

# Le spectre d'absorption électronique et les vibrations moléculaires du thiophosgène

Jules Duchesne

► **To cite this version:**

Jules Duchesne. Le spectre d'absorption électronique et les vibrations moléculaires du thiophosgène. J. Phys. Radium, 1954, 15 (3), pp.211-212. <10.1051/jphysrad:01954001503021101>. <jpa-00234892>

**HAL Id: jpa-00234892**

**<https://hal.archives-ouvertes.fr/jpa-00234892>**

Submitted on 1 Jan 1954

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

## LE SPECTRE D'ABSORPTION ÉLECTRONIQUE ET LES VIBRATIONS MOLÉCULAIRES DU THIOPHOSGÈNE

Par JULES DUCHESNE,

Institut d'Astrophysique de l'Université de Liège,  
Cointe-Sclessin (Belgique).

Le spectre d'absorption de la molécule  $\text{CSCl}_2$  comprend trois systèmes de bandes différents compris dans la région de 5 700 à 2 600 Å. Le travail actuel se rapporte au système de plus faible intensité situé du côté des grandes longueurs d'onde de 5 700 à 4 000 Å environ. Dans l'état normal,  $\text{CSCl}_2$  présente la symétrie  $C_{2v}$  et ses fréquences fondamentales sont bien connues [1], [2]. L'attribution que nous suggérons diffère de l'assignement, qui avait été proposé par Thompson [1], par la permutation des valeurs pour  $\nu_5$  et  $\nu_6$ . Cette modification est fondée sur une analogie avec le comportement des fréquences de la molécule de phosgène [3], où  $\nu_6 > \nu_5$ . On a finalement :

$$A_1 \begin{cases} \nu_1 = 1121 \text{ cm}^{-1}, \\ \nu_2 = 496 \text{ cm}^{-1}, \\ \nu_3 = 287 \text{ cm}^{-1}; \end{cases} \quad B_2 \begin{cases} \nu_4 = 660 \text{ cm}^{-1}, \\ \nu_5 = 900 \text{ cm}^{-1}. \end{cases} \quad B_1 \begin{cases} \nu_6 = 363 \text{ cm}^{-1}. \end{cases}$$

L'analyse du spectre visible [2], [4] a permis d'iden-

tifier quatre des six fréquences de l'état excité correspondant. Ce sont (1) :

$$A_1^* \begin{cases} \nu_1^* = 914 \text{ cm}^{-1}, \\ \nu_2^* = 450 \text{ cm}^{-1} \quad (2), \\ \nu_3^* = 240 \text{ cm}^{-1}, \end{cases} \quad B_2^* \begin{cases} \nu_4^* = 610 \text{ cm}^{-1}, \\ \nu_5^* = ? \end{cases}; \quad B_1^* \begin{cases} \nu_6^* = 360 \text{ cm}^{-1}. \end{cases}$$

Les transitions dues aux vibrations antisymétriques satisfont à la règle de sélection  $\Delta v = 2$ . En outre, les séries correspondantes sont d'intensité relativement très faibles et elles sont très courtes. On peut donc en déduire que la molécule conserve la symétrie  $C_{2v}$  de l'état normal, tout au moins en très bonne approximation. A partir de cet ensemble de résultats et moyennant certaines considérations théoriques sur les couplages, il est possible de calculer les paramètres

(1) Pour éviter toute confusion, les grandeurs caractérisant l'état excité sont affectées d'un astérisque.

(2) Il est à noter que cette fréquence a pu être estimée par analogie avec le comportement de  $\nu_4^*$ .

d'une fonction potentielle de vibration très générale pour les deux états. Celle-ci peut s'écrire :

$$2U = f_1 \Delta l_1^2 + f_2 \sum_2^3 \Delta l_i^2 + f_0 l_2^2 \Delta \theta^2 + f_\Phi l_2^2 \Delta \Phi^2 \\ + 2f \Delta l_2 \Delta l_3 + 2\gamma_c l_2 \Delta l_1 \Delta \theta + 2f_c \sum_2^3 \Delta l_1 \Delta l_i \\ + 2g'_c l_2 \sum_2^3 \Delta l_i \Delta \Phi + 2g''_c l_2 \sum_2^3 \Delta l_i \Delta \theta,$$

pour les vibrations A<sub>1</sub>, et

$$2U = f_2 \sum_2^3 \Delta l_i^2 + f_\Phi l_2^2 \Delta \Phi^2 \\ + 2f \Delta l_2 \Delta l_3 + 2g'_c l_2 (\Delta l_2 - \Delta l_3) \Delta \Phi,$$

pour les vibrations B<sub>2</sub>.

Dans ces expressions, l<sub>1</sub> et l<sub>i</sub> sont respectivement les distances interatomiques CS et CCl, tandis que θ et Φ sont les angles des liaisons ClCCl et ClCS, à la position d'équilibre. Les valeurs qu'on peut déduire des relations aux fréquences [5] pour les forces de valence-déformation et les couplages caractérisant les deux états sont données, en unités 10<sup>8</sup> dynes/cm, au tableau ci-après :

	État	
	excité.	normal.
θ*	130°	116°
f <sub>1</sub> *	4,34	6,75
f <sub>2</sub> *	3,07	3,6
f*	0,76	0,575
f <sub>θ</sub> *	0,22	0,385
f <sub>Φ</sub> *	0,28	0,40
f <sub>c</sub> *	0,2	0,335
γ <sub>c</sub> *	-0,31	-0,516
g' <sub>c</sub> *	0,45	0,6
g'' <sub>c</sub> *	0,42	0,6

L'étude de la variation des constantes de force de l'état excité en fonction de l'angle θ\* montre qu'au delà de 130°, les forces deviennent imaginaires. Ceci fournit pour cet angle une limite supérieure et l'on peut montrer qu'il s'agit, en fait, d'une bonne approximation de la réalité physique. L'examen du tableau met immédiatement en relief les points suivants :

- 1° La force de liaison CS (f<sub>1</sub>) diminue de 35 pour 100, à l'état excité;
- 2° La force de liaison CCl (f<sub>2</sub>) diminue de 15 pour 100;
- 3° Les forces de déformation ClCCl (f<sub>θ</sub>) et SClCl (f<sub>Φ</sub>) diminuent de 30 pour 100 environ.

Ces résultats sont compatibles avec une transition électronique interdite de type n → π\* [4]. Une discussion

détaillée permet de déduire de ces prémisses une mesure du pouvoir antiliant de l'orbitale π\*, qui neutralise le pouvoir liant d'au moins un des électrons de la liaison π du radical CS et une estimation du degré de délocalisation de l'orbitale qui indique une participation des électrons 3pπ des atomes de chlore. En outre, le fait remarquable d'une diminution particulièrement élevée des forces de déformation s'interprète bien en admettant que les électrons non liants n jouent un rôle considérable, par suite des interactions répulsives électrostatiques avec les liaisons CCl, dans la détermination des angles de valence. Lorsqu'un des électrons n situé dans le plan de la molécule est distribué perpendiculairement à ce plan, par excitation dans l'orbitale π\*, ces forces répulsives diminuent et l'on a une diminution correspondante des forces de déformation, en accord avec les calculs. En outre, on comprend maintenant une des raisons profondes de l'ouverture de l'angle ClCCl. On est en présence ici d'un cas très clair, quasi expérimental, de l'incidence des « lone-pairs » sur les propriétés moléculaires, en accord avec les déductions théoriques [6]. Ce dernier point de vue ne s'impose complètement qu'à la condition de considérer les électrons σ et π comme des systèmes indépendants. Or, ainsi qu'on l'a montré [7], [8], cette séparation n'est pas rigoureuse. En conséquence, une partie de la variation des constantes de déformation pourrait provenir de cet effet. Enfin, en ce qui concerne les couplages, dans l'analyse détaillée desquels il est impossible d'entrer ici, nous remarquerons uniquement qu'ils conservent, à l'état excité, le signe de l'état normal. Ceci semble une caractéristique générale pour les transitions n → π\* et également π → π\* [8], [9]. Il est à noter que le couplage liaison-liaison f s'accroît à l'état excité, ce qui indique une sensibilité particulière de ce couplage vis-à-vis de la nouvelle distribution de charges. En effet, la densité de charge dans CCl<sub>2</sub> augmente par suite de l'excitation de l'électron non liant localisé sur l'atome de soufre dans une orbitale π\* qui, ainsi qu'on l'a vu, implique les liaisons CCl. D'après la relation bien connue de Badger [10], on peut montrer, à partir des forces déterminées ici, que les distances interatomiques CS et CCl varient respectivement de 1,63 à 1,72 Å et de 1,70 à 1,74 Å, en passant de l'état normal [11] à l'état excité.

Nous appliquons en ce moment la méthode actuelle à l'étude des autres systèmes du thiophosgène, ainsi qu'à d'autres molécules qui s'y rattachent, en vue de préciser davantage les états de valence des états excités et d'établir une classification plus complète des transitions électroniques et des états perturbateurs impliqués dans l'apparition des transitions interdites par la symétrie des fonctions d'onde.

#### BIBLIOGRAPHIE.

- [1] THOMPSON H. W. — *J. Chem. Phys.*, 1938, **6**, 748.
- [2] HENRI V. et DUCHESNE J. — *Nature*, 1939, **143**, 28; *Bull. Soc. Roy. Sc., Liège*, 1939, **1**, 19.
- [3] NIELSEN A. H., BURKE T. G., WOLTZ P. J. H. et JONES E. A. — *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 596.
- [4] DUCHESNE J. — *Bull. Acad. Roy. Belg.* 1953, **39**, 697.
- [5] DUCHESNE J. — *Mém. Soc. Roy. Sc. Liège*, 1943, **1**, 429.
- [6] POPLE J. A. — *Proc. Roy. Soc. A*, 1951, **210**, 327.
- [7] COULSON C. A., MARCH N. H. et ALTMANN S. L. — *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 1952, **38**, 372.
- [8] DUCHESNE J. et BURNELLE L. — *J. Chem. Phys.* 1943, **21**, 2005.
- [9] DUCHESNE J. — *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 548.
- [10] BADGER R. M. — *J. Chem. Phys.*, 1935, **3**, 710.
- [11] BROCKWAY L. O., BEACH J. Y. et PAULING L. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1935, **57**, 2693.