

Intensités des Transitions Électroniques de $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ Intensities of Electronic Transitions of $[\text{PdCl}_4]^{2-}$

Marc Erny et Claude Moncuit

Département de Physique, Université d'Orléans, F-45046 Orléans Cedex, France

The oscillator strengths of the symmetry-forbidden transitions of the ion $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ were calculated by a method based on the evaluation of the MO of the distorted ion. It is not very likely that the transition to ${}^1B_{1g}(a_{1g}(d_{z^2}) \rightarrow b_{1g})$ state, weak, mainly z polarized, explains the band that appears as a shoulder observed towards $30\,000\text{ cm}^{-1}$ in the absorption spectrum. If this band is specific of the ion $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, the assignment to the forbidden charge-transfer transition, ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2g}$, is more plausible.

Key words: $K_2\text{PdCl}_4$ – Absorption spectrum – Forbidden electronic transitions at equilibrium geometry.

1. Introduction

L'étude de la structure électronique de l'ion complexe $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ a déjà donné lieu à de nombreux travaux, et l'interprétation du spectre d'absorption de cet ion est encore actuellement fort discutée [1–17]. L'attribution aux transitions ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{2g}$ et ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_g$, associées à des transitions entre orbitales à caractère d prédominant, des bandes situées respectivement vers $21\,000$ et $23\,000\text{ cm}^{-1}$ dans le spectre d'absorption de monocristaux de $K_2\text{PdCl}_4$ est bien établie, en accord avec les polarisations observées [4, 7, 13] et avec les résultats de mesure de dichroïsme circulaire magnétique [6]. De même l'attribution aux transitions de transfert de charge de type $L \rightarrow M$, ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_uI$ et ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_uII$ des bandes observées vers $36\,000$ et $45\,000\text{ cm}^{-1}$ dans le spectre d'absorption des solutions et le spectre de réflexion des monocristaux [12] apparaît fondée. L'interprétation des autres bandes du spectre de $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ est cependant moins sûre. En particulier, dans le cas présent, comme dans celui de $[\text{PtCl}_4]^{2-}$, la bande due à la transition de caractère " $d \rightarrow d$ ", ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1g}$, n'a pu être identifiée sûrement.

Nous nous sommes proposé de contribuer à cette étude en calculant les forces d'oscillateur de ces transitions “ $d \rightarrow d$ ”, selon la méthode déjà utilisée dans le cas de $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ [18], à partir d'un modèle d'orbitales moléculaires. On a également évalué les intensités des transitions de transfert de charge, permises et interdites par raison de symétrie, qui peuvent être observées dans le spectre d'absorption.

2. Methode de Calcul des Forces d'Oscillateur

Le principe de la méthode utilisée pour calculer les forces d'oscillateur de transitions interdites par la symétrie, permises par perturbation vibrationnelle, a déjà été exposé [18] et nous en rappellerons seulement l'essentiel.

En portant le développement limité au premier ordre du moment de transition en fonction des coordonnées normales de vibration, Q_j , dans l'expression, $f = 3,27 \cdot 10^{11} \bar{\nu}_{fg} |\vec{R}_{fg}|^2$, qui donne pour un oscillateur à une dimension la force d'oscillateur d'une transition de moment R_{fg} (cm) et de nombre d'ondes $\bar{\nu}_{fg}$ (cm^{-1}), on montre que la force d'oscillateur, à 0°K, de la transition entre les états électroniques fondamental, 1g , et excité, 1f , s'exprime par:

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

L'élément de matrice, $\langle 1|Q_j|0 \rangle$, entre l'état fondamental et le premier état excité du $j^{\text{ème}}$ mode de vibration de nombre d'ondes, $\bar{\nu}_j$, vaut, dans l'approximation harmonique: $(\hbar^{-1} 8 \pi^2 c \bar{\nu}_j)^{-1/2}$.

La dérivée $[\partial/\partial Q_j \langle ^1f|\vec{R}|^1g \rangle]_0$, relative à la configuration d'équilibre, s'obtient comme la pente à l'origine de la courbe qui représente la variation du moment de transition en fonction de la coordonnée normale Q_j . Pour construire cette courbe, on calcule les fonctions d'onde électroniques de l'ion complexe pour différentes configurations déformées, définies chacune par une valeur de la coordonnée Q_j , puis les moments de transition correspondants.

3. Modes Normaux de Vibration Impairs de $[\text{PdCl}_4]^{2-}$

Les modes normaux de vibration “actifs” de l'ion $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, de symétrie D_{4h} , sont les modes impairs α_{2u} , β_{2u} , $\varepsilon_u I$ et $\varepsilon_u II$, et les considérations générales développées dans le cas de $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ [18] restent valables ici.

Les valeurs des nombres d'onde de ces types de vibration, indiquées par différents auteurs, sont concordantes. D'après [19], $\bar{\nu}(\alpha_{2u}) = 170 \text{ cm}^{-1}$, $\bar{\nu}(\varepsilon_u I) = 334 \text{ cm}^{-1}$, $\bar{\nu}(\varepsilon_u II) = 190 \text{ cm}^{-1}$. Pour la vibration de type β_{2u} , le calcul donne $\bar{\nu}(\beta_{2u}) = 112 \text{ cm}^{-1}$ [20]. Il apparaît d'autre part, compte tenu des valeurs des constantes de force relatives aux modes $\varepsilon_u I$ et $\varepsilon_u II$, que le mode $\varepsilon_u II$ peut être considéré à une très bonne approximation comme un mode de flexion pur dans le plan de l'ion complexe. On trouve alors en fonction des paramètres, θ , de déformation angulaire, et δ , d'extension de la liaison Pd-Cl, qui caractérisent les configurations

déformées par ces modes:

$$Q_4(\alpha_{2u}) = \mu^{1/2} r_0 \text{tg } \theta; \quad Q_5(\beta_{2u}) = 2m^{1/2} r_0 \text{tg } \theta$$

$$Q_6(\varepsilon_u I) = \left(\frac{1}{\mu} + \frac{1}{4m} \right)^{-1/2} \delta; \quad Q_8(\varepsilon_u II) = \left(m + \frac{\mu}{4} \right)^{1/2} r_0 \text{tg } \theta$$

m et μ désignent respectivement la masse des atomes Cl et la masse réduite de l'ion complexe. r_0 , distance Pd–Cl à l'équilibre, vaut 2,32 Å [21].

4. Orbitales Moléculaires de l'Ion $[\text{PdCl}_4]^{2-}$

4.1. Configuration d'équilibre

Les orbitales moléculaires de $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ ont déjà été calculées selon diverses méthodes. Les résultats obtenus par différents auteurs, par des méthodes de type Wolfsberg–Helmholz [5], Hückel étendue [14], et par la méthode SCF · X_α · SW [11] notamment, conduisent à un classement énergétique de ces orbitales assez semblable, au moins dans ses grandes lignes. Nous avons pu obtenir des valeurs satisfaisantes des forces d'oscillateur des transitions “ $d \rightarrow d$ ” de $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ [18] en nous référant aux calculs effectués sur cet ion complexe par Harris–Cotton [22] selon une méthode de type Hückel étendue, aussi avons-nous utilisé cette méthode, dont le principe a déjà été exposé [14, 22], afin de déterminer la composition des orbitales moléculaires de $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, considéré tout d'abord dans sa configuration d'équilibre. Les orbitales atomiques sont des combinaisons linéaires d'orbitales de Slater. Nous avons pris les orbitales de Pd utilisées en [5], c'est-à-dire les orbitales $4d$ de Pd^0 calculées par H. Basch [23] et les orbitales $5s$ et $5p$ de Pd^{+1} calculées par Basch–Gray [24]. Les orbitales de Cl utilisées sont les orbitales $3s$ et $3p$ calculées pour Cl^0 et Cl^{-1} par E. Clementi [25].

D'après [26], la charge q portée par l'atome Pd dans cet ion complexe est donnée par $q = 0,42$. Nous avons par suite calculé les intégrales de recouvrement pour $\text{Cl}^{-0,6}$, par interpolation linéaire des valeurs obtenues avec Cl^0 et Cl^{-1} et la valeur des intégrales de recouvrement est laissée constante tout au long du calcul.

Les valeurs des éléments de matrice diagonaux de l'hamiltonien monoélectronique, H_{ii} , que nous avons utilisées sont:

$$H_{4d,4d} = -90\,000 \text{ cm}^{-1}; \quad H_{5s,5s} = -72\,510 \text{ cm}^{-1};$$

$$H_{5p,5p} = -35\,570 \text{ cm}^{-1},$$

valeurs indiquées pour Pd^0 en [14].

Nous avons pris en outre: $H_{3s,3s} = -193\,580 \text{ cm}^{-1}$ [14, 22].

D'après [27], $H_{3p,3p} = -110\,400 \text{ cm}^{-1}$, valeur convenable pour les orbitales $3p_\pi$ mais qu'il convient de diminuer pour les orbitales $3p_\sigma$. Nous avons en effet obtenu des résultats plus satisfaisants avec une valeur moindre pour $3p_\sigma$ qu'avec la valeur

unique $H_{3p,3p} = -121\,800\text{ cm}^{-1}$ [14, 22]. Nous avons pris pour $\text{Cl}^{-0,5}$:

$$H_{3p\pi,3p\pi} = -110\,000\text{ cm}^{-1} \quad \text{et} \quad H_{3p\sigma,3p\sigma} = -115\,000\text{ cm}^{-1}.$$

Ces valeurs, H_{ii} , sont modifiées au cours du calcul; elles sont diminuées de 1 eV, soit 8066 cm^{-1} , lorsque la charge augmente d'une unité [22]. Enfin, les éléments de matrice non diagonaux sont calculés selon l'approximation: $H_{ij} = KS_{ij}^{1/2}(H_{ii} + H_{jj})$, avec $K = 1, 8$.

Nous indiquons dans le tableau 1 l'énergie et la composition des orbitales moléculaires de l'ion $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ à l'équilibre, ainsi calculées.

La configuration cohérente avec elle-même de l'atome Pd est $4d^{8,730}5s^{0,434}5p^{0,362}$, ce qui confère à cet atome la charge q_e , avec, $q = 0,474$. Cette valeur est voisine de la valeur 0,42 indiquée en [26].

Les orbitales moléculaires $3a_{1g}$, $2e_g$ et $2b_{2g}$ contiennent une proportion moindre d'orbitales des "ligands" que les orbitales de même type de symétrie, calculées par H. Basch et H. B. Gray [5]. Ces auteurs trouvent de plus une charge inférieure, $q = 0,22$. Ce caractère $4d$ assez accentué des orbitales $3a_{1g}$, $2e_g$ et $2b_{2g}$ qu'on a calculées est en accord avec les conclusions formulées par L. I. Elding et L. F. Olsson [15].

Les énergies des transitions vers les états excités ${}^1A_{2g}(2b_{2g} \rightarrow 3b_{1g})$ et ${}^1E_g(2e_g \rightarrow 3b_{1g})$, calculées comme la différence des énergies des orbitales, s'élèvent respectivement à $22\,700$ et $24\,000\text{ cm}^{-1}$, donc en bon accord avec les valeurs expérimentales $21\,700$ et $23\,200\text{ cm}^{-1}$ respectivement. Dans le cas des transitions de

Tableau 1. Orbitales moléculaires de $[\text{PdCl}_4]^{2-}$. Les orbitales $3s$, $3p_\sigma$ et $3p_\pi$ sont les orbitales de symétrie, combinaisons linéaires normées d'orbitales des "ligands"

| | $E\text{ (cm}^{-1}\text{)}$ | $4d$ | $5s$ | $5p$ | $3s$ | $3p_\sigma$ | $3p_\pi$ |
|-----------|-----------------------------|---------|--------|---------|---------|-------------|----------|
| $4a_{1g}$ | 63 730 | -0,2393 | 1,2881 | | -0,5027 | -0,8760 | |
| $4e_u$ | 62 030 | | | 1,2996 | -0,5425 | -0,7108 | -0,1311 |
| $2a_{2u}$ | -27 310 | | | 1,0418 | | | -0,3872 |
| $3b_{1g}$ | -65 670 | 0,8840 | | | -0,3031 | -0,7129 | |
| $2b_{2g}$ | -88 410 | 0,9679 | | | | | 0,4012 |
| $2e_g$ | -89 710 | 0,9411 | | | | | -0,4397 |
| $3a_{1g}$ | -93 110 | 0,9822 | 0,1842 | | 0,0228 | 0,0347 | |
| a_{2g} | -93 170 | | | | | | 1,0000 |
| $3e_u$ | -101 720 | | | -0,1166 | -0,1019 | -0,5405 | 0,8668 |
| b_{2u} | -103 320 | | | | | | 1,0000 |
| $1e_g$ | -111 230 | 0,3516 | | | | | 0,9032 |
| $2b_{1g}$ | -111 570 | 0,5350 | | | -0,0215 | 0,7405 | |
| $1a_{2u}$ | -115 490 | | | 0,0870 | | | 0,9711 |
| $2e_u$ | -116 980 | | | 0,0624 | -0,1117 | 0,7725 | 0,5231 |
| $1b_{2g}$ | -122 680 | -0,2816 | | | | | 0,9247 |
| $2a_{1g}$ | -129 750 | -0,0718 | 0,2043 | | -0,3333 | 0,8611 | |
| $1b_{1g}$ | -188 880 | 0,1002 | | | 0,9727 | | -0,0728 |
| $1e_u$ | -193 270 | | | 0,0363 | 0,9745 | -0,0210 | 0,0769 |
| $1a_{1g}$ | -201 130 | -0,0438 | 0,1225 | | 0,9242 | 0,0884 | |

transfert de charge vers ${}^1E_u(3e_u \rightarrow 3b_{1g})$, ${}^1A_{2u}(b_{2u} \rightarrow 3b_{1g})$ et ${}^1E_u(2e_u \rightarrow 3b_{1g})$, on trouve respectivement: 36 000 (35 800), 37 600 (37 400) et 51 300 cm^{-1} (45 000), en très bon accord pour les deux premières avec les valeurs expérimentales qui sont indiquées entre parenthèses.

Enfin on prévoit les transitions vers ${}^1B_{1g}(3a_{1g} \rightarrow 3b_{1g})$ et ${}^1B_{2g}(a_{2g} \rightarrow 3b_{1g})$, toutes deux vers 27 500 cm^{-1} , c'est-à-dire que la transition $3a_{1g} \rightarrow 3b_{1g}$ devrait se situer à un nombre d'ondes, $\bar{\nu} \geq 23\,000 \text{ cm}^{-1}$, cependant que la transition $a_{2g} \rightarrow 3b_{1g}$ apparaît comme la première transition de transfert de charge.

4.2. Configuration déformée

On a étendu le calcul précédent aux configurations déformées par les modes de vibration actifs α_{2u} , β_{2u} , $\varepsilon_u\text{I}$ et $\varepsilon_u\text{II}$, en conservant les approximations déjà retenues pour $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ [18]. Ainsi, en admettant que la répartition des charges qui caractérise la configuration d'équilibre de $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ n'est pas modifiée, on conserve les valeurs des éléments diagonaux, H_{ii} , de la matrice de l'hamiltonien. Les éléments non diagonaux, H_{ij} , sont calculés en conservant de même cette répartition des charges à l'équilibre, mais ils sont modifiés dans la mesure où les intégrales de recouvrement, S_{ij} , dont ils dépendent, varient avec la déformation.

5. Moments de Transition

Les valeurs des composantes non nulles des moments de transition de l'état fondamental ${}^1A_1({}^1A_{1g})$ vers les états singulet associés aux transitions entre orbitales à caractère d prédominant et à la transition de transfert de charge $a_{2g} \rightarrow 3b_{1g}$, interdite par raison de symétrie, sont indiquées dans le tableau 2. 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} . On a fait ce calcul¹ selon la méthode indiquée précédemment [18], pour différentes valeurs du taux de déformation qui est caractérisé par le rapport $\sigma_j = Q_j[\langle 1|Q_j|0 \rangle]^{-1}$. Les valeurs indiquées correspondent à de faibles valeurs du paramètre de déformation θ (ou δ) ($\theta(Q_4) = 2^\circ, 5^\circ, 7^\circ$; $\theta(Q_5) = 0^\circ, 1^\circ, 1^\circ$; $\delta(Q_6) = 0,01; 0,02; 0,03$; $\theta(Q_8) = 0^\circ, 1^\circ, 1^\circ$) afin de rester dans le domaine de proportionnalité entre le moment de transition et la déformation.

Il apparaît, ainsi que le montre le tableau 2, que la composante P_{LL} prédomine lorsqu'il s'agit de transitions polarisées en x , y , c'est-à-dire parallèlement aux plans des ions complexes. Ces transitions dont en effet rendues actives, essentiellement parce que les états électroniques correspondants peuvent être mêlés aux états de transfert de charge ${}^1E_u(3e_u \rightarrow 3b_{1g})$ et ${}^1E_u(2e_u \rightarrow 3b_{1g})$.

Au contraire les états excités associés aux transitions de type $d \rightarrow p$ interviennent davantage dans le cas des transitions polarisées en z . La transition vers ${}^1B_{1g}$ est rendue active par le mode de vibration β_{2u} , pour une bonne part grâce au mélange

¹ On a effectué les calculs au Centre de Calcul Interuniversitaire de la Région Centre.

Tableau 2. Moments de transition (en Å). P_{MM} , P_{ML} , P_{LL} et $P_{LL'}$ désignent respectivement les composantes métal-métal, métal-ligand, ligand-ligand et ligand-autre ligand du moment total

| | P | P_{MM} | P_{ML} | P_{LL} | $P_{LL'}$ |
|--|---------|----------|----------|----------|-----------|
| $\langle {}^1E^a({}^1E_g^b) X {}^1A_1\rangle, \sigma_4 = 2,510$ | 0,0488 | -0,0071 | -0,0089 | 0,0735 | -0,0087 |
| $= 5,029$ | 0,0963 | -0,0140 | -0,0176 | 0,1450 | -0,0171 |
| $= 7,567$ | 0,1415 | -0,0205 | -0,0258 | 0,2125 | -0,0247 |
| $\langle {}^1E^a({}^1E_g^b) X {}^1A_1\rangle, \sigma_5 = 0,621$ | -0,0004 | -0,0054 | -0,0005 | 0,0071 | -0,0016 |
| $= 1,243$ | -0,0008 | -0,0107 | -0,0010 | 0,0142 | -0,0033 |
| $= 1,865$ | -0,0011 | -0,0160 | -0,0016 | 0,0214 | -0,0049 |
| $\langle {}^1B_2({}^1B_{1g}) Z {}^1A_1\rangle, \sigma_5 = 0,621$ | -0,0075 | -0,0068 | -0,0025 | 0,0032 | -0,0014 |
| $= 1,243$ | -0,0149 | -0,0136 | -0,0050 | 0,0064 | -0,0027 |
| $= 1,865$ | -0,0223 | -0,0203 | -0,0074 | 0,0095 | -0,0041 |
| $\langle {}^1A_1({}^1B_{1g}) X {}^1A_1\rangle, \sigma_6 = 0,674$ | 0,0018 | -0,0009 | -0,0012 | 0,0046 | -0,0007 |
| $= 1,348$ | 0,0035 | -0,0018 | -0,0023 | 0,0091 | -0,0015 |
| $= 2,022$ | 0,0052 | -0,0027 | -0,0035 | 0,0136 | -0,0022 |
| $\langle {}^1B_1({}^1A_{2g}) Y {}^1A_1\rangle, \sigma_6 = 0,674$ | -0,0071 | 0,0081 | 0,0018 | -0,0234 | 0,0064 |
| $= 1,348$ | -0,0144 | 0,0161 | 0,0036 | -0,0470 | 0,0129 |
| $= 2,022$ | -0,0222 | 0,0240 | 0,0053 | -0,0709 | 0,0194 |
| $\langle {}^1B_1({}^1B_{2g}) Y {}^1A_1\rangle, \sigma_6 = 0,674$ | -0,0306 | 0,0010 | 0,0038 | -0,0427 | 0,0073 |
| $= 1,348$ | -0,0609 | 0,0019 | 0,0075 | -0,0847 | 0,0144 |
| $= 2,022$ | -0,0906 | 0,0025 | 0,0111 | -0,1255 | 0,0213 |
| $\langle {}^1B_2({}^1E_g^b) Z {}^1A_1\rangle, \sigma_6 = 0,674$ | 0,0062 | 0,0065 | 0,0018 | -0,0047 | 0,0026 |
| $= 1,348$ | 0,0124 | 0,0130 | 0,0036 | -0,0093 | 0,0051 |
| $= 2,022$ | 0,0185 | 0,0194 | 0,0053 | -0,0139 | 0,0077 |
| $\langle {}^1A_1({}^1B_{1g}) X {}^1A_1\rangle, \sigma_8 = 0,484$ | 0,0003 | -0,0000 | -0,0001 | 0,0004 | 0,0000 |
| $= 0,968$ | 0,0007 | -0,0000 | -0,0002 | 0,0009 | 0,0000 |
| $= 1,452$ | 0,0010 | -0,0000 | -0,0003 | 0,0013 | 0,0000 |
| $\langle {}^1B_1({}^1A_{2g}) Y {}^1A_1\rangle, \sigma_8 = 0,484$ | -0,0127 | 0,0015 | 0,0026 | -0,0193 | 0,0025 |
| $= 0,968$ | -0,0254 | 0,0029 | 0,0053 | -0,0387 | 0,0051 |
| $= 1,452$ | -0,0382 | 0,0044 | 0,0079 | -0,0581 | 0,0076 |
| $\langle {}^1B_1({}^1B_{2g}) Y {}^1A_1\rangle, \sigma_8 = 0,484$ | 0,0197 | -0,0015 | -0,0004 | 0,0292 | -0,0076 |
| $= 0,968$ | 0,0392 | -0,0031 | -0,0007 | 0,0581 | -0,0151 |
| $= 1,452$ | 0,0582 | -0,0046 | -0,0010 | 0,0863 | -0,0225 |
| $\langle {}^1B_2({}^1E_g^b) Z {}^1A_1\rangle, \sigma_8 = 0,484$ | 0,0003 | 0,0001 | 0,0001 | 0,0005 | -0,0004 |
| $= 0,968$ | 0,0006 | 0,0002 | 0,0002 | 0,0010 | -0,0008 |
| $= 1,452$ | 0,0009 | 0,0003 | 0,0004 | 0,0014 | -0,0012 |

Tableau 3. Forces d'oscillateur des transitions ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_uI(3e_u \rightarrow 3b_{1g}), {}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_uII(2e_u \rightarrow 3b_{1g})$

| Transition | $f_{\text{calc.}}$ | | | $f_{\text{exp.}}$ |
|--|--------------------|------|--------|-------------------|
| | a | b | c | |
| ${}^1A_{1g} \rightarrow E_uI$ (35 800 cm^{-1}) | 0,43 | 0,63 | 0,0044 | 0,17 |
| ${}^1A_{1g} \rightarrow E_uII$ (45 000 cm^{-1}) | 0,94 | 0,69 | 0,96 | 0,51 |

^a nos résultats pour $H_{3p\pi,3p\pi} = -110\,000\text{ cm}^{-1}$, $H_{3p\sigma,3p\sigma} = -115\,000\text{ cm}^{-1}$.

^b nos résultats pour $H_{3p,3p} = -115\,000\text{ cm}^{-1}$. ^c, valeurs calculées d'après les résultats de H. Basch et H. B. Gray [5]. ^d, valeurs expérimentales du spectre de solutions aqueuses [13].

avec l'état ${}^1A_{2u}(d_{a_{1g}} \rightarrow p_z)$, tandis que dans le cas de la transition vers 1E_g , rendue active par le mode $\epsilon_u I$, l'état ${}^1A_{2u}(d_{e_g} \rightarrow p_{x,y})$ intervient.

On notera enfin que la contribution $P_{LL'}$ ne peut être négligée. Cette approximation, qui simplifierait le calcul, n'est malheureusement pas bonne.

6. Forces d'Oscillateur

6.1. Transitions de transfert de charge ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_u I(3e_u \rightarrow 3b_{1g})$, ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_u II(2e_u \rightarrow 3b_{1g})$

Les forces d'oscillateur des transitions de transfert de charge ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_u I$ et ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_u II$, calculées à partir des orbitales moléculaires de l'ion $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ qu'on a déterminées, sont indiquées dans le tableau 3, colonne (a). Ces valeurs, calculées pour un milieu isotrope, sont dans un rapport satisfaisant; la transition $3e_u \rightarrow 3b_g$ est environ deux fois moins intense que la transition $2e_u \rightarrow 3b_{1g}$, en accord avec les résultats déduits de mesures du spectre de réflexion de cristaux de K_2PdCl_4 [12]. Ces valeurs sont cependant plus élevées que les valeurs expérimentales relatives au spectre d'absorption de solutions aqueuses [13]. On n'a pu obtenir un meilleur accord. D'autres essais de calcul à partir des orbitales moléculaires obtenues en prenant $H_{3p,3p} = -115\,000\text{ cm}^{-1}$, ou bien à partir des orbitales moléculaires calculées par H. Basch et H. B. Gray [5], pour $H_{3p_\pi,3p_\pi} = -110\,400\text{ cm}^{-1}$ et $H_{3p_\sigma,3p_\sigma} = -120\,400\text{ cm}^{-1}$, mentionnés dans les colonnes (b) et (c), donnent de moins bons résultats. On notera que dans tous les cas, (a), (b) et (c), le calcul des énergies des transitions $3e_u \rightarrow 3b_{1g}$ et $2e_u \rightarrow 3b_{1g}$ donne des valeurs très concordantes, respectivement $36\,000$ et environ $50\,000\text{ cm}^{-1}$. La méthode de variation permet en effet, comme on sait, de déterminer les niveaux d'énergie avec une meilleure approximation que les fonctions d'onde.

6.2. Autres transitions

On a calculé la force d'oscillateur de la transition de transfert de charge, ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{2u}(b_{2u} \rightarrow 3b_{1g})$. On indique dans le tableau 4 les valeurs des forces

Tableau 4. Forces d'oscillateur

| Transition | Mode actif | $f(0^\circ\text{K})$ |
|---|-----------------|----------------------|
| ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{2g}$ ($21\,700\text{ cm}^{-1}$) | $\epsilon_u I$ | $0,86 \cdot 10^{-4}$ |
| | $\epsilon_u II$ | $4,87 \cdot 10^{-4}$ |
| ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_g$ ($23\,200\text{ cm}^{-1}$) | α_{2u} | $2,86 \cdot 10^{-4}$ |
| | β_{2u} | $0,03 \cdot 10^{-5}$ |
| | $\epsilon_u I$ | $1,28 \cdot 10^{-4}$ |
| | $\epsilon_u II$ | $0,06 \cdot 10^{-5}$ |
| ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1g}$ | β_{2u} | $1,41 \cdot 10^{-4}$ |
| | $\epsilon_u I$ | $0,67 \cdot 10^{-5}$ |
| | $\epsilon_u II$ | $0,05 \cdot 10^{-5}$ |
| ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2g}$ | $\epsilon_u I$ | $1,99 \cdot 10^{-3}$ |
| | $\epsilon_u II$ | $1,65 \cdot 10^{-3}$ |

Tableau 5. Comparaison avec les valeurs expérimentales

| Transition | Polarisation | $f(0^\circ\text{K})$ calc. | $f(15^\circ\text{K})$ exp. | |
|-------------------------------------|--------------|----------------------------|----------------------------|---------------------|
| | | | ^a | ^b |
| ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{2g}$ | x,y | $5,7 \cdot 10^{-4}$ | $7,5 \cdot 10^{-4}$ | $9,6 \cdot 10^{-4}$ |
| ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_g$ | x,y | $2,9 \cdot 10^{-4}$ | | |
| | z | $1,3 \cdot 10^{-4}$ | | |
| ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1g}$ | x,y | $0,7 \cdot 10^{-5}$ | $2,5 \cdot 10^{-4}$ | $4,2 \cdot 10^{-4}$ |
| | z | $1,4 \cdot 10^{-4}$ | | |
| ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2g}$ | x,y | $3,6 \cdot 10^{-3}$ | $4,0 \cdot 10^{-3}$ | $7,2 \cdot 10^{-3}$ |
| ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{2u}$ | z | $5,6 \cdot 10^{-3}$ | | |

^a et ^b renvoient aux références [7] et [13] respectivement.

d'oscillateur relatives aux transitions interdites par raison de symétrie, calculées selon la méthode indiquée précédemment, à partir des moments de transition mentionnés dans le tableau 2. Dans le cas des transitions ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{2g}$ et ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_g$, les valeurs des nombres d'ondes de ces transitions, retenues dans le calcul, sont les valeurs expérimentales, 21 700 et 23 200 cm^{-1} respectivement. Pour les transitions ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1g}$ et ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2g}$ qui n'ont pas été identifiées de manière sûre, on a retenu la valeur 30 000 cm^{-1} comme base de calcul.

On compare dans le tableau 5 ces valeurs calculées aux valeurs expérimentales des forces d'oscillateur des bandes du spectre à basse température de cristaux de K_2PdCl_4 [7, 13].

7. Discussion

7.1. Les transitions ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{2g}$, ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_g$

Ces transitions ont des énergies voisines et sont à l'origine de la bande observée vers 22 000 cm^{-1} dans le spectre des cristaux de K_2PdCl_4 , polarisé en x , y [4, 7, 13]. La contribution de chacune de ces transitions à l'intensité de cette bande ne peut être évaluée qu'après décomposition en courbes de Gauss. Les valeurs expérimentales de R. M. Rush et al. [13] sont en accord avec notre calcul qui confère à la transition ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{2g}$ une intensité double de celle de la transition ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_g$, polarisée en x , y .

La bande associée à la transition vers ${}^1A_{2g}$ présente une structure vibrationnelle constituée de pics et d'épaulements qui peuvent être attribués aux modes $\varepsilon_u I$ et $\varepsilon_u II$ respectivement [14]. La répartition d'intensité qu'on a calculée pour cette transition, qui privilégie le mode $\varepsilon_u II$, n'apparaît donc pas satisfaisante. Malgré divers essais de calcul, on n'a pu améliorer notablement ce résultat. Au total, c'est-à-dire abstraction faite de la distribution d'intensité relative aux modes "actifs", les valeurs calculées des forces d'oscillateur des transitions vers ${}^1A_{2g}$ et 1E_g , polarisées en x , y , sont cependant en assez bon accord avec l'expérience.

La valeur calculée pour la transition vers 1E_g , polarisée en z , est un peu faible.

7.2. La transition ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1g}$

La région de faible absorption située dans le pied des bandes observées vers $22\,000\text{ cm}^{-1}$ (x, y) et $23\,000\text{ cm}^{-1}$ (z), du côté des faibles nombres d'ondes, rend compte avec vraisemblance des transitions vers les états "triplet" ${}^3A_{2g}$ et 3E_g . Aussi, la transition ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1g}$ doit se situer à un nombre d'ondes plus élevé.

De plus, comme c'était le cas pour $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ [18], cette transition apparaît pour $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, selon notre calcul, presque entièrement polarisée en z . De même que l'énergie relativement basse de l'orbitale $3a_{1g}(d_{z^2})$, la très faible intensité correspondant à la polarisation en x, y est la conséquence du caractère non liant de cette orbitale, dû à l'admission d'orbitale $5s$. Cette transition devrait donc être à l'origine d'une bande peu intense (f , de l'ordre de 10^{-4}) surtout polarisée en z .

Elle ne peut alors rendre compte de l'épaule observé vers $30\,000\text{ cm}^{-1}$ dans le spectre d'absorption des cristaux, polarisé en x, y [4, 7] ou dans le spectre des solutions qui témoigne de l'existence d'une bande d'intensité moyenne ($f \approx 10^{-3}$). Elle ne permet pas non plus d'expliquer le très faible épaulement signalé vers $28\,000\text{ cm}^{-1}$, uniquement dans le spectre polarisé en x, y [7].

Dans le domaine qui fait suite à la bande située à $23\,200\text{ cm}^{-1}$, le spectre d'absorption, polarisé en z [4, 7, 13], présente d'abord une région de transparence et l'absorption recommence à croître seulement vers $30\,000\text{ cm}^{-1}$, dans le pied de la bande de transfert de charge, ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{2u}$, située à $37\,400\text{ cm}^{-1}$ [7, 13]. Il en résulte que: ou bien la transition vers ${}^1B_{1g}$, de nombre d'onde élevé, $\bar{\nu} > 30\,000\text{ cm}^{-1}$, est masquée par le spectre de transfert de charge; ou bien cette transition, d'énergie plus basse, voisine de celle de la transition vers 1E_g , contribue à la bande située à $23\,200\text{ cm}^{-1}$. Cette dernière éventualité correspond à l'attribution proposée par L. I. Elding et L. F. Olsson [15].

7.3. L'épaulement situé vers $30\,000\text{ cm}^{-1}$

Le spectre d'absorption des solutions aqueuses de K_2PdCl_4 en présence de HCl [2, 6] ou de KCl [13], donc d'un excès d'ions Cl^- , comporte un épaulement situé vers $30\,000\text{ cm}^{-1}$ dans un domaine où l'absorption devient rapidement très importante. La décomposition en courbes de Gauss fait apparaître une bande à $30\,100\text{ cm}^{-1}$, d'intensité moyenne ($f = 7,7 \cdot 10^{-3}$) [13]. De même L. I. Elding et L. F. Olsson qui ont étudié la série des composés $[\text{PdCl}_n(\text{H}_2\text{O})_{4-n}]^{2-n}$ signalent la présence d'une bande à $29\,000\text{ cm}^{-1}$ dans le spectre de $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ [15].

Les résultats concernant le spectre de K_2PdCl_4 solide, dans cette région, apparaissent moins homogènes. C. M. Harris et al. ont observé un épaulement vers $32\,000\text{ cm}^{-1}$ dans le spectre de réflexion diffuse des cristaux [2]. De même on a signalé dans le spectre de monocristaux, polarisé en x, y , un épaulement à $29\,500\text{ cm}^{-1}$ [4] ou vers $32\,000\text{ cm}^{-1}$ [7] à la température ordinaire. Mais selon [13], la présence de cet épaulement dans une région difficilement accessible aux mesures, il est vrai, résulte seulement de mauvaises conditions expérimentales et selon ces auteurs l'examen du spectre ne permet pas de mettre en évidence une transition dans la région $29\,000\text{--}33\,000\text{ cm}^{-1}$. Enfin T. G. Harrison et al. ont

observé dans le spectre mesuré à 2°K de $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ dilué dans une matrice cristalline constituée par des cristaux de type Cs_2HfCl_6 un épaulement correspondant à une bande présentant une structure vibrationnelle et s'étendant de 27 800 à 29 600 cm^{-1} [14]. Ces auteurs indiquent également la présence d'une bande de très faible intensité dans la région 23 900–27 400 cm^{-1} . Mais cette petite bande, qui correspond peut-être à la bande très peu intense ($f \approx 10^{-5}$), à 28 500 cm^{-1} , signalée dans le spectre à 12°K, seulement avec la polarisation x, y , de K_2PdCl_4 [7], n'a pas une existence sûre [13] et pourrait être due à une impureté.

L'origine de la bande d'intensité moyenne, située vers 30 000 cm^{-1} dans le spectre des solutions, et de celle qui devrait lui correspondre à un nombre d'ondes voisin dans le spectre des cristaux polarisé en x, y [4, 7] n'est pas sûre. Comme les calculs d'orbitales moléculaires placent l'orbitale d_{z^2} dans une position d'énergie relativement basse, cette bande a été interprétée comme la transition $d-d$, ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1g}$ [5, 7]. C'est également l'interprétation proposée pour la bande située dans la région 27 800–29 600 cm^{-1} [14]. R. M. Rush et al., n'ayant pas observé dans le spectre des cristaux l'équivalent de la bande à 30 100 cm^{-1} du spectre des solutions, attribuent cette absorption à une espèce ionique autre que $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, probablement $[\text{Pd}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ [13]. Cet ion dimère possède en effet une bande d'absorption vers 30 000 cm^{-1} , d'assez forte intensité ($\epsilon \approx 2000 \text{ l.mole}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), attribuée à une transition de transfert de charge [28]. On remarque toutefois que le spectre de $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, mesuré par R. M. Rush et al. [13], ne comporte aucune trace des autres bandes de $[\text{Pd}_2\text{Cl}_6]^{2-}$, telle celle qui est située vers 25 000 cm^{-1} ($\epsilon \approx 500$) [28] et qui pourrait se manifester. D'autre part, L. I. Elding et L. F. Olsson, compte tenu du comportement de la bande à 29 000 cm^{-1} de $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, vis-à-vis de la substitution progressive des "ligands" Cl par des "ligands" H_2O , qui est analogue à celui des bandes de transfert de charge, attribuent cette bande à la transition de transfert de charge ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2g}$ [15].

La transition ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2g}$ est prévue vers 30 000 cm^{-1} (27 500 cm^{-1} selon le présent calcul, 31 900 cm^{-1} selon [14]) comme une bande du spectre d'absorption polarisée en x, y , de force d'oscillateur qu'on a évaluée égale, à 0°K, à $3,6 \cdot 10^{-3}$. La force d'oscillateur croît en fonction de la température, pour chaque mode actif de nombre d'ondes $\bar{\nu}_j$, dans le rapport $\text{cotgh}[\text{hc}\bar{\nu}_j/(2 \text{ kT})^{-1}]$ [29], en sorte qu'on calcule pour un milieu non orienté la valeur $f(300^\circ\text{K}) = 4,6 \cdot 10^{-3}$, comparable à la valeur expérimentale, $f = 7,7 \cdot 10^{-3}$ de la bande à 30 100 cm^{-1} du spectre des solutions [13]. Cette transition pourrait donc expliquer cette bande à moins que, située à un nombre d'ondes plus élevé, elle ne soit masquée par le spectre de transfert de charge. En tout cas cette attribution apparaît plus plausible que l'attribution à la transition vers ${}^1B_{1g}$ qui, ainsi qu'on l'a vu au paragraphe précédent 7.2, n'est pas compatible avec les résultats qu'on a obtenus ici.

7.4. La transition ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{2u}$

Enfin, la valeur calculée de la force d'oscillateur de la transition ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{2u}$ est en bon accord avec l'expérience. L'attribution à cette transition de la bande à

$37\,400\text{ cm}^{-1}$ [7, 13] prévue ici à $37\,600\text{ cm}^{-1}$ ($37\,000\text{ cm}^{-1}$ selon [11], $41\,100\text{ cm}^{-1}$ selon [14]), polarisée en z, apparaît donc convenable.

References

1. Yamada, S.: *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 1182 (1951)
2. Harris, C. M., Livingstone, S. E., Reece, I. H.: *J. Chem. Soc.* 1505 (1959)
3. Gray, H. B., Ballhausen, C. J.: *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 260 (1963)
4. Day, P., Orchard, A. F., Thomson, A. J., Williams, R. J. P.: *J. Chem. Phys.* **42**, 1973 (1965)
5. Basch, H., Gray, H. B.: *Inorg. Chem.* **6**, 365 (1967)
6. McCaffery, A. J., Schatz, P. N., Stephens, P. J.: *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 5730 (1968).
7. Francke, E., Moncuit, C.: *C.R. Acad. Sc.*, **B271**, 741 (1970)
8. Van der Lugt, W. Th. A. M.: *Chem. Phys. Letters* **10**, 117 (1971); *Int. J. Quantum Chem.* **VI**, 859 (1972)
9. Kato, H.: *Bull. Chem. Soc. Japan* **45**, 1281 (1972)
10. Sakaki, S., Kato, H.: *Bull. Chem. Soc. Japan* **46**, 2227 (1973)
11. Messmer, R. P., Interrante, L. V., Johnson, K. H.: *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 3847 (1974)
12. Anex, B. G., Takeuchi, N.: *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 4411 (1974)
13. Rush, R. M., Martin Jr., D. S., Le Grand, R. G.: *Inorg. Chem.* **14**, 2543 (1975)
14. Harrison, T. G., Patterson, H. H., Godfrey, J. J., Hsu, M. T.: *Inorg. Chem.* **15**, 1291 (1976); *Inorg. Chem.* **15**, 3018 (1976)
15. Elding, L. I., Olsson, L. F.: *J. Phys. Chem.* **82**, 69 (1978)
16. Tuszyński, W., Gliemann, G.: *Z. Naturforsch.* **34a**, 211 (1979)
17. Vanquickenborne, L. G., Ceulemans, A.: *Inorg. Chem.* **20**, 796 (1981)
18. Moncuit, C.: *Theoret. Chim. Acta (Berl.)* **39**, 255 (1975)
19. Hiraiishi, J., Shimanouchi, T.: *Spectrochim. Acta* **22**, 1483 (1966)
20. Tranquille, M., Forel, M. T.: *J. Chim. Phys.* **68**, 471 (1971)
21. Mais, R. H. B., Owston, P. G., Wood, A. M.: *Acta Cryst.* **B28**, 393 (1972)
22. Cotton, F. A., Harris, C. B.: *Inorg. Chem.* **6**, 369 (1967)
23. Basch, H.: Ph.D. Thesis, Columbia University (1966)
24. Basch, H., Gray, H. B.: *Theoret. Chim. Acta (Berl.)* **4**, 367 (1966)
25. Clementi, E.: *Tables of atomic functions, supp. to IBM J. of Res. and Dev.* **9**, 2 (1965)
26. Kumar, G., Blackburn, J. R., Albridge, R. G., Moddeman, W. E., Jones, M. M.: *Inorg. Chem.* **11**, 296 (1972)
27. Basch, H., Viste, A., Gray, H. B.: *J. Chem. Phys.* **44**, 10 (1966)
28. Mason, W. R., III, Gray, H. B.: *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 5721 (1968)
29. Liehr, A. D., Ballhausen, C. J.: *Phys. Rev.* **106**, 1161 (1957)

Received July 6, 1981/ October 26, 1981