

CONTRIBUTION AU CALCUL DES SUSCEPTIBILITES MAGNETIQUES DES LIAISONS - π ETHYLENIQUES ET ACETYLENIQUES

par RAZAFINDRAKOTO Edmond

Laboratoire de Physique
Etablissement d'Enseignement Supérieur
des Sciences - Université de Madagascar

Résumé :

On développe le calcul des susceptibilités magnétiques des liaisons - π éthyleniques et acétyléniques par une méthode de variation. La fonction de variation moléculaire \bar{G} utilisée est déduite de l'étude d'un problème atomique. Elle présente une discontinuité d'ordre infini à la traversée du plan nodal, mais n'introduit pas un paramagnétisme indépendant de la température *anormal*. Les résultats obtenus pour $\bar{\chi}$ et $\Delta\bar{\chi}$ sont comparables à ceux donnés par d'autres méthodes.

Abstract :

The calculus of the magnetic susceptibilities of the ethylenic and acetylenic π bonds is developed by means of the variational method. The molecular function of variation \bar{G} used is deduced from the study of one atomic problem. It presents a discontinuity of infinite order when the nodal plane is crossed over, but it does not introduce an *abnormal* paramagnetism independent of the temperature. The results obtained for $\bar{\chi}$ and $\Delta\bar{\chi}$ are comparable to those attained by other methods.

I. GENERALITES

De nombreux travaux ont porté sur l'étude des propriétés magnétiques de l'éthylène. Il apparaît que ce composé soulève des difficultés d'ordre aussi bien expérimental que théorique.

a) - Des mesures de susceptibilités diamagnétiques des hydrocarbures saturés et insaturés ont été faites par beaucoup d'expérimentateurs. L'examen des résultats montre :

1^o) qu'en ce qui concerne les homologues supérieures à l'état liquide dans les conditions normales de températures et de pression, les valeurs obtenues sont sensiblement les mêmes.

2^o) qu'en ce qui concerne, par contre, les hydrocarbures gazeux, elles divergent nettement.

L'éthylène (et l'acétylène) étant gazeux à la température ordinaire, sa susceptibilité moyenne est sans doute connue avec une moins bonne précision. Le caractère incohérent des résultats obtenus par BITTER [1] et VAIDYANATHAN [2] a notamment retenu l'attention des expérimentateurs (Cf. Tableau I). En effet, quelle que soit l'extrapolation faite à partir des susceptibilités magnétiques des homologues supérieurs des hydrocarbures insaturés, ces résultats sont trop faibles. BARTER et coll. [3] ont donc repris l'étude de ces carbures et ont montré que la dépréciation du diamagnétisme dans les mesures de BITTER et de VAIDYANATHAN doit être attribuée à la présence d'une certaine quantité d'oxygène dans les échantillons. Ils ont évalué la susceptibilité de l'oxygène :

$$\bar{\chi}_{O_2} = + (68.680 \pm 34) \cdot 10^{-6} \text{ uem} \cdot \text{cgs/mole}$$

et estimé que les échantillons de BITTER ont contenu de 0,5 à 1,0% d'air.

D'une façon générale, quand on travaille sur les gaz, le problème de la purification des échantillons s'avère ardu. Et il ne semble pas que les dernières valeurs trouvées pour les susceptibilités magnétiques de l'éthylène et de l'acétylène constituent une référence expérimentale définitive (*) ; à ce titre, elles laissent incertaine l'évaluation de la contribution exacte des électrons π que, d'ailleurs, aucune technique n'a encore pu effectuer directement.

b) - L. CARALP [7] a repris l'étude de la susceptibilité des électrons π . Après avoir procédé à une analyse critique exhaustive des différentes méthodes utilisées pour la détermination de la susceptibilité magnétique de l'éthylène, il conclut que, pour l'instant, il semble difficile de considérer ce calcul comme un problème résolu. On est, en effet, conduit, d'un point de vue théorique, à prendre en considération,

(*) La spectrométrie de masse a, en effet, révélé la présence d'air dans les échantillons de BARTER et al. : sa teneur atteint une proportion de l'ordre de 0,01%.

un certain nombre de contributions évaluées séparément, dont la somme ne reproduit pas, loin de là, les valeurs expérimentales. Il serait probable que les éléments de matrice correspondant aux diverses contributions d'ordre un en \vec{H} interfèrent, ce qui doit introduire des termes supplémentaires dans l'expression des susceptibilités. Dès lors, on ne peut pas affirmer que l'écart (de l'ordre de 10% à 25%) entre la valeur calculée et la valeur expérimentale de $\bar{\chi}(\text{C}_2\text{H}_4)$ résulte essentiellement d'une surestimation par la théorie de la contribution diamagnétique des électrons π .

En nous attachant aux calculs concernant les seuls électrons π de l'éthylène (et de l'acétylène), nous ne nous proposons pas de trouver une théorie donnant une valeur « améliorée » de leur contribution à la susceptibilité magnétique de la molécule, car il est de toute façon impossible de la comparer directement à des valeurs expérimentales. Dans la mesure où la théorie conduit à des résultats comparables à ceux obtenus par d'autres méthodes, elle contribue à un meilleur traitement de la liaison π si elle apporte, en outre, des éclaircissements sur certains problèmes que pose cette liaison.

J. RIESS [8] a montré que la fonction d'onde perturbée par l'application d'un champ magnétique extérieur \vec{H} est une fonction complexe de la forme :

$$\Psi(\mathbf{x}) = a(\mathbf{x}) + i b(\mathbf{x})$$

ou encore

$$\Psi(\mathbf{x}) = R(\mathbf{x}) e^{i \phi(\mathbf{x})}$$

$$\text{avec } \mathbf{x} = (x_1, x_2, \dots, x_{3N}) = (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$$

\mathbf{x} : vecteur-position dans l'espace euclidien à $3N$ dimensions \mathbb{R}^{3N} . On définit ainsi une fonction de phase :

$$\phi(\mathbf{x}) = \text{arctg} \left(\frac{b(\mathbf{x})}{a(\mathbf{x})} \right)$$



Cette fonction de phase a un sens pour tout point \mathbf{x} appartenant à un ensemble de points qui ne soient pas de points nodaux (ensemble de mesure nulle dans \mathbb{R}^{3N}), c'est-à-dire pour lesquels $a(\mathbf{x})$ et $b(\mathbf{x})$ sont analytiques et ne s'annulent pas simultanément. Les liaisons σ rentrent bien dans cette catégorie. Dans le cas où le point \mathbf{x} appartient, au contraire, à un ensemble de points nodaux, la fonction de phase $\phi(\mathbf{x})$ n'est pas définie en ces points et reste seulement analytique en

dehors. Alors que $a(\mathbf{x})$ et $b(\mathbf{x})$ demeurent partout analytiques, $\frac{b(\mathbf{x})}{a(\mathbf{x})}$ n'est plus

fini. A la traversée des points nodaux, on observe en général la discontinuité de $\phi(\mathbf{x})$. On pose alors :

$$\phi(x) = \bar{\phi}_p(x) + f_{p, m\pi}(x)$$

où $\bar{\phi}_p(x)$ est la branche analytique de la fonction \arctg lorsque x décrit une trajectoire analytique P , et $f_{p, m\pi}(x)$ la fonction de pas dont la valeur est une constante c d'un côté et $c + m\pi$ ($m \in \{0, \pm 1, \pm 2, \dots\}$) de l'autre côté du point nodal (x_0). La valeur de c est obtenue par continuité et passage à la limite le long de P de la fonction $\bar{\phi}_p(x)$ lorsque $x \rightarrow x_0$. Les liaisons π fournissent une illustration de ce cas.

Si Ψ_0 est la fonction d'onde de l'électron π de l'éthylène à l'état fondamental, la condition $|\Psi_0|^2 = 0$ définit une région de l'espace de densité électronique nulle - le plan nodal -, et la fonction de phase qui résulte de l'application du champ magnétique extérieur \vec{H} introduira la discontinuité qui vient d'être signalée à la traversée de ce plan. Nous nous proposons d'étudier ce phénomène et de résoudre certaines difficultés qui y sont liées, en particulier, le problème du paramagnétisme indépendant de la température.

TABLEAU I

Valeurs molaires $(-\chi) \cdot 10^6$ uem-cgs

Auteurs Composés	Expérience			Systématique		
	BITTER	VAIDY ANATHAN	BARTER et coll. (A.S)	PASCAL (A.S)	PASCAL PACAULT HOARAU (N.S)	PASCAL GALLAIS LABARRE (S.L)
Ethylène	12,0	15,0	18,8±0,8	18,22	17,3	23,5 20,6
Acétylène	12,5	-	20,8±0,8	17,9	18,8	21,7 18,8

A.S = Ancienne Systématique atomique [4]

N.S = Nouvelle Systématique atomique [5]

S.L = Systématique des Liaisons [6]

Remarque : Dans la dernière colonne, on observe deux valeurs :

— La première obtenue en traitant toutes les liaisons par S.L.,

— La deuxième obtenue en traitant par S.L. les seules liaisons π , et par S.N. les liaisons σ .

II. CONSIDERATIONS THEORIQUES

A. PRINCIPE DE LA METHODE

1. Hamiltonien

Si E_0 est l'énergie d'une molécule supposée dans son état fondamental, l'application d'un champ magnétique uniforme \vec{H} modifie cette énergie. L'énergie perturbée prend la valeur :

$$E = E_0 - \frac{1}{2} \vec{\chi} \cdot (\vec{H} \otimes \vec{H}) \quad (1)$$

Cette relation traduit l'existence d'un phénomène d'aimantation induite : la susceptibilité magnétique y apparait sous la forme d'un tenseur symétrique de second rang.

En supposant que les vibrations ne modifient pas sensiblement le système et qu'une moyenne classique sur toutes les orientations de la molécule est acceptable, on peut écrire :

$$E = E_0 - \frac{1}{2} \bar{\chi} \cdot (\vec{H})^2$$

$$\text{où } \bar{\chi} = \frac{1}{3} \text{Trace}(\vec{\chi}) = \frac{1}{3} (\chi_{xx} + \chi_{yy} + \chi_{zz})$$

Ainsi, pour obtenir la susceptibilité moyenne $\bar{\chi}$ qui est généralement la seule mesurable en magnétochimie, il faudra passer par l'intermédiaire du tenseur des susceptibilités $\vec{\chi}$ et en déterminer les composantes principales pour une molécule fixe dans l'espace. Si ces composantes sont différentes, on définit en outre l'anisotropie $\Delta\bar{\chi}$ donnée par la formule :

$$2\Delta\bar{\chi}^2 = (\chi_{xx} - \chi_{yy})^2 + (\chi_{yy} - \chi_{zz})^2 + (\chi_{zz} - \chi_{xx})^2$$

Il convient de reprendre le problème précédent dans le cadre des équations de la Mécanique Quantique, car c'est en définitive la comparaison de la relation (1) avec l'énergie quantifiée (2-a) satisfaisant à l'équation de Schrödinger qui permettra d'atteindre les méthodes de détermination de χ .

On définit un opérateur hamiltonien de la forme :

$$H = H_0 + H_1$$

$$\text{où } H_0 = \frac{1}{2m} \sum_k \vec{p}_k^2 + V$$

$$H_1 = \frac{e}{2mc} \sum_k (\vec{p}_k \cdot \vec{A}_k + \vec{A}_k \cdot \vec{p}_k) + \sum_k \vec{A}_k^2$$

Dans ces expressions, V est l'énergie potentielle d'un électron dans le champ «self-consistent» produit par les autres particules (électrons et noyaux) :

\vec{p}_k : le moment-orbital conjugué du vecteur position \vec{r}_k (d'origine quelconque) de la particule k :

$$\vec{p}_k = \frac{h}{2\pi i} (\vec{r}_k \times \vec{grad}_k)$$

\vec{A}_k : le potentiel-vecteur au niveau de la k^e particule :

$$\vec{A}_k = \frac{1}{2} (\vec{H} \times \vec{r}_k)$$

$$\vec{H} = \text{rot } \vec{A}_k \text{ et } \text{div } \vec{A}_k = 0$$

Soulignons que cette dernière condition assure l'invariance de jauge de ce potentiel lors du changement d'origine du référentiel.

2. Equations d'Euler déduites de la méthode variationnelle

Les raisonnements suivis quant à l'application de la méthode de variation à la détermination des susceptibilités diamagnétiques ont été détaillées par M.J.STEPHEN [9] et développés par J. TILLIEU [10]. F. DUPONT - BOURDELET, J. TILLIEU et J. GUY [11] les ont généralisés au calcul variationnel des propriétés moléculaires. Nous allons nous borner à en indiquer ici les résultats fondamentaux qui nous sont nécessaires.

Si la fonction propre électronique Ψ_0 caractérisant l'état électronique fondamental de la molécule est supposée réelle et solution normalisée de l'équation:

$$H_0 \Psi_0 = E_0 \Psi_0$$

la méthode de variation a permis de montrer que la correction du premier ordre en \vec{H} de cette fonction doit être imaginaire pure. Il est inutile de poursuivre plus avant le développement de Ψ en introduisant des puissances ≥ 2 en \vec{H} car ces termes supplémentaires n'auraient aucune influence sur les énergies qui nous sont utiles.

Nous écrivons donc la fonction propre perturbée sous la forme :

$$\Psi = \Psi_0 \left[1 + i \frac{\pi e}{hc} \vec{H} \cdot \vec{G} \right] \quad (2)$$

où \vec{G} est une fonction vectorielle inconnue, réelle, dont les trois composantes sont des fonctions des coordonnées des divers électrons.

En outre, il est relié à la fonction de phase au sens de RIESS par la relation :

$$\phi = \text{arctg} \left(\frac{\pi e}{hc} \vec{\mathcal{H}} \cdot \vec{G} \right)$$

Conformément à l'idée directrice de cette méthode, il convient de déterminer le vecteur \vec{G} de manière à rendre minimum la valeur de E représentant l'énergie de la molécule dans l'état fondamental en présence du champ perturbateur $\vec{\mathcal{H}}$:

$$E = \frac{\langle \Psi | H | \Psi^* \rangle}{\langle \Psi | \Psi^* \rangle} \quad (2-a)$$

La condition d'extremum pour l'énergie établit que les composantes G_u ($u = x, y, z$) de \vec{G} doivent satisfaire aux équations aux dérivées partielles suivantes :

$$\sum_k \vec{\nabla}_k (\Psi_0^2 \vec{\nabla}_k G_u) = \sum_k (\vec{r}_k \times \vec{\nabla}_k)_u \Psi_0^2 \quad (3)$$

Ce sont les équations d'Euler du problème. Il est à souligner que la détermination de \vec{G} nécessite la seule connaissance de Ψ_0 .

3. Réduction du problème à l'étude d'équations mono-électroniques.

Une simplification très intéressante pour la résolution de (3) apparaît rapidement lorsque l'on admet que la fonction propre totale non perturbée peut être convenablement représentée par un produit simple d'orbitales, soit :

$$\Psi_0(1, 2, \dots, 2n) = \prod_{k=1}^{2n} \Phi_{k0}(k) \quad (4)$$

Cette formulation présente l'avantage de conduire immédiatement à une séparation des coordonnées des divers électrons

Les orbitales non perturbées Φ_{k0} sont fonctions propres d'une même équation du type :

$$[H^N(k) + V(k)] \Phi_{k0}(k) = E_{k0} \Phi_{k0}(k)$$

et peuvent toujours être prises réelles.

Dans de telles conditions, il est possible de montrer que l'orbitale Φ_k perturbée par le champ $\vec{\mathcal{H}}$ est complexe ; il suffira de limiter son développement aux termes du 1^{er} ordre en $\vec{\mathcal{H}}$, elle prend alors la forme :

$$\Phi_k = \Phi_{k0} \left[1 + i \frac{\pi e}{hc} \vec{h} \cdot \vec{G}_k \right] \quad (5)$$

où la fonction vectorielle \vec{G}_k est réelle et ne dépendra plus que des coordonnées du k^e électron. Par ailleurs, elle est liée à la fonction de phase ϕ_k par la relation :

$$\phi_k = \arctg \left(\frac{\pi e}{hc} \vec{h} \cdot \vec{G}_k \right)$$

Ceci revient à admettre pour \vec{G} la forme :

$$\vec{G}(1, 2, \dots, 2n) = \sum_{k=1}^{2n} \vec{G}_k(k) \quad (6)$$

pourvu que les composantes G_{ku} ($u = x, y, z$) des divers vecteurs \vec{G}_k soient solutions des équations mono-électroniques séparées :

$$\vec{\nabla} \left[\Phi_{k0}^2 \vec{\nabla} G_{ku} \right] = \left[\vec{r}_k \times \vec{\nabla}_k \right]_u \Phi_{k0}^2 \quad (7)$$

La résolution de ces équations mono-électroniques (7) portant sur une seule inconnue partielle \vec{G}_k assure celle de (3).

Cette possibilité de séparer (3) en (7) est d'une importance théorique fondamentale, car elle rend la susceptibilité magnétique totale $\bar{\chi}$ attachée à la fonction propre Ψ_0 déductible de la relation d'additivité des susceptibilités magnétiques partielles attachées aux orbitales Φ_{k0} et permet de ce fait l'élaboration d'une systématique magnétochimique théorique. Il devient, dans ces conditions, possible d'exprimer chacune des composantes tensorielles de $\bar{\chi}$ en fonction des composantes tensorielles partielles de $\bar{\chi}_k$:

$$\bar{\chi}_{uu} = \sum_k \bar{\chi}_{kuu} \quad (8)$$

On peut critiquer l'hypothèse de la fonction propre totale (3) car elle n'est évidemment pas conforme au principe d'exclusion de PAULI. B. MANGEOT [12] a montré qu'une telle relation (8) reste encore valable dans le cadre de la théorie du champ auto-cohérent de HARTREE-FOCK, c'est-à-dire lorsque l'on part d'un produit antisymétrisé de spinorbitales (déterminant de SLATER), les spinorbitales utilisées correspondant à des solutions approchées des équations de HARTREE-FOCK obtenues à l'aide d'un procédé préconisé par SLATER (trous de FERMÍ identiques pour toutes les orbitales). Ce résultat est important car il prouve que le respect du principe d'exclusion de PAULI n'altère pas fondamentalement les propriétés d'additivité découlant pour $\bar{\chi}$ des théories plus simples.

B. ETUDE D'UN PROBLEME ATOMIQUE

1. Hypothèse d'une solution rigoureuse dans les cas limites

D'une façon générale, les équations aux dérivées partielles (7) ne peuvent pas être résolues d'une manière rigoureuse. Discutons le problème dans les cas limites.

Dans le cadre habituel de la méthode L.C.A.O. , nous considérons que l'orbitale Φ_{k0} représentative de l'état fondamental est construite sur la base de deux orbitales atomiques φ_{10} et φ_{20} centrées sur les noyaux distants de R :

$$\Phi_{k0} = \varphi_{10} + \varphi_{20} \quad (9)$$

Nous supposons en plus qu'elle est normée.

Il est tout à fait possible de généraliser cette manière de faire en présence du champ \vec{H} . En accord avec l'idée originale de F. LONDON [13], nous pouvons effectuer en premier lieu la perturbation des orbitales atomiques par le champ magnétique \vec{H} . Nous construisons ensuite l'orbitale perturbée Φ_k , en étendant la méthode L.C.A.O. , sur la base formée par ces orbitales atomiques modifiées et dont la correction limitée aux termes du 1^{er} ordre en \vec{H} est également imaginaire pure. Nous prenons donc :

$$\Phi_k = \varphi_{10} \left[1 + i \frac{\pi e}{hc} \vec{H} \cdot \vec{g}_1 \right] + \varphi_{20} \left[1 + i \frac{\pi e}{hc} \vec{H} \cdot \vec{g}_2 \right]$$

ou encore :

$$\Phi_k = (\varphi_{10} + \varphi_{20}) \left[1 + i \frac{\pi e}{hc} \vec{H} \cdot \frac{\varphi_{10} \vec{g}_1 + \varphi_{20} \vec{g}_2}{\varphi_{10} + \varphi_{20}} \right] \quad (10)$$

Comme par ailleurs l'orbitale perturbée Φ_k a la forme (5), l'identification des deuxièmes membres de (5) et de (10), compte-tenu de (9), donne :

$$\vec{G}_k = \frac{\varphi_{10} \vec{g}_1 + \varphi_{20} \vec{g}_2}{\varphi_{10} + \varphi_{20}} \quad (11)$$

Nous pouvons généraliser ce résultat. Ecrivons la fonction propre à l'état fondamental sous la forme :

$$\Phi_{k0} = \sum_i c_{ki} \varphi_{i0}$$

où les coefficients c_{ki} ont été calculés de manière à rendre minimum l'énergie. En poursuivant le même raisonnement, nous obtenons un vecteur \vec{G}_k tel que .

$$\vec{G}_k = \frac{\sum_i c_{ki} \varphi_{i0} \vec{g}_i}{\sum_i c_{ki} \varphi_{i0}}$$

La forme (11) de \vec{G}_k offre l'intérêt de tendre vers la véritable solution de (7) aussi bien lorsque la distance internucléaire R devient très grande (atomes isolés) que lorsque cette distance tend vers zéro (atomes unifiés). Dans ces deux cas limites, \vec{G}_k tend vers \vec{g}_i ($i = 1, 2$), \vec{g}_i étant la fonction de variation attachée à φ_{i0} vers laquelle tend Φ_{k0} et dont les composantes sont solutions rigoureuses des équations aux dérivées partielles de même type que (7) :

$$\vec{\nabla} [\varphi_{i0}^2 \vec{\nabla} g_{iu}] = [\vec{r}_i \times \vec{\nabla}_i]_u \varphi_{i0}^2 \quad (12)$$

On obtient ainsi \vec{g}_i par la seule connaissance de φ_{i0} : c'est un vecteur réel dépendant des seules coordonnées d'espace du k^e électron.

Le vecteur \vec{G}_k qu'on obtient de cette façon, par la détermination préalable des vecteurs \vec{g}_i , n'est pas solution rigoureuse de (7). Comme une telle solution ne serait accessible que par d'autres voies (résolution numérique à l'aide des équations intégrales de FREDHOLM [14]), nous admettons qu'il fournit une solution approchée intéressante et valable :

- intéressante, car on l'a déterminée sans ajustement de paramètres [10],
- valable, car tendant vers une solution rigoureuse dans les cas limites ($R \rightarrow \infty$ et $R \rightarrow 0$), elle pourra convenir pour toute valeur intermédiaire de la distance internucléaire R . C'est d'autant plus vrai que le recouvrement entre les orbitales atomiques φ_{i0} sur la base desquelles Φ_{k0} est construite est plus faible.

2. Résolution de l'équation d'Euler associée à l'orbitale $2p_z$

On peut présenter (12) de la manière intrinsèque suivante, particulièrement utile lorsque l'on désire traiter le problème à l'aide des coordonnées non cartésiennes :

$$\vec{\nabla}^2 (\varphi_0 \vec{g}) - \vec{g} \vec{\nabla}^2 \varphi_0 = - 2 \vec{\nabla} \times (\varphi_0 \vec{r}) \quad (13)$$

où l'opérateur $\vec{\nabla}^2$ a la signification $-\text{rot rot} + \text{grad.div}$ lorsqu'il est appliqué à un vecteur, tandis qu'agissant sur un scalaire il est identique au laplacien.

D'une façon générale, on ne peut pas trouver la solution rigoureuse de (12) ou de (13). On a pu tout de même les résoudre :

- si φ_0 est une orbitale hydrogénoïde $1s$, auquel cas $\vec{g} = \vec{0}$ (orbitale présentant la symétrie sphérique) ;

— si φ_0 est une orbitale de type gaussien :

$$\varphi_0 = N e^{-(\alpha x^2 + \beta y^2 + \gamma z^2)}$$

auquel cas [21] :

$$g_x = \frac{\gamma - \beta}{\gamma + \beta} yz \quad g_y = \frac{\alpha - \gamma}{\alpha + \gamma} zx \quad g_z = \frac{\beta - \gamma}{\beta + \gamma} xy$$

Nous allons montrer qu'une solution rigoureuse de (13) peut-être également obtenue dans le cas où la fonction d'onde atomique φ_0 est du type $2p_z$ de SLATER :

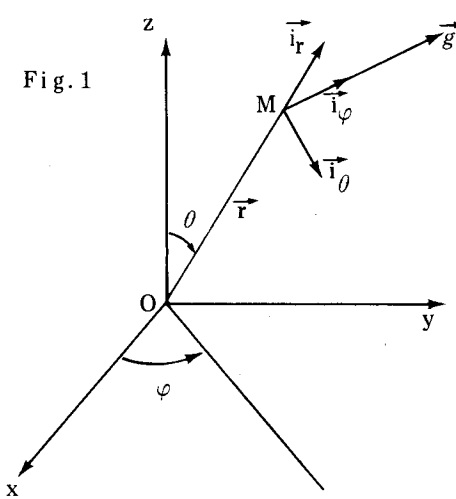


Fig. 1

$$\varphi_0 = \sqrt{\frac{\alpha^5}{\pi}} z e^{-\alpha r} = \sqrt{\frac{\alpha^5}{\pi}} r \cos \theta \cdot e^{-\alpha r}$$

En traitant le problème en coordonnées sphériques, on est conduit, compte-tenu de la symétrie de révolution cylindrique de l'orbitale $2p_z$ autour de l'axe des z,

d'une part, à avoir des composantes nulles pour \vec{g} :

$$\begin{aligned} g_r &= 0 \\ g_\theta &= 0 \\ g_\varphi &\neq 0 \end{aligned}$$

— d'autre part, à considérer la composante non nulle indépendante de la variable φ . Dans ces conditions, nous cherchons une solution de la forme :

$$\vec{g} = H(r) \Omega(\theta) \vec{i}_\varphi \tag{14}$$

qui assure la séparation des variables dans la résolution de (13).

La fonction de phase ϕ liée à \vec{g} sera donnée par :

$$\phi = \text{arctg} \left[\frac{\pi e}{hc} \vec{\mathcal{H}} \cdot H(r) \Omega(\theta) \vec{i}_\varphi \right]$$

On peut considérer le plan xOy comme plan nodal, pour l'orbitale $2p_z$ ($|2p_z|^2 = 0$ pour $z = 0$). En accord avec la théorie de RIESS [8], la quantité

$\frac{\pi e}{hc} \vec{\mathcal{H}} \cdot H(r) \Omega(\theta) \vec{i}_\varphi$ est analytique en dehors de ce plan, et subira une discontinuité

à la traversée de ce plan alors que la fonction de phase ϕ sera, suivant que z tend vers zéro par valeurs positives ou négatives, de la forme :

$$\phi = \bar{\phi}_p + c = \bar{\phi}_p + \frac{\pi}{2}$$

ou

$$\phi = \bar{\phi}_p + c + m\pi = \bar{\phi}_p + \frac{\pi}{2} + m\pi$$

Seule la fonction angulaire $\Omega(\theta)$ peut assurer une telle discontinuité et il est évident que cette situation a lieu si l'on prend :

$$\Omega(\theta) = \operatorname{tg} \theta \quad (15)$$

En substituant \vec{g} dans (13) compte-tenu de (14) et de (15), nous obtenons une équation différentielle à une dimension qui s'écrit :

$$r \frac{d^2 H(r)}{dr^2} + (4 - 2\alpha r) \frac{dH(r)}{dr} + 2r = 0 \quad (16)$$

La résolution de (16) fournira la fonction radiale de \vec{g} . La solution générale de cette équation a pour expression :

$$H(r) = \left[\frac{1}{\alpha} r + \frac{2}{\alpha^2} \operatorname{Log} r - \frac{3}{\alpha^3} \frac{1}{r} - \frac{3}{2\alpha^4} \frac{1}{r^2} - \frac{1}{2\alpha^5} \frac{1}{r^3} \right] + C \int_{-\infty}^r \frac{e^{-2\alpha r}}{r} dr \quad (17)$$

Les corrections du 1^{er} ordre en $\vec{\mathcal{H}}$ de l'orbitale $2p_z$ ont les expressions analytiques suivantes, suivant la direction d'application du champ $\vec{\mathcal{H}}$:

$$\text{suivant Ox} : i \frac{\pi e}{hc} \sqrt{\frac{\alpha^5}{\pi}} e^{-\alpha r} H(r) r \sin \theta \cos \left(\varphi + \frac{\pi}{2} \right) = -i \frac{\pi e}{hc} \sqrt{\frac{\alpha^5}{\pi}} e^{-\alpha r} H(r) y$$

$$\text{suivant Oy} : i \frac{\pi e}{hc} \sqrt{\frac{\alpha^5}{\pi}} e^{-\alpha r} H(r) r \sin \theta \sin \left(\varphi + \frac{\pi}{2} \right) = i \frac{\pi e}{hc} \sqrt{\frac{\alpha^5}{\pi}} e^{-\alpha r} H(r) x$$

$$\text{suivant Oz} : 0$$

auxquelles correspondent les composantes cartésiennes suivantes de \vec{g} :

$$\begin{aligned} g_x &= -H(r) \frac{y}{z} \\ g_y &= H(r) \frac{x}{z} \\ g_z &= 0 \end{aligned} \quad (18)$$

3. Expression de la fonction de variation complète \vec{g} associée à $2p_z$

Bien-entendu, le vecteur \vec{g} , solution des équations (12) - et (13) - devra satisfaire aux conditions générales de la Mécanique Quantique ; c'est-à-dire que φ modifiée par \vec{H} et définie par :

$$\varphi = \varphi_0 \left[1 + i \frac{\pi e}{hc} \vec{H} \cdot \vec{g} \right] \quad (19)$$

doit être uniforme et de carré sommable.

Etant donnée l'expression analytique (17) de $H(r)$ trouvée pour l'orbitale $\varphi_0 = 2p_z$, la sommabilité de $|\varphi|^2$ n'est assurée pour r tendant vers l'infini que si $C \equiv 0$. J. GUY, M. HARRAND et J. TILLIEU [15] ont admis une condition analogue pour ne pas avoir à tenir compte d'une exponentielle-intégrale dans l'expression analytique de la fonction de variation utilisée pour le calcul de la polarisabilité de la couche atomique hydrogénéoïde $2s$.

Une fois que cette condition est remplie, on notera par ailleurs que l'intégration de $(\varphi_0 \vec{g})^2$ introduira une divergence pour $r = 0$. On est ainsi en présence d'une solution rigoureuse de l'équation d'Euler d'un problème atomique, dont l'expression analytique ne semble pas convenir au sens de la Mécanique Quantique qui suppose que la densité électronique perturbée par le champ \vec{H} ne doit pas subir une correction infiniment grande au niveau du noyau. On vérifiera que c'est la quantité $(\varphi_0^2 \vec{g})$ qui est sommable. Compte-tenu des propriétés générales des \vec{G}_k associés aux Φ_{k0} ,

nous admettons que cette condition sur \vec{g} est suffisante pour le calcul des susceptibilités diamagnétiques.

Nous garderons donc finalement comme expression analytique de la fonction de variation complète et exacte associée à l'orbitale atomique $2p_z$:

$$\vec{g} = \left[\frac{1}{\alpha} r + \frac{2}{\alpha^2} \text{Log} r - \frac{3}{\alpha^3 r} - \frac{3}{2\alpha^4 r^2} - \frac{1}{2\alpha^5 r^3} \right] \text{tg } \theta \vec{r}_\varphi \quad (20)$$

Ses composantes cartésiennes sont données par les relations (18) en identifiant la quantité entre-crochets à $H(r)$.

C. RECHERCHE D'UNE FONCTION DE VARIATION \vec{G} ASSOCIÉE A LA LIAISON π

1. Sur la représentation L. C. A. O. de la liaison π

Dans le cadre de l'approximation L. C. A. O. on peut admettre que la liaison π soit bien représentée par une combinaison linéaire de deux orbitales atomiques $2p_z$ du type de SLATER :



$$\varphi_{01} = 2p_{z1} \quad \text{et} \quad \varphi_{02} = 2p_{z2}$$

associées aux atomes de Carbone constituant la liaison. On écrit, en supposant l'orbitale normée :

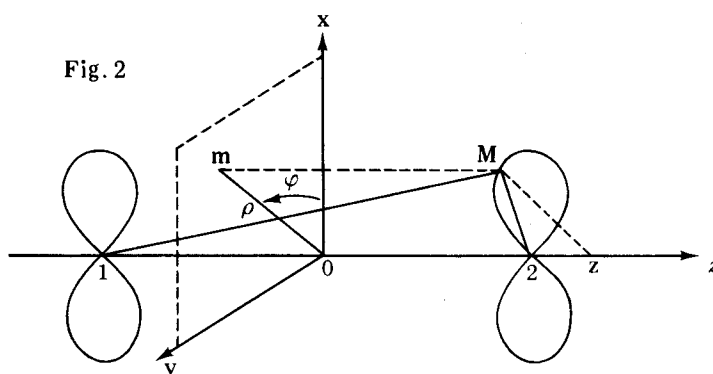
$$\Pi_0 = \varphi_{10} + \varphi_{20} \quad (21)$$

On peut noter que cette orbitale est seule dans sa classe de symétrie ($\Pi_0 \in B_{3u}$ du groupe de symétrie D_{2h}), elle constitue donc une orbitale moléculaire.

En coordonnées semi-polaires, on peut donner à (21) la forme analytique générale suivante :

$$\Pi_0(x, y, z) = F(\rho, z) \cos \varphi \quad (22)$$

L'axe des z coïncide avec cette liaison. L'origine est prise en son milieu O qui s'identifie d'ailleurs ici à son centre de gravité électronique (liaison homonucléaire). En fait, on peut la choisir arbitrairement sur l'axe des z :



La Figure 2 précise le choix des autres axes par rapport aux orbitales atomiques φ_{01} et φ_{02} . Nous garderons cette dénomination des orbitales atomiques, que les atomes de Carbone soient engagés ou non dans la liaison π .

Cette orbitale L. C. A. O. couramment admise pour représenter la liaison π de l'éthylène convient pour le calcul de certaines grandeurs physiques telles que le moment dipolaire de $C=C$. Mais elle est en fait mal adaptée à l'application du champ magnétique \vec{H} suivant cette liaison. Essayons de voir ce problème.

Soit Π_{0x} la fonction propre de l'équation de Schrödinger

$$H_0 \Pi_{0x} = E_0 \Pi_{0x} \quad (22-a)$$

où l'hamiltonien s'écrit :

$$H_0 = -\frac{1}{2} \Delta + V \quad (22-b)$$

On démontre que si Π_{0x} est une fonction propre ayant la forme analytique (22), V est un potentiel à symétrie cylindrique (fonction uniquement de ρ et de z).

Dans ces conditions, l'orbitale *fictive* Π_{0y} qui se déduit de Π_{0x} par rotation de $\frac{\pi}{2}$ autour de la liaison est aussi fonction propre de H_0 pour la valeur propre E_0 . Cette dégénérescence entre Π_{0x} et Π_{0y} se traduit par (22-a) à laquelle on joint l'équation analogue suivante :

$$H_0 \Pi_{0y} = E_0 \Pi_{0y} \quad (22-c)$$

Considérons une fonction propre Π_k de H_0 différente de Π_{0x} et de valeur propre $E_k \neq E_0$:

$$H_0 \Pi_k = E_k \Pi_k \quad (22-d)$$

Appliquons un champ magnétique \vec{H} suivant la liaison. L'équation du 1^{er} ordre en \vec{H} du problème variationnel considéré s'écrit, compte-tenu du fait que l'énergie du 1^{er} ordre est supposée nulle ($E^{(1)} = 0$: système diamagnétique) [11] :

$$(H_0 - E_0) \Pi_1 + H_1 \Pi_{0x} = 0 \quad (22-e)$$

Multiplions à gauche par Π_{0k} et intégrons. Nous obtenons :

$$\langle \Pi_{0k} | H_0 - E_0 | \Pi_1 \rangle + \langle \Pi_{0k} | H_1 | \Pi_{0x} \rangle = 0 \quad (22-f)$$

Dans cette relation l'opérateur de perturbation H_1 est de la forme :

$$H_1 = \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

L'application de H_1 sur Π_{0x} génère Π_{0y} (au signe près) :

$$H_1 \Pi_{0x} = -\Pi_{0y} \quad (22-g)$$

Dans ces conditions, la relation (22-f) peut encore s'écrire :

$$\langle \Pi_{ok} | H_0 - E_0 | \Pi_1 \rangle - \langle \Pi_{ok} | \Pi_{oy} \rangle = 0$$

celle-ci se ramène finalement à :

$$\langle \Pi_1 | H_0 - E_0 | \Pi_{ok} \rangle = 0 \quad (22-h)$$

étant donné que Π_{ok} et Π_{oy} sont orthogonales. Compte-tenu de (22-d), on en déduit :

$$(E_k - E_0) \langle \Pi_1 | \Pi_{ok} \rangle = 0 \quad (22-i)$$

Π_1 est donc orthogonale à tout Π_{ok} fonction propre de H_0 . Or, Π_1 doit être développée sur la base des orbitales dégénérées Π_{ox} et Π_{oy} :

$$\Pi_1 = \alpha \Pi_{ox} + \beta \Pi_{oy}$$

Comme Π_1 est orthogonale à Π_k , donc à Π_{ox} (condition « restrictive » de TIL-LIEU [11]), il reste :

$$\Pi_1 = \beta \Pi_{oy} \quad (22-j)$$

Dans ces conditions, on peut écrire en tenant compte de (22-c) :

$$(H_0 - E_0) \Pi_1 = 0 \quad (22-k)$$

et de la relation (22-e), on peut dès lors déduire :

$$H_1 \Pi_{ox} = 0 \quad (22-l)$$

De cette étude, on peut conclure que l'hypothèse du potentiel à symétrie cylindrique dans l'hamiltonien de l'état fondamental conduit à des relations (22-g) et (22-l) attachant des propriétés contradictoires à Π_{ox} , ce qui rend impossible l'équation d'Euler du 1^{er} ordre en $\vec{\mathcal{H}}$. Il convient donc d'arriver à tenir compte des environnements électroniques des atomes d'Hydrogène de la molécule, car ceux-ci sont les seuls responsables des écarts vis-à-vis de la symétrie cylindrique (passage du groupe de symétrie $D_{\infty h}$ au groupe de symétrie D_{2h}).

On peut lever la dégénérescence entre Π_{ox} et Π_{oy} quand $\vec{\mathcal{H}}$ est appliqué parallèlement à la liaison en prenant comme fonction propre adaptée à la perturbation :

$$\Pi_o = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Pi_{ox} \pm i \Pi_{oy}]$$

Mais on se trouverait ainsi en présence d'orbitales complexes à l'état fondamental : la présente théorie les exclut (sauf dans des cas particuliers ; cf II. D-2). Par ailleurs, le plan nodal se réduirait à une ligne nodale : on modifierait alors la structure électronique de la molécule, ce qui n'est pas acceptable.

Malgré ces critiques, les hypothèses faites sur la représentation de l'orbitale π par une combinaison linéaire des orbitales $2p_z$ de deux atomes de Carbone, sont avantageuses en raison de leur simplicité ; de plus, elles semblent fondées sur des bases théoriques raisonnables (Théorie des Groupes).

2. Expression analytique de \vec{G} associé à la liaison π .

Lors de l'application du champ magnétique \vec{H} , l'orbitale L. C. A. O. Π_0 subit une correction du 1^{er} ordre en \vec{H} et l'orbitale perturbée aura la forme prévue en (5), soit :

$$\Pi = \Pi_0 \left[1 + i \frac{\pi e}{hc} \vec{H} \cdot \vec{G} \right]$$

Les orbitales atomiques φ_{0i} perturbées deviendront, d'après (19) :

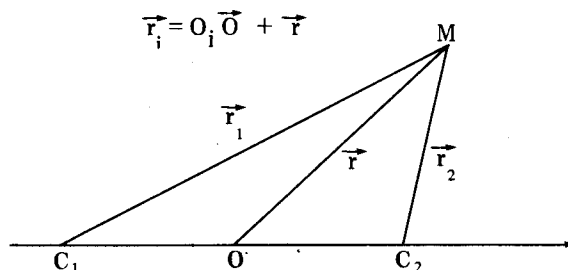
$$\varphi_1 = \varphi_{01} \left[1 + i \frac{\pi e}{hc} \vec{H} \cdot \vec{g}_1 \right]$$

$$\varphi_2 = \varphi_{02} \left[1 + i \frac{\pi e}{hc} \vec{H} \cdot \vec{g}_2 \right]$$

Il convient de remarquer ici que les vecteurs \vec{g}_i associés aux orbitales atomiques φ_{0i} doivent, en principe, être calculés pour une origine commune O. Mais, comme ils sont beaucoup plus faciles à déterminer séparément en choisissant une origine confondue avec le noyau i , c'est en fait avec ces origines que l'on traitera d'abord le problème (cf. II. B - 2). On introduira ensuite la correction nécessaire en utilisant la relation d'invariance de jauge sur \vec{g}_i :

$$\vec{g}_i^* = \vec{g}_i - \vec{R} \times \vec{r} \quad (23)$$

les deux vecteurs-positions se trouvant liés par la relation de changement d'origine :



$$\vec{R} = \vec{C}_1 \vec{O} = \vec{O} \vec{C}_2 = \frac{\vec{C}_1 \vec{C}_2}{2}$$

Le vecteur \vec{G} attachée à l'orbitale moléculaire Π_0 , aura d'après (11) et compte-tenu de (23), l'expression suivante :

$$\vec{G} = \frac{\varphi_{01} \vec{g}_1 + \varphi_{02} \vec{g}_2}{\varphi_{01} + \varphi_{02}} - \frac{\varphi_{01} - \varphi_{02}}{\varphi_{01} + \varphi_{02}} (\vec{R} \times \vec{r}) \quad (24)$$

Dans cette expression, les vecteurs \vec{g}_i attachés aux orbitales atomiques φ_{0i} sont définis par leur expression analytique trouvé en (20).

En supposant que Π_0 présente la forme analytique (22) qui introduit la variable angulaire φ , les composantes cartésiennes de \vec{G} sont du type :

$$\begin{aligned} G_x &= H_x(\rho, z) \sin \varphi \\ G_y &= -H_x(\rho, z) \cos \varphi + \frac{H_y(\rho, z)}{\cos \varphi} \\ G_z &= H_z(\rho, z) \operatorname{tg} \varphi \end{aligned} \quad (25)$$

avec $x = \rho \cos \varphi$ et $y = \rho \sin \varphi$

Dans un système de coordonnées semi-polaires, les composantes de \vec{G} sont de la forme :

$$\begin{aligned} G_\rho &= H_\rho(\rho, z) \operatorname{tg} \varphi \\ G_z &= H_z(\rho, z) \operatorname{tg} \varphi \\ G_\varphi &= H_\varphi(\rho, z) \end{aligned} \quad (26)$$

Les relations de passage des composantes cartésiennes G_x, G_y, G_z , aux composantes semi-polaires G_ρ, G_y et G_z conduisent à des expressions mieux adaptées à la symétrie du problème traité.

Il suffit de définir les deux nouvelles fonctions :

$$H_\rho(\rho, z) = H_y(\rho, z)$$

et

$$H_\varphi(\rho, z) = H_y(\rho, z) - H_x(\rho, z)$$

pour obtenir (26).

3. Remarques sur \vec{G}

Le vecteur \vec{G} obtenu en (24) appelle les remarques suivantes :

a) - On observe que les premières ionisations et les premières excitations intéressent essentiellement les orbitales Π_0 (orbitale liante) et Π_0^* (orbitale anti-liante) qui sont respectivement la dernière orbitale occupée et la première orbitale inoccupée pour l'état fondamental de la molécule d'éthylène. L'écart entre les énergies de ces orbitales est donc le plus faible de ceux qu'on observe sur les autres orbitales liantes et les orbitales anti-liantes correspondantes. Les orbitales Π_0 et Π_0^* sont, de ce fait, caractérisées par le recouvrement assez faible entre les orbitales atomiques $2p_{z1}$, et $2p_{z2}$ sur la base desquelles elles sont construites. Nous avons souligné plus haut (Cf II-B-1) que l'approximation sur \vec{G} est d'autant meilleure qu'on se trouve dans ce cas avec l'orbitale L. C. A. O. qui lui est associée. Dans ces conditions, il est possible d'espérer avec \vec{G} donné par (24) des résultats acceptables aussi raisonnablement que dans le cadre habituel de la méthode L. C. A. O. en l'absence du champ magnétique \vec{H} .

b) - Pour la définition des composantes du vecteur \vec{G} exact, nous utilisons les équations suivantes qui sont une forme équivalente de (7) :

$$\Delta (\Pi_0 G_u) - G_u \Delta (\Pi_0) = 2 \left[v \frac{\partial \Pi_0}{\partial w} - w \frac{\partial \Pi_0}{\partial v} \right] \quad (27)$$

$$(u, v, w = x, y, z)$$

J.GUY, J-R.DIDRY et A.SALES [16] ont montré, qu'à partir de la forme analytique (22) de Π_0 , les composantes de \vec{G} exact doivent avoir les formes analytiques (25) ou (26) selon le système de coordonnées utilisé, et qu'elles peuvent être obtenues à partir d'équations indépendantes de la variable φ déduites des équations (27). L'élimination de la variable φ conduit ainsi à une étude magnétique de la liaison π beaucoup plus simple. Toutefois, la résolution de ces équations ne se fait d'une façon rigoureuse que par la méthode itérative de FREDHLOM, méthode qu'il n'a encore été possible d'exploiter que dans des cas simples [14]

1. Ethylène.

Le calcul des susceptibilités et des anisotropies magnétiques dépend de la détermination préalable du vecteur \vec{G} . La théorie qui vient d'être développée permet d'obtenir d'une manière approchée et sans ajustement de paramètres ses composantes cartésiennes et semi-polaires, si la fonction propre représentative de l'électron π dans son état fondamental est prise de la forme L. C. A. O.

En (25), nous avons les formes analytiques des composantes cartésiennes de \vec{G} . Elles peuvent être portées dans les quadratures suivantes :

$$\chi_{uv} = -\frac{\mathcal{N}e^2}{4mc^2} \left\{ \langle \Pi_o | \vec{r}^2 \delta_{uv} - uv | \Pi_o \rangle \right. \\ \left. + \langle \Pi_o | G_u (\vec{r} \times \vec{\nabla})_v + G_v (\vec{r} \times \vec{\nabla})_u | \Pi_o \rangle \right\} \quad (28)$$

(u , v , w = x , y , z)

ce qui permet d'atteindre les valeurs approchées des composantes tensorielles de la susceptibilité moyenne $\bar{\chi}$:

Dans (28), \mathcal{N} est le nombre d'Avogadro ;
 \vec{r} le vecteur position de l'élection π (l'origine étant prise au milieu de la liaison) ;
 δ_{uv} le symbole de Krönecker.

Le nombre d'Avogadro a été introduit pour tenir compte du fait que les susceptibilités diamagnétiques ainsi que leurs anisotropies sont usuellement exprimées en quantités molaires. La première quadrature fournit le terme de LANGEVIN ou encore la susceptibilité diamagnétique χ_{uv}^L , tandis que la deuxième quadrature donne une évaluation du terme correctif de la susceptibilité paramagnétique χ_{uv}^+ .

Après avoir choisi pour O_x , O_y et O_z des axes privilégiés liés à la symétrie de l'orbitale traitée, il suffira de calculer les susceptibilités principales obtenues pour $u = v$. Dès lors, on s'intéressera à la détermination de la trace du tenseur $\vec{\chi}$, ainsi que des différences :

$$\left(\chi_{xx} - \chi_{yy} \right) \quad \left(\chi_{yy} - \chi_{zz} \right) \quad \left(\chi_{zz} - \chi_{xx} \right)$$

caractéristiques de son anisotropie. En accord avec une idée de J. HOARAU [17], fondée sur l'analyse des susceptibilités principales des hydrocarbures aromatiques, on peut utilement compléter le calcul par celui de l'anisotropie définie par la relation :

$$\Delta \chi = \chi_{\perp} - \chi_{\parallel}$$

où χ_{\perp} est la susceptibilité suivant la direction perpendiculaire au plan nodal ;
 χ_{\parallel} est la susceptibilité suivant la direction parallèle à ce plan.

2. Acétylène.

Nous supposons que les deux paires d'élections π de l'acétylène sont convenablement décrits par les deux fonctions d'espace :

$$\Pi_{Ox} = F(\rho, z) \cos \varphi$$

$$\Pi_{Oy} = F(\rho, z) \sin \varphi$$

Ces deux fonctions du type L. C. A. O (21) sont dégénérées. La levée de la dégénérescence dépend de la direction d'application du champ.

a) - Si le champ magnétique \vec{H} est appliqué suivant la liaison, la symétrie du système perturbé reste la même que celle du système à l'état fondamental (symétrie cylindrique autour de la liaison). La fonction propre adaptée à la perturbation et présentant cette symétrie sera complexe :

$$\Pi_0 = \frac{\sqrt{2}}{2} [\Pi_{0x} + i \Pi_{0y}]$$

Elle est fonction propre de H_0 et aussi de M_z , tel que :

$$\frac{h}{2\pi i} M_z = \frac{h}{2\pi i} (\vec{p} \cdot \vec{A} + \vec{A} \cdot \vec{p}) = \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

puisqu'elle ne dépend de φ que par un facteur en $e^{+i\varphi}$
Il s'ensuit que : $G_z = 0$. Donc $\chi_{zz} = \chi_{zz}^L$

b) - Si le champ magnétique \vec{H} est normal à la liaison, suivant Ox par exemple, le système perturbé ne présente plus la symétrie cylindrique ; l'une des paires d'élections π sera décrite par Π_{0x} , l'autre par Π_{0y} . Le problème devient identique à celui traité pour la liaison π éthylénique. On prendra comme valeur de la susceptibilité suivant la normale à la liaison la moyenne :

$$\frac{\chi_{xx} + \chi_{yy}}{2}$$

L'anisotropie se simplifie et ne fait apparaître que la différence :

$$\Delta \chi = \chi_{zz} - \frac{\chi_{xx} + \chi_{yy}}{2}$$

Le traitement des liaisons π éthyléniques et acétyléniques en coordonnées cartésiennes présente l'avantage de fournir des résultats partiels sur le calcul de la susceptibilité moyenne $\bar{\chi}$. Par contre, les formules trouvées en coordonnées semi-polaires [16], qui sont simplifiées par l'élimination de la variable φ , ne permettent que de la calculer directement. Dans les deux systèmes de coordonnées, il est possible d'évaluer séparément les différences caractéristiques de l'anisotropie. Les calculs, effectués par voie analytique ou par la méthode numérique à l'ordinateur, ne soulèvent pas de problème de divergence malgré la présence des singularités aux noyaux dans la fonction de variation \vec{g}_1 (20).

III. RESULTATS ET DISCUSSION

Nous avons rassemblé dans les Tableaux II, III, IV et V les valeurs que nous avons trouvées pour les composantes du tenseur de susceptibilité $\vec{\chi}$ des électrons π de l'éthylène et de l'acétylène, la susceptibilité moyenne, les différences caractéristiques de l'anisotropie, ainsi que l'anisotropie au sens de HOARAU. De l'examen de de ces résultats, on peut tirer les conclusions suivantes :

a) - Ces valeurs sont comparables avec celles que d'autres auteurs ont trouvées en ce qui concerne la susceptibilité moyenne $\bar{\chi}$ et l'anisotropie $\Delta\bar{\chi}$ (au sens de HOARAU) des électrons π de l'éthylène. Afin de permettre une comparaison plus facile, nous donnons dans le Tableau VI les résultats de L. CARALP [7] concernant les seuls électrons π de l'éthylène. Cette comparaison montre que notre méthode conduit à des résultats du même ordre de grandeur que ceux de L. CARALP.

La forme de l'orbitale π éthylénique suggère que χ_{zz} (suivant la liaison) doit être la plus faible, χ_{yy} (dans le plan nodal) la plus grande et χ_{xx} (perpendiculaire à ce plan) intermédiaire. On ne doit donc pas s'attendre à une valeur négative de l'anisotropie, le terme de LONDON exaltant le diamagnétisme suivant la direction perpendiculaire au plan nodal devant être nul. Nos résultats confirment en plus cette hypothèse.

b) - En Systématique des Liaisons [6], la susceptibilité diamagnétique d'une paire d'électron assurant une liaison π a pour valeur :

$$\text{pour l'éthylène : } \bar{\chi} = - 3,60 \cdot 10^{-6} \text{ uem-c.g.s}$$

$$\text{pour l'acétylène : } \bar{\chi} = - 5,15 \cdot 10^{-6} \text{ uem-c.g.s}$$

On remarque que nos valeurs diffèrent (de 20%) de celle attachée à la liaison π éthylénique alors qu'elles sont les mêmes (à 1% près) que celle qui caractérise la liaison π acétylénique. On doit donc s'attendre à ce qu'elles ne modifient pas sensiblement les valeurs obtenues par TILLIEU et GUY pour l'ensemble de la molécule dans le cas de l'éthylène, alors qu'elles les améliorent d'une façon satisfaisante dans le cas de l'acétylène (Cf. Tableau VII).

Pour améliorer l'accord, GUY et TILLIEU [10] ont proposé, pour l'orbitale π , de faire les calculs en faisant porter l'intégration séparément sur les deux demi-espaces situés de part et d'autre du plan nodal, l'origine des coordonnées étant prise successivement au centre de gravité électronique de ces deux demi-espaces. L'introduction de ces deux origines qui n'est pas justifiée théoriquement a pour effet de déprécier fortement le diamagnétisme des électrons π aussi bien éthyléniques qu'acétyléniques. Or, s'il y a lieu de déprécier effectivement ce diamagnétisme, il faudra que la correction introduite par la méthode utilisée soit cohérente avec les données expérimentales. Nos résultats semblent répondre à cette condition, même si ceux obtenus pour l'éthylène sont loin d'être satisfaisants (encore que cette dernière conclusion est-elle tout à fait provisoire tant qu'on ne réussit pas une mesure



expérimentale précise de la susceptibilité diamagnétique de l'éthylène).

c) - La discontinuité d'ordre infini de G_ρ et de G_z au voisinage de $\varphi = \frac{\pi}{2}$ et de $\varphi = \frac{3\pi}{2}$ (plan nodal de l'orbitale) n'ont pas de conséquences en ce qui concerne le calcul des diverses grandeurs qui nous ont intéressé, car G_ρ et G_z ont toujours été associés dans les diverses intégrales à une fonction Π_0 nulle.

Il apparaît que le plan nodal ne demeure pas stationnaire. Mais dans le cas de l'éthylène, on n'observe pas, selon une remarque formulée par LONGUET-HIGHINS, un paramagnétisme non usuel indépendant de la température tel que :

$$|\chi_{uu}^L| < \chi_{uu}^+$$

D'après J. K. REBANE [18], cette inégalité pourrait seulement être vérifiée dans certaines classes de carbures aromatiques non saturés.

L'inégalité établie par J. GUY, J. BAUDET et J. TILLIEU [19] sur le paramagnétisme indépendant de la température :

$$\chi_{uu}^+ < |\chi_{uu}^L|$$

reste donc valable dans le cas des liaisons π éthyléniques même si le plan nodal n'est pas effectivement stationnaire.

d) - Pour connaître en tout point M_0 de l'espace de coordonnées semi-polaires (ρ_0, z_0, φ_0) , la contribution $\bar{\sigma}$ à la constante d'écran magnétique des orbitales π localisées de la forme analytique (22), J. GUY et A. SALES [20] ont montré qu'il suffit de déterminer préalablement les deux diagrammes plans d'isoécran associés à cette orbitale et correspondant à $\varphi_0 = 0$ ($\bar{\sigma}_\perp$ valable pour le plan perpendiculaire au plan nodal et passant par l'axe de la liaison) et à $\varphi_0 = \frac{\pi}{2}$ ($\bar{\sigma}_\parallel$ valable pour le plan nodal électronique). Il est alors possible de connaître la constante d'écran $\bar{\sigma}$ au point M_0 par la relation très simple (relation de la moyenne elliptique) :

$$\bar{\sigma}(\rho_0, z_0, \varphi_0) = \bar{\sigma}_\perp(\rho_0, z_0) \cos^2 \varphi_0 + \bar{\sigma}_\parallel(\rho_0, z_0) \sin^2 \varphi_0$$

si on connaît une solution \vec{G} dont les composantes sont de la forme (26).

La fonction vectorielle \vec{G} trouvée en (24) présente l'avantage de satisfaire à cette condition. Or, les calculs ont montré qu'elle introduit une divergence irréductible au point où l'on fait les calculs et de ce fait rend inopérante toute tentative pour construire les diagrammes d'isoécran σ_\perp et σ_\parallel (rôle du terme en $\frac{1}{r^3}$ dans les formules)

Notre étude montre donc qu'une fonction de variation \vec{G} convenable pour le calcul des susceptibilités diamagnétiques des électrons π n'est pas nécessairement adaptée pour évaluer la contribution de ces électrons à la constante d'écran $\bar{\sigma}$. Il apparaît nécessaire que le vecteur \vec{G} à utiliser doit rigoureusement satisfaire aux conditions de la Mécanique Quantique, d'après lesquelles des quadratures :

$$\int (\Pi_0 \vec{G})^2 d\tau \text{ et } \int_{\alpha} \left(\Pi_0 \frac{\partial \vec{G}}{\partial \alpha} \right)^2 d\tau \quad (\alpha = x, y, z)$$

doivent résulter des quantités finies.

TABLEAU II

Valeurs molaires $\bar{\chi} \cdot 10^6$ uem-cgs pour une paire d'électrons π de $C = C$

	χ_{xx}^L	χ_{xx}^+	χ_{yy}^L	χ_{yy}^+	χ_{zz}^L	χ_{zz}^+	χ_{xx}	χ_{yy}	χ_{zz}	$\bar{\chi}$
Données de COULSON	-5,95	+2,13	-8,85	+2,42	-5,80	+3,10	-3,82	-6,83	-2,70	-4,32
Données de LIPSCOMB	-6,05	+2,24	-8,93	+2,49	-5,76	+3,04	-3,81	-6,44	-2,72	-4,32

Données de COULSON : $\beta = 1,62$
R = 1,2566802

Données de LIPSCOMB : $\beta = 1,625$
R = 1,27558

TABLEAU III

Valeurs molaires $\bar{\chi} \cdot 10^6$ uem-cgs pour une paire d'électrons π de $C \equiv C$

	χ_{xx}^L	χ_{xx}^+	χ_{yy}^L	χ_{yy}^+	χ_{xx}	χ_{yy}	$\frac{\chi_{xx} + \chi_{yy}}{2}$	χ_{zz}	$\bar{\chi}$
Données de COULSON	-5,29	+1,51	-8,19	+2,11	-3,78	-6,08	-4,93	-5,79	-5,21
Données de LIPSCOMB	-5,31	+1,54	-8,19	+2,12	-3,77	-6,07	-4,93	-5,76	-5,20

Données de COULSON : $\beta = 1,62$
R = 1,338486

Données de LIPSCOMB : $\beta = 1,625$
R = 1,1405

TABLEAU IV
 Valeurs molaires $\bar{\chi} \cdot 10^6$ uem-cgs
 pour une paire d'électrons π de $C=C$

	$\chi_{xx} - \chi_{yy}$	$\chi_{yy} - \chi_{zz}$	$\chi_{zz} - \chi_{xx}$	$\bar{\chi}$	$\Delta\chi$
Données de COULSON	+2,63	-3,72	+1,09	-4,32	+0,75
Données de LIPSCOMB	+2,62	-3,54	+0,91	-4,32	+0,77

TABLEAU V
 Valeurs molaires $\bar{\chi} \cdot 10^6$ uem-cgs
 pour une paire d'électrons π de $C \equiv C$

	$\bar{\chi}$	$\Delta\chi$
Données de COULSON	-5,21	-0,840
Données de LIPSCOMB	-5,20	-0,838

TABLEAU VI

Valeurs molaires $\bar{\chi} \cdot 10^6$ uem-cgs
pour une paire d'électrons π de C = C

Méthode	χ_{xx}	χ_{yy}	χ_{zz}	$\frac{\chi_{yy} + \chi_{zz}}{2}$	$\bar{\chi}$	$\Delta \chi$
O. M. A. S.	-4,31	-5,19	-4,38	-4,78	-4,68	+0,45
O. M.	-3,99	-4,96	-4,39	-4,68	-4,44	+0,70

Méthode O. M. A. S. = Méthode des Orbitales Moléculaires Anti-Symétrisées

Méthode O. M. = Méthode des Orbitales Moléculaires

TABLEAU VII

Valeurs molaires $\bar{\chi} \cdot 10^6$ uem - cgs
pour une molécule

Composé	Méthode de GUY et TILLIEU	Présent Travail	Expérience de C. BARTEY et coll.
Ethylène	20,90	22,14	$18,8 \pm 0,8$
Acétylène	18,32	19,84	$20,8 \pm 0,8$

BIBLIOGRAPHIE

- 1— F. BITTER , Phys. Rev. , 33 , 389 (1929)
- 2— VAIDYANATHAN , Nature (London) , 128 , 189 (1931)
VAIDYANATHAN and SINGH , Indider J. Phyd. , 7 , 19 (1932)
- 3— C. BARTER , R. C. MEISENHEIMER and D. P. STEVENSON , J. Phys. Chem
64 , 1312 - 16 (1960)
- 4— P. PASCAL , in GRIGNARD , Traité de Chimie Organique , II , 553 (1936)
- 5— P. PASCAL , in A. PACAULT , J. HOARAU , C. R. Acad. Sc. , 233 , 1078 (1951)
A. PACAULT et al, cahiers de Physique , 43 , 54 (1853)
- 6— P. PASACL , F. GALLAIS , J-F. LABARRE , C. R. Acad. Sc. , 252 , 2644 (1961)
C. R. Acad. Sc. , 256 , 335 (1963)
- 7— L. CARALP , Thèse de Doctorat d'Etat , Fac. Sc. Bordeaux (1939)
- 8— J. RIESS , Aimals of Physics , 57 , 301-21 (1970)
J. RIESS and PRIMAS , Chem. Phys Letters (Netherland) , 1 , 545-8 (1968)
- 9— M. J. STEPHEN , Proc , Roy . Soc. , A , 242 , 264 (1957)
- 10— J. TILLIEU , Ann- de Phys. , 2 , 471 et 631 (1957)
J. TILLIEU , J. GUY , C. R. Acad. Sc. , 239 , 1203 (1954)
- 11— F. DUPONT - BOURDELET , J. TILLIEU et J. GUY , J. Phys. et le Radium , 22
9 (1961)
F. CABARET , J - R. DIDRY et J. GUY , Bull , Soc. Chim. France , 2071 (1961)
- 12— B. MANGEOT , Thèse de Doctorat 3^e Cycle , Fac. Sc. Paris (1966)
- 13— F. LONDON , C. R. Acad. Sc. , 205 , 28 (1937)
J. Phys. et le Rad. , 8 , 397 (1937)
- 14— A. SALES , Thèse de Doctorat d'Etat, Fac. Sc. Paris (1969)
- 15— J. GUY , M. HARRAND , J. TILLIEU , Ann. Physique , 9 , 373 (1954)
- 16— J. GUY , J-R DIDRY , A. SALES , C. R. Acad. Sc. , 256 , 2808-2811 (1963)
- 17— J. HOARAU , Ann. Chimie , 1. 544 (1956)
- 18— J. K. REBANE , DOKL . AKAD. NAUK SSSR , 135 , 568 - 570 (1960)
Zh. Eksperim. i Teo. Fiz , 38 , 963 (1960)
English Tranol : Soviet Phys. JETP , 11 , 694 (1960)
- 19— J. GUY , J. BAUDET et J. TILLIEU , C. R. Acad. Sc. , 246 , 574 (1958)
- 20— J. GUY , A. SALES , G. R. Acad. Sc. , 257 , 2812 - 2815 (1963)
- 21— F. CABARET , Thèse de Doctorat d'Etat , Fac. Sc. Paris (1963)