma) - 3e_{\pi_{11}} + 4B + 2C$	$\langle {}^3A_2 {}^3A_2 \rangle = A - \frac{3}{4}(3e_\sigma + e'_\sigma) - 2e_{\pi_{11}} - 5B$
$\langle {}^3A_1 {}^1B_1 \rangle = 0$	$\langle {}^3B_2 {}^1B_1 \rangle = -i\alpha$
$\langle {}^3A_1 {}^3A_1 \rangle = A - \frac{3}{4}(a+be_\sigma) - \frac{1}{4}a_0 - \frac{3}{4}(3e_\sigma + e'_\sigma) - 8B$	$\langle {}^3B_2 {}^3A_1 \rangle = \sqrt{3}\alpha$
$\langle {}^3A_2 {}^1B_1 \rangle = \alpha$	$\langle {}^3B_2 {}^3A_2 \rangle = i\alpha$
$\langle {}^3A_2 {}^3A_1 \rangle = -i\sqrt{3}\alpha$	$\langle {}^3B_2 {}^3B_2 \rangle = A - \frac{3}{4}(3e_\sigma + e'_\sigma) - e_{\pi_{11}} - 5B$
Représentation B_2	
$\langle {}^1B_2 {}^1B_2 \rangle = A - \frac{3}{4}(3e_\sigma + e'_\sigma) - e_{\pi_{11}} + B + 2C$	$\langle {}^3A_2 {}^3A_2 \rangle = A - \frac{3}{4}(3e_\sigma + e'_\sigma) - 2e_{\pi_{11}} - 5B$
$\langle {}^3A_1 {}^1B_2 \rangle = -\sqrt{3}\alpha$	$\langle {}^3B_1 {}^1B_2 \rangle = \alpha$
$\langle {}^3A_1 {}^3A_1 \rangle = A - \frac{3}{4}(a+be_\sigma) - \frac{1}{4}a_0 - \frac{3}{4}(3e_\sigma + e'_\sigma) - 8B$	$\langle {}^3B_1 {}^3A_1 \rangle = 0$
$\langle {}^3A_2 {}^1B_2 \rangle = i\alpha$	$\langle {}^3B_1 {}^3A_2 \rangle = -\alpha$
$\langle {}^3A_2 {}^3A_1 \rangle = -i\sqrt{3}\alpha$	$\langle {}^3B_1 {}^3B_1 \rangle = A - \frac{3}{4}(3e_\sigma + e'_\sigma) - 3e_{\pi_{11}} + 4B$

$$(A = [\frac{3}{2}(a+be_\sigma) + \frac{1}{2}a_0 + \frac{3}{2}(3e_\sigma + e'_\sigma) + 6e_{\pi_{11}} + 6e_{\pi_{12}}] + [28A - 42B + 21C]; \alpha = \frac{1}{2}\zeta)$$

compte de l'interaction spin-orbite pour expliquer l'intensité relativement élevée de certaines de ces transitions, en particulier de celles qui sont responsables des bandes observées vers 24000 cm^{-1} pour chacune des polarisations.

Les transitions permises dans la symétrie C_{2v} sont au nombre de quatre pour chaque polarisation: celle dont le nombre d'ondes est le plus élevé, vers un état à caractère singulet, doit être la plus intense, les trois autres vers des états excités à caractère triplet doivent avoir une intensité plus faible. Le calcul des intensités relatives de ces transitions peut être effectué de la manière suivante.

Soit un état excité $n\Gamma_i$, de vecteur propre

$$|n\Gamma_i\rangle = c_{ni} |\Gamma_i({}^1\Gamma_i)\rangle + \sum_j c_{ni,j} |\Gamma_i({}^3\Gamma_j)\rangle.$$

Pour l'état fondamental on a:

$$|1A_1\rangle = c_1 |A_1({}^1A_1 \text{ I})\rangle + c'_1 |A_1({}^1A_1 \text{ II})\rangle + \sum_j c_{1j} |A_1({}^3\Gamma_j)\rangle \simeq |A_1({}^1A_1 \text{ I})\rangle.$$

Tableau 6. Energies des états de $[\text{Pt Cl}_3(\text{NH}_3)]^-$

Schéma A		Schéma B	
Etat	Energie (cm^{-1})	Etat	Energie (cm^{-1})
$1A_1$	—	$1A_1$	—
$1B_2$	18 312	$1B_1$	19 720
$1B_1$	18 375	$1B_2$	19 773
$2A_1$	18 526	$1A_2$	20 492
$1A_2$	21 532	$2A_1$	21 227
$2B_1$	21 862	$2B_1$	22 165
$3A_1$	23 073	$2B_2$	23 384
$2A_2$	23 485	$2A_2$	23 657
$2B_2$	24 204	$3A_1$	24 080
$3B_2$	26 221	$3B_2$	27 256
$3A_2$	26 661	$3A_2$	28 056
$4A_1$	26 781	$4A_1$	28 674
$3B_1$	28 486	$3B_1$	29 068
$4B_1$	29 875	$4B_1$	30 550
$4A_2$	30 971	$4A_2$	32 598
$4B_2$	33 912	$5A_1$	33 532
$5A_1$	36 695	$4B_2$	34 389

Calculées dans le schéma A, avec: $e_\sigma = 12917 \text{ cm}^{-1}$, $e'_\sigma = 14600 \text{ cm}^{-1}$, $e_{\pi_{11}} = 3162 \text{ cm}^{-1}$, $e_{\pi_2} = 4275 \text{ cm}^{-1}$, $a = a_0 = 450 \text{ cm}^{-1}$, $b = 0$; $B = 675 \text{ cm}^{-1}$, $C = 2275 \text{ cm}^{-1}$; $\alpha = 1500 \text{ cm}^{-1}$ et, dans le schéma B, avec: $e_\sigma = 11767 \text{ cm}^{-1}$, $e'_\sigma = 14300 \text{ cm}^{-1}$, $e_{\pi_{11}} = e_{\pi_2} = 2400 \text{ cm}^{-1}$, $a + be_\sigma = 5100 \text{ cm}^{-1}$, $a_0 = 450 \text{ cm}^{-1}$, $B = 550 \text{ cm}^{-1}$, $C = 1890 \text{ cm}^{-1}$; $\alpha = 1700 \text{ cm}^{-1}$.

La force d'oscillateur de la transition permise $1A_1 \rightarrow n\Gamma_i$, s'obtient donc en fonction du moment de dipôle de transition selon:

$$f(1A_1 \rightarrow n\Gamma_i) \simeq 1,085 \times 10^5 \times \varepsilon(n\Gamma_i) \times |c_{ni} \langle \Gamma_i(^1\Gamma_i) | \mathbf{P} | A_1(^1A_1 \text{ I}) \rangle|^2$$

et d'une manière analogue $f(1A_1 \rightarrow n'\Gamma_i)$, d'où:

$$f(1A_1 \rightarrow n'\Gamma_i) \simeq \frac{\varepsilon(n'\Gamma_i)}{\varepsilon(n\Gamma_i)} \left| \frac{c_{n'i}}{c_{ni}} \right|^2 f(1A_1 \rightarrow n\Gamma_i).$$

Cette expression permet, connaissant les énergies ε des transitions vers les états excités $n\Gamma_i$ et $n'\Gamma_i$ d'une part, et les coefficients c_{ni} et $c_{n'i}$ d'autre part, de calculer les forces d'oscillateur des transitions permises vers les états de symétrie Γ_i , en fonction de la force d'oscillateur de l'une d'elles, par exemple celle de plus forte intensité. Nous avons ainsi évalué les forces d'oscillateur des transitions vers les états «triplets» relativement à la force d'oscillateur de la transition vers l'état «singulet». Les résultats de ce calcul que nous avons effectué pour les schémas A et B sont donnés dans le Tableau 7. Nous les avons également schématisés sur la Fig. 6 afin de permettre la comparaison avec les résultats expérimentaux.

Ces transitions peuvent apparaître polarisées différemment par suite de couplage vibronique, ainsi qu'il est vu au Tableau 1. En admettant que les intensités relatives des composantes vibroniques ne sont pas très différentes de celles des transitions permises, le calcul précédent donne aussi un ordre de grandeur des composantes vibroniques des transitions vers les états de type A_1 , B_1 et B_2 .

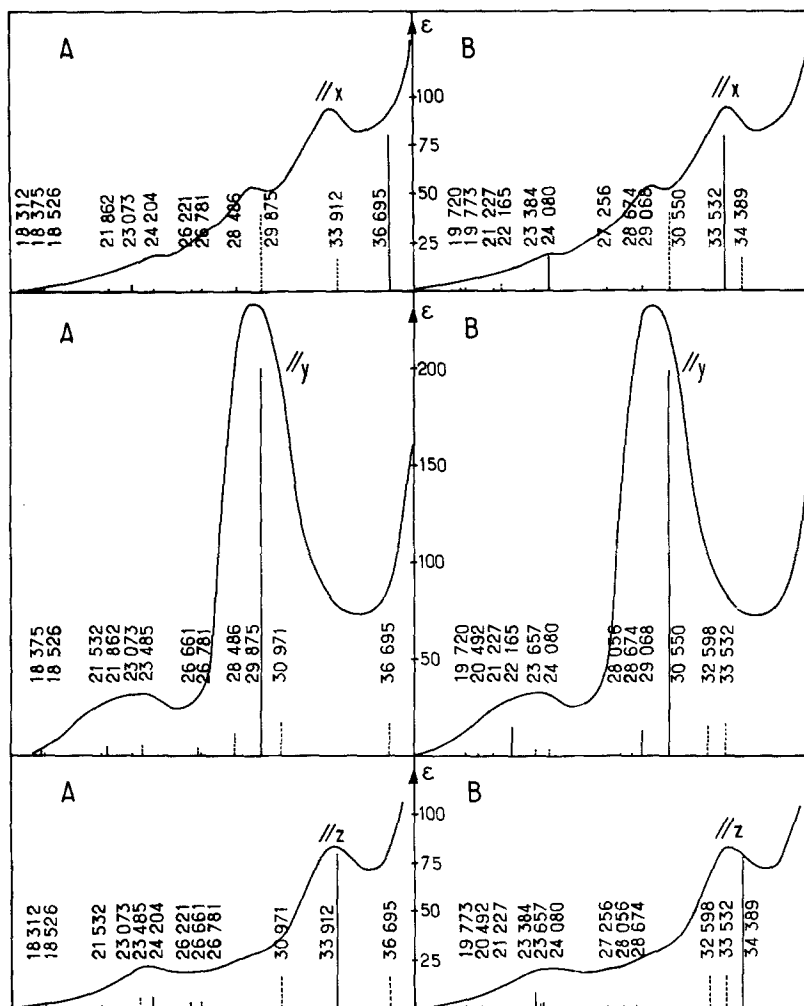


Fig. 6. Spectres d'absorption à 10 °K de $K[PtCl_3(NH_3)] \cdot H_2O$, polarisés en x, y et z. Les transitions prévues pour chaque polarisation, selon les schémas A et B, sont figurés par des traits (pleins s'il s'agit de transitions permises, discontinus s'il s'agit de transitions vibroniques) de longueur proportionnelle à leur force d'oscillateur. La valeur de la force d'oscillateur de la transition vers l'état «singulet» est fixée arbitrairement, mais relativement à celle-ci les forces d'oscillateur des transitions vers les états «triplets» sont dans le rapport indiqué dans le Tableau 6

Il n'est pas possible d'évaluer aussi simplement les forces d'oscillateur relatives des transitions vers les états de type A_2 . Ces transitions, permises par perturbation vibronique, possèdent une certaine intensité grâce au mélange de la composante singulet et des composantes triplets avec des états de symétrie convenable. Or ce mélange s'effectue dans une proportion qui peut être différente selon les cas et par suite les résultats du calcul selon la méthode exposée apparaissent peu sûrs. Indiquons pour mémoire qu'on obtient: 0,013, 0,353, 0,211 et 1,000 pour les

Tableau 7. Forces d'oscillateur relatives des transitions

Schéma A			Schéma B		
Etat excité	Energie (cm ⁻¹)	F. d'osc. relative	Etat excité	Energie (cm ⁻¹)	F. d'osc. relative
2A ₁ (0,095)	18 526	0,005	2A ₁ (0,141)	21 227	0,017
3A ₁ (0,243)	23 073	0,040	3A ₁ (0,477)	24 080	0,220
4A ₁ (0,077)	26 781	0,005	4A ₁ (0,040)	28 674	0,002
5A ₁ (0,962)	36 695	1,000	5A ₁ (0,861)	33 532	1,000
1B ₁ (0,151)	18 375	0,016	1B ₁ (0,061)	19 720	0,003
2B ₁ (0,162)	21 862	0,021	2B ₁ (0,290)	22 165	0,071
3B ₁ (0,231)	28 486	0,057	3B ₁ (0,239)	29 068	0,063
4B ₁ (0,947)	29 875	1,000	4B ₁ (0,925)	30 550	1,000
1B ₂ (0,067)	18 312	0,003	1B ₂ (0,061)	19 773	0,002
2B ₂ (0,312)	24 204	0,082	2B ₂ (0,359)	23 384	0,102
3B ₂ (0,222)	26 221	0,045	3B ₂ (0,076)	27 256	0,005
4B ₂ (0,921)	33 912	1,000	4B ₂ (0,928)	34 389	1,000

La valeur indiquée entre parenthèses pour chaque état excité est le module du coefficient avec lequel intervient la composante singulet dans le vecteur propre.

états 1A₂(0,105), 2A₂(0,519), 3A₂(0,376) et 4A₂(0,760) respectivement, dans le cas du schéma A, et 0,022, 0,171, 0,060 et 1,000 pour les états 1A₂(0,162), 2A₂(0,419), 3A₂(0,229) et 4A₂(0,863) respectivement, dans le cas du schéma B.

Confrontation avec les résultats expérimentaux

La comparaison des spectres obtenus à la température ambiante et à la température de 10 °K (Figs. 3, 4, 5 et Tableau 3) fait apparaître à basse température une diminution de la force d'oscillateur des bandes. Cette diminution affecte plus ou moins tout le spectre et montre que les bandes présentent un caractère vibronique, au moins en partie.

Selon le schéma A comme selon le schéma B, il apparaît que la bande à 29 600 cm⁻¹ polarisée en y est due essentiellement à la transition vers l'état «singulet» 4B₁. Cette bande peut, en outre, contenir la bande due à la transition vers l'état «triplet» 3B₁, du côté des petits nombres d'onde, et la bande due à la transition vibronique vers le «singulet» 4A₂, du côté des grands nombres d'onde (Fig. 6). L'attribution à la transition 1A₁ → 4B₁ est confirmée par la présence de la petite bande à 29 600 cm⁻¹ polarisée en x, qui doit être due, comme il est attendu avec cette polarisation, à la composante vibronique de cette transition.

De même, dans le schéma A et dans le schéma B, la bande à 33 600 cm⁻¹, polarisée en z, s'explique par la transition vers l'état «singulet» 4B₂, avec la participation de la transition vibronique, →4A₂, dans le pied de cette bande, vers les basses fréquences.

L'interprétation de la bande à 33 600 cm⁻¹, polarisée en x, diverge suivant le modèle choisi. Selon le schéma B, cette bande résulte en partie de la transition vers le singulet 5A₁, en partie de la composante vibronique polarisée en x de la transition vers le «singulet» 4B₂. Les composantes vibroniques polarisées en y et en z de la transition vers 5A₁ (33 532 cm⁻¹) n'apparaissent pas distinctement,

mais on peut supposer qu'elles contribuent au même titre que la transition vibronique vers l'état $4A_2$ ($32\,598\text{ cm}^{-1}$), du côté des grands nombres d'ondes à l'intensité de la bande à $29\,600\text{ cm}^{-1}$ polarisée en y , et à la bande à $33\,600\text{ cm}^{-1}$ polarisée en z . Selon le schéma A, cette bande à $33\,600\text{ cm}^{-1}$ polarisée en x résulte essentiellement de la composante vibronique de la transition vers le «singulet» $4B_2$. Cette transition, permise dans la symétrie C_{2v} avec la polarisation z , rend compte en grande partie, comme on l'a vu, de la bande observée également à $33\,600\text{ cm}^{-1}$ dans le spectre polarisé en z . La transition vers le «singulet» $5A_1$ doit se trouver, selon le schéma A, à un nombre d'ondes plus élevé, mais n'a pu être observée.

Les bandes dues aux transitions vers les états à caractère triplet sont en général très mal résolues et il n'est guère possible d'en donner une interprétation. Compte tenu des positions et des intensités relatives calculées, aussi bien selon le schéma A que selon le schéma B, il apparaît cependant que la bande à $24\,400\text{ cm}^{-1}$, polarisée en x , peut résulter de la transition vers le «triplet» $3A_1$ et de la composante vibronique de la transition vers le «triplet» $2B_2$, prévues vers $23\,000 - 24\,000\text{ cm}^{-1}$. De même, la bande à $24\,400\text{ cm}^{-1}$ polarisée en z , doit être due principalement à la transition vers le «triplet» $2B_2$, et peut être aussi en partie à la transition vibronique vers le «triplet» $2A_2$, prévue vers $23\,500\text{ cm}^{-1}$. Enfin, la bande polarisée en y , dont le maximum se situe vers $23\,300\text{ cm}^{-1}$, peut résulter notamment de la transition vers le «triplet» $2B_1$, du côté des petits nombres d'onde, et de la transition vibronique vers le triplet $2A_2$, du côté des grands nombres d'onde.

Les bandes à $29\,600\text{ cm}^{-1}$, polarisée en y , et à $33\,600\text{ cm}^{-1}$, polarisée en z , que nous pensons être dues essentiellement aux transitions vers les «singulets» $4B_1$ et $4B_2$ respectivement, se placent mieux dans le schéma A qui prévoit ces transitions à $29\,875$ et $33\,912\text{ cm}^{-1}$, que dans le schéma B (Fig. 6). Mais la divergence entre ces deux schémas apparaît surtout dans l'interprétation de la bande à $33\,600\text{ cm}^{-1}$, polarisée en x , puisque dans un cas cette bande s'explique principalement par la transition vers le «singulet» $5A_1$ (schéma B) et que dans l'autre cette bande résulte de la composante vibronique selon x de la transition vers le «singulet» $4B_2$ (schéma A). Malheureusement l'expérience ne fournit pas d'argument décisif qui permette de conclure. Le caractère vibronique au moins partiel de cette bande dont l'intensité décroît à basse température va à l'encontre de l'attribution, $1A_1 \rightarrow 5A_1$, transition permise dans la symétrie C_{2v} . On peut donc penser qu'il s'agit plutôt ici de la composante vibronique selon x de la transition, $1A_1 \rightarrow 4B_2$, permise selon z et qui explique bien la bande observée au même nombre d'ondes dans le spectre polarisée en z . Mais les bandes observées à $33\,600\text{ cm}^{-1}$ en x et en z ont à peu près la même intensité et la distinction entre transition permise par la symétrie C_{2v} et transition permise par perturbation vibrationnelle n'apparaît alors pas possible, contrairement à ce qui avait lieu pour la transition $1A_1 \rightarrow 4B_1$. D'autre part, on devrait selon le schéma A observer la transition vers le «singulet» $5A_1$, à environ $37\,000\text{ cm}^{-1}$, ou peut être au delà vers $39\,000 - 40\,000\text{ cm}^{-1}$ si on admet que cette transition (principalement $d_{z^2} \rightarrow d_{x^2-y^2}$) est responsable de la bande qui apparaît sous forme d'épaulement vers $37\,000\text{ cm}^{-1}$ dans le spectre de $K_2\text{PtCl}_4$ [9]. Nous n'avons pu l'observer dans le cas de $K[\text{PtCl}_3(\text{NH}_3)] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Références

1. Chatt, J., Gamlen, G. A., Orgel, L. E.: *J. chem. Soc. (London)* 486 (1958).
2. Fenske, R. F., Martin Jr., Don S., Ruedenberg, K.: *Inorg. Chemistry* 1, 441 (1962).
3. Gray, H. B., Ballhausen, C. J.: *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 260 (1963).
4. Martin, Jr., Don S., Lenhardt, C. A.: *Inorg. Chemistry* 3, 1368 (1964).
5. Martin, Jr., Don S., Tucker, M. A., Kassman, A. J.: *Inorg. Chemistry* 4, 1862 (1965); 5, 1298 (1966).
6. Martin, Jr., Don S., Foss, J. G., Mc Carville, M., Tucker, M. A., Kassman, A. J.: *Inorg. Chemistry* 5, 491 (1966).
7. Basch, H., Gray, H. B.: *Inorg. Chemistry* 6, 365 (1966).
8. Cotton, F. A., Harris, C. B.: *Inorg. Chemistry* 6, 369 (1966).
9. Mason III, W. R., Gray, H. B.: *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 5721 (1968).
10. McCaffery, A. J., Schatz, P. N., Stephens, P. J.: *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 5730 (1968).
11. Jeannin, Y. P., Russel, D. R.: *Bull. Soc. franç. minéralog. cristallogr.* **91**, 540 (1968).
12. Lebedinský, V. V., Golovnja, V. V.: *Gmelins Handbuch der Anorg. Chemie* **68**, 421 (1957).
13. Jørgensen, C. K., Pappalardo, R., Schmidtke, H. H.: *J. chem. Physics* **39**, 1422 (1963).
14. Jørgensen, C. K.: *J. physique radium* **26**, 825 (1965).
15. Schäffer, C. E., Jørgensen, C. K.: *Molecular Physics* **9**, 401 (1965).

Dr. C. Moncuit
Département de Physique
Université d'Orléans
F-45-Orléans-La Source, France