

Recherches sur la structure électronique de composés soufrés (méthode L.C.A.O. améliorée)

I. Thiophène, thiocétones, SO₂, SO₃

ANDRÉ JULG, MAURICE BONNET et YVES OZIAS

Laboratoire de Chimie Théorique, Faculté des Sciences, Place Victor Hugo, Marseille

Reçu le 15 octobre 1969

Studies of the Electronic Structure of Sulphur Compounds

I. Thiophene, Thioacetone, SO₂, SO₃

Improved L.C.A.O. method primitively built for conjugated molecules holding only atoms of second row in the periodic classification is extended to molecules holding atoms of the third row.

The application is done for thiophen, thioketones, SO₂ and SO₃. *d* orbitals are not introduced in this study. Discussion about results shows that *d* orbitals must be introduced when the sulphur atom is strongly positively charged like in sulphur oxides.

La méthode L.C.A.O. améliorée primitivement mise au point pour les molécules conjuguées ne contenant que des atomes de la seconde ligne de la classification périodique est étendue aux molécules contenant des atomes de la troisième ligne. L'application est faite au thiophène, aux thiocétones, à SO₂ et à SO₃. L'étude est faite sans introduire les orbitales *d*. La discussion des résultats obtenus montre la nécessité d'introduire les orbitales *d* lorsque l'atome de soufre est fortement chargé positivement comme dans les oxydes de soufre.

Die verbesserte L.C.A.O.-Methode, die ursprünglich für die konjugierten Molekeln, die nur Atome von der zweiten Linie der periodischen Klassifikation besitzen, eingestellt wurde, wird zu den Molekeln mit Atomen der dritten Linie erweitert. Die Methode wird auf das Thiophen, die Thioketone und auf SO₂ und SO₃ angewandt. Das Studium wird ohne Einführung der *d*-Orbitale ausgeführt. Die Diskussion der erhaltenen Ergebnisse zeigt, daß wir die *d*-Orbitale einführen müssen, wenn das Schwefelatom eine stark positive Ladung, wie z. B. in den Schwefeloxiden, trägt.

Parmi tous les problèmes soulevés par la structure électronique des molécules, certainement le rôle des orbitales *d* de l'atome de soufre dans les composés insaturés est un des plus délicats et des plus controversés [1–15].

Au cours de ces dernières années, notre laboratoire s'est exclusivement intéressé aux molécules conjuguées contenant des atomes de la seconde ligne de la classification périodique (carbone, azote et oxygène). Nous avons en particulier mis au point un procédé général de calcul pour les caractéristiques π qui fournit de bons résultats aussi bien pour l'état fondamental que pour les états excités: la *méthode* L.C.A.O. *améliorée* [16, 17]. Mais en fait, la limitation de ce procédé aux seules orbitales de la couche 2 n'a rien de nécessaire et la transposition aux couches supérieures est possible.

Toutefois, l'extension de la méthode à la couche 3 nécessite la connaissance d'intégrales portant à la fois sur des orbitales des couches 2 et 3. Dans un travail préliminaire [18], nous avons tabulé toutes les intégrales nécessaires à un calcul de caractéristiques π lorsqu'on se borne aux orbitales 3s et 3p. Aussi dans cet article, avons-nous abordé l'étude de quelques dérivés soufrés sans faire intervenir les orbitales 3d, c'est-à-dire en réduisant à l'orbitale 3p la contribution de l'atome de soufre au système conjugué. Etant donnés les bons résultats obtenus en général par notre méthode, la confrontation avec l'expérience doit nous donner au moins un certain nombre d'indications préliminaires sur le rôle des orbitales *d* négligées.

Pour cela, nous avons choisi quatre molécules aussi distinctes l'une de l'autre que possible: le thiophène, un groupement carbonyle isolé (thiocétone), l'anhydride sulfureux SO₂ et l'anhydride sulfurique SO₃.

Rappel de la méthode et transposition à la couche 3

Sans entrer dans le détail, renvoyant le lecteur intéressé aux mémoires précédents [16, 17], nous rappellerons que les intégrales coulombiennes mono-centriques du type $J_{aa} = (a^2, a^2)$ sont évaluées à partir des données spectroscopiques par la formule:

$$J = I - A - \varepsilon(I + A)$$

où *I* est l'énergie d'ionisation de l'orbitale considérée, *A* son affinité électronique et ε le rapport *s/Z* entre la constante d'écran de Slater relative à cette orbitale et sa charge effective. Cette formule plus élaborée que la formule initiale de Parr et Pariser [19]: $J = I - A$, fournit pour ces intégrales des valeurs nettement plus faibles.

En principe, les valeurs obtenues devraient être proportionnelles à la charge effective *Z*; la constante de proportionnalité, pour un type donné d'orbitales, est en effet la même pour tous les atomes d'une même ligne [16]. En réalité, on observe une certaine dispersion qui oblige à prendre une valeur moyenne. Parmi les causes de cette dispersion, il y a le fait que la formule donnant *J* n'est qu'approchée et surtout que l'on attribue à toutes les orbitales *s* ou *p* d'une même couche la même charge effective *Z*.

Pour les orbitales 2*p*, nous avons adopté: $J = 3,02 Z$ eV. Cette valeur est inférieure à celle déduite de l'approximation de Parr et Pariser: $J = 3,29 Z$ [20]. Pour les orbitales 3*p*, nous avons déterminé les diverses valeurs de *J* pour tous les états spectroscopiques que nous possédions pour le phosphore, le soufre et le chlore (voir Appendice). La valeur moyenne que nous obtenons est $J = 1,72 Z$ eV. Alors que le calcul fait pour une orbitale de Slater donne 2,55 *Z*. Ce qui correspond à un facteur de réduction 0,68 contre 0,57 pour les 2*p*. Le fait que la réduction est plus faible pour les électrons d'une orbitale 3*p* que pour ceux d'une orbitale 2*p* n'a rien de surprenant puisqu'une orbitale 3*p* est plus diffuse qu'une orbitale 2*p*, donc les effets de corrélation, responsables de la réduction doivent être plus faibles.

En fait, se pose le problème de la structure de l'orbitale $3p$. L'orbitale $3p$ de Slater n'est en effet pas orthogonale à l'orbitale $2p$. L'orbitale hydrogénoïde non plus parce que la charge Z_2 de la couche 2 est différente de la charge Z_3 de la couche 3. Devant cette difficulté, le plus simple consiste à utiliser pour l'orbitale $3p$ la combinaison:

$$(3p)' = (1 - S^2)^{-1/2} [(3p) - S(2p)]$$

où S désigne l'intégrale de recouvrement entre les orbitales $(3p)$ et $(2p)$ de Slater. Cette orbitale est orthogonale à l'orbitale $(2p)$ et est assez voisine de la fonction d'Hartree-Fock quant à la position de sa surface nodale. Comme le défaut d'orthogonalité est faible ($S = 0,19$ pour le soufre par exemple), à 1% près on a: $J_{(3p)'} = J_{(3p)}$. Pour des intégrales dicentriques, la différence est encore plus faible. Par conséquent, nous pouvons, sans grande erreur, utiliser pour les calculs l'orbitale $3p$ de Slater réduite au moyen du facteur $\lambda_0 = 0,68$.

Ce facteur de réduction, valable pour tous les atomes de la même période est le *seul paramètre empirique* introduit dans les calculs avec les énergies W des électrons dans les coeurs atomiques considérés. Comme il est permis d'espérer avoir un jour des calculs suffisamment précis pour les énergies des divers états spectroscopiques, les énergies W ainsi que les valeurs de λ_0 pourront être calculées directement, réduisant à néant l'apport empirique dans notre procédé.

Dans la méthode initialement proposée pour les orbitales de la couche 2, les intégrales coulombiennes dicentriques étaient évaluées au moyen des formules classiques mais avec des charges effectives réduites $Z' = \lambda_0 Z$. Nous utiliserons le même procédé de calcul lorsque les orbitales correspondent à des couches différentes, ce qui permettra de définir le facteur de réduction λ de ces intégrales qui sera utilisé pour réduire la valeur absolue des diverses intégrales de coeur: (A^+, b^2) et (A^+, ab) .

Rappelons de plus que dans notre procédé, le calcul des fonctions d'onde et des énergies est conduit par itération jusqu'à ce que les charges effectives utilisées Z soient en accord au sens des règles de Slater avec les charges électroniques π calculées. Dans ces conditions, les termes W ne correspondent plus aux valeurs expérimentales déduites des niveaux de l'atome neutre. La valeur des termes W relatifs à des charges effectives Z voisines de la charge Z_0 dans l'atome neutre est calculée suivant une loi linéaire [17]:

$$W(Z) = W(Z_0) \frac{Z}{Z_0}.$$

D'autre part, la convergence doit être réalisée pour les distances interatomiques de façon à satisfaire une relation linéaire avec les indices de liaison l correspondants [21].

$$d = a - bl.$$

Pour des atomes de la couche 2, nous utilisons la formule [16]:

$$d(\text{Å}) = \sqrt{3,25/Z} (1,523 - 0,190 l)$$

$$\begin{aligned} \text{soit encore: } d(\text{\AA}) &= (2,746 - 0,343 l) Z^{-1/2} \\ &= (1,942 - 0,243 l) \zeta^{-1/2} \end{aligned}$$

où Z est la moyenne des charges effectives des atomes liés et $\zeta = Z/2$.

Ici, étant donné que ce sont les premiers calculs que nous effectuons sur ce type de composés, nous ne possédons pas encore cette relation, aussi nous nous sommes adressés d'abord à des molécules de géométrie connue et ce sera un des buts de cet article de déterminer la relation relative à deux atomes l'un appartenant à la couche 2, l'autre à la couche 3.

Le thiophène

Nous avons adopté la géométrie proposée par Bak et coll. [23]

$$\begin{aligned} d(\text{SC}_2) = d(\text{SC}_3) &= 1,714 \text{ \AA}, & \widehat{\text{C}_2\text{SC}_3} &= 92^\circ 10', \\ d(\text{C}_2\text{C}_3) = d(\text{C}_4\text{C}_5) &= 1,370 \text{ \AA}, & \widehat{\text{SC}_2\text{C}_3} = \widehat{\text{SC}_5\text{C}_4} &= 111^\circ 28', \\ d(\text{C}_3\text{C}_4) &= 1,423 \text{ \AA}, & \widehat{\text{C}_2\text{C}_3\text{C}_4} = \widehat{\text{C}_3\text{C}_4\text{C}_5} &= 112^\circ 27'. \end{aligned}$$

A la cohérence des charges π , nous avons obtenu:

$$\begin{aligned} \text{Charges } \pi: \quad q_5 &= 1,636, & Z_5 &= 5,577, \\ q_2 = q_5 &= 1,129, & Z_2 = Z_5 &= 3,205, \\ q_3 = q_4 &= 1,053, & Z_3 = Z_4 &= 3,231. \end{aligned}$$

Indices de liaison:

$$\begin{aligned} l_{12} = l_{15} &= 0,477, \\ l_{23} = l_{45} &= 0,789, \\ l_{34} &= 0,540. \end{aligned}$$

Distances CC:

$$d_{23} = d_{45} = 1,380 \text{ \AA}, \quad d_{34} = 1,425 \text{ \AA}.$$

Les distances CC ainsi obtenues sont en bon accord avec celles postulées.

Les charges nettes sont moins élevées que celles obtenues par la méthode de Hückel [5], ce qui n'a rien de surprenant. Elles sont d'autre part plus vraisemblables car l'atome de carbone porte ici une charge négative 0,13 nettement supérieure à celle de l'atome 3 : 0,05, ce qui est en accord avec l'orientation à peu près exclusive des substitutions électrophiles sur l'atome 2.

Le moment dipolaire π est de 2,72 D, dirigé vers le cycle. Comme on devait s'y attendre, ce moment est supérieur à ceux obtenus par la même méthode pour la pyrrole: 1,6 [23] et pour le furanne: 0,9 [24]. En effet, plus faible est l'électro-négativité de l'hétéroatome, plus grand est l'écoulement des électrons vers le système diénique.

Si on néglige la polarité des liaisons σ : SC, le moment dipolaire σ se réduit à celui de l'atome de soufre isolé. Pour $\alpha = \widehat{\text{C}_2\text{SC}_5} = 92^\circ 10'$, ce moment vaut 1,44 D et est dirigé en sens inverse du moment π , ce qui fournit pour le moment

total la valeur 1,28 D dirigé vers le cycle. Expérimentalement, le moment est 0,55 D [25]. La surestimation paraît donc importante. En fait, une petite variation de l'angle α modifie considérablement le moment σ comme le montre le Tableau 1:

Tableau 1

α	μ_σ (D)
90°	0,00
92°	1,39
94°	1,86
96°	2,16

Comme d'autre part, les caractéristiques π sont pratiquement in affectées par une petite variation de l'angle α , on peut admettre que le moment π conserve une valeur voisine de 2,7 D. Il en résulte que, sans refaire tous les calculs, on peut prévoir pour le moment total une valeur de 0,8 D pour $\alpha = 94^\circ$ et 0,5 D pour $\alpha = 96^\circ$, valeurs qui nous ramènent au voisinage de la valeur expérimentale. Ce qui nous autorise à conclure que la valeur 2,7 pour le moment π est très correcte.

Il est d'autre part intéressant de remarquer que pour les dérivés saturés comme $(C_2H_5)_2S$ ou le tétrahydrothiophène, le moment dipolaire se réduit pratiquement au moment de l'atome de soufre, neutre ici. Le calcul indique pour ce moment en fonction de l'angle $\alpha = \widehat{CSC}$:

Tableau 2

α	μ (D)
92°	1,4
94°	1,9
96°	2,2

Expérimentalement pour les dérivés cités, le moment vaut: 1,51 et 1,87D[26]. Ce qui correspond à angles tout à fait plausibles: 93 et 94°. Ce fait est particulièrement important car il montre qu'il est possible de rendre compte des moments de ces molécules ainsi que de celui du thiophène sans faire intervenir les orbitales d . Certains auteurs avaient cru au contraire voir dans les valeurs de ces composés la nécessité de l'introduction de ces orbitales [26–30].

Du point de vue énergie de transition, nous obtenons les énergies suivantes à partir d'une interaction de configuration réduite intéressant les niveaux d'énergie d'excitation inférieure à 10 eV:

Tableau 3

Transitions	Energie (eV)	f
A_1	6,06	0,315
	8,04	0,621
	8,98	0,302
B_1	5,71	0,220
	8,12	0,576

Expérimentalement [27], la première bande attribuable à une transition $\pi \rightarrow \pi'$ se situe vers 5,4 eV lorsqu'on opère dans le cyclohexane ($\epsilon_{\max} \sim 7000$). Comme le solvant provoque un effet bathochrome de l'ordre de 0,2 eV, la transition verticale de la molécule isolée doit se situer vers 5,6 eV. La valeur 5,7 obtenue ici est donc en excellent accord avec l'expérience.

Le groupement thiocarbonyle

Nous envisageons ici une molécule contenant le groupement $>C=S$ non conjugué. Expérimentalement, la distance CS ne paraît pas connue avec certitude. Cependant, par interpolation entre les longueurs CO et CS simples (1,43 et 1,82 Å) d'une part et dans CO_2 et CS_2 (1,15 et 1,56) d'autre part, on peut, sachant que la distance $>C=O$ vaut 1,22 Å environ, attribuer à la liaison double $C=S$ isolée la longueur 1,61–1,62 Å. Cette valeur est d'ailleurs celle adoptée par plusieurs auteurs [28]. Néanmoins, devant l'intertitude qui plane sur cette valeur, nous avons effectué le calcul pour deux distances: 1,60 Å (calcul A) et 1,70 (calcul B).

Nous avons obtenu:

Tableau 4

	Calcul A	Calcul B
q_C^π	1,113	1,093
q_S^π	0,887	0,907
μ_π (D)	0,84	0,73
Z_C	3,210	3,217
Z_S	5,490	5,483
l_{CS}	0,994	0,996
$\Delta E_{\pi-\pi'}$ (eV)	6,41	5,66
f	0,709	0,710

On voit donc que les caractéristiques de l'état fondamental sont pratiquement les mêmes dans les deux hypothèses. Mais le fait le plus important à noter est le renversement de la polarité par rapport au groupement carbonyle: C^-S^+ au lieu de C^+O^- .

Quelle que soit la distance utilisée, le moment dipolaire π est de l'ordre de 0,8 D dirigé vers le carbone. Le moment de l'atome de soufre est de sens opposé et vaut 2,8 D. D'où le moment résultant de 2,0 D dirigé vers le soufre. Expérimentalement le moment de la diméthylthiocétone est 2,4 D [29]. Si on admet, par analogie avec l'acétone que les deux méthyles provoquent un accroissement du moment π de l'ordre de 0,2 D à partir du carbone, notre résultat est très satisfaisant.

Le spectre d'absorption des thiocétone dans le cyclohexane montre deux pics d'intensité à peu près égale ($\epsilon_{\max} \sim 7000$ à 8000) vers 5,7 et 5,3 eV [29]. Ce qui correspond à un maximum pour l'enveloppe de la courbe d'absorption à 5,5–5,6 eV. Si on admet que la présence de deux substituants se traduit par un effet bathochrome d'environ 0,3–0,4 eV et que le solvant de son côté provoque

un effet dans le même sens d'environ 0,1 eV, la position de la bande d'absorption théorique du groupement thiocarbonyle isolé se situe vers 6 eV.

Cette valeur tombe bien dans l'intervalle 5,7–6,4 eV correspondant à une longueur de liaison comprise entre 1,60 et 1,70 Å pour 1,61–1,62 Å on obtiendrait 6,3 eV. Il serait certes illusoire de vouloir déduire de notre calcul la longueur exacte de la liaison >C=S , mais il semble que l'on puisse affirmer, étant donné le bon accord obtenu pour le thiophène que la valeur 1,56 adoptée par Trinajstić [30] est trop faible.

L'anhydride sulfureux SO_2

Les calculs ont été faits dans l'hypothèse suivante: $\widehat{\text{OSO}} = 124^\circ$ et angle des axes des doublets libres des oxygènes: $\Theta = 135^\circ$. Cette dernière valeur est suggérée par la discussion des résultats obtenus pour les dérivés carbonylés [31]. La distance SO adoptée est 1,43 Å [32]. Aucun déplacement des électrons le long des liaisons σ SO n'a été introduit.

Tableau 5

Résultats obtenus		
Charges π	q_{O}	1,543
	q_{S}	0,913
Charges nettes	Q_{O}	-0,54
	Q_{S}	1,08
Indice	l_{OS}	0,705
Moments (D)	μ_{π}	3,50
	μ_{σ}	1,60
	μ_{total}	1,9
Energie de transition $\pi \rightarrow \pi'$ (eV)		7,2
		8,7

Expérimentalement, le moment total vaut 1,6 D [33] et les énergies des deux premières transition $\pi \rightarrow \pi'$ se situant vers 8 eV et 9–10 eV [34]. Les résultats obtenus par notre calcul sont donc corrects, mais moins bons que ceux obtenus pour le thiophène: surestimation du moment de 0,3 D et énergies de transition légèrement trop faibles. On notera que les charges nettes obtenues ici sont nettement plus élevées que celles obtenues par Moffitt [4] dans un traitement empirique introduisant les orbitales d ($Q_{\text{S}} = 0,48$). Nous reviendrons plus loin sur ce point dans la discussion générale. Nous noterons cependant que de telles charges étaient trop faibles car le moment π qui leur correspond (environ 1,7 D) compense le moment σ donnant au total un moment pratiquement nul.

L'anhydride sulfurique SO_3

La molécule est plane et symétrique:

$$\widehat{\text{OSO}} = 120^\circ, d(\text{SO}) = 1,43 \text{ \AA} [32].$$

L'angle θ des axes des doublets des oxygènes doit être certainement inférieur à la valeur 135° adoptée pour SO_2 à cause de la répulsion entre les doublets portés par des atomes différents. En l'absence de données précises, et compte tenu du fait que les caractéristiques π sont peu affectées par la valeur de cet angle [31], nous avons adopté pour simplifier $\theta = 120^\circ$

Résultats obtenus:

Charges π : $q_s = 1,469$, $q_o = 1,510$.

Charges nettes: $Q_s = 1,53$, $Q_o = -0,51$.

Indice de liaison: $l_{\text{SO}} = 0,509$.

Première transition $\pi \rightarrow \pi'$: 6,6 eV.

Comme pour SO_2 , les charges nettes sont plus grandes que celles calculées par Moffitt [4] qui introduit les orbitales d :

$$Q_s = 0,90 \text{ et } Q_o = -0,30.$$

On peut cependant penser que, comme pour SO_2 , ces charges sont un peu faibles.

Expérimentalement, le spectre de SO_3 présente en phase vapeur une bande d'absorption intense qui débute vers 4,2 eV, augmente régulièrement et dont le maximum se situe au delà de 5,8 eV, limite à laquelle s'arrête le spectre donné par Fajans et Goodeve [35]. Par extrapolation, on peut situer ce maximum vers 6,0–6,1 eV. La valeur que nous obtenons est donc très correcte.

Discussion générale

A première vue il semble ressortir de cette étude qu'il est possible d'obtenir une description correcte des molécules contenant des atomes de soufre sans qu'il soit nécessaire de faire intervenir les orbitales d . Cependant si on examine de plus près les résultats, on voit que si pour le thiophène l'accord avec l'expérience est bon, il l'est moins pour SO_2 et SO_3 . D'autre part, l'indice de liaison dans SO_2 (0,71) est nettement plus élevé que celui obtenu pour SO_3 (0,51). Les longueurs SO devraient être très différentes alors qu'en réalité elles sont pratiquement identiques. L'effet des charges ne saurait expliquer le phénomène car le ζ moyen est pratiquement le même dans les deux cas: 2,1. Donc si la liaison π était assurée par les seules orbitales p , la longueur dans SO_3 serait beaucoup plus longue que dans SO_2 . Ce qui prouve qu'un phénomène supplémentaire entre en jeu, beaucoup plus dans SO_3 que dans SO_2 : l'intervention des orbitales d .

Il est d'ailleurs frappant de constater que dans SO_2 , la charge nette de l'atome de soufre (+1,1) est plus faible que dans SO_3 (+1,5). Dans le thiophène où elle est bien plus faible (+0,4), la participation des orbitales d ne paraissait pas nécessaire. Il semble donc que l'on doive déduire de cette remarque que la participation des orbitales d est d'autant plus importante que la charge nette de l'atome de soufre est plus grande et positive. Nous rejoignons la conclusion

avancée par Webster [36]. On peut d'ailleurs facilement comprendre l'origine du phénomène en examinant la variation des énergies d'ionisation d'un électron d en fonction de la charge nette Q de l'atome:

$$S(s^2p^3d): 2 \text{ eV},$$

$$S^+(s^2p^2d): 7,$$

$$S^{++}(s^2pd): 18. [37]$$

Soit: $I(\text{eV}) = 3Q^2 + 2Q + 2$. Pour une charge faible, les orbitales d se situent bien au-dessus des orbitales $2p$ des atomes voisins (carbone ou oxygène), donc pratiquement, ces niveaux n'interviennent pas dans les orbitales moléculaires et restent isolés et vides sur l'atome de soufre. C'est le cas des composés comme le groupement thiocarbonyle ou le thiophène. En revanche, si la charge nette est élevée, supérieure à 1, les orbitales d sont plus profondes et se rapprochent des orbitales p des atomes voisins. La participation des orbitales d aux fonctions moléculaires devient importante et la description à partir des seules orbitales p est insuffisante. C'est le cas de SO_2 et surtout de SO_3 . On notera toutefois que notre conclusion ne s'applique pas à des molécules comme le thiothiophène où pour des raisons géométriques, les orbitales d s'introduisent nécessairement [38], indépendamment de la charge des atomes.

Relation indice-distance

Dans le cas du groupement thiocarbonyle et du thiophène où les orbitales d n'interviennent pas, il est possible d'obtenir une relation entre l'indice π et la distance interatomique pour la liaison CS.

En adoptant 1,61 pour la liaison >C=S isolée, par analogie avec la structure de la relation générale obtenue pour la couche 2 [16–21], nous écrivons:

$$d_{\text{CS}}(\text{\AA}) = (2,390 - 0,283 l) \zeta^{-1/2}$$

où ζ est la moyenne des exposants entre dans l'expression des orbitales:

$$\frac{1}{2} \left(\frac{Z_{\text{C}}}{2} + \frac{Z_{\text{S}}}{3} \right).$$

Pratiquement, d'ailleurs, les ζ étant les mêmes dans le thiophène une thio-énone: 1,73 et 1,72, la formule pour ces molécules se réduit à:

$$d(\text{\AA}) = 1,815 - 0,215 l.$$

Cette relation est donc peu différente de celle proposée par Trinajstić [30]:

$$d = 1,82 - 0,26 l.$$

Cependant la formule précédemment donnée en fonction de ζ est plus générale.

Conclusion

Il ressort donc de cette étude préliminaire sur quelques molécules contenant des atomes de soufre que l'on peut se dispenser d'introduire les orbitales d tant que la charge nette de l'atome de soufre est faible, disons inférieure à $+0,5$.

Appendice

Détermination des intégrales J_p^2 à partir des données spectroscopiques

Nous avons utilisé systématiquement la formule $J = I - A - \varepsilon(I + A)$ pour calculer la valeur de l'intégrale correspondant à l'édifice (ion ou atome neutre) ne possédant qu'un électron sur l'orbitale p en question. Les valeurs utilisées sont tirées des tables de Skinner et Pritchard [39] pour les états de valence. Les affinités électroniques sont celles publiées récemment par Politzer [40]. Les résultats sont consignés sur le Tableau 6.

Il ressort de ces valeurs que pour le chlore et le soufre, les valeurs du rapport J/Z se groupent en deux familles selon qu'il y a un ou deux électrons sur le niveau $3s$ et cela quel que soit le remplissage des niveaux p . Le même phénomène se produit pour le fluor. Cette différence entre les valeurs obtenues provient de

Tableau 6

Processus	$J(\text{eV})$	J/Z	
<i>Chlore:</i>	$\text{Cl}^+ \rightarrow \text{Cl}^{+2} \rightarrow \text{Cl}^{+3}$	$J(\text{Cl}^{+2}):$	
	$s^2xyz^2 \rightarrow s^2xyz \rightarrow s^2xy$	11,40	1,68
	$sx^2yz^2 \rightarrow sx^2yz \rightarrow sx^2y$	12,30	1,81
	$\text{Cl} \rightarrow \text{Cl}^+ \rightarrow \text{Cl}^{+2}$	$J(\text{Cl}^+):$	
	$s^2x^2yz^2 \rightarrow s^2x^2yz \rightarrow s^2x^2y$	10,83	1,68
	$sx^2y^2z^2 \rightarrow sx^2y^2z \rightarrow sx^2y^2$	11,67 ^a	1,81
<i>Soufre:</i>	$\text{S}^- \rightarrow \text{S} \rightarrow \text{S}^+$	$J(\text{S}):$	
	$s^2x^2yz^2 \rightarrow s^2x^2yz \rightarrow s^2x^2y$	9,19	1,69
	$sx^2y^2z^2 \rightarrow sx^2y^2z \rightarrow sx^2y^2$	9,80 ^a	1,81
	$\text{S} \rightarrow \text{S}^+ \rightarrow \text{S}^{+2}$	$J(\text{S}^+):$	
	$s^2xyz^2 \rightarrow s^2xyz \rightarrow s^2xy$	9,85	1,70
	$sx^2yz^2 \rightarrow sx^2yz \rightarrow sx^2y$	10,85	1,85
<i>Phosphore:</i>	$\text{P}^- \rightarrow \text{P} \rightarrow \text{P}^+$	$J(\text{P}):$	
	$sxy^2z^2 \rightarrow sxy^2z \rightarrow sxy^2$	9,30	1,94
	$s^2xyz^2 \rightarrow s^2xyz \rightarrow s^2xy$	8,45	1,76
	$\text{P} \rightarrow \text{P}^+ \rightarrow \text{P}^{+2}$	$J(\text{P}^+):$	
	$sxyz^2 \rightarrow sxyz \rightarrow sxy$	6,40	1,25
	$s^2xz^2 \rightarrow s^2xz \rightarrow s^2x$	7,97	1,55

^a Valeurs déduites par extrapolation à partir des niveaux de A^+ , Kr^{+2} , Ca^{+3} et Sc^{+4} .

l'adoption d'une même charge effective Z pour les orbitales s et p . Les valeurs moyennes du rapport J/Z pour le chlore et le soufre sont respectivement 1,74 et 1,76.

Pour le phosphore en revanche, les résultats sont beaucoup plus dispersés. D'après Skinner et Pritchard [39], l'intervention des niveaux d serait responsable d'une certaine incertitude sur les états supposés dans leurs calculs uniquement construits sur des orbitales s et p . Nous avons adopté la moyenne des quatre valeurs obtenues: 1,63. Ce qui nous donne pour le rapport J/Z , la valeur moyenne générale pour le phosphore, le soufre et le chlore: 1,72.

Les auteurs tiennent à remercier le Prof. B. Pullman pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

Bibliographie

- Schomacker, V., Pauling, L.: J. Amer. chem. Soc. **61**, 1779 (1939).
- Pullman, A., Metzger, J.: Bull. Soc. chim. France **1948**, 1021 et 1166.
- Longuet-Higgins, H. C.: Trans. Faraday Soc. **41**, 173 (1949); et **45**, 173 (1949).
- Moffitt, W.: Trans. Faraday Soc. **200**, 409 (1950).
- Kreevoy, M. M.: J. Amer. chem. Soc. **80**, 5543 (1958).
- Koutecky, J., Zahradnik, R., Paldus, J.: J. Chim. physique **56**, 455 (1959).
- Maeda, K.: Bull. chem. Soc. Japan **33**, 304 (1960) et **34**, 1166 (1961).
- Mangini, A.: J. Chim. physique **56**, 240 (1959).
- Craig, D. P., Thirunamachandran, T.: J. chem. Physics **45**, 3355 (1966).
- Bielefeld, M. J., Fitto, D. D.: J. Amer. chem. Soc. **88**, 4804 (1966).
- Clark, D. P.: Tetrahedron **24**, 2663 (1968).
- Bendazzoli, G. L., Bernardi, F., Palmieri, P., Zauli, C.: J. chem. Soc. (London) **1968 A**, 2186.
- Coulson, C. A., Gianturco, F. A.: J. chem. Soc. (London) **1968 A**, 1618.
- Dilonardo, G., Zauli, C.: J. chem. Soc. (London) **1969 A**, 1305.
- Coulson, C. A.: Nature **221**, 1106 (1969).
- Julg, A.: J. Chim. physique **55**, 413 (1958) et **57**, 19 (1960); Tetrahedron **19**, sup. **2**, 25 (1963).
- Theoret. chim. Acta (Berl.) **6**, 26 (1966).
- Bonnet, M., Julg, A., Queffelec, J. F., Tardy, J. C.: Tables d'intégrales moléculaires, Ed. du C.N.R.S., Paris 1968.
- Pariser, R., Parr, R. G.: J. chem. Physics **21**, 466 (1953).
- Paoloni, L.: Nuovo Cimento **4**, 410 (1956).
- Julg, A.: J. Chim. physique **65**, 541 (1968).
- Bak, B., Christensen, D., Hansen-Nygaard, L., Ratrup-Andresen, J.: J. molecular Spectroscopy **7**, 58 (1967).
- Julg, A., Carles, P.: Theoret. chim. Acta (Berl.) **7**, 103 (1967).
- Pujol, L., Julg, A.: Theoret. chim. Acta (Berl.) **2**, 125 (1964).
- McClellan, A. L.: Tables of experimental dipole moments, Freeman 1963.
- Pullman, B., Pullman, A.: Les théories électroniques de la Chimie organique. Paris: Masson 1952.
- Atlas, U. V.: Vol. II, Butterworths, Verlag Chemie.
- Abrahams, S. C.: Quart. Rev. **10**, 407 (1956).
- Hordik, A., Sletten, E.: Acta chem. scand. **20**, 1938 (1966).
- Demuynck, M., Vialle, J.: Bull. Soc. chim. France **1967**, 2748.
- Trinajstić, N.: Tetrahedron Letters **7**, 1529 (1968).
- Béry, J. C.: Theoret. chim. Acta (Berl.) **7**, 249 (1967).
- Wells, A. F.: Structural inorganic chemistry. Oxford: Clarendon Press 1950.
- Brown, R. D., Burden, F. R., Mohay, G. M.: Austral. J. Chem. **22**, 251 (1969).
- Price, W. C., Simpson, D. M.: Proc. Roy. Soc. (London) A **165**, 272 (1938).

35. Fajans, E., Goodeve, C. F.: *Trans. Faraday Soc.* **32**, 511 (1936).
36. Webster, B. C.: *J. chem. Soc. (London)* **1968 A**, 2909.
37. Moore, C. E.: *Atomic energy levels, Vol. I, Circular 467*. Washington: Nat. Bur. of Standards 1949.
38. Maeda, K.: *Bull. chem. Soc. Japan* **33**, 1466 (1960).
39. Skinner, H. A., Pritchard, H. O.: *Trans. Faraday Soc.* **49**, 1254 (1953).
40. Politzer, P.: *Trans. Faraday Soc.* **549**, 2241 (1968).

Professor André Julg
Laboratoire de Chimie Théorique
Faculté des Sciences
Place Victor Hugo
F-13 Marseille, France