



HAL
open science

Théorie quantique des courants interatomiques dans les combinaisons aromatiques

F. London

► **To cite this version:**

F. London. Théorie quantique des courants interatomiques dans les combinaisons aromatiques. Journal de Physique et le Radium, 1937, 8 (10), pp.397-409. 10.1051/jphysrad:01937008010039700 . jpa-00233534

HAL Id: jpa-00233534

<https://hal.science/jpa-00233534>

Submitted on 4 Feb 2008

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.

THÉORIE QUANTIQUE DES COURANTS INTERATOMIQUES DANS LES COMBINAISONS AROMATIQUES

Par F. LONDON.

Institut Henri Poincaré, Paris.

Sommaire. — Nous exposons ici une théorie quantique de l'anisotropie diamagnétique anormale, observée dans les combinaisons aromatiques. Elle s'explique par un mécanisme de courants interatomiques particulier à ces combinaisons. Nous montrons pourquoi ces courants ne peuvent se manifester ni à l'intérieur des combinaisons saturées, même cycliques, ni entre des arrangements moléculaires saturés. Nous traitons comme exemples le benzène, le naphthalène, l'anthracène, le diphényle, le pyrène et le phénanthrène.

La grande anisotropie diamagnétique du bismuth, du graphite et surtout des combinaisons aromatiques a été interprétée déjà par plusieurs auteurs (1) au moyen de l'hypothèse que dans ces substances les courants diamagnétiques ne sont pas limités, comme d'ordinaire, aux atomes individuels, mais qu'ils circulent d'un atome à l'autre sur des orbites relativement étendues, par exemple autour des anneaux aromatiques. Nous donnerons dans cet article un fondement théorique à cette hypothèse en ce qui concerne les combinaisons aromatiques. Peut-être le mécanisme discuté ici aura-t-il une importance plus générale, l'interprétation de la supraconductibilité (2) exigeant, elle aussi, un mécanisme des courants diamagnétiques qui ne soient pas renfermés à l'intérieur des atomes individuels.

Nous utiliserons la méthode d'approximation qui est appliquée dans la théorie des métaux de Bloch et qui correspond à la méthode des « orbites moléculaires » dans la théorie de la liaison chimique.

1. Équations générales (2a). — Soient $u_1, u_2, \dots, u_k, \dots, u_N$ les fonctions d'onde mono-électroniques de N atomes (de même espèce) isolés dont les noyaux se trouvent aux endroits $\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_k, \dots, \vec{r}_N$

$$u_k(\vec{r}) = u(\vec{r} - \vec{r}_k).$$

Nous supposons N pair et les u_k réels. Sous l'influence des interactions et d'un champ magnétique l'équation d'onde s'écrit :

$$[\mathcal{H}\psi] \equiv \left[\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} (\vec{\nabla} - \vec{z})^2 + V \right] \psi = E\psi \quad (1)$$

où \vec{z} représente le potentiel vecteur \vec{A} multiplié par $\frac{2\pi e}{hc}$, V l'énergie potentielle d'un électron dans le champ « self-consistent » produit par les ions et les autres électrons, $V = \sum_k V_k$, où V_k est la contribution de l'atome k .

Nous écrirons les solutions de (1) sous la forme approximative :

$$\psi = \sum_k c_k e^{i(\alpha_k r)} u_k + \psi^{(1)} \quad (2)$$

où α_k est la valeur du potentiel vecteur au point \vec{r}_k c'est-à-dire $\vec{\alpha}_k = \frac{2\pi e}{hc} \vec{A}(\vec{r}_k)$; $\psi^{(1)}$ doit être considéré comme petit du premier ordre.

Nous portons (2) dans (1) et obtenons :

$$[\mathcal{H}\psi^{(1)}] + \sum_k c_k e^{i(\alpha_k r)} \left\{ \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} [-\Delta u_k + 2i(\vec{\alpha}_k - \vec{\alpha}_k, \text{grad } u_k) + (\vec{\alpha}_k - \vec{\alpha}_k)^2 u_k] + V u_k \right\} = E\psi.$$

Or l'équation

$$\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} [-\Delta u_k + 2i(\vec{\alpha}_k - \vec{\alpha}_k, \text{grad } u_k) + (\vec{\alpha}_k - \vec{\alpha}_k)^2 u_k] + (V_k - E^{(0)}) u_k = 0$$

est l'équation d'onde d'un électron d'un atome isolé, dans un champ magnétique extérieur $H = \text{rot } A$ dont le potentiel vecteur est normalisé de manière à exprimer immédiatement que la moyenne du terme linéaire en H est nulle et que ce terme ne donne donc aucune contribution à la perturbation du premier ordre. L'énergie $E^{(0)}$ peut donc s'écrire :

$$E^{(0)} = E^{00} - \frac{1}{2} \chi^{(0)} H^2 \quad (3)$$

où E^{00} est l'énergie électronique d'un atome isolé en l'absence du champ et $\chi^{(0)}$ la contribution de l'électron en question à la susceptibilité atomique.

Pour la perturbation de l'énergie, $E^{(1)} = E - E^{(0)}$, par suite de l'interaction des atomes, on obtient d'après la méthode habituelle l'équation séculaire :

$$|W_{kl} - E^{(1)} \delta_{kl}| = 0 \quad (4)$$

$$W_{kl} = \int u_k u_l e^{i(\vec{\alpha}_k - \vec{\alpha}_l, \vec{r})} (V - V_k) d\tau \quad (5)$$

où nous considérons les fonctions u_k comme orthogonales, ce qui est justifié à l'approximation de (4).

Les coefficients c_k de (2) sont déterminés ensuite par les équations homogènes :

$$\sum_k c_k (W_{kl} - E^{(1)} \delta_{kl}) = 0. \quad (6)$$

Comme dans la théorie de Bloch nous ne considérons que les termes d'échange qui proviennent de la superposition des fonctions d'onde d'atomes voisins. Si nous supposons que dans les liaisons aromatiques les distances de tous les atomes de carbone voisins sont les mêmes, tous les éléments de (5) correspondant à deux voisins ont la même valeur W_l tant qu'aucun champ magnétique n'est appliqué :

$$W_l = W_{kl} (H = 0) = \int u_k u_l (V - V_k) d\tau \quad (k, l = \text{voisins}).$$

D'après (5) l'influence d'un *champ magnétique* se manifeste par l'apparition d'une phase complexe dans les éléments W_{kl} . Supposons les atomes rangés dans un plan (coordonnées x, y) et le champ magnétique H perpendiculaire à ce plan (parallèle à z). Le potentiel vecteur de ce champ peut être écrit :

$$\vec{a} = \left(-y \frac{\pi e}{hc} H, x \frac{\pi e}{hc} H, 0 \right).$$

L'exposant de (5) s'écrit alors :

$$\left(\overrightarrow{\alpha_k - \alpha_l}, \vec{r} \right) = \frac{\pi e}{hc} H [(x_k - x_l) y - (y_k - y_l) x].$$

Dans la région où le produit $u_k u_l$ de (5) est important, la valeur de l'expression $\left(\overrightarrow{\alpha_k - \alpha_l}, \vec{r} \right)$ s'éloigne très peu de la valeur qu'elle prend à mi distance entre les deux atomes voisins k et l . Si nous remplaçons r par sa valeur moyenne, $\frac{r_k - r_l}{2}$ nous pouvons faire sortir l'exponentielle de l'intégrale et obtenons

$$W_{kl} = W_{lk}^* = W_l e^{\frac{\pi i e}{hc} H (x_k y_l - x_l y_k)} = W_l e^{2\pi i f_{kl}} \quad (7)$$

(k, l voisins)

où $f_{kl} = \frac{e}{hc} H \frac{1}{2} (x_k y_l - x_l y_k) \quad (k, l \text{ voisins})$

est en unités de la grandeur $\frac{hc}{e}$ le flux magnétique à travers le triangle formé par les noyaux k, l et le point origine de potentiel vecteur. W_{lk}^* est le complexe conjugué de W_{kl} .

Les éléments diagonaux W_{kk} sont en tout cas indépendants de k et du champ magnétique ; nous les désignerons par

$$W_0 = W_{kk} = \int u_k^2 (V - V_k) d\tau.$$

Comme on s'en rend facilement compte, la matrice W_{kl} satisfait aux exigences de l'invariance de jauge :

Si nous remplaçons A par un potentiel vecteur équivalent $A' = A + \text{grad } v$, où v est une fonction scalaire d'espace, la matrice W_{kl} doit être remplacée par

$$W' = S W S^{-1}$$

où S est une matrice unitaire diagonale avec les éléments :

$$S_{kk} = e^{2\pi i \frac{e}{hc} v(r_k)}.$$

On sait que $S W S^{-1}$ a les mêmes valeurs propres que W .

Prenons la valeur W_0 comme zéro de l'échelle des énergies $E^{(1)}$ et W_l comme unité d'énergie, c'est-à-dire introduisons dans (4) au lieu de $E^{(1)}$ la grandeur

$$x = \frac{E^{(1)} - W_0}{W_l}$$

nous obtenons finalement l'équation séculaire :

$$\begin{aligned} & | \tau_{kl} e^{2\pi i f_{kl}} - x \delta_{kl} | = 0 \quad (9) \\ \tau_{kl} &= \begin{cases} 1, & \text{si } k \text{ est voisin de } l. \\ 0, & \text{si } k \text{ n'est pas voisin de } l. \end{cases} \\ \delta_{kl} &= \begin{cases} 1, & \text{si } k = l \\ 0, & \text{si } k \neq l. \end{cases} \\ f_{kl} &= \frac{e}{2hc} H (x_k y_l - x_l y_k). \end{aligned}$$

2. La chaîne cyclique. — Pour une chaîne cyclique de N atomes identiques équidistants, mais d'une configuration d'ailleurs tout à fait arbitraire, l'équation (9) s'écrit (*) :

$$\begin{vmatrix} -x \varepsilon_1 & & & & \varepsilon_N^* \\ \varepsilon_1^* & -x \varepsilon_2 & & & \\ & \varepsilon_2^* & -x \varepsilon_3 & & \\ & & \varepsilon_3^* & -x \varepsilon_4 & \\ & & & \varepsilon_4^* & -x \varepsilon_5 \\ & & & & \ddots \\ & & & & \varepsilon_{N-2}^* & -x \varepsilon_{N-1} \\ \varepsilon_N & & & & & \varepsilon_{N-1}^* & -x \end{vmatrix} = 0 \quad (9a)$$

où $\varepsilon_k = e^{2\pi i f_{k, k+1}} \quad \varepsilon_N = e^{2\pi i f_{N, 1}}$.

Elle a les solutions

$$x_p = 2 \cos \frac{2\pi}{N} (p + f_{12} + f_{23} + \dots + f_{N, 1})$$

$$p = \begin{cases} -\frac{N}{2} + 1, -\frac{N}{2} + 2, \dots, -2, -1, 0, 1, 2, \dots, \frac{N}{2} \\ \text{si } N \text{ pair} \\ -\frac{N-1}{2}, -\frac{N-1}{2} + 1, \dots, -2, -1, 0, 1, 2, \dots, \frac{N-1}{2} \\ \text{si } N \text{ impair} \end{cases}$$

et les équations homogènes (6) prennent la forme :

(*) Dans les déterminants suivants, les cases en blancs représentent des zéros.

$$c_k \varepsilon_k^* - c_{k+1} x + c_{k+2} \varepsilon_{k+1} = 0$$

où la valeur $k \pm N$ de l'indice est naturellement équivalente à k .

On vérifie facilement les solutions

$$c_k^p = e^{2\pi i \frac{k}{N}(p+f)} \varepsilon_1^* \varepsilon_2^* \dots \varepsilon_{k-1}^*$$

qui donnent la fonction propre (d'ordre zéro)

$$\psi_p = \sum_{k=1}^N e^{2\pi i \frac{k}{N}(p+f)} \varepsilon_1^* \varepsilon_2^* \varepsilon_3^* \dots \varepsilon_{k-1}^* e^{i(\varphi_k r)} u_k \quad (10)$$

appartenant à l'état p de l'énergie

$$E_p^{(1)} = W_0 + x_p W_1 = W_0 + 2 W_1 \cos \frac{2\pi}{N}(p+f) \quad (11)$$

Dans les formules précédentes, nous avons utilisé l'abréviation :

$$f = f_{12} + f_{23} + f_{34} + \dots + f_{N1} = \frac{e}{hc} H \cdot S$$

où la grandeur :

$$S = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^N (x_k y_{k-1} - y_k x_{k-1})$$

représente l'aire totale de la surface embrassée par le polygone des atomes. La grandeur f est donc le flux magnétique à travers cette surface multiplié par $\frac{e}{hc}$.

Pour $H=0$, les états (10) (11) sont doublement dégénérés, sauf pour $p=0$ et, si N est pair, pour $p = \frac{N}{2}$. Dans un champ magnétique, les états dégénérés se séparent proportionnellement au champ. Mais la somme de leurs énergies ne varie qu'avec le carré de H et représente un *diamagnétisme* pour les états $E_p < W_0$, un *paramagnétisme* pour $E_p > W_0$. On obtient pour la susceptibilité χ_p de l'état p :

$$\chi_p = - \left(\frac{\partial^2 E_p^{(1)}}{\partial H^2} \right)_{H \rightarrow 0} = 2 W_1 \left(\frac{2\pi e S}{hc N} \right)^2 \cos \frac{2\pi p}{N} \left\{ \begin{array}{l} < 0 \text{ pour } E_p^{(1)} < W_0 \\ > 0 \text{ pour } E_p^{(1)} > W_0 \end{array} \right. \quad (12)$$

Lorsqu'une série de N états pareils est complètement remplie par des électrons, c'est-à-dire (par suite du spin) par $2N$ électrons, aucun diamagnétisme ne résulte de (12); car

$$\chi_{\text{total}} = 2 \sum_p \chi_p = 0 \quad (13)$$

à cause de

$$\left\{ \begin{array}{l} \sum_{p=-\frac{N-1}{2}}^{\frac{N-1}{2}} \cos \frac{2\pi p}{N} = 0 \text{ pour } N \text{ impair} \\ \sum_{p=-\frac{N}{2}+1}^{\frac{N}{2}} \cos \frac{2\pi p}{N} = 0 \text{ pour } N \text{ pair.} \end{array} \right.$$

Ce qui nous intéressera plutôt, c'est le cas où N électrons seulement sont à distribuer sur une chaîne de N atomes équivalents. Si ceux-ci occupent les états les plus bas, on obtient une susceptibilité diamagnétique résultante seulement dans le cas où les spins et les moments angulaires des électrons sont saturés. Pour cela il est nécessaire de placer 2 électrons dans l'état le plus bas non dégénéré de la série (11) et 4 électrons dans les états dégénérés. Nous obtenons donc un diamagnétisme seulement pour 2, 6, 10, 14, ... électrons, c'est-à-dire pour une chaîne cyclique de $N = 6, 10, 14, \dots$ atomes neutres :

$$\chi = 2 \sum_{p=-\frac{N-2}{4}}^{\frac{N-2}{4}} \chi_p = - |W_1| \left(\frac{2\pi e S}{hc N} \right)^2 \sin^{-1}(\pi/N) \quad (14)$$

pour $N = 6, 10, 14, \dots$

En général on pourra remplacer $\sin^{-1} \left(\frac{\pi}{N} \right)$ simplement par $\frac{N}{\pi}$. L'erreur qui en résulte n'est, même pour $N = 6$, que de 5 pour 100.

La susceptibilité (14), qu'il faut ajouter à la susceptibilité atomique $\chi^{(0)}$ donnée par (3), correspond à des courants induits qui circulent d'un atome à l'autre autour de la chaîne cyclique. Pour mettre cela en évidence, rappelons que le courant induit i dans un circuit supra-conducteur fermé est proportionnel au changement du flux (SH) à travers le circuit et inversement proportionnel au périmètre L de ce dernier (*) :

$$i \sim \frac{SH}{L}$$

Le moment induit $M = Si$, donc :

$$M \sim \frac{S^2 H}{L}$$

et la susceptibilité χ :

$$\chi \sim \frac{S^2}{L}$$

Or la longueur de la chaîne $L = aN$, si a est la distance de deux voisins, donc :

$$\chi \sim \frac{S^2}{N}$$

ce qui est conforme à la formule (14), à condition de poser $\sin \pi/N \sim \pi/N$. Une susceptibilité atomique, par contre, serait indépendante de S et proportionnelle à N .

Comparons encore (12) avec la formule classique du diamagnétisme de Langevin :

$$\chi = \frac{e^2}{4mc^2} \bar{r}^2$$

(*) F. et H. LONDON. *Loc. cit.* équ. (8) (9); F. LONDON. *Loc. cit.* (2) § 3.

$$\begin{aligned}
2 \sum_{|p| \leq \frac{N}{2}} \chi_p &= -2 \sum_{|p| \leq \frac{N}{2}} \left(\frac{\partial^2 \chi}{\partial H^2} \right)_{H \rightarrow 0} \\
&= 2 |\alpha| \left(\frac{2\pi e S}{N h c} \right)^2 \times \\
&\quad \sum_n \left(-\frac{\beta}{\alpha} \right)^n \sum_{k < \frac{n}{2}} b_k^n \sum_{|p| \leq \frac{N}{2}} \cos(n-2k) \frac{2\pi p}{N}
\end{aligned}$$

où, par suite de la différentiation, les *termes constants* provenant de l'indice $k = n/2$ ont disparu. Or la somme

$$\sum_{|p| \leq \frac{N}{2}} \cos \frac{2\pi(n-2k)p}{N} = 0 \quad \text{pour } 0 < n-2k < N.$$

Il ne reste que des termes $n \geq N$.

Nous pouvons donc dire que la susceptibilité additionnelle due à un courant intermoléculaire d'une chaîne fermée de N molécules diatomiques ne donne qu'une contribution de l'ordre de

$$\left(\frac{\beta}{\alpha} \right)^N.$$

Ainsi, pour trois molécules d'hydrogène, le premier terme différent de zéro ne donne qu'une contribution de l'ordre de $\left(\frac{1}{530} \right)^3 \sim 6 \cdot 10^{-9}$ fois le diamagnétisme ordinaire. Pour d'autres molécules, le rapport β/α des énergies n'est pas aussi petit que pour l'hydrogène. Mais en tout cas on n'obtient toujours qu'un effet proportionnel à $\left(\frac{\beta}{\alpha} \right)^N$ décroissant rapidement avec le nombre N des molécules et qui, par conséquent, ne devrait pas donner naissance à un effet macroscopique observable.

Ainsi nous pouvons comprendre pourquoi le *diamagnétisme dû à des courants interatomiques* est borné essentiellement aux combinaisons aromatiques. Ces courants ne peuvent pas se manifester ni à l'intérieur des combinaisons saturées, même cycliques, comme le cyclohexane C_6H_{12} , ni entre des arrangements moléculaires saturés. Des conditions suffisantes pour l'apparition des courants interatomiques sont donc :

1. L'existence d'une chaîne cyclique de paires équivalentes;
2. Un nombre impair d'électrons par trait de valence.

Pour $C_3N_3H_3$ et pour la phtalocyanine par exemple ces conditions sont aussi remplies.

4. **Théorie « semi-classique ».** — Pauling (*loc. cit.*) a déjà essayé de calculer les susceptibilités de plusieurs combinaisons aromatiques avec l'hypothèse que les électrons extérieurs des noyaux aromatiques peuvent circuler librement. Nous pouvons donner de cette hypothèse une représentation très simple en disant que les combinaisons aromatiques se comportent

comme des supraconducteurs, c'est-à-dire que sur chaque chemin fermé l'équation suivante (*) est valable

$$\lambda \int i_s ds = - \int \int H_n d\sigma \quad (18)$$

(i = intensité de courant).

Si l'on applique cette équation à chaque chemin cyclique possible dans la molécule et postule en plus pour chaque ramification la conservation de l'électricité, on obtient un système d'équations suffisant à calculer d'une manière univoque la distribution du courant. La constante λ doit avoir la valeur

$$\lambda = 1,12 \cdot 10^{-6} \left[\frac{\text{sec}}{\text{cm}} \right]$$

si l'on veut obtenir pour benzène, avec une surface efficace de $5 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$, la valeur expérimentale de l'anisotropie $\Delta\chi = 54 \cdot 10^{-6}$.

La constante λ correspond en quelque sorte à la constante Λc de la théorie macroscopique de la supraconductibilité, c'est-à-dire $\lambda = \frac{mc}{ne^2}$ où n signifie maintenant le nombre d'électrons par cm (non par cm^3). Si l'on posait pour le benzène $n = \frac{1}{1,39 \cdot 10^{-8}}$ (inverse de la distance entre deux C) on obtiendrait :

$$\lambda = 1,66 \cdot 10^{-6} \left[\frac{\text{sec}}{\text{cm}} \right].$$

Pour les autres noyaux aromatiques Pauling introduit en plus une correction afin de tenir compte d'un effet qui serait dû à la variation de la densité électronique. Cette correction revient, dans notre langage, à poser la constante λ que nous avons introduite tout à l'heure, inversement proportionnelle à la densité électronique. Celle-ci serait, d'après Pauling, proportionnelle au rapport $\frac{\text{nombre des atomes C}}{\text{nombre des liaisons aromatiques}}$.

On obtiendrait ainsi pour l'anthracène par exemple (14 atomes de C et 16 liaisons aromatiques) un facteur de réduction de $\frac{14}{16}$ c'est-à-dire une diminution de 12,5

pour 100. Bien que l'existence d'un effet de ce genre paraisse assez plausible, il nous semble fort arbitraire de supposer que le volume disponible pour ces électrons soit proportionnel au nombre des liaisons; il sera plutôt donné en première ligne par le nombre des atomes, et les liaisons ne contribueront au volume disponible que par un élargissement additionnel.

Nous ne ferons pas cette correction et par conséquent nos résultats devront être comparés avec les valeurs non corrigées de Pauling (voir paragraphe 6). De même nous ne tiendrons pas compte du fait que dans les combinaisons aromatiques composées la distance moyenne entre deux atomes de carbone est 1,41 Å (au lieu de 1,39 Å dans le benzène), ce qui entraîne certainement une petite diminution de la valeur W_1 ,

(*) Voir LONDON F. et H., *loc. cit.*, équation (9).

compensée peut-être en partie par l'augmentation de l'aire de l'hexagone. Pauling, néanmoins, attribue à cet effet une réduction de $\Delta\chi$ de 54.10^{-6} dans le benzène à 38.10^{-6} dans les combinaisons aromatiques condensées. Finalement nous nous abstenons de tenir compte des variations de la courbure des orbitales électroniques. D'après Pauling cet effet donnerait pour l'anthracène une augmentation en plus de 23 pour 100.

Nous ne croyons pas que toutes ces corrections soient aussi importantes en réalité que le suppose Pauling. En tout cas leur application serait certainement peu compatible avec la précision actuelle non seulement des calculs théoriques, mais même des mesures. Leur considération prématurée ne pourrait qu'obscurcir la discussion.

La théorie caractérisée par (18) peut être considérée comme un analogue « semi-classique » de notre théorie. Il semble plausible de présumer que nos équations ne peuvent donner des résultats très différents. Dans le paragraphe 2 nous avons déjà montré que, pour la simple chaîne cyclique et pour le cas limite $N \rightarrow \infty$, notre résultat (14) est identique à la formule (18) de la théorie semi-classique. Mais, comme nous le verrons, le mécanisme quantique est en général notablement plus compliqué que la conception simple de Pauling. Il y aurait intérêt à montrer que celle-ci correspond à un degré défini d'approximation numérique de notre théorie.

5. Applications à diverses molécules aromatiques. — a) Naphtalène. — Considérons le naphtalène $C_{10}H_8$. Répartissons d'abord 30 des 40 électrons extérieurs des 10 atomes de carbone et les 8 électrons des atomes d'hydrogène pour réaliser l'échafaudage des 8 liaisons CH et les 11 premières liaisons entre les atomes C.

Si tout d'abord nous ne considérons pas l'interaction

entre les atomes 0 et 0' (fig. 1) nous avons affaire à un système cyclique avec 10 électrons et 10 radicaux équidistants et nous pouvons appliquer simplement la formule (14) avec $N = 10$, ce qui donne :

$$\begin{aligned} \Delta\chi_{\text{napht}} &= -4 |H_1| \left(\frac{2\pi e \cdot 2S_{\text{benz}}}{hc \cdot 10} \right)^2 \frac{1}{\sin 18^\circ} \\ &= \left(\frac{6.2}{10} \right)^2 \frac{\sin 60^\circ}{\sin 18^\circ} \Delta\chi_{\text{benz}} = 2,32 \Delta\chi_{\text{benz}}. \end{aligned}$$

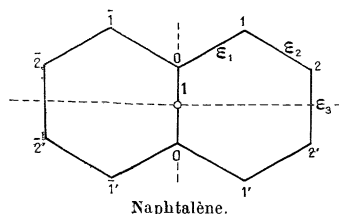
Nous avons supposé ici

$$S_{\text{napht}} = -2S_{\text{benz}}.$$

Tenons compte maintenant de l'influence du pont 0 — 0' que nous avons négligé. L'équation séculaire n'est plus donnée par un déterminant cyclique car les 10 atomes de naphtalène ne sont pas équivalents : le groupe de symétrie ne contient plus la permutation cyclique $k \rightarrow k + 1$. Il ne consiste que des deux réflexions sur les deux plans de symétrie dessinés par les lignes ponctuées sur la figure. C'est un groupe Abélien, ce qui ne comporte donc aucune dégénérescence — même sans champ extérieur. — (Le groupe de la chaîne cyclique n'est pas Abélien parce que les réflexions et permutations cycliques ne sont pas commutables, et c'est la cause de la dégénérescence des valeurs propres de (14) pour $H = 0$. Dans un champ magnétique, cependant, les réflexions ne sont plus des opérations de symétrie et par conséquent dans un champ $H \neq 0$ les valeurs propres dégénérées de (14) se séparent.)

Plaçons au centre de symétrie de la molécule l'origine des coordonnées dans lequel le potentiel vecteur s'évanouit. Cela a l'avantage que nous n'avons que quatre coefficients $W_{k,l}$ différents (1, ε_1 , ε_2 , ε_3), comme on le voit sur la figure, et l'équation séculaire s'écrit :

$$\begin{array}{cccccccccccc} & 2 & 1 & 0 & \bar{1} & \bar{2} & \bar{2}' & \bar{1}' & 0' & 1' & 2' & \\ \begin{array}{l} 2 \\ 1 \\ 0 \\ 1 \\ 2 \\ 2' \\ 1' \\ 0' \\ 1' \\ 2' \end{array} & \begin{array}{l} -x \quad \varepsilon_2 \\ \varepsilon_2^* \quad -x \quad \varepsilon_1 \\ \varepsilon_1^* \quad -x \quad \varepsilon_1 \\ \varepsilon_1^* \quad -x \quad \varepsilon_2 \\ \varepsilon_2^* \quad -x \quad \varepsilon_3 \\ \varepsilon_3^* \quad -x \quad \varepsilon_2 \\ \varepsilon_2^* \quad -x \quad \varepsilon_1 \\ 1 \end{array} & & & & & & & & & & & \begin{array}{l} \varepsilon_3^* \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_2^* \quad -x \\ \varepsilon_1^* \quad -x \quad \varepsilon_2 \\ \varepsilon_2^* \quad -x \end{array} \\ & & & & & & & & & & & \end{array} \Bigg| = 0$$



Nous avons inscrit dans la marge les symboles représentant les différents atomes. Dans le champ magnétique les deux réflexions ne sont plus opérations de symétrie; leur produit seulement, l'inversion au centre reste une opération de symétrie. Les fonctions propres doivent être ou symétriques ou antisymétriques relativement à cette inversion. Nous pouvons utiliser ce fait pour réduire le déterminant séculaire à un produit de deux déterminants du cinquième degré :

$$\begin{vmatrix} -x \varepsilon_2 & \varepsilon_3^* \\ \varepsilon_2^* - x \varepsilon_1 & \\ \varepsilon_1^* - x \varepsilon_1 & \\ \varepsilon_1^* - x \varepsilon_2 & \\ \varepsilon_3 & \varepsilon_2^* - x \end{vmatrix} = 0 \quad \text{et} \quad \begin{vmatrix} -x \varepsilon_2 & -\varepsilon_3^* \\ \varepsilon_2^* - x \varepsilon_1 & \\ \varepsilon_1^* - x \varepsilon_1 & \\ \varepsilon_1^* - x \varepsilon_2 & \\ -\varepsilon_3 & \varepsilon_2^* - x \end{vmatrix} = 0$$

D'où les équations :

$$x^5 - x^4 - 5x^3 + 3x^2 + 5x - 3 = -4 \sin^2(\pi f) \approx -(2\pi f)^2 \quad (19a)$$

$$x^5 + x^4 - 5x^3 - 3x^2 + 5x + 3 = 4 \sin^2(\pi f) \approx (2\pi f)^2 \quad (19b)$$

$$\text{où} \quad \varepsilon_1^2 \varepsilon_2^2 \varepsilon_3 = e^{2\pi i f}.$$

La grandeur

$$\left(\frac{e}{hc} H\right)^{-1} \cdot f = S_{\text{benz.}}$$

est l'aire de l'un des deux anneaux du naphthalène.

Au lieu de résoudre rigoureusement ces équations du cinquième degré, mettons à profit le fait que leurs solutions sont connues (*) dans le cas d'un champ magnétique nul, où le problème a une symétrie supérieure. Pour $f=0$ (c'est-à-dire $H=0$) les solutions de (19a) sont :

$$x' = 1, \quad -\frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{5}, \quad \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{13}$$

et celles de (19b) :

$$x' = -1, \quad \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{5}, \quad -\frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{13}.$$

Lorsque $f \ll 1$ les solutions de (18) peuvent s'écrire sous la forme approximative :

$$x = x' + x'' \cdot (2\pi f)^2.$$

De (19a) on tire x'' :

$$x'' = \frac{1}{5x'^4 - 4x'^3 - 15x'^2 + 6x' + 5}$$

et de (19b) :

$$x'' = \frac{1}{5x'^4 + 4x'^3 - 15x'^2 - 6x' + 5}.$$

Nous donnons dans le tableau ci-dessous les valeurs de x'' ordonnées suivant la grandeur de x' .

x'	x''
$\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{13}$	$\frac{1}{5\sqrt{13}+13}$
$\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{5}$	$\frac{1}{5+\sqrt{5}}$
$-\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{13}$	$\frac{1}{5\sqrt{13}-13}$
1	$1/3$
$-\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{5}$	$\frac{1}{5-\sqrt{5}}$
$\frac{1}{2} - \frac{1}{2} \sqrt{5}$	$\frac{1}{5-\sqrt{5}}$
-1	$-1/3$
$\frac{1}{2} - \frac{1}{2} \sqrt{13}$	$\frac{1}{5\sqrt{13}-13}$
$-\frac{1}{2} - \frac{1}{2} \sqrt{5}$	$\frac{1}{5+\sqrt{5}}$
$-\frac{1}{2} - \frac{1}{2} \sqrt{13}$	$\frac{1}{5\sqrt{13}+13}$

$\left. \begin{array}{l} \frac{1}{5-\sqrt{5}} \\ -1/3 \\ \frac{1}{5\sqrt{13}-13} \\ \frac{1}{5+\sqrt{5}} \end{array} \right\} = \frac{\sqrt{5}}{10} + \frac{10\sqrt{13}}{156} - \frac{1}{3} = 0,1214.$

On voit que les états diamagnétiques et paramagnétiques alternent, ce qui diffère entièrement du comportement de la chaîne simplement fermée, dans laquelle la moitié inférieure des états est diamagnétique, la moitié supérieure paramagnétique. Pourtant si les 5 états inférieurs du naphthalène sont occupés par les 10 électrons aromatiques il en résulte au total un diamagnétisme.

On obtient ainsi pour $\Delta\chi_{\text{naph.}}$

$$\Delta\chi_{\text{naph.}} = -4,0,121 |W_1| \left(\frac{2\pi e S_{\text{benz.}}}{hc}\right)^2 = 2,18 \Delta\chi_{\text{benz.}}$$

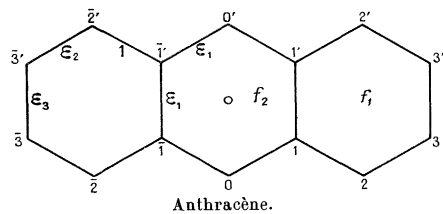
valeur un peu plus petite que 2,32. $\Delta\chi_{\text{benz}}$ résultat du calcul sans considération du pont O — O'. Le calcul semi-classique donnerait $\Delta\chi_{\text{naph.}} = 2,4 \Delta\chi_{\text{benz.}}$

b) Anthracène. — Résumons brièvement le calcul analogue pour l'anthracène $C_{14}H_{10}$.

On tire facilement de la figure la signification des symboles utilisés.

L'équation séculaire s'écrit :

	3	2	1	0	1̄	2̄	3̄	3'̄	2'̄	1'̄	0'	1'	2'	3'		
3	$-x$	ε_2												ε_3^*	= 0	
2	ε_2^*	$-x$	1													
1		1	$-x$	ε_1								ε_1^*				
0			ε_1^*	$-x$	ε_1											
1̄				ε_1^*	$-x$	1		ε_1								
2̄					1	$-x$	ε_2									
3̄						ε_2^*	$-x$	ε_2								
3'̄							ε_3^*	$-x$	ε_3							
2'̄								ε_2^*	$-x$	1						
1'̄			ε_1^*						1	$-x$	ε_1					
0'										ε_1^*	$-x$	ε_1				
1'		ε_1									ε_1^*	$-x$	1			
2'												1	$-x$	ε_2		
3'	ε_3													ε_2^*		$-x$



qui, par suite de la symétrie centrale du problème, peut être réduite à deux équations du septième degré :

$$x^7 - 8x^5 + 17x^3 - 8x - 2(x^4 - 3x^2 + 1) \cos \pi f_2 - 2x \cos 2\pi f_1 - 2 \cos 2\pi (f_1 + f_2/2) = 0 \quad (20a)$$

$$x^7 - 8x^5 + 17x^3 - 8x + 2(x^4 - 3x^2 + 1) \cos \pi f_2 - 2x \cos 2\pi f_1 + 2 \cos 2\pi (f_1 + f_2/2) = 0 \quad (20b)$$

où $\varepsilon_1^* \varepsilon_2^* \varepsilon_3^* = e^{2\pi i f_1}$ et $\varepsilon_1^3 = e^{\pi i f_2}$.

$$\left(\frac{e}{hc} H\right)^{-1} f_1 = S_1 \quad \text{et} \quad \left(\frac{e}{hc} H\right)^{-1} f_2 = S_2$$

sont les aires des hexagones de l'anthracène. Nous supposons : $S_1 = S_2 = S_{\text{benz}}$ donc $f_1 = f_2 = f$.

Lorsque $f \ll 1$ nous pouvons écrire :

$$x^7 - 8x^5 - 2x^4 + 17x^3 + 6x^2 - 10x - 4 = -(2\pi f)^2 \cdot \left(\frac{x^4}{4} - \frac{3x^2}{4} + x + \frac{5}{2}\right) \quad (20a)$$

$$x^7 - 8x^5 + 2x^4 + 17x^3 - 6x^2 - 10x + 4 = (2\pi f)^2 \cdot \left(\frac{x^4}{4} - \frac{3x^2}{4} - x + \frac{5}{2}\right) \quad (20b)$$

Les solutions pour $f=0$ sont connues (*) : pour (20a) :

$$x' = 1, -1, \sqrt{2}, -\sqrt{2}, 1 \pm \sqrt{2}, -2$$

pour (20b) :

$$x' = 1, -1, \sqrt{2}, -\sqrt{2}, 1 \pm \sqrt{2}, -2.$$

Si nous écrivons en seconde approximation

$$x = x' + x'' \cdot (2\pi f)^2.$$

nous obtenons les valeurs suivantes de x'' en fonction de x' .

x'	x''
$\sqrt{2} + 1$	$-\frac{1}{112} (13\sqrt{2} - 14)$
2	1/28
$\sqrt{2}$	$-\frac{4 - \sqrt{2}}{28}$
$\sqrt{2}$	$\frac{4 + \sqrt{2}}{28}$
1	$-\frac{1}{4}$
1	1/4
$\sqrt{2} - 1$	$-\frac{1}{112} (14 + 13\sqrt{2})$
$-\sqrt{2} - 1$	$\frac{1}{112} (14 + 13\sqrt{2})$
-1	$-\frac{1}{4}$
-1	1/4
$-\sqrt{2}$	$-\frac{4 + \sqrt{2}}{28}$
$-\sqrt{2}$	$\frac{4 - \sqrt{2}}{28}$
-2	-1/28
$-\sqrt{2} - 1$	$(13\sqrt{2} - 14)$

$\left. \begin{array}{l} \frac{4 - \sqrt{2}}{28} \\ \frac{4 + \sqrt{2}}{28} \end{array} \right\} = \frac{9\sqrt{2} - 2}{56} = 0,192$

(*) W. HÜCKEL. *Loc. cit.*

Lorsqu'on place les 14 électrons extérieurs de l'anthracène dans les 7 états les plus bas on obtient en total une susceptibilité diamagnétique

$$\Delta\chi_{\text{anthr}} = -4\,0,192 |W_1| \left(\frac{2\pi e S_{\text{benz}}}{hc}\right)^2 = 3,45 \Delta\chi_{\text{benz}}.$$

Sans considération de l'interaction 1 - 1' et 1 - 1' on aurait obtenu

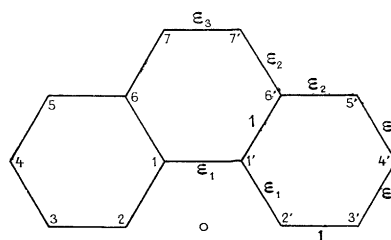
$$\Delta\chi_{\text{anthr}} = \left(\frac{9}{7}\right)^2 \frac{1}{2 \sin\left(\frac{\pi}{14}\right)} \Delta\chi_{\text{benz}} = 3,71 \Delta\chi_{\text{benz}}$$

tandis que le calcul semi-classique donnerait :

$$\Delta\chi_{\text{anthr}} = \frac{66}{17} \Delta\chi_{\text{benz}} = 3,88 \Delta\chi_{\text{benz}}.$$

c) **Phénanthrène.** — Il est instructif de comparer l'anthracène au *phénanthrène* qui est composé, lui aussi, de trois noyaux aromatiques, mais avec une configuration un peu différente dénuée de symétrie centrale. Si l'on peut se fier aux mesures, l'anisotropie magnétique du phénanthrène est un peu plus petite (environ 10 pour 100) que celle de l'anthracène. D'après la théorie semi-classique, il n'y aurait naturellement aucune différence entre les anisotropies des deux molécules. Car ce sont seulement leur aire et leur périmètre qui importent dans cette théorie et ces grandeurs sont identiques pour l'anthracène et le phénanthrène. Cependant, d'après la théorie quantique les deux molécules sont tout à fait différentes. L'équation séculaire du phénanthrène a la forme suivante :

$$\begin{array}{cccccccccccccccc} & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 & 7 & 7' & 6' & 5' & 4' & 3' & 2' & 1' \\ \begin{array}{l} 1 \\ 2 \\ 3 \\ 4 \\ 5 \\ 6 \\ 7 \\ 7' \\ 6' \\ 5' \\ 4' \\ 3' \\ 2' \\ 1' \end{array} & \begin{array}{l} -x \ \varepsilon_1 \\ \varepsilon_1^* -x \\ 1 -x \ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_2^* -x \ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_3^* -x \ \varepsilon_2 \\ 1 \ \varepsilon_2^* -x \ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_2^* -x \ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_3^* -x \ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_2^* -x \ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_2^* -x \ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_3^* -x \ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_2^* -x \ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_2^* -x \ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_3^* -x \ \varepsilon_2 \\ 1 -x \ \varepsilon_1 \\ \varepsilon_1^* -x \end{array} & & & & & & & & & & & & & & & \begin{array}{l} \varepsilon_1^* \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \varepsilon_1^* \end{array} \end{array} = 0.$$



Phénanthrène.

Les coefficients ont la signification illustrée par le schéma ci-dessus. A défaut d'aucune symétrie l'équation séculaire ne peut pas se réduire. On obtient une équation du septième degré pour x^2 :

$$x^{14} - 16x^{12} + 98x^{10} - 297x^8 + 479x^6 - 407x^4 + 166x^2 - 25 + (2\pi f)^2 (3x^8 - 22x^6 + 57x^4 - 62x^2 + 26) = 0.$$

Nous avons déterminé les solutions de cette équation au moyen de la méthode d'interpolation numérique. Le tableau ci-dessous contient les valeurs de

$$x = x' + x'' \cdot (2\pi f)^2.$$

Pour faciliter la comparaison nous avons ajouté les valeurs correspondantes de l'anthracène.

PHÉNANTHRÈNE		ANTHRACÈNE	
x'	x''	x'	x''
$\pm 0,605$	$\mp 0,779$	$\pm 0,414$	$\mp 0,289$
$\pm 0,770$	$\mp 0,617$	± 1	$\mp 0,250$
$\pm 1,14$	$\mp 0,014$	$\pm 1,414$	$\mp 0,250$
$\pm 1,26$	$\mp 0,001$	± 2	$\mp 0,194$
$\pm 1,52$	$\mp 0,033$	$\pm 2,414$	$\mp 0,092$
$\pm 1,95$	$\mp 0,038$	± 2	$\mp 0,036$
$\pm 2,44$	$\mp 0,033$	$\pm 2,414$	$\mp 0,041$
	$\Sigma = \mp 0,177$		$\Sigma = \mp 0,192$

On obtient pour la susceptibilité totale des sept états les plus bas doublement occupés du phénanthrène :

$$\Delta\chi_{phen} = -4.0,177 | W_1 | \left(\frac{2\pi e}{hc} S_{benz} \right)^2 = 3,19 \Delta\chi_{benz}.$$

Il est remarquable que cette valeur, assez peu différente de celle de $\Delta\chi_{anthr.}$ ($= 3,45 \Delta\chi_{benz.}$), est obtenue par composition de valeurs de susceptibilités des électrons individuels, qui sont tout à fait différentes pour les deux molécules (sauf celles des états les plus bas). On voudrait croire qu'il devrait être possible d'obtenir la

valeur de la susceptibilité totale d'une façon plus directe, sans qu'il soit nécessaire de remonter à une détermination laborieuse des susceptibilités des électrons individuels. Il s'agirait du problème d'une détermination directe de la constante $\frac{1}{m^*}$ dans (18), c'est-à-dire de la masse « effective » totale des électrons dans une molécule aromatique quelconque.

d) **Pyrène.** — Pour le pyrène $C_{16}H_{10}$, on obtient l'équation séculaire :



Pyrène.

1	$-x \epsilon_3$	ϵ_3^*	ϵ_3
2	$\epsilon_5^* - x \epsilon_5$	ϵ_5^*	ϵ_5
3	$\epsilon_3^* - x \epsilon_4$	ϵ_3^*	ϵ_4
4	$\epsilon_4^* - x \epsilon_2$	ϵ_4^*	ϵ_2
5	$\epsilon_2^* - x \epsilon_3$	ϵ_2^*	ϵ_3
6	$\epsilon_3^* - x \epsilon_2$	ϵ_3^*	ϵ_2
7	$\epsilon_2^* - x \epsilon_1$	ϵ_2^*	ϵ_1
8	$\epsilon_1^* - x \epsilon_1$	ϵ_1^*	ϵ_1
8'	ϵ_1	ϵ_1	ϵ_1^*
7'	ϵ_4	ϵ_4	ϵ_4^*
6'	ϵ_2	ϵ_2	ϵ_2^*
5'	ϵ_3	ϵ_3	ϵ_3^*
4'	ϵ_1	ϵ_1	ϵ_1^*
3'	ϵ_4	ϵ_4	ϵ_4^*
2'	ϵ_3	ϵ_3	ϵ_3^*
1'	ϵ_2	ϵ_2	ϵ_2^*

dont on tire les équations (pour $f \ll 1$) :

$$x^8 + x^7 - 9x^6 - 7x^5 + 24x^4 + 16x^3 - 21x^2 - 9x + 6 - (x^3 - x^2 + 2x - 5)(2\pi f)^2 = 0$$

$$x^8 - x^7 - 9x^6 + 7x^5 + 24x^4 - 16x^3 - 21x^2 + 9x + 6 + (x^3 + x^2 + 2x + 5)(2\pi f)^2 = 0.$$

Les valeurs des solutions ($x = x' + x''(2\pi f)^2$) de ces équations sont inscrites dans le tableau ci-dessous comme auparavant.

x'	x''
$\pm 0,4450$	$\mp 0,483$
$\pm 0,8794$	$\pm 0,492$
± 1	$\mp 0,333$
$\pm 1,2470$	$\mp 0,913$
$\pm 1,3473$	$\pm 1,169$
$\pm 1,8019$	$\mp 0,386$
± 2	$\pm 0,254$
$\pm 2,532$	$\mp 0,048$
	$\Sigma = \mp 0,248$

On obtient pour l'anisotropie totale du pyrène :

$$\Delta\chi_{pyr} = -4.0,248 | W_1 | \left(\frac{2\pi e}{hc} S_{benz} \right)^2 = 4,46 \Delta\chi_{benz}.$$

Cet exemple est particulièrement instructif parce que le calcul semi-classique donne pour le pyrène une valeur beaucoup plus grande, $\frac{90}{13} \Delta\chi_{benz} = 6,92 \Delta\chi_{benz}^*$, qui est incompatible avec l'expérience (voir § 6).

e) **Diphényle.** — On pourrait croire que le diphényle $C_{12}H_{10}$, composé de deux noyaux aromatiques séparés, devait avoir une anisotropie qui est précisément deux fois plus grande que celle du benzène (ou même plus petite que deux fois parce que les deux noyaux ne sont pas nécessairement dans le même plan). Cependant les mesures semblent montrer qu'elle est plus de deux fois plus grande que l'anisotropie du benzène; elle est même un peu plus grande que l'anisotropie du naphthalène.

Notre théorie représente très clairement cet effet. L'équation séculaire du diphényle s'écrit :

(*) La valeur $\frac{84}{13}$ (au lieu de $\frac{90}{13}$) donnée par PAELING, *loc. cit.* n'est pas correcte.

D'ailleurs on sait que la supraconductibilité est essentiellement un effet de l'interaction électronique que nous n'avons pas considérée dans ce travail.

et au Conseil de la Caisse nationale de la Recherche scientifique qui m'ont permis de poursuivre mes recherches en France.

Je tiens à exprimer ici ma profonde reconnaissance au Comité français pour l'Accueil des Savants étrangers

Manuscrit reçu le 6 août 1937.

BIBLIOGRAPHIE

(¹) EHRENFEST P. *Physica*, 1935, **5**, 388; *Z. Phys.*, 1929, **58**, 719. — RAMAN C. V. and KRISHNAN K. S. *Proc. Roy. Soc.*, 1927, **A. 113**, 311. — RAMAN C. V. *Nature*, 1929, **123**, 945; **124**, 412. — PAULING L. *J. Chem. Phys.*, 1936, **4**, 673. — LONSDALE K. *Proc. Roy. Soc.*, 1937, **A. 159**, 149.

(²) LONDON F. et H. *Physica*, 1935, **2**, 341. — LONDON F. *Actualités scientifiques et industrielles* No 458, Hermann et Co, Paris, 1937.

(^{2a}) LONDON F. *C. R.*, 1937, **205**, 28.

(³) C'est une généralisation d'un problème bien connu de BORN et KARMAN. *Phys. Z.*, 1912, **13**, 297.

(⁴) HUEGKEL E. *Z. Physik*, 1932, **76**, 628

(⁵) KRISHNAN K. S., GUSHA B. C. and BANERJEE S. *Phil. Trans.* 1933, **A. 231**, 235.

(⁶) LONSDALE K. *Proc. Roy. Soc.*, 1937, **A. 159**, 149.

(⁷) CABRERA B., FAHLENBRACH U. H. *Z. Physik*, 1934, **89**, 682.

(⁸) LONSDALE K. and KRISHNAN K. S. *Proc. Roy. Soc.*, 1937, **A. 156**, 597.
