

Intensités des transitions optiques de $[\text{PtCl}_4]^{2-}$

Claude Moncuit

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

Reçu le 12 décembre 1974/22 mai 1975

Intensities of Optical Transitions of $[\text{PtCl}_4]^{2-}$

The oscillator strengths of the “*d-d*” transitions of the ion $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ were calculated. The method, based on the evaluation of the MO of the distorted ion, gives results in good accordance with the experimental data. The transition to ${}^1B_{1g}(a_{1g} \rightarrow b_{1g}^*)$, as a consequence of the participation of the orbital $6s$, mixed with $5d_{z^2}$ in a_{1g} , a_{1g} is characterized by a very low intensity in the case of the x, y polarization.

Key words: K_2PtCl_4 , forbidden electronic transitions at equilibrium geometry

1. Introduction

De nombreux travaux théoriques et expérimentaux ont déjà été consacrés à l'étude de la structure électronique de l'ion complexe $[\text{PtCl}_4]^{2-}$, [1, 22]. Les bandes du spectre d'absorption optique, situées vers 26 000 et 29 000 cm^{-1} , ont été attribuées aux transitions ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{2g}$ et ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_g$ respectivement. Cette interprétation est bien établie, en accord avec les polarisations observées dans le spectre d'absorption de cristaux de K_2PtCl_4 [4, 5] et les résultats de mesure de dichroïsme circulaire magnétique [8, 13]. Le schéma *A* des niveaux d'énergie de cet ion proposé par Martin et ses collaborateurs [5] de même que les calculs effectués selon un modèle d'orbitales moléculaires [10, 11, 15, 16] et selon la méthode SCF- $X\alpha$ -SW [18, 19] laissent prévoir la transition ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1g}$ à un nombre d'ondes plus élevé, vers 35 000 cm^{-1} ou plus. Cette transition pourrait ainsi rendre compte de l'épaule observé à 36 500 cm^{-1} dans le spectre de réflexion [6] et dans le spectre d'absorption à basse température des cristaux [21] et vers 37 500 cm^{-1} dans le spectre d'absorption des solutions [1, 12, 13, 20], mais cette interprétation est moins sûre que celle des bandes à 26 000 et 29 000 cm^{-1} . Nous nous sommes proposé de contribuer à cette recherche en calculant les forces d'oscillateur de ces transitions.

Le principe du calcul des intensités des transitions interdites par la symétrie, permises par perturbation vibrationnelle, a été rediscuté récemment [23]. Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, le moment dipolaire électrique de transition entre les états électroniques, fondamental $|{}^1g; v\rangle$ et excité $|{}^1f; v'\rangle$ s'écrit:

$$\langle {}^1f; v' | e\mathbf{R} | {}^1g; v \rangle = \langle v' | \langle {}^1f | e\mathbf{R} | {}^1g \rangle | v \rangle.$$

Les états électroniques purs $|^1f\rangle$ et $|^1g\rangle$ sont représentés par une fonction d'onde, fonction des coordonnées électroniques et des coordonnées nucléaires, cependant que les états vibrationnels $|v\rangle$ et $|v'\rangle$, où v et v' symbolisent l'ensemble des nombres quantiques vibrationnels qui caractérisent ces états, sont représentés par une fonction d'onde, fonction des coordonnées nucléaires. $e\mathbf{R} = \sum_i e\mathbf{r}_i$, désigne le moment de dipole électronique résultant.

On peut d'autre part, en fonction des coordonnées normales de vibration Q_j , écrire le développement limité au premier ordre :

$$\langle ^1f|\mathbf{R}|^1g\rangle = \langle ^1f|\mathbf{R}|^1g\rangle_0 + \sum_j \left[\frac{\partial}{\partial Q_j} \langle ^1f|\mathbf{R}|^1g\rangle \right]_0 Q_j.$$

Si la transition est interdite, l'élément de matrice $\langle ^1f|\mathbf{R}|^1g\rangle_0$, calculé dans la configuration d'équilibre, est nul, d'où ici :

$$\langle ^1f; v'|e\mathbf{R}|^1g; v\rangle = \sum_j \langle v'|Q_j|v\rangle \left[\frac{\partial}{\partial Q_j} \langle ^1f|e\mathbf{R}|^1g\rangle \right]_0.$$

A 0 °K aucune vibration moléculaire n'est excitée dans l'état fondamental et l'on a, à une bonne approximation, $\langle v'|Q_j|0\rangle = \langle 1|Q_j|0\rangle$, c'est à dire que dans l'état vibrationnel $|v\rangle$, seul le $j^{\text{ème}}$ mode est excité, avec $v'_j = 1$. Compte tenu enfin de l'expression $f = 3,27 \times 10^{11} \bar{\nu}_{fg} |\mathbf{R}_{fg}|^2$ [24], qui donne pour un oscillateur à une dimension, la force d'oscillateur d'une transition de moment \mathbf{R}_{fg} (cm) et de nombre d'ondes $\bar{\nu}_{fg}$ (cm^{-1}), il vient :

$$f(^1g \rightarrow ^1f) = 3,27 \times 10^{11} \bar{\nu}_{fg} \sum_j \left| \langle 1|Q_j|0\rangle \left[\frac{\partial}{\partial Q_j} \langle ^1f|\mathbf{R}|^1g\rangle \right]_0 \right|^2.$$

Les modes de vibration «actifs», qui apportent une contribution non nulle à l'intensité de la transition, sont, comme on le vérifie, les modes tels que la représentation produit direct $\Gamma(^1g) \times \Gamma(^1f) \times \Gamma(Q_j)$ contient la représentation irréductible engendrée par l'une au moins des composantes de $\mathbf{R}(X, Y, Z)$.

Le calcul du terme $\left[\frac{\partial}{\partial Q_j} \langle ^1f|\mathbf{R}|^1g\rangle \right]_0$ peut être mené de deux manières :

1.1. Méthode I – Calcul de perturbation au premier ordre

Le principe de cette méthode a été exposé déjà par plusieurs auteurs [25–31], en particulier [25–28]. L'hamiltonien de perturbation vibrationnelle, H_v , est exprimé par : $H_v = \sum_j \left(\frac{\partial V}{\partial Q_j} \right)_0 Q_j$, où V représente l'énergie potentielle d'interaction entre les électrons et la molécule dans une configuration donnée. En désignant par $|^1f_0\rangle$, $|^1g_0\rangle$ les états électroniques non perturbés, relatifs à la configuration d'équilibre, que la perturbation mêle aux états $|^1\mu_0\rangle$ et par ε_f , ε_g et ε_μ , les énergies respectives

de ces états, un calcul de perturbation au premier ordre, donne:

$$f(^1g \rightarrow ^1f) = 3,27 \times 10^{11} \bar{\nu}_{fg} \sum_j \left| \langle 1|Q_j|0 \rangle \left\{ \sum_{\mu} \frac{\langle ^1f_0 | \left(\frac{\partial V}{\partial Q_j} \right) | ^1\mu_0 \rangle \langle ^1\mu_0 | \mathbf{R} | ^1g_0 \rangle}{\varepsilon_f - \varepsilon_{\mu}} \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{\langle ^1f_0 | \mathbf{R} | ^1\mu_0 \rangle \langle ^1\mu_0 | \left(\frac{\partial V}{\partial Q_j} \right) | ^1g_0 \rangle}{\varepsilon_g - \varepsilon_{\mu}} \right\} \right|^2.$$

D'où:

$$\left| \left(\frac{\partial}{\partial Q_j} \langle ^1f | \mathbf{R} | ^1g \rangle \right)_0 \right| = \left| \sum_{\mu} \frac{\langle ^1f_0 | \left(\frac{\partial V}{\partial Q_j} \right) | ^1\mu_0 \rangle \langle ^1\mu_0 | \mathbf{R} | ^1g_0 \rangle}{\varepsilon_f - \varepsilon_{\mu}} \right. \\ \left. + \frac{\langle ^1f_0 | \mathbf{R} | ^1\mu_0 \rangle \langle ^1\mu_0 | \left(\frac{\partial V}{\partial Q_j} \right) | ^1g_0 \rangle}{\varepsilon_g - \varepsilon_{\mu}} \right|.$$

1.2. Méthode II – Calcul direct

On calcule directement les fonctions d'onde électronique pour différentes configurations déformées, définies chacune par une valeur de la coordonnée Q_j . On en déduit les valeurs correspondantes du moment de transition dont on peut représenter la variation en fonction de Q_j . La détermination de la pente à l'origine de la courbe représentative donne la valeur du terme $\left(\frac{\partial}{\partial Q_j} \langle ^1f | \mathbf{R} | ^1g \rangle \right)_0$.

La méthode I est aisée à mettre en oeuvre et donne de bons résultats [25–31], dans le mesure où l'on peut se placer dans l'approximation du champ cristallin et où l'intervention des états excités associés aux transitions $d \rightarrow p$, internes au métal central, fournit la majeure partie de l'intensité des transitions interdites entre orbitales à caractère d prédominant. V représente alors l'énergie potentielle d'interaction entre les électrons appartenant principalement au métal et des charges ponctuelles effectives ou des dipôles placés à l'endroit des ligands. Il est malaisé dans cette méthode de tenir compte des états excités de transfert de charge, ligand-métal, [29, 31]. La méthode II a été utilisée par Lohr dans le cas de $[\text{CuCl}_6]^{4-}$ [32]. Dans le cas de l'ion $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ dont les propriétés optiques s'expliquent bien dans un modèle d'orbitales moléculaires, il semble a priori que la méthode II soit la plus convenable et puisse servir de méthode de référence.

2. Modes normaux de vibration impairs de $[\text{PtCl}_4]^{2-}$

Les modes normaux de vibration « actifs » de l'ion $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ de symétrie D_{4h} sont les modes impairs α_{2u} , β_{2u} et les deux modes $\varepsilon_u \text{I}$ et $\varepsilon_u \text{II}$ qui correspondent respectivement pour la plus grande part à des déformations d'extension et de flexion dans le plan. Les valeurs des nombres d'ondes de ces types de

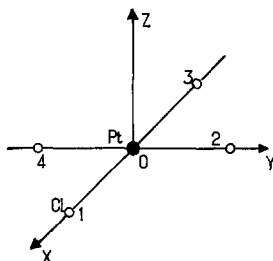


Fig. 1. Schéma de l'ion $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ dans sa configuration d'équilibre (distance Pt-Cl, $r_0 = 2,33 \text{ \AA}$ [11])

vibration, indiquées par différents auteurs, sont concordantes. D'après [33] $\bar{\nu}(\alpha_{2u}) = 172 \text{ cm}^{-1}$, $\bar{\nu}(\varepsilon_u \text{I}) = 322 \text{ cm}^{-1}$, $\bar{\nu}(\varepsilon_u \text{II}) = 195 \text{ cm}^{-1}$. Pour la vibration de type β_{2u} le calcul donne $\bar{\nu}(\beta_{2u}) = 128 \text{ cm}^{-1}$ [34].

Soient ΔX_k , ΔY_k , ΔZ_k les déplacements cartésiens à partir de leurs positions d'équilibre des atomes de masse m_k , disposés comme l'indique la figure 1 ($k=0, 1, 2, 3, 4$), et d'autre part $m_0 = M$, $m_k = m$ ($k=1, 2, 3, 4$), avec $\mu = \frac{4mM}{4m+M}$.

Les coordonnées normales $Q_4(\alpha_{2u})$ et $Q_5(\beta_{2u})$ s'obtiennent directement par les méthodes de théorie des groupes selon :

$$Q_4 = \frac{\sqrt{\mu}}{4} (-4\Delta Z_0 + \Delta Z_1 + \Delta Z_2 + \Delta Z_3 + \Delta Z_4)$$

$$Q_5 = \frac{\sqrt{m}}{2} (\Delta Z_1 - \Delta Z_2 + \Delta Z_3 - \Delta Z_4).$$

Inversement, les déplacements $(\Delta Z_k)_{Q_j}$, pour la déformation obtenue lorsque le mode de coordonnée Q_j est seul excité, s'écrivent :

$$(\Delta Z_0)_{Q_4} = -\frac{\sqrt{\mu}}{M} Q_4 ; \quad (\Delta Z_k)_{Q_4} = \frac{\sqrt{\mu}}{4m} Q_4 \quad (k=1, 2, 3, 4)$$

$$(\Delta Z_k)_{Q_5} = \pm \frac{1}{\sqrt{4m}} Q_5 \quad (+ \text{ si } k=1, 3, - \text{ si } k=2, 4).$$

Les coordonnées normales de type ε_u , $Q_6(\varepsilon_u^a \text{I})$ et $Q_8(\varepsilon_u^a \text{II})$ s'obtiennent comme des combinaisons linéaires des coordonnées de symétrie $S_6(\varepsilon_u^a)$ et $S_8(\varepsilon_u^a)$. $Q_7(\varepsilon_u^b \text{I})$ et $Q_9(\varepsilon_u^b \text{II})$ se déduisent des coordonnées Q_6 et Q_8 respectivement par la rotation de $\frac{\pi}{2}$ autour de l'axe des z . On peut prendre :

$$S_6 = \frac{\sqrt{\mu}}{4} (-4\Delta X_0 + \Delta X_1 + \Delta X_2 + \Delta X_3 + \Delta X_4)$$

$$S_8 = \frac{\sqrt{m}}{2} (\Delta X_1 - \Delta X_2 + \Delta X_3 - \Delta X_4).$$

Les coordonnées Q_6 et Q_8 , que nous écrirons :

$$Q_6 = \cos \varphi S_6 + \sin \varphi S_8 ; \quad Q_8 = \sin \varphi S_6 - \cos \varphi S_8$$

s'obtiennent comme les vecteurs propres de la matrice

$$\begin{bmatrix} \frac{K_6}{\mu} & \frac{K_{68}}{\sqrt{m\mu}} \\ \frac{K_{68}}{\sqrt{m\mu}} & \frac{K_8}{m} \end{bmatrix}$$

dont les valeurs propres, ω_I^2 et ω_{II}^2 , sont les carrés des pulsations des modes normaux ε_u I et ε_u II. On a :

$$\text{tg } 2\varphi = 2 \frac{K_{68}}{\sqrt{m\mu}} \left(\frac{K_6}{\mu} - \frac{K_8}{m} \right)^{-1}$$

Avec les coordonnées de symétrie ainsi choisies, selon la méthode du champ de force de valence, $K_6 = 4K_8$ [35]. Compte tenu de cette relation et des expressions donnant ω_I^2 et ω_{II}^2 dont les valeurs expérimentales sont connues, on peut calculer K_6 et K_{68} , d'où φ . On trouve $\cos \varphi = 0,8674$, $\sin \varphi = 0,4609$. Les déplacements $(\Delta X_k)_{Q_j}$ s'obtiennent comme :

$$\begin{aligned} (\Delta X_0)_{Q_6} &= -\frac{\sqrt{\mu}}{M} \cos \varphi Q_6 ; & (\Delta X_{1,3})_{Q_6} &= \frac{\sqrt{\mu}}{\sqrt{4m}} \gamma_4 Q_6 ; & (\Delta X_{2,4})_{Q_6} &= \frac{\sqrt{\mu}}{\sqrt{4m}} \gamma_3 Q_6 \\ (\Delta X_0)_{Q_8} &= -\frac{\sqrt{\mu}}{M} \sin \varphi Q_8 ; & (\Delta X_{1,3})_{Q_8} &= -\frac{\sqrt{\mu}}{\sqrt{4m}} \gamma_2 Q_8 ; & (\Delta X_{2,4})_{Q_8} &= \frac{\sqrt{\mu}}{\sqrt{4m}} \gamma_1 Q_8 \end{aligned}$$

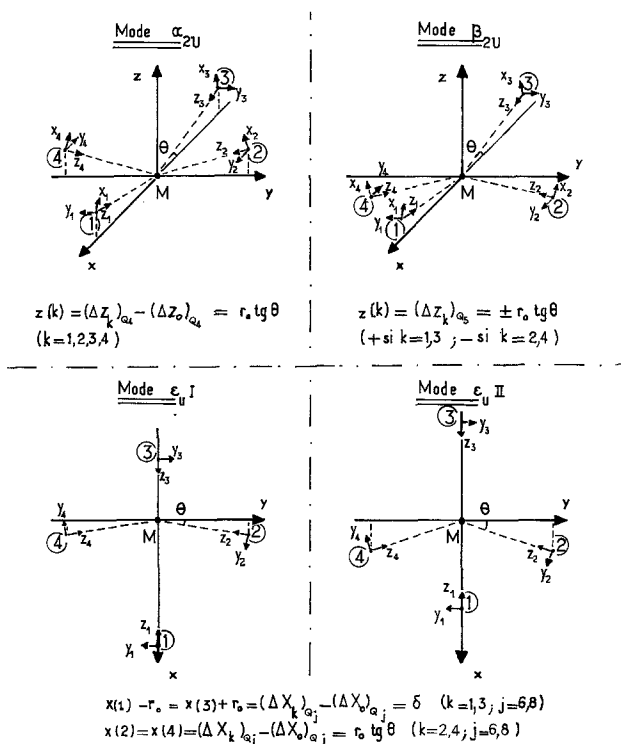


Fig. 2. Configurations déformées par les modes α_{2u} , β_{2u} , ε_u I et ε_u II

en posant:

$$\gamma_1 = \frac{\cos \varphi}{\sqrt{\mu}} + \frac{\sin \varphi}{\sqrt{4m}}, \quad \gamma_2 = \frac{\cos \varphi}{\sqrt{\mu}} - \frac{\sin \varphi}{\sqrt{4m}}, \quad \gamma_3 = \frac{\cos \varphi}{\sqrt{4m}} - \frac{\sin \varphi}{\sqrt{\mu}}$$

et

$$\gamma_4 = \frac{\cos \varphi}{\sqrt{4m}} + \frac{\sin \varphi}{\sqrt{\mu}}.$$

On a représenté les configurations déformées par ces modes sur la figure 2. On donne les expressions des coordonnées des ligands k , $x(k)$, $y(k)$ et $z(k)$ dans le système de référence $Mxyz$ dont l'origine coïncide avec la position instantanée du métal central, en fonction des déplacements cartésiens et du paramètre de déformation θ (ou δ dans le cas des modes ε_u). On en déduit:

$$Q_4 = \sqrt{\mu} r_0 \operatorname{tg} \theta; \quad Q_5 = \sqrt{4m} r_0 \operatorname{tg} \theta$$

$$Q_6 = \frac{1}{\gamma_1} \delta = \frac{1}{\gamma_2} r_0 \operatorname{tg} \theta; \quad Q_8 = \frac{1}{\gamma_4} r_0 \operatorname{tg} \theta = -\frac{1}{\gamma_3} \delta.$$

3. Orbitales moléculaires de l'ion $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ déformé

Les orbitales moléculaires de l'ion $[\text{PtCl}_4]^{2-}$, dans sa configuration d'équilibre, ont été calculées par différents auteurs, [10, 11] notamment, qui obtiennent des résultats similaires, en particulier pour les énergies des transitions " $d \rightarrow d$ ". Il apparaît donc inutile de recommencer cette étude à ce stade. Il est seulement nécessaire, en se référant à l'un de ces travaux, de l'étendre aux configurations déformées. Nous avons pris pour référence les calculs effectués selon une méthode LCAO-MO par Cotton et Harris [11]. Ces auteurs utilisent un jeu de base d'orbitales atomiques, représentées chacune par une seule orbitale, du type orbitale de Slater, et ceci permet dans le cas présent d'éviter une surcharge excessive du calcul des moments de transition.

La répartition des charges sur le métal et sur les ligands dépend de la géométrie de l'ion complexe. Ceci a été étudié dans le cas de certains autres ions complexes [36] et dans ce cas il apparaît que cette distribution est très peu modifiée si les déformations restent petites. Comme c'est le cas envisagé ici, nous faisons l'approximation que la répartition des charges qui caractérise la configuration d'équilibre de l'ion $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ n'est pas modifiée. Ainsi nous conservons les valeurs des éléments diagonaux, H_{ii} , de la matrice de l'hamiltonien et les valeurs des constantes d'écran, α , qui interviennent dans l'expression de la partie radiale des orbitales atomiques utilisées, égales aux valeurs caractérisant la configuration d'équilibre [11]. Les éléments de matrice non diagonaux, H_{ij} , sont calculés dans l'approximation:

$$H_{ij} = K \frac{1}{2} S_{ij} (H_{ii} + H_{jj}), \quad \text{avec } K = 1,8.$$

Le calcul des intégrales de recouvrement, S_{ij} , se ramène à celui d'intégrales de recouvrement diatomiques qui ont été évaluées par interpolation linéaire des valeurs données dans les tables [37].

Tableau 1. Ion $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ déformé par la vibration α_{2u} , $\theta_{1,2,3} = 2^\circ 5', 5^\circ, 10^\circ$.

	$5d_{x^2-y^2}$	$3s_{\bar{1}, 2, \bar{3}, 4}$	$3p_{z\bar{1}, 2, \bar{3}, 4}$	$3p_{x\bar{1}, \bar{2}, \bar{3}, \bar{4}}$		
$4b_1^*(3b_{1g}^*)_1$	0,962	\mp 0,136	\mp 0,350	\mp 0,004 ^a		
$4b_1^*(3b_{1g}^*)_2$	0,962	\mp 0,134	\mp 0,348	\mp 0,008		
$4b_1^*(3b_{1g}^*)_3$	0,957	\mp 0,125	\mp 0,339	\mp 0,016		
	$6p_x$	$5d_{zx}$	$3s_{\bar{1}, 3}$	$3p_{z\bar{1}, 3}$	$3p_{x\bar{1}, 3}$	$3p_{y\bar{2}, \bar{4}}$
$5e^a(-2e_{\theta}^b)_1$	-0,024 ^a	0,981	\mp 0,004 ^a	\mp 0,026 ^a	\mp 0,211	\pm 0,023 ^a
$5e^a(-2e_{\theta}^b)_2$	-0,047	0,979	\mp 0,009	\mp 0,051	\mp 0,203	\pm 0,046
$5e^a(-2e_{\theta}^b)_3$	-0,090	0,972	\mp 0,017	\mp 0,096	\mp 0,190	\pm 0,085

Les coefficients des orbitales des ligands, $\varphi_{k=1,2,3,4}$, sont négatifs pour k surligné.

^a Orbitale atomique introduite du fait de la déformation.

Tableau 2. Ion $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ déformé par la vibration β_{2u} , $\theta_{1,2,3} = 2^\circ 5', 5^\circ, 10^\circ$.

	$6s$	$5d_{z^2}$	$3s_{1,2,3,4}$	$3p_{z1,2,3,4}$	$3p_{x\bar{1}, \bar{2}, \bar{3}, \bar{4}}$	
$4a_1(3a_{1g})_1$	0,271	0,962	-0,001	0,017	\mp 0,018 ^a	
$4a_1(3a_{1g})_2$	0,265	0,963	-0,001	0,017	\mp 0,035	
$4a_1(3a_{1g})_3$	0,244	0,966	-0,001	0,016	\mp 0,064	
	$6p_z$	$5d_{x^2-y^2}$	$3s_{\bar{1}, 2, \bar{3}, 4}$	$3p_{z\bar{1}, 2, \bar{3}, 4}$	$3p_{x\bar{1}, 2, \bar{3}, 4}$	
$4b_2^*(3b_{1g}^*)_1$	-0,153 ^a	0,950	\mp 0,132	\mp 0,342	0,036 ^a	
$4b_2^*(3b_{1g}^*)_2$	-0,252	0,930	\mp 0,121	\mp 0,324	0,062	
$4b_2^*(3b_{1g}^*)_3$	-0,311	0,906	\mp 0,097	\mp 0,288	0,087	
	$6p_x$	$5d_{zx}$	$3s_{\bar{1}, 3}$	$3p_{z\bar{1}, 3}$	$3p_{x\bar{1}, 3}$	$3p_{y\bar{2}, \bar{4}}$
$5e^a(-2e_{\theta}^b)_1$	-0,024 ^a	0,981	\mp 0,004 ^a	\mp 0,024 ^a	\mp 0,212	\pm 0,018 ^a
$5e^a(-2e_{\theta}^b)_2$	-0,047	0,980	\mp 0,008	\mp 0,048	\mp 0,206	\pm 0,035
$5e^a(-2e_{\theta}^b)_3$	-0,089	0,976	\mp 0,015	\mp 0,091	\mp 0,185	\pm 0,064

Les coefficients des orbitales des ligands, $\varphi_{k=1,2,3,4}$, sont négatifs pour k surligné.

^a Orbitale atomique introduite du fait de la déformation.

On donne dans les tableaux 1-4, pour diverses valeurs des paramètres de déformation θ_s ($s=1, 2, 3$ pour $\theta=2^\circ 5', 5^\circ, 10^\circ$ respectivement, et δ_s ($s=1$ pour $\delta=0,050 r_0$ et $s=2$ pour $\delta=0,101 r_0$ respectivement) la composition des orbitales moléculaires¹ qui nous intéressent ici, celles qui sont formées essentiellement d'orbitales $3d$ de Pt. Ces orbitales, notées $n\gamma(n'\gamma')_s$, sont désignées de la manière habituelle par un numéro d'ordre relatif à leur classement énergétique (n, n') et par la représentation irréductible à laquelle elles appartiennent dans le groupe de symétrie de l'ion $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ déformé, c'est à dire les groupes C_{4v}, D_{2d} , ou C_{2v} selon qu'il s'agit respectivement des modes α_{2u}, β_{2u} , ou ϵ_u . Ces orbitales correspondent à la limite ($\theta=0^\circ$) aux orbitales de l'ion non déformé de symétrie D_{4h} , indiquées entre parenthèses. Les axes moléculaires choisis sont ceux qui sont indiqués sur la figure 2.

¹ Nous remercions Monsieur E. Francke de son aimable collaboration aux calculs de diagonalisation des matrices $[S]^{-1}[H]$.

Tableau 3. Ion $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ déformé par la vibration ε_u^a I. $\delta_{1,2} = 0,05 r_0, 0,10 r_0$

	$6p_x$	$6s$	$5d_{z^2}$	$5d_{x^2-y^2}$	$3s_1$	$3s_{2,4}$	$3s_3$	$3p_{z_1}$	$3p_{z_{2,4}}$	$3p_{z_3}$	$3p_{y_2}$	$3p_{y_4}$
$8a_1(3a_{1g})_1$	-0,006 ^a	0,273	0,961	0,001 ^a	-0,001	-0,001	0,001	0,012	0,018	0,021	0,003 ^a	0,003 ^a
$8a_1(3a_{1g})_2$	-0,011	0,273	0,961	0,001	-0,002	-0,000	0,002	0,006	0,018	0,021	0,005	-0,005
$9a_1^*(3b_{1g}^*)_1$	0,131 ^a	0,008 ^a	-0,002 ^a	0,955	-0,145	0,132	-0,121	-0,368	0,343	-0,329	-0,028 ^a	0,028 ^a
$9a_1^*(3b_{1g}^*)_2$	0,246	0,027	-0,006	0,930	-0,145	0,121	-0,101	-0,370	0,321	-0,309	-0,053	0,053
	$6p_z$	$6p_y$	$5d_{zx}$	$5d_{xy}$	$3s_{\bar{2},4}$	$3p_{z\bar{2},4}$	$3p_{x_1}$	$3p_{x_{2,4}}$	$3p_{x_3}$	$3p_{y_1}$	$3p_{y_{2,4}}$	$3p_{y_3}$
$6b_1(2b_{2g})_1$		-0,009 ^a		0,985	\mp 0,008 ^a	\mp 0,029 ^a				0,111	-0,156	0,227
$6b_1(2b_{2g})_2$		-0,017		0,979	\mp 0,016	\mp 0,060				0,072	-0,141	0,305
$4b_2(-2e_g^b)_1$	0,028 ^a		0,980				-0,170	-0,017 ^a	0,265			
$4b_2(-2e_g^b)_2$	0,061		0,975				-0,132	-0,035	0,317			

Les coefficients des orbitales des ligands, $\varphi_{k=2,4}$, sont négatifs pour k surligné.

^a Orbitale atomique introduite du fait de la déformation.

Tableau 4. Ion $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ déformé par la vibration ε_u^a II. $\theta_{1,2,3} = 2^\circ 5', 5^\circ, 10^\circ$

	$6p_x$	$6s$	$5d_{z^2}$	$5d_{x^2-y^2}$	$3s_1$	$3s_{2,4}$	$3s_3$	$3p_{z_1}$	$3p_{z_{2,4}}$	$3p_{z_3}$	$3p_{y_2}$	$3p_{y_4}$
$8a_1(3a_{1g})_1$	0,001 ^a	0,272	0,962	0,000 ^a	-0,001	-0,001	-0,001	0,018	0,018	0,017	-0,001 ^a	0,001 ^a
$8a_1(3a_{1g})_2$	0,003	0,272	0,962	0,002	-0,001	-0,000	-0,000	0,018	0,018	0,016	-0,002	0,002
$8a_1(3a_{1g})_3$	0,005	0,270	0,962	0,007	-0,001	-0,000	-0,000	0,020	0,018	0,014	-0,004	0,004
$9a_1^*(3b_{1g}^*)_1$	-0,013 ^a	-0,003 ^a	0,001 ^a	0,963	-0,142	0,137	-0,132	-0,360	0,353	-0,339	0,003 ^a	-0,003 ^a
$9a_1^*(3b_{1g}^*)_2$	-0,027	-0,015	0,002	0,962	-0,147	0,139	-0,125	-0,366	0,356	-0,325	0,006	-0,006
$9a_1^*(3b_{1g}^*)_3$	-0,049	-0,057	0,009	0,951	-0,148	0,143	-0,109	-0,379	0,369	-0,286	0,010	-0,010
	$6p_z$	$6p_y$	$5d_{zx}$	$5d_{xy}$	$3s_{\bar{2},4}$	$3p_{z\bar{2},4}$	$3p_{x_1}$	$3p_{x_{2,4}}$	$3p_{x_3}$	$3p_{y_1}$	$3p_{y_{2,4}}$	$3p_{y_3}$
$6b_1(2b_{2g})_1$		-0,021 ^a		0,986	\mp 0,002 ^a	\mp 0,019 ^a				0,151	-0,160	0,171
$6b_1(2b_{2g})_2$		-0,042		0,986	\mp 0,004	\mp 0,037				0,139	-0,156	0,178
$6b_1(2b_{2g})_3$		-0,081		0,983	\mp 0,008	\mp 0,072				0,112	-0,146	0,184
$4b_2(-2e_g^b)_1$	-0,006 ^a		0,982				-0,222	-0,003 ^a	0,208			
$4b_2(-2e_g^b)_2$	-0,013		0,982				-0,228	-0,007	0,201			
$4b_2(-2e_g^b)_3$	-0,026		0,982				-0,243	-0,011	0,188			

Les coefficients des orbitales des ligands, $\varphi_{k=2,4}$, sont négatifs pour k surligné.

^a Orbitale atomique introduite du fait de la déformation.

4. Moments de transition ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{2g}, {}^1B_{1g}, {}^1E_g$

Les valeurs des composantes non nulles des moments de transition, depuis l'état fondamental ${}^1A_1({}^1A_{1g})$ vers les états singulet associés aux transitions entre orbitales à caractère d prédominant, calculées pour différents degrés de déformation, sont indiquées dans le tableau 5. Les désignations utilisées rappellent les propriétés de symétrie de l'ion déformé, cependant que les désignations entre parenthèses se rapportent aux états limite correspondants dans la symétrie D_{4h} . Les moments des transitions ${}^1A_1 \rightarrow {}^1E^b$, permises par les modes de vibration α_{2u} et β_{2u} , sont polarisés en y et ont même valeur que les moments de transition

Tableau 5. Moments de transition (en Å)

	P	P_{MM}	P_{ML}	P_{LL}	$P_{\text{LL}'}$	
(1) $\langle {}^1E^a({}^1E_g^b) X {}^1A_1\rangle, \sigma_4 =$	2,94	0,026	-0,013	-0,010	0,053	-0,004
	5,90	0,052	-0,025	-0,019	0,104	-0,008
	11,89	0,095	-0,047	-0,035	0,192	-0,015
(2) $\langle {}^1E^a({}^1E_g^b) X {}^1A_1\rangle, \sigma_5 =$	3,34	-0,086	-0,095	0,008	0,004	-0,003
	6,69	-0,140	-0,160	0,009	0,016	-0,005
	13,48	-0,162	-0,212	-0,005	0,063	-0,008
(3) $\langle {}^1B_2({}^1B_{1g}) Z {}^1A_1\rangle, \sigma_5 =$	3,34	-0,147	-0,140	-0,009	0,003	-0,001
	6,69	-0,242	-0,228	-0,016	0,003	-0,001
	13,48	-0,306	-0,275	-0,024	-0,005	-0,002
(4) $\langle {}^1A_1({}^1B_{1g}) X {}^1A_1\rangle, \sigma_6 =$	3,75	-0,003	-0,004	-0,006	0,008	-0,001
	7,51	-0,007	-0,007	-0,012	0,013	-0,001
	15,04	-0,014	-0,010	-0,021	0,018	-0,001
(5) $\langle {}^1B_1({}^1A_{2g}) Y {}^1A_1\rangle, \sigma_6 =$	3,75	0,049	0,076	0,004	-0,042	0,011
	7,51	0,085	0,141	0,008	-0,086	0,022
	15,04	0,095	0,218	0,007	-0,173	0,043
(6) $\langle {}^1B_2({}^1E_g^b) Z {}^1A_1\rangle, \sigma_6 =$	3,75	0,073	0,071	0,007	-0,008	0,003
	7,51	0,136	0,134	0,012	-0,015	0,005
	15,04	0,222	0,220	0,017	-0,024	0,009
(7) $\langle {}^1A_1({}^1B_{1g}) X {}^1A_1\rangle, \sigma_8 =$	2,76	0,001	0,000	0,001	-0,000	0,000
	5,53	0,001	0,001	0,001	-0,001	0,000
	11,14	0,003	0,002	0,003	-0,003	0,001
(8) $\langle {}^1B_1({}^1A_{2g}) Y {}^1A_1\rangle, \sigma_8 =$	2,76	-0,028	0,005	0,008	-0,043	0,002
	5,53	-0,057	0,008	0,017	-0,086	0,004
	11,14	-0,111	0,021	0,031	-0,171	0,008
(9) $\langle {}^1B_2({}^1E_g^b) Z {}^1A_1\rangle, \sigma_8 =$	2,76	-0,007	-0,007	-0,001	0,002	-0,001
	5,53	-0,014	-0,014	-0,002	0,004	-0,002
	11,14	-0,025	-0,025	-0,004	0,008	-0,004

$P_{\text{MM}}, P_{\text{ML}}, P_{\text{LL}}$ et $P_{\text{LL}'}$ désignent respectivement les composantes métal-métal, métal-ligand, ligand-ligand et ligand-autre ligand du moment total. Le chiffre entre parenthèses qui précède chaque moment de transition renvoie à la figure 3.

$$\sigma_j = Q_j / \langle 1|Q_j|0\rangle.$$

${}^1A_1 \rightarrow {}^1E^a$ correspondants, polarisés en x . De même les moments des transitions ${}^1A_1 \rightarrow {}^1A_1({}^1B_{1g}), {}^1B_1({}^1A_{2g}), {}^1B_2({}^1E_g^a)$, permises par les modes de vibration $\epsilon_u^b \text{I}$ et $\epsilon_u^b \text{II}$, de coordonnées normales Q_7 et Q_9 , sont polarisés en y, x et z respectivement et ont même valeur absolue que les moments correspondants des transitions permises par les modes $\epsilon_u^a \text{I}$ et $\epsilon_u^a \text{II}$ (Q_6 et Q_8).

Il est commode, en vue du calcul des forces d'oscillateur, d'exprimer le taux de déformation par le rapport $\sigma_j = Q_j / \langle 1|Q_j|0\rangle$, que nous avons pris ici comme variable. Les expressions des Q_j en fonction des paramètres de déformation θ (ou δ), ont été données précédemment. D'autre part, puisqu'on fait l'approximation de vibration harmoniques et qu'on suppose que les configurations d'équilibre sont les mêmes dans les états électroniques fondamental et excité, on a, comme on sait: $\langle 1|Q_j|0\rangle = (h/8\pi^2 c \bar{\nu}_j)^{1/2}$.

Le calcul de ces moments de transition se ramène à celui des composantes $r_s = x, y, z$, de r , vecteur position d'un électron, entre orbitales moléculaires à un

électron, c'est à dire finalement entre orbitales atomiques. Comme ces orbitales sont centrées sur le métal, M, ou sur un ligand, L ou L', on a des éléments de matrice de type $\langle \varphi_M | r_s | \varphi'_M \rangle$, $\langle \varphi_M | r_s | \varphi'_L \rangle$, $\langle \varphi_L | r_s | \varphi'_L \rangle$ et $\langle \varphi_L | r_s | \varphi'_L \rangle$. Nous avons conservé cette distinction et désigné par P_{MM} , P_{ML} , P_{LL} et $P_{LL'}$ les contributions respectives au moment total, P , des transitions métal-métal, ligand-ligand et ligand-autre ligand. Le calcul des éléments de matrice entre orbitales de même centre est aisé. Dans le cas où ces orbitales n'ont pas même centre, l'élément de matrice peut être exprimé comme une combinaison d'intégrales de recouvrement [38] qu'on a calculées comme précédemment au moyen des tables [37]. Nous donnons un exemple de ce calcul en annexe I.

Il apparaît à l'examen des valeurs indiquées dans le tableau 5 qu'en général le moment, P , et les différents moments partiels qui contribuent à ce moment évoluent parallèlement lorsque la déformation croît. Chacune de ces valeurs résulte d'une sommation effectuée sur des termes de type $C_1 C_2 \langle \varphi_1 | r_s | \varphi_2 \rangle$, constitués par le produit d'un moment de transition entre orbitales atomiques et des coefficients C_1 et C_2 avec lesquels ces orbitales φ_1 et φ_2 interviennent dans les orbitales moléculaires impliquées dans la transition étudiée. Dans le domaine des déformations envisagé ici ces moments de transition atomiques varient peu et leurs variations relatives ne sont importantes que s'ils sont petits, ce qui est le cas lorsqu'ils sont nuls pour la configuration non déformée. Il en résulte que les termes dans lesquels interviennent des orbitales φ_1 et φ_2 , figurant toutes deux dans la composition des orbitales moléculaires qui caractérise la configuration d'équilibre, gardent une valeur faible. Les termes dans lesquels intervient une orbitale atomique introduite du fait de la déformation sont plus importants et varient, en première approximation, comme le coefficient de cette orbitale.

On peut ainsi prévoir une évolution régulière des valeurs des moments de transition, total et partiels, proportionnelles au paramètre σ dans presque tout le domaine, si l'admission des orbitales atomiques du fait de la déformation, dans la composition des orbitales moléculaires impliquées dans la transition suit une telle évolution. C'est le cas des transitions permises par les modes de vibration de flexion α_{2u} et ε_u II. Autrement, lorsque la variation des coefficients qui traduisent cette admission ne reste pas linéaire et s'amortit, on observe un tel amortissement de la variation du moment de transition total et le parallélisme entre l'évolution des moments total et partiels peut ne plus être respecté. C'est ce qu'on observe dans le cas de certaines transitions permises par les modes de vibration β_{2u} et ε_u I.

Soit par exemple le moment (2) $\langle {}^1E^q | X | {}^1A_1 \rangle$, associé à la transition $5e^a(-2e^b_g) \rightarrow 4b^*_2(3b^*_1_g)$. Dans le cas de l'orbitale $4b^*_2$ (voir le tableau 2), pour les valeurs $\sigma_5 = 3,34, 6,69$ et $13,48$, les coefficients de l'orbitale $6p_z$ prennent les valeurs $-0,153, -0,252$ et $-0,311$ et ceux de l'orbitale $3p_{xk}$, les valeurs $0,036, 0,062$ et $0,087$. On remarque que l'évolution du moment P_{MM} reflète fidèlement celle du coefficient de l'orbitale $6p_z$ (pour les trois valeurs de σ_5 ces deux quantités restent dans un rapport sensiblement constant) car la contribution principale au moment P_{MM} est fournie par un terme en $\langle 6p_z | x | 5d_{zx} \rangle$. L'influence sur l'évolution du moment P_{ML} de ces coefficients des orbitales $6p_z$ et $3p_{xk}$ est moins directe. Dans ce cas les termes où interviennent ces orbitales, positifs, se trouvent en compétition avec une somme d'autres termes, négative, qui croît à peu près proportionnellement à σ_5 et, par suite, devient en fin de compte prépondérante, d'où les résultats

obtenus. On pourrait de même expliquer les valeurs du moment P_{LL} . Comme, au total, la contribution P_{MM} est ici la plus importante, l'évolution du moment total P est donnée par celle du coefficient de l'orbitale $6p_z$.

On remarquera enfin qu'il est possible que dans le domaine des valeurs les plus élevées de σ_j , qu'on a envisagées ici, ce ne soit plus une bonne approximation de considérer que la répartition des charges sur le métal et sur les ligands reste constante, égale à celle qui caractérise l'ion non déformé. Dans ce cas les calculs d'orbitales moléculaires seraient moins sûrs. Heureusement cette restriction n'affecte pas le calcul des forces d'oscillateur qui réclame seulement la connaissance des valeurs de ces moments dans le domaine initial où ils varient linéairement.

5. Forces d'oscillateur des transitions ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{2g}, {}^1B_{1g}, {}^1E_g$

On a représenté sur la figure 3 les courbes donnant la valeur absolue du moment de transition $|\mathbf{P}| = |\langle {}^1f | \mathbf{R} | {}^1g \rangle|$ en fonction des variables σ_j dans le domaine étudié. L'extension de la région initiale où la croissance de $|\mathbf{P}|$ demeure linéaire est

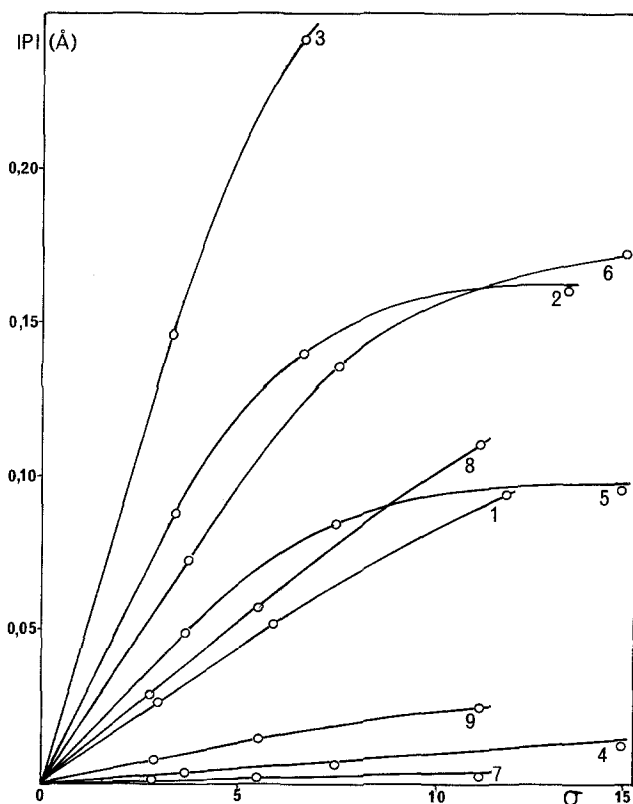


Fig. 3. Courbes de variation des moments de transition $|\mathbf{P}|$ en fonction de la variable de déformation σ . Les chiffres qui signalent chaque courbe permettent d'identifier le moment considéré selon la notation du Tableau 5. Pentes à l'origine (en Å) des courbes: 1 0,0088; 2 0,0257; 3 0,0440; 4 0,0010; 5 0,0131; 6 0,0195; 7 0,0003; 8 0,0103; 9 0,0025

suffisante pour déterminer dans de bonnes conditions la pente à l'origine de ces courbes, c'est à dire la valeur absolue du moment de transition pour $\sigma_j = 1$, $|\langle {}^1f|\mathbf{R}|{}^1g\rangle_{\sigma_j=1}|$ qui est égale à celle du coefficient $\left| \langle 1|Q_j|0\rangle \left(\frac{\partial}{\partial Q_j} \langle {}^1f|\mathbf{R}|{}^1g\rangle \right)_0 \right|$ qui intervient dans le calcul des forces d'oscillateur. Ces valeurs sont indiquées sur la figure 3.

Les forces d'oscillateur obtenues au moyen de ces valeurs, et calculées pour les énergies des transitions mentionnées au tableau 6, sont indiquées dans ce tableau. Les valeurs expérimentales des forces d'oscillateur des bandes du spectre des cristaux de K_2PtCl_4 , mesuré à basse température [5, 7], sont comparées aux valeurs calculées dans le tableau 7.

Le moment de la transition ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{2g}$, associé au mode $\varepsilon_u^a I$ et polarisé en y , résulte principalement de transitions métal-métal et de transitions internes aux ligands (voir le tableau 5). Plus précisément il s'agit surtout des moments de transition $\langle 6p_x|y|5d_{xy}\rangle$, $\langle 3p_{z_2,4}|y|3p_{z_2,4}\rangle$ et $\langle 3p_{y_2,4}|y|3p_{y_2,4}\rangle$ qui résultent de l'admission d'un certain taux d'orbitales $6p_x$, $3p_{y_2}$ et $3p_{y_4}$ dans $9a_1^*(3b_{1g}^*)$ et d'orbitales $3p_{z_2}$ et $3p_{z_4}$ dans $6b_1(2b_{2g})$, comme il est indiqué dans le tableau 3. En d'autres termes, la transition ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{2g}$ est rendue active par le mode de vibration $\varepsilon_u I$, en majeure partie grâce au mélange de l'état ${}^1A_{2g}$ avec l'état ${}^1E_u(b_{2g} \rightarrow 6p)$, de l'état ${}^1A_{1g}$ avec

Tableau 6. Forces d'oscillateur

Transition	Mode actif	$f(0^\circ K)$
${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{2g}$ (26 300 cm^{-1})	$\varepsilon_u I$	$1,48 \times 10^{-4}$
	$\varepsilon_u II$	$0,91 \times 10^{-4}$
${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1g}$ (36 500 cm^{-1})	β_{2u}	$2,31 \times 10^{-3}$
	$\varepsilon_u I$	$0,12 \times 10^{-5}$
	$\varepsilon_u II$	$0,01 \times 10^{-5}$
${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_g$ (29 500 cm^{-1})	α_{2u}	$0,75 \times 10^{-4}$
	β_{2u}	$6,37 \times 10^{-4}$
	$\varepsilon_u I$	$7,34 \times 10^{-4}$
	$\varepsilon_u II$	$0,12 \times 10^{-4}$

Tableau 7. Comparaison avec les valeurs expérimentales

Transition	Polarisation	$f(0^\circ K)_{calc.}$	$f(15^\circ K)_{exp.}$	
			(a)	(b)
${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{2g}$	x, y	$2,39 \times 10^{-4}$	$3,2 \times 10^{-4}$	$1,6 \times 10^{-4}$
${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1g}$	x, y	$0,13 \times 10^{-5}$		
	z	$2,31 \times 10^{-3}$		
${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_g$	x, y	$7,12 \times 10^{-4}$	$5,0 \times 10^{-4}$	$3,6 \times 10^{-4}$
	z	$7,46 \times 10^{-4}$	$7,1 \times 10^{-4}$	$4,3 \times 10^{-4}$

(a) et (b) renvoient aux références [5] et [7] respectivement.

l'état de transfert de charge ${}^1E_u(e_u^\sigma \rightarrow b_{1g}^*)$, et également de l'état ${}^1A_{2g}$ avec l'état de transfert de charge ${}^1E_u(e_u^\sigma \rightarrow b_{1g}^*)$. Par des considérations analogues on montrerait que le mode ε_u II agit surtout en permettant l'admission des orbitales $3p_{z_2}$ et $3p_{z_4}$ dans $6b_1(2b_{2g})$, c'est à dire que dans ce cas l'origine de l'intensité de la transition réside principalement dans le mélange de l'état ${}^1A_{2g}$ avec l'état de transfert de charge ${}^1E_u(e_u^\sigma \rightarrow b_{1g}^*)$.

La valeur calculée de la force d'oscillateur de la transition ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{2g}$ est en bon accord avec la valeur expérimentale, 2 à $3 \cdot 10^{-4}$ [5, 7]. La contribution du mode ε_u I est presque deux fois plus importante que celle du mode ε_u II. L'importance de ce dernier mode pourrait cependant être en réalité plus faible. En effet, l'analyse de la structure vibrationnelle de la bande à 26300 cm^{-1} , attribuée à cette transition du spectre d'absorption de K_2PtCl_4 cristallisé pur ou dilué dans Cs_2ZrCl_6 [17] ne permet de mettre en évidence que l'intervention d'un mode de vibration moléculaire que Patterson *et al.* identifient comme le mode ε_u I.

L'intensité de la transition ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_g$ polarisée en x, y est due pour une part au mode α_{2u} grâce auquel une certaine proportion d'orbitales $3p_{z_k}$ figure dans la composition des orbitales $5e(2e_g)$, et d'autre part au mode β_{2u} qui permet l'introduction de l'orbitale $6p_z$ dans $4b_2^*(3b_{1g}^*)$. Autrement dit, l'action principale du mode α_{2u} est de mêler l'état 1E_g avec l'état de transfert de charge ${}^1E_u(e_u^\sigma \rightarrow b_{1g}^*)$, tandis que celle du mode β_{2u} est de mêler cet état 1E_g avec l'état ${}^1E_u(e_g \rightarrow 6p_z)$. On montrerait de même que les modes ε_u I et ε_u II qui rendent active la transition ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_g$ polarisée en z agissent surtout en permettant l'introduction des orbitales $6p_x$ (ou $6p_y$) dans $9a_1^*(3b_{1g}^*)$, ce qui correspond au mélange de l'état 1E_g avec l'état ${}^1A_{2u}(e_g \rightarrow 6p)$.

Le calcul indique que l'intensité de la transition ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_g$ est due surtout au mode β_{2u} dans le cas de la polarisation en x, y , et essentiellement au mode ε_u I dans le cas de la polarisation en z . Les valeurs calculées, quoiqu'en assez bon accord avec l'expérience, sont un peu trop élevées, surtout s'il s'agit de la polarisation en x, y . Peut être dans ce cas l'admission de l'orbitale $6p_z$ dans $4b_2^*(3b_{1g}^*)$ est elle plus modérée que ne le prévoit ce calcul. On peut aussi noter que la désignation «singulet» de ces états électroniques n'est qu'une approximation puisque le couplage spin-orbite mêle des composantes singulet et triplet appartenant à la même représentation irréductible du groupe de symétrie des fonctions d'onde spin-orbitales. Selon Martin *et al.* [5] les composantes singulet des vecteurs propres représentant ces états sont affectées d'un coefficient s'élevant à 0,95 pour $\Gamma_3({}^1B_{1g})$, 0,81 pour $\Gamma_5({}^1E_g)$, 0,96 pour $\Gamma_2({}^1A_{2g})$ et 0,96 pour $\Gamma_1({}^1A_{1g})$. Dans l'approximation où l'on considère l'état fondamental comme purement singulet, les intensités des transitions vers ces états excités sont inférieures à celles qu'on a calculées en supposant qu'il s'agissait d'états purement singulet et les valeurs calculées devraient être réduites dans un rapport égal au carré de ces coefficients, soit environ 0,9 pour les transitions ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{2g}$, ${}^1B_{1g}$ et 0,65 pour la transition ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_g$.

D'après notre calcul, la transition ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1g}$ apparait presque exclusivement due au mode de vibration β_{2u} et polarisée en z . Ce mode agit essentiellement en rendant possible l'admission d'une certaine proportion d'orbitale $6p_z$ dans $4b_2^*(3b_{1g}^*)$ c'est à dire que l'état ${}^1B_{1g}$ peut être mêlé avec l'état ${}^1A_{2u}(a_{1g} \rightarrow 6p_z)$. La transition est rendue active avec la polarisation en x, y par les modes ε_u I et ε_u II

mais la source de l'intensité est dans ce cas difficile à préciser (voir le tableau 5). Pourtant une analyse plus détaillée montre que l'action de ces modes de vibration devrait se traduire pour l'essentiel par l'introduction des orbitales $6p_x$ (ou $6p_y$) dans $9a_1^*(3b_{1g}^*)$, soit le mélange de l'état ${}^1B_{1g}$ avec ${}^1E_u(a_{1g} \rightarrow 6p)$, si la participation de l'orbitale $6s$ mêlée à $5d_{z^2}$ dans a_{1g} ne réduisait considérablement la valeur des éléments de matrice de type $\langle 6p_x | x | a_{1g} \rangle$ qui interviennent. On pourrait montrer, par contre, que cette intervention de l'orbitale $6s$ augmente la valeur de l'élément de matrice $\langle 6p_z | z | a_{1g} \rangle$ et par suite accroît l'intensité de la transition ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1g}$ polarisée en z . Puisque l'intensité de la transition est essentiellement due au mode β_{2w} , la force d'oscillateur croît en fonction de la température dans le rapport $\coth hc \bar{\nu}_s / kT$ [25], d'où à la température ordinaire (300°K), si on opère sur un milieu non orienté: $f(300^\circ \text{K}) \simeq 1/3 \times 3,36 f_z(0^\circ \text{K}) = 2,59 \times 10^{-3}$.

La valeur expérimentale de la force d'oscillateur de cette transition n'est pas connue. On peut penser que l'épaule observé à $36\,500 \text{ cm}^{-1}$ dans le spectre de réflexion des cristaux ou vers $37\,500 \text{ cm}^{-1}$ dans le spectre des solutions traduit l'existence d'une bande assez intense pour émerger du spectre de transfert de charge, donc de force d'oscillateur relativement élevée. De ce point de vue, si on admet que cette bande est due à la transition ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1g}$, une valeur forte, $f = 2,59 \times 10^{-3}$, est satisfaisante. Pourtant Roy Kroening *et al.* [21], qui n'ont pas retrouvé cet épaulement dans le spectre d'absorption des cristaux à la température ordinaire, pensent qu'il s'agit d'une transition de faible intensité. Ces auteurs n'observent un épaulement qu'à basse température, pour les deux polarisations, cependant mieux marqué dans le cas de la polarisation en z .

La méthode de calcul direct que nous avons utilisée fournit des résultats satisfaisants, en accord avec l'expérience dans le cas des transitions ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{2g}, {}^1E_g$. Cette méthode présente cependant l'inconvénient d'être longue et l'on peut se demander si la méthode de calcul de perturbation ne permettrait pas d'obtenir plus rapidement des valeurs acceptables. Il serait en tout cas très souhaitable d'examiner à nouveau le cas de la transition ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1g}$.

6. Comparaison avec les résultats obtenus par la méthode de perturbation

Nous avons effectué les calculs nécessaires de moments de transition entre les états $|{}^1f_0\rangle$ ou $|{}^1g_0\rangle$ d'une part et les états $|{}^1\mu_0\rangle$ introduits par la perturbation d'autre part, en nous servant des orbitales moléculaires qui ont été calculées par Cotton et Harris [11] dans le cas de l'ion $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ non déformé.

Le calcul des éléments de matrice de l'opérateur de perturbation se ramène à celui d'intégrales sur les coordonnées d'un électron, représentées par des éléments de matrice du type $\langle \psi' | u_j | \psi \rangle$, où $u_j = \left(\frac{\partial v}{\partial Q_j} \right)_0$ que nous avons calculés dans l'approximation du champ cristallin, selon une méthode déjà exposée, [25, 27, 31] en particulier. v est alors, pour une configuration donnée de l'ion, l'énergie potentielle d'interaction entre un électron appartenant au métal central et des charges ponctuelles, qe , placées à l'endroit des ligands [25]. Cette approximation prend son sens si les orbitales moléculaires ψ et ψ' sont formées en majeure partie d'orbitales du métal et oblige à ne retenir que des orbitales de ce type qui seront prises

comme des orbitales $6p$ ou $5d$ pures, à l'exception de l'orbitale a_{1g} que nous prenons comme $\psi_{a_{1g}} = 0,962 5d_{z^2} + 0,273 6s$. Par là, seuls sont pris en compte les états $|^1\mu_0\rangle$ associés aux transitions $d \rightarrow p$.

En désignant par $v_k (k=1, 2, 3, 4)$ la contribution du ligand k au potentiel v et par X_k, Y_k, Z_k les coordonnées de ces ligands, pour une configuration quelconque, dans le système d'axes $OXYZ$ représenté sur la figure 1, et compte tenu des expressions des coordonnées normales données précédemment, nous pouvons exprimer les u_j selon :

$$\begin{aligned} u_4 &= \frac{1}{\sqrt{\mu}} \left[\left(\frac{\partial v_1}{\partial Z_1} \right)_0 + \left(\frac{\partial v_2}{\partial Z_2} \right)_0 + \left(\frac{\partial v_3}{\partial Z_3} \right)_0 + \left(\frac{\partial v_4}{\partial Z_4} \right)_0 \right] \\ u_5 &= \frac{1}{\sqrt{4m}} \left[\left(\frac{\partial v_1}{\partial Z_1} \right)_0 - \left(\frac{\partial v_2}{\partial Z_2} \right)_0 + \left(\frac{\partial v_3}{\partial Z_3} \right)_0 - \left(\frac{\partial v_4}{\partial Z_4} \right)_0 \right] \\ u_6 &= \gamma_1 \left[\left(\frac{\partial v_1}{\partial X_1} \right)_0 + \left(\frac{\partial v_3}{\partial X_3} \right)_0 \right] + \gamma_2 \left[\left(\frac{\partial v_2}{\partial X_2} \right)_0 + \left(\frac{\partial v_4}{\partial X_4} \right)_0 \right] \\ u_8 &= -\gamma_3 \left[\left(\frac{\partial v_1}{\partial X_1} \right)_0 + \left(\frac{\partial v_3}{\partial X_3} \right)_0 \right] + \gamma_4 \left[\left(\frac{\partial v_2}{\partial X_2} \right)_0 + \left(\frac{\partial v_4}{\partial X_4} \right)_0 \right]. \end{aligned}$$

Les dérivées partielles par rapport aux coordonnées des ligands, évaluées pour la configuration d'équilibre, peuvent être calculées en considérant le metal central dans sa position d'équilibre et le développement des potentiels en utilisant de la manière habituelle le théorème d'addition des harmoniques sphériques permet de mener le calcul à son terme. Les résultats ainsi obtenus, exprimés en fonction des integrales $G_{a,b}^l$ et $B_{a,b}^l$ définies par Ballhausen et Ancmon [39], sont donnés en annexe II.

Dans l'approximation du champ cristallin les énergies des orbitales d s'expriment, à une constante additive près selon : $\varepsilon(d_{x^2-y^2}) = 6Dq + 2Ds - Dt$; $\varepsilon(d_{xy}) = -4Dq + 2Ds - Dt$; $\varepsilon(d_{yz}, d_{zx}) = -4Dq - Ds + 4Dt$ [38]. De plus, avec $\psi_{a_{1g}} = \sqrt{1-\lambda^2} 5d_{z^2} + \lambda 6s$, ($\lambda = 0,273$), en prenant $G_{5d,5d}^0 \simeq G_{6s,6s}^0 \simeq \frac{1}{r_0}$, on trouve :

$$\varepsilon(a_{1g}) = (1-\lambda^2)(6Dq - 2Ds - 6Dt) - \frac{4}{\sqrt{5}} \lambda \sqrt{1-\lambda^2} (-qe^2 G_{5d,6s}^2).$$

Compte tenu des relations : $Dq = -\frac{1}{6} qe^2 G_{5d,5d}^4$, $Ds = -\frac{2}{7} qe^2 G_{5d,5d}^2$, $Dt = \frac{4}{7} Dq$, le calcul au moyen des fonctions radiales R_{5d} et R_{6s} [11] utilisées ici, nous donne les valeurs : $Dq = -q(336,8) \text{ cm}^{-1}$, $Ds = -q(2443) \text{ cm}^{-1}$, $Dt = -q(192,5) \text{ cm}^{-1}$ et $-qe^2 G_{5d,6s}^2 = -q(9973) \text{ cm}^{-1}$. Bien qu'avec ces valeurs on obtienne des énergies qui permettent de classer les orbitales d selon l'ordre correct il est, comme on le prévoit, impossible de calculer par le jeu d'un seul paramètre q des valeurs des quantités $\Delta_1 = \varepsilon(d_{x^2-y^2}) - \varepsilon(d_{xy})$, $\Delta_2 = \varepsilon(d_{x^2-y^2}) - \varepsilon(d_{yz}, d_{zx})$ et $\Delta_3 = \varepsilon(d_{x^2-y^2}) - \varepsilon(a_{1g})$, toutes en accord avec l'expérience. Afin d'obtenir au moins une certaine valeur moyenne de la charge effective des ligands, nous avons considéré la séparation, Δ , entre le niveau d'énergie de l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ vide et le centre de gravité des

Tableau 8. Forces d'oscillateur calculées par la méthode de perturbation

Transition	Mode actif	$f(0^\circ\text{K})$
${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{2g}$	$\varepsilon_u\text{I}$	$0,15 \times 10^{-4}$
	$\varepsilon_u\text{II}$	$0,30 \times 10^{-4}$
${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1g}$	β_{2u}	$2,08 \times 10^{-3}$
	$\varepsilon_u\text{I}$	$0,42 \times 10^{-5}$
	$\varepsilon_u\text{II}$	$0,14 \times 10^{-5}$
		$0,56 \times 10^{-5}$
${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_g$	α_{2u}	$1,51 \times 10^{-4}$
	β_{2u}	$5,90 \times 10^{-4}$
	$\varepsilon_u\text{I}$	$1,30 \times 10^{-4}$
	$\varepsilon_u\text{II}$	$0,33 \times 10^{-4}$
		$7,41 \times 10^{-4}$
		$1,63 \times 10^{-4}$

niveaux d'énergie des orbitales occupées qui sont, d'après l'expérience, relativement voisins. La comparaison de la valeur calculée, $\Delta_{\text{calc.}} = -q(9490) \text{ cm}^{-1}$, avec la valeur expérimentale, $\Delta_{\text{exp.}} = 31200 \text{ cm}^{-1}$, déduite de $\Delta_1 = 26100 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta_2 = 30200 \text{ cm}^{-1}$ et $\Delta_3 = 38300 \text{ cm}^{-1}$ [5], nous donne $q = -3,29$. Nous retiendrons ainsi $q = -3,3$.

Il reste enfin à évaluer les énergies des états excités associés aux transitions $d \rightarrow p$. Le spectre d'absorption de l'ion $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ comporte deux larges bandes accompagnées chacune d'un épaulement. La première peut être résolue en deux bandes situées à 43200 et 46500 cm^{-1} , la deuxième, récemment signalée [20], se résout aussi en deux bandes à 52400 et vers 56500 cm^{-1} . Les bandes à 43200 et 46500 cm^{-1} ont été attribuées aux transitions vers les états de transfert de charge ${}^1A_{2u}(b_{2u} \rightarrow b_{1g}^*)$ et ${}^1E_u(e_u^\pi \rightarrow b_{1g}^*)$ respectivement [10, 12, 20]. Les mesures de dichroïsme circulaire magnétique [13], de même que la polarisation du spectre de réflexion de monocristaux [22], montrent cependant que la bande à 46500 cm^{-1} est essentiellement due à une transition vers un état ${}^1A_{2u}$, tandis que dans le cas de celle à 43200 cm^{-1} l'état excité est un état 1E_u principalement. Ainsi, en accord avec la structure électronique calculée par Cotton et Harris [11] selon laquelle les premières transitions intenses de $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ doivent être de type $d \rightarrow p$, il apparaît préférable d'attribuer la bande à 46500 cm^{-1} à la transition vers ${}^1A_{2u}(a_{1g} \rightarrow 6p_z)$ [13, 21, 22], et celle à 43200 cm^{-1} , au moins en partie, à la transition vers ${}^1E_u(e_g \rightarrow 6p_z)$ [21]. Ces divergences traduisent le fait que les transitions de type $L \rightarrow M$ et de type $d \rightarrow p$ ont sans doute, dans le cas présent, des énergies peu différentes [19], de sorte que les transitions $b_{2u}, e_u^\pi \rightarrow b_{1g}^*$ pourraient également être en partie à l'origine de cette bande à 43200 cm^{-1} [21]. D'après ces considérations nous avons pris les énergies des états ${}^1E_u(e_g \rightarrow 6p_z)$ et ${}^1A_{2u}(a_{1g} \rightarrow 6p_z)$ respectivement égales à 43200 et 46500 cm^{-1} . Nous avons d'autre part évalué les énergies des transitions $5d \rightarrow 6p_x, 6p_y$ à 150000 cm^{-1} , soit sensiblement la différence des valeurs des énergies des orbitales impliquées dans la transition [11].

Les valeurs des forces d'oscillateur ainsi calculées, données dans le tableau 8, peuvent être comparées aux résultats précédents (voir les tableaux 6 et 7). Dans le cas de la transition ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{2g}$ pour laquelle, comme on l'a vu, le rôle des états de transfert de charge doit être important, il n'est pas étonnant de trouver maintenant des résultats différents. En ce sens, puisque ce sont au contraire les états

associés aux transitions $d \rightarrow p$ qui interviennent en premier lieu dans le cas de la transition ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_g$, il est satisfaisant de trouver pour cette transition des résultats davantage concordants, mais les valeurs relatives à la polarisation en z sont trop faibles. La force d'oscillateur de la transition ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1g}$, polarisée en z , est relativement élevée, puisque les valeurs des énergies des états ${}^1A_{2u}$ et ${}^1B_{1g}$ mêlés par la perturbation, retenues dans ce calcul, ne sont pas très différentes. De même, en accord avec les résultats précédents, la même transition, polarisée en x, y a très nettement la force d'oscillateur la plus faible de toutes.

7. Influence de la participation de l'orbitale $6s$ mêlée à $5d_{z^2}$ dans l'orbitale a_{1g}

Les résultats auxquels conduit le calcul par la méthode de perturbation sont moins en accord avec les mesures expérimentales que ne l'étaient les précédents, obtenus par la méthode de calcul direct. Ce nouveau calcul a cependant l'intérêt d'apporter une confirmation de la très faible intensité de la transition ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1g}$, polarisée en x, y . Nous avons calculé par cette méthode de perturbation les forces d'oscillateur de la transition ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1g}$, afin de déterminer avec une approximation raisonnable leur évolution lorsque l'on considère des orbitales a_{1g} renfermant des quantités variables d'orbitale $6s$.

Cette altération de l'orbitale a_{1g} entraîne des modifications de l'énergie de l'état ${}^1B_{1g}$ que nous avons calculées dans l'approximation du modèle de recouvrement angulaire [40]. L'orbitale a_{1g} , formée surtout d'orbitales du métal, est une combinaison d'une orbitale φ_M , soit $\varphi_M = \sqrt{1 - \lambda^2}(5d_{z^2}) + \lambda(6s)$, et d'une orbitale φ_L formée d'orbitales $3s$ et surtout $3p_\sigma$ des ligands. On peut montrer que l'énergie σ antiliante de cette orbitale peut être obtenue en fonction du paramètre d'énergie, e_σ , selon :

$$\varepsilon(a_{1g}) = a + be_\sigma \quad (41)$$

avec ici : $a \simeq \lambda^2[\varepsilon(6s) - \varepsilon(5d)] = \lambda^2(6530) \text{ cm}^{-1}$; $b \simeq (\sqrt{1 - \lambda^2} + \lambda q)^2$,

$$q \simeq \frac{S(6s, 3p_{z\kappa})}{S(5d_{z^2}, 3p_{z\kappa})} = -3,6; \quad e_\sigma = 12920 \text{ cm}^{-1}.$$

Avec cette valeur de q , b s'annule, c'est à dire que l'orbitale a_{1g} est non-liante, si $\lambda = 0,268$. Effectivement on note que l'orbitale moléculaire $3a_{1g}$ qui est à peu près non-liante, puisque le coefficient des orbitales $3p_z$ des ligands est inférieur à 0,02, comporte la valeur $\lambda = 0,273$ [11]. Il s'agit donc là d'un cas extrême et nous évaluons à $36\,500 \text{ cm}^{-1}$ l'énergie de l'état ${}^1B_{1g}$ pour la valeur limite $\lambda = 0,268$. Pour $\lambda = 0$, on calcule une diminution d'énergie égale à $12\,500 \text{ cm}^{-1}$. C'est un résultat plausible si on remarque que le calcul effectué dans l'approximation du champ cristallin donne dans ces conditions une augmentation d'énergie de l'orbitale a_{1g} de $-q(4386) \text{ cm}^{-1} \simeq 14\,500 \text{ cm}^{-1}$ pour la valeur effective retenue, $q = -3,3$, donc une valeur comparable. Les énergies de l'état ${}^1B_{1g}$ ainsi que les forces d'oscillateur calculées en fonction de ces données pour diverses valeurs du paramètre λ sont indiquées au tableau 9.

Tableau 9. Forces d'oscillateur de la transition ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1g}$, en fonction du taux d'admission d'orbitale 6s dans a_{1g} , calculées par la méthode de perturbation

λ	0,273	0,25	0,20	0,15	0,10	0,05	0,00
$f(0^\circ\text{K})_{\beta_{2u}} \times 10^3$	2,08	1,99	1,54	1,00	0,56	0,29	0,14
$f(0^\circ\text{K})_{\epsilon_{uI}} \times 10^5$	0,42	0,75	1,75	2,99	4,29	5,38	6,02
$f(0^\circ\text{K})_{\epsilon_{uII}} \times 10^5$	0,14	0,31	0,87	1,63	2,46	3,20	3,70
$\epsilon({}^1B_{1g}) \text{ cm}^{-1}$	36 500	36 500	35 800	34 200	31 700	28 300	24 000

La valeur effective de la charge q peut être déterminée dans les conditions indiquées précédemment pour diverses valeurs de λ en utilisant les valeurs d'énergie $\epsilon({}^1B_{1g})$ mentionnées. Comme ce paramètre varie en faible proportion ($< 2p \cdot 100$), nous avons conservé dans ce calcul une valeur constante, $q = -3,3$. En même temps que λ diminue l'orbitale a_{1g} devient davantage antiliante et contient des orbitales 3s et 3p_σ des ligands dans une proportion qu'on ignore, mais qui ne doit pas être négligeable. Jusqu'à présent nous n'avions eu recours à l'assimilation, $\psi_{a_{1g}} \simeq \varphi_M$, que pour calculer les éléments de matrice de l'opérateur de perturbation. En gardant cette approximation pour calculer les moments de transition on introduit ici une incertitude supplémentaire. Nous avons essayé de préciser l'ordre de grandeur de la valeur limite de cette erreur en nous plaçant dans le cas le plus défavorable, $\lambda = 0$, et en supposant que les orbitales 3s et 3p interviennent alors avec les coefficients respectifs 0,1 et 0,3. On trouverait dans ce cas les forces d'oscillateur $f(0^\circ\text{K})_{\beta_{2u}}$, $f(0^\circ\text{K})_{\epsilon_{uI}}$ et $f(0^\circ\text{K})_{\epsilon_{uII}}$ respectivement égales à $0,24 \times 10^{-3}$, $1,2 \times 10^{-4}$ et $0,6 \times 10^{-4}$, au lieu des valeurs indiquées: $0,14 \times 10^{-3}$, $0,60 \times 10^{-4}$ et $0,37 \times 10^{-4}$. Autrement dit, on pourrait corriger cette erreur en augmentant les forces d'oscillateur d'une quantité d'autant plus importante que λ est petit, mais qui ne devrait guère excéder les différences relevées plus haut.

Ces réserves cependant n'affectent pas la validité des résultats considérés d'un point de vue qualitatif. Comme le laissait prévoir l'analyse des résultats obtenus par la méthode de calcul direct, parallèlement à un accroissement d'énergie de la transition, l'admission d'orbitale 6s entraîne une diminution d'intensité pour la polarisation en x, y et, au contraire, une augmentation d'intensité pour la polarisation en z, due pour une part d'ailleurs au fait que l'énergie de l'état ${}^1B_{1g}$ devient plus voisine de celle de l'état ${}^1A_{2u}$ avec lequel il est mêlé par la perturbation.

La très faible valeur de la force d'oscillateur de la transition vers ${}^1B_{1g}$, polarisée en x, y, calculée pour une énergie de $36\,500 \text{ cm}^{-1}$, est en accord avec la très faible intensité de la bande responsable de l'épaule observé à ce nombre d'ondes dans le spectre d'absorption de K_2PtCl_4 cristallisé [21]. Nous calculons, par contre, pour la polarisation en z une valeur relativement élevée, en désaccord avec la très faible intensité indiquée dans ce cas par ces mêmes auteurs. On calculerait une intensité plus faible en situant la transition vers ${}^1A_{2u}$ à un nombre d'ondes plus élevé (par exemple, pour $70\,000 \text{ cm}^{-1}$ on trouverait $f(0^\circ\text{K})_{\beta_{2u}} \simeq 1,65 \times 10^{-4}$) c'est à dire que l'orbitale $a_{2u}^*(6p_z)$, de plus haute énergie, interviendrait de façon moindre, mais ceci va à l'encontre de la structure électronique admise pour l'ion $[\text{PtCl}_4]^{2-}$. Nous ne pouvons donc pas confirmer l'attribution, ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1g}$, de

cet épaulement de très faible intensité. Ce calcul est, il est vrai, relatif à l'ion libre et nous ignorons dans quelle mesure l'intensité de la transition peut être modifiée dans le cristal.

8. Conclusion

La méthode dite de calcul direct, basée sur le calcul des orbitales moléculaires de l'ion $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ déformé, donne des résultats en bon accord avec l'expérience dans le cas des transitions ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{2g}$, 1E_g dont les forces d'oscillateur sont connues, et peut servir de méthode de référence lorsqu'il s'agit d'un complexe de caractère covalent tel $[\text{PtCl}_4]^{2-}$. L'analyse des résultats dans le cadre de la méthode de calcul de perturbation montre que les états excités de transfert de charge, $L \rightarrow M$, interviennent principalement dans le cas de la transition ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{2g}$, tandis que ce sont les états excités associés aux transitions $d \rightarrow p$ qui sont à considérer en premier lieu dans le cas des transitions ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1g}$, 1E_g .

Quelle que soit la méthode de calcul utilisée, on trouve que la transition vers ${}^1B_{1g}$, polarisée en x, y , a une intensité très faible. Cela apparaît comme une des conséquences du caractère non liant de l'orbitale a_{1g} dû à l'admission d'orbitale $6s$. La transition polarisée en z est rendue permise, principalement grâce à l'introduction d'une certaine proportion d'orbitale $6p_z$ dans l'orbitale $4b_2^*(3b_{1g}^*)$ de la configuration déformée par le mode β_{2u} . Le taux d'admission de $6p_z$, donc l'intensité de la transition, peuvent devenir importants si l'orbitale $a_{2u}^*(6p_z)$ a une énergie relativement basse, pas trop différente de celle de l'orbitale $b_{1g}^*(5d_{x^2-y^2})$. Il est vraisemblable que l'ion $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ se trouve dans une situation différente, caractérisée peut-être par une moindre participation d'orbitale $5s$ et surtout par une assez grande différence d'énergie des orbitales $a_{2u}^*(5p_z)$ et $b_{1g}^*(4d_{x^2-y^2})$. Aussi, les résultats obtenus pour $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ ne doivent pas, à priori, aller à l'encontre de l'attribution possible, ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1g}$, de la bande polarisée surtout en x, y , responsable de l'épaulement observé vers 30000 cm^{-1} dans le spectre d'absorption de K_2PtCl_4 .

Annexe I. Calcul des moments de transition

Soit la configuration déformée par le mode α_{2u} . Le calcul du moment de transition $\langle {}^1E^u | X | {}^1A_1 \rangle = \sqrt{2} \langle 4b_2^* | x | 5e^u \rangle$ nécessite divers calculs, entre autres celui du moment de transition

$$\langle 5d_{x^2-y^2} | x | 3p_{z_1} - 3p_{z_2} \rangle = 2 \langle 5d_{x^2-y^2} | x | 3p_{z_1} \rangle$$

qu'on peut prendre comme exemple.

Nous prenons comme système d'axes le système $L_1x_1y_1z_1$, représenté sur la figure 2, ayant son origine au ligand 1, et le système $Mx_1y_1z_1'$ d'origine au métal M. Les axes L_1x_1 et Mx_1 sont parallèles, de même L_1y_1 et My_1 . L_1z_1 et Mz_1' sont directement opposés suivant la direction ML_1 qui fait angle θ avec le plan Mxy .

La partie radiale des orbitales atomiques s'exprime par:

$$R(n, \alpha_n) = N(n, \alpha_n) r^{n-1} e^{-\alpha_n r / a_0}$$

(pour Cl: $\alpha_{3s} = 2,245$, $\alpha_{3p} = 1,85$; pour Pt: $\alpha_{5d} = 3,15$, $\alpha_{6s} = 2,60$, $\alpha_{6p} = 2,45$, d'après [11]. a_0 est le rayon de l'orbite de Bohr). La partie angulaire est une harmonique sphérique réelle, Z_{lm} , définie par:

$$Z_{lm}^c = \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_l^{-m} + \overline{Y_l^{-m}}); \quad Z_{lm}^s = \frac{i}{\sqrt{2}} (Y_l^{-m} - \overline{Y_l^{-m}}), m > 0; \quad Z_{l0} = Y_l^0.$$

[42] dont les expressions en fonction des coordonnées cartésiennes sont données pour $l \leq 4$, en particulier dans la référence [43].

Dans le système d'axes $Mx_1y_1z_1$:

$$5d_{x^2-y^2} = \frac{\sqrt{3}}{2} \cos^2 \theta 5d_{z_1^2} - \frac{2}{\sqrt{3}} \sin \theta \cos \theta 5d_{z_1x_1} + \frac{1 + \sin^2 \theta}{2} 5d_{x_1^2 - y_1^2}.$$

Dans le système d'axes $L_1x_1y_1z_1$:

$$x_3p_{z_1} = (r_0 - \sin \theta x_1 - \cos \theta z_1) 3p_{z_1}.$$

D'autre part:

$$x_1 3p_{z_1} = \frac{\sqrt{4\pi}}{\sqrt{3}} r Z_{11}^c R(3p) Z_{10} = \frac{1}{\sqrt{3}} r R(3p) \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{5}} Z_{21}^c = B \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{5}} R(4, \alpha_{3p}) Z_{21}^c$$

$$z_1 3p_{z_1} = \frac{\sqrt{4\pi}}{\sqrt{3}} r Z_{10} R(3p) Z_{10} = \frac{1}{\sqrt{3}} r R(3p) \left[Z_{00} + \frac{2}{\sqrt{5}} Z_{20} \right] = BR(4, \alpha_{3p}) \left[Z_{00} + \frac{2}{\sqrt{5}} Z_{20} \right]$$

avec

$$B = \frac{N(n=3, \alpha_{3p})}{N(n=4, \alpha_{3p})},$$

soit:

$$x_3p_{z_1} = r_0 3p_{z_1} - B \cos \theta \left[4s_1^* + \frac{2}{\sqrt{5}} 4d_{z_1^2}^* \right] - \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{5}} B \sin \theta 4d_{z_1x_1}^*$$

et finalement:

$$\begin{aligned} \langle 5d_{x^2-y^2} | x | 3p_{z_1} \rangle &= \frac{\sqrt{3}}{2} r_0 \cos^2 \theta S_\sigma(3p, 5d) - \sqrt{3} B \cos^3 \theta \left[\frac{1}{2} S_\sigma(4s^*, 5d) - \frac{1}{\sqrt{5}} S_\sigma(4d^*, 5d) \right] \\ &+ \frac{2}{\sqrt{5}} B \sin^2 \theta \cos \theta S_\pi(4d^*, 5d) \end{aligned}$$

où $\alpha_{4s^*} = \alpha_{4d^*} = \alpha_{3p}$.

Annexe II. Eléments de matrice des u_i

$$\left(-\frac{r_0}{qe^2} \right) \langle 5d_{zx} | u_4 | 6p_x \rangle = \frac{1}{\sqrt{\mu}} \left[\frac{2}{\sqrt{5}} \left(2G_{d,p}^1 + \frac{9}{7} G_{d,p}^3 \right) \right]$$

$$\left(-\frac{r_0}{qe^2} \right) \langle 5d_{x^2-y^2} | u_5 | 6p_x \rangle = \left(-\frac{r_0}{qe^2} \right) \langle 5d_{zx} | u_5 | 5p_z \rangle = \frac{1}{\sqrt{4m}} \frac{6\sqrt{5}}{7} G_{d,p}^3$$

$$\left(-\frac{r_0}{qe^2} \right) \langle 5d_{z^2} | u_6 | 6p_x \rangle = \gamma_1 \left[-\frac{2}{\sqrt{15}} r_0 \left(B_{d,p}^1 + \frac{9}{14} B_{d,p}^3 \right) \right] + \gamma_2 \left[-\frac{2}{\sqrt{15}} \left(G_{d,p}^1 + \frac{9}{14} G_{d,p}^3 \right) \right]$$

$$\left(-\frac{r_0}{qe^2} \right) \langle 6s | u_6 | 6p_x \rangle = \gamma_1 \left[\frac{2}{\sqrt{3}} r_0 B_{s,p}^1 \right] + \gamma_2 \left[\frac{2}{\sqrt{3}} G_{s,p}^1 \right]$$

$$\left(-\frac{r_0}{qe^2} \right) \langle 5d_{x^2-y^2} | u_6 | 6p_x \rangle = \gamma_1 \left[\frac{2}{\sqrt{5}} r_0 \left(B_{d,p}^1 + \frac{9}{14} B_{d,p}^3 \right) \right] + \gamma_2 \left[\frac{2}{\sqrt{5}} \left(G_{d,p}^1 - \frac{3}{2} G_{d,p}^3 \right) \right]$$

$$\left(-\frac{r_0}{qe^2} \right) \langle 5d_{xy} | u_6 | 6p_y \rangle = \gamma_1 \left[\frac{2}{\sqrt{5}} r_0 \left(B_{d,p}^1 - \frac{3}{7} B_{d,p}^3 \right) \right] + \gamma_2 \left[\frac{2}{\sqrt{5}} \left(G_{d,p}^1 + \frac{12}{7} G_{d,p}^3 \right) \right].$$

Les expressions des éléments de matrice de u_8 se déduisent de celles qui valent pour u_6 . Il suffit de changer γ_1 en $-\gamma_3$ et γ_2 en γ_4 . Les intégrales $G_{a,b}^l$ et $B_{a,b}^l$ sont définies selon [39] par:

$$G_{a,b}^l = \int_0^\infty R_a \frac{r^l}{r^{l+1}} R_b r^2 dr; \quad B_{a,b}^l = \frac{d}{dr_0} G_{a,b}^l$$

(r_0 , distance à l'équilibre métal-ligand) et peuvent être calculées selon la méthode indiquée dans cette référence par l'intermédiaire des fonctions

$$A_n(X) = \int_1^\infty e^{-Xt} t^n dt$$

que nous avons calculées en utilisant la relation de récurrence

$$A_n(X) = \frac{1}{X} [e^{-X} + nA_{n-1}(X)].$$

References

1. Chatt, J., Gamlen, G. A., Orgel, L. E.: J. Chem. Soc. (London), 486 (1958)
2. Fenske, R. F., Martin, D. S., Jr., Ruedenberg, K.: Inorg. Chem. **1**, 441 (1962)
3. Gray, H. B., Ballhausen, C. J.: J. Am. Chem. Soc. **85**, 260 (1963)
4. Martin, D. S., Jr., Lenhardt, C. A.: Inorg. Chem. **3**, 1388 (1963)
5. Martin, Don S., Jr., Tucker, M. A., Kassman, A. J.: Inorg. Chem. **4**, 1682 (1965); **5**, 1298 (1966)
6. Day, P., Orchard, A. F., Thomson, A. J., Williams, R. J. P.: J. Chem. Phys. **42**, 1973 (1965)
7. Mortensen, O. S.: Acta Chem. Scand. **19**, 1500 (1965)
8. Martin, Don S., Jr., Foss, J. G., McCarville, M., Tucker, M. A., Kassman, A. J.: Inorg. Chem. **5**, 491 (1966)
9. Bosnich, B.: J. Am. Chem. Soc. **88**, 2606 (1966)
10. Basch, H., Gray, H. B.: Inorg. Chem. **6**, 365 (1966)
11. Cotton, F. A., Harris, C. B.: Inorg. Chem. **6**, 369 (1966)
12. Mason III, W. R., Gray, H. B.: J. Am. Chem. Soc. **90**, 5721 (1968)
13. McCaffery, A. J., Schatz, P. N., Stephens, P. J.: J. Am. Chem. Soc. **90**, 5730 (1968)
14. Webb, D. L., Rossiello, L. A.: Inorg. Chem. **9**, 2622 (1970); **10**, 1213 (1971)
15. Interrante, L. V., Messmer, R. P.: Inorg. Chem. **10**, 1174 (1971)
16. Kato, H.: Bull. Chem. Soc. Japan **45**, 1281 (1972)
17. Patterson, H. H., Godfrey, J. J., Khan, S. H.: Inorg. Chem. **11**, 2872 (1972)
18. Messmer, R. P., Wahlgren, U., Johnson, K. H.: Chem. Phys. Letters **18**, 7 (1973)
19. Messmer, R. P.: Intern. J. Quantum Chem. Symp. No. 7, 371 (1973)
20. Batiste, J. L. H., Rumfeld, R.: Can. J. Chem. **52**, 174 (1974)
21. Kroening, R. F., Rush, R. M., Martin, D. S., Jr., Clardy, J. C.: Inorg. Chem. **6**, 1366 (1974)
22. Anex, B. G., Takeuchi, N.: J. Am. Chem. Soc. **96**, 4411 (1974)
23. McClure, D. S., Stephens, P. J., In: Martell, A. E.: (Ed.): *Coordination chemistry*, Vol. 1. New York: Van Nostrand 1973
24. McClure, D. S.: Electronic spectra of molecules and ions in crystals, Part I. Solid State Phys. **8** (1958)
25. Liehr, A. D., Ballhausen, C. J.: Phys. Rev. **106**, 1161 (1957)
26. Satten, R. A.: J. Chem. Phys. **29**, 658 (1958)
27. Koide, S., Pryce, M. H. L.: Phil. Mag. **3**, 607 (1958)
28. Koide, S.: Phil. Mag. **4**, 243 (1959)
29. Englman, R.: Mol. Phys. **3**, 48 (1960); **4**, 183 (1961)
30. Fenske, R. F.: J. Am. Chem. Soc. **89**, 252 (1967)
31. Chakravarty, A. S.: J. Phys. Chem. **74**, 4347 (1970)
32. Lohr, L. L., Jr.: Inorg. Chem. **6**, 1890 (1967)
33. Poulet, H., Delorme, P., Mathieu, J. P.: Spectrochim. Acta **20**, 1855 (1954)
34. Tranquille, M., Forel, M. T.: J. Chim. Phys. **68**, 471 (1971)
35. Maccoll, A.: J. Proc. Roy. Soc. **77**, 130 (1944)
36. Lohr, L. L., Jr., Lipscomb, W. N.: Inorg. Chem. **2**, 911 (1963)

37. Boudreaux, E. A., Chopin, Cusachs, L., Dureau, L. D.: Numerical tables of two-center overlap integrals. New York: Benjamin 1970
38. Ballhausen, C. J.: Introduction to ligand field theory. New York: McGraw-Hill 1962
39. Ballhausen, C. J., Ancmon, E. M.: Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk. **31**, 9 (1958)
40. Jørgensen, C. K.: J. Phys. Radium **26**, 825 (1965)
41. Francke, E., Moncuit, C.: Theoret. Chim. Acta (Berl.) **29**, 319 (1973)
42. Griffith, J. S.: The theory of transition metal ions. Cambridge: University Press 1961
43. Málek, J., Hauptmanová, K.: Czech, J. Phys., B **19**, 846 (1969)

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