

and W. A. Denne for a critical reading of the manuscript.

References

- ABRAHAMS, S. C., HAMILTON, W. C. & MATHIESON, A. McL. (1970). *Acta Cryst.* **A26**, 1–18.
 ASH, M. E., SHAPIRO, I. I. & SMITH, W. B. (1971). *Science*, **174**, 551–556.
 DENNE, W. A. (1972). *Acta Cryst.* **A28**, 192–201.

- DIXON, W. J. (1962). *Contributions to Order Statistics*, chap. 10. Edited by A. E. SARHAN and B. G. GREENBERG. New York: John Wiley.
 HAMILTON, W. C. & ABRAHAMS, S. C. (1970). *Acta Cryst.* **A26**, 18–24.
 HAMILTON, W. C., ROLLETT, J. S. & SPARKS, R. A. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 129–130.
 MACKENZIE, J. K. & MASLEN, V. W. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 628–639.
 MATHIESON, A. McL. (1969). *Acta Cryst.* **A25**, 264–275.
 TUKEY, J. W. (1972). *Quart. Appl. Math.* **30**, 51–65.

Acta Cryst. (1974). **A30**, 616

Etude Expérimentale des Susceptibilités Diamagnétiques Moléculaires. I. Méthode Générale

PAR G. VAN DEN BOSSCHE ET R. SOBRY

Laboratoire de Cristallographie et de Physique de l'Etat Solide, Université de Liège au Sart Tilman, B4000 Liège, Belgique

(Reçu le 21 janvier 1974, accepté le 8 avril 1974)

Lonsdale and Krishnan used a method for relating crystal and molecular susceptibilities in which they calculated the molecular tensor from the principal crystal susceptibilities assuming that the directions of the principal axes of the molecular tensor are known. Their method is only applicable when the molecular symmetry permits. To avoid this inconvenience and to allow an interpretation of molecular anisotropies in terms of chemical groups, we assume that each molecule consists of a skeleton on which different substitutions are made. The molecular tensor is thus the sum of the different elementary tensors associated with the molecule and related to an orthogonal and common set of axes. Several molecules with common skeletons and substitutions were studied to obtain the different elementary tensors; the set of equations which relate elementary tensor components to crystal susceptibilities in the approximation of weak intermolecular interactions was solved by a least-squares method. Our method was applied to benzene, hexachlorobenzene and hexamethylbenzene separately at first and then all together. The results are given for the substitution of a hydrogen atom by a chlorine atom or a methyl on a benzene ring. Several possible applications of this method are discussed.

Introduction

Au cours des 20 dernières années, le nombre d'études consacrées aux mesures de susceptibilités magnétiques à l'état solide n'a cessé de décroître. La raison de ce désintérêt réside dans les difficultés inhérentes à l'interprétation des résultats expérimentaux. La détermination de la susceptibilité moyenne ne permet le plus souvent qu'une simple comparaison de la valeur mesurée et de plusieurs valeurs calculées déduites des différences systématiques théoriques ou expérimentales. Quant aux mesures de l'anisotropie magnétique du cristal, elles ne permettent de déduire le tenseur moléculaire que dans certains cas extrêmement favorables (Lonsdale & Krishnan, 1936). Ce dernier tenseur s'avère pourtant essentiel lorsque l'on veut interpréter les mesures en termes des différents groupements qui constituent la molécule et ainsi contribuer à l'élaboration de modèles théoriques satisfaisants pour rendre compte des propriétés magnétiques des molécules, encore inexploitées

pour des molécules aussi usuelles que le benzène, le naphthalène et l'anthracène (Caralp & Hoarau, 1968, 1969, 1972). Les développements récents de la résonance magnétique nucléaire permettent de relier les déplacements chimiques observés aux susceptibilités magnétiques moléculaires (Memory, 1968) et confèrent un intérêt certain à l'interprétation des mesures de susceptibilités cristallines. En fait, le problème posé est double. Il importe d'abord de déduire le tenseur moléculaire et ensuite d'expliquer les variations observées d'un composé à l'autre en termes de forces inter ou intramoléculaires. Il sera alors possible de déterminer l'influence des divers types d'interactions et d'orienter la recherche future de modèles théoriques qui rendent compte de l'importance relative des différentes contributions.

Pour déterminer les valeurs principales du tenseur magnétique moléculaire, Lonsdale & Krishnan (1936) ont écrit les équations qui relient les valeurs principales aux susceptibilités cristallines mesurées et à

l'orientation du tenseur magnétique du cristal par rapport aux axes cristallographiques. Ces équations supposent implicitement que les forces de cohésion intermoléculaires et les interactions entre les moments induits par le champ magnétique appliqué n'apportent qu'une contribution négligeable au tenseur moléculaire. Dans le cas d'un composé cristallisant dans le système triclinique, la méthode se suffit à elle-même puisqu'elle fournit six équations pour déterminer six inconnues, à savoir les trois valeurs principales du tenseur moléculaire et trois cosinus directeurs indépendants qui permettent de préciser l'orientation des axes principaux de ce tenseur. Toutefois, elle implique l'utilisation des trois angles caractérisant l'orientation du trièdre magnétique par rapport aux axes cristallins. Or, ces trois mesures sont peu précises. Pour un composé monoclinique, on ne dispose plus que de quatre équations. L'orientation du tenseur cristallin est décrite par l'angle φ entre la plus grande des susceptibilités mesurées dans le plan (010) et l'axe a . Pour déterminer les susceptibilités moléculaires principales, Lonsdale & Krishnan préconisent de fixer *a priori* les directions principales du tenseur moléculaire, d'éliminer φ entre les quatre équations et de résoudre le système de trois équations à trois inconnues ainsi obtenu. La dernière équation peut alors être utilisée pour calculer une valeur théorique de φ qui pourra être comparée à la valeur expérimentale afin de tester le choix des axes moléculaires. Poquet (1963) d'une part et Fergusson & Pople (1965) d'autre part suggèrent plutôt de ne fixer qu'une seule direction principale moléculaire et de résoudre le système de quatre équations à quatre inconnues. De nouveau, dans ce cas, l'imprécision de la valeur de φ peut fausser les résultats. Dans les cas d'une symétrie orthorhombique, le système ne comporte plus que trois équations et il est nécessaire de choisir les trois APM (axes principaux moléculaires) pour déterminer les trois VPM (valeurs principales moléculaires). Pour des composés cristallisant dans des systèmes de symétrie plus élevée, le nombre d'équations est réduit à deux voire même à une et le problème n'est généralement plus soluble.

Plusieurs reproches peuvent être formulés à l'égard de la méthode de Lonsdale & Krishnan. Le choix des bons APM dans le cas des systèmes monoclinique et orthorhombique est fort aléatoire. Si l'on peut espérer obtenir des résultats satisfaisants dans le cas de molécules présentant une symétrie élevée telles que le benzène, l'hexachlorobenzène et le dichlorobenzène, il n'en est pas de même pour des molécules telles que les corticostéroïdes où la méthode est strictement inapplicable. Par ailleurs, sauf pour des composés monocliniques, le modèle de Lonsdale & Krishnan ne permet aucune vérification des résultats obtenus et est par conséquent largement tributaire des erreurs expérimentales notamment lorsque de faibles anisotropies ou des mesures d'angles sont prises en considération.

Plus précisément, il n'est jamais possible de vérifier que les interactions négligées sont effectivement petites

par rapport aux autres. Enfin, les résultats obtenus pour chaque composé individuellement ne sont pas interprétables en termes des groupements qui constituent la molécule. La seule possibilité d'interprétation ne peut jaillir que de la comparaison des résultats obtenus pour un grand nombre de composés. Malheureusement, le champ d'application de la méthode est extrêmement limité ainsi que nous l'avons vu. Le modèle proposé par Lonsdale & Krishnan permet, dans certains cas favorables, de remplacer des données relatives au cristal par des données caractéristiques de la molécule mais n'apporte aucune réponse au problème de l'interprétation des mesures magnétiques même dans les cas de molécules de symétrie relativement élevée (hexachlorobenzène) et de composés cristallisant dans un système de symétrie relativement basse (hexaméthylbenzène).

Pour tenter d'interpréter l'anisotropie des réfractivités moléculaires de composés formés de cycles benzéniques non accolés, Bothorel (1959) considère que le tenseur moléculaire est la somme des tenseurs caractéristiques des différents cycles benzéniques dans le système d'axes choisis et des contributions isotropes des constituants non benzéniques de la molécule. En fait, cette isotropie partielle ne constitue qu'une première approximation. Pour de Villepin (1963), les anisotropies magnétiques de la molécule résultent de la superposition des anisotropies caractéristiques des différents éléments constitutifs de la molécule. Les équations de Lonsdale & Krishnan exprimées en termes d'anisotropies moléculaires et cristallines sont complétées par un deuxième système d'équations qui relient les anisotropies élémentaires des groupements formant la molécule aux anisotropies du cristal.

Outre les résultats obtenus par Lonsdale & Krishnan, la résolution successive de ces deux systèmes d'équations permet d'obtenir respectivement 5, 3 ou 2 anisotropies élémentaires suivant que le composé étudié cristallise dans le système triclinique, monoclinique ou orthorhombique. Quoique cette méthode permette une première tentative d'interprétation des anisotropies moléculaires, elle ne répond pas aux autres critiques formulées à l'égard du modèle de Lonsdale & Krishnan. En outre, l'équation de compatibilité proposée par ces derniers dans le cas de composés monocliniques ne joue plus son rôle. En effet, lorsque l'accord entre les valeurs expérimentale et calculée de φ n'est pas satisfaisant, de Villepin introduit une inconnue supplémentaire dans le système d'équations. Par ailleurs, les anisotropies élémentaires déduites de l'étude d'un composé sont directement réutilisées pour déterminer d'autres anisotropies élémentaires à l'aide d'un nouveau composé. Les valeurs ainsi calculées ne sont donc jamais testées. On conçoit dès lors très aisément les accumulations d'erreurs qui peuvent résulter d'un tel processus.

Enfin, les résultats fournis par les études théoriques (Guy & Tillieu, 1954, 1955, 1956; Baudet, 1961; Pople, 1962) aussi bien que par la résonance magnétique nu-

cléaire (McConnell, 1957; Stephen, 1957; Bothner-By & Pople, 1965; Pierre, 1966) sont tellement divergents d'un auteur à l'autre qu'il est extrêmement difficile de se faire une opinion sur la validité des diverses anisotropies déduites par ces méthodes. Les difficultés d'interprétation et les problèmes soulevés par l'application des équations de Lonsdale & Krishnan à des molécules de symétrie peu élevée nous ont incités à reconsidérer le problème dans son ensemble et à proposer une méthode nouvelle pour la détermination et l'interprétation des anisotropies moléculaires à partir des susceptibilités cristallines mesurées.

Modèle théorique

Afin de simplifier la présentation, nous décrivons le modèle proposé dans le cas des systèmes monoclinique et orthorhombique et nous montrerons ensuite comment le modèle peut être adapté aux autres systèmes cristallins. De manière générale, nous supposerons que les coordonnées atomiques sont rapportées au système d'axes trirectangle et dextrorsum a, b, c (orthorhombique) ou a, b, c^* (monoclinique). Nous considérerons en outre le trièdre dextrorsum formé par les trois axes principaux magnétiques du cristal, a_m, b_m et c_m . Dans le cas d'un composé monoclinique, l'axe a_m est supposé correspondre à χ_1 , la plus grande des susceptibilités principales dans le plan (010). L'autre susceptibilité dans ce plan est conventionnellement notée χ_2 tandis que χ_3 correspond à l'axe b_m confondu avec l'axe cristallographique b . L'orientation du trièdre magnétique par rapport au trièdre cristallographique est décrite par l'angle φ entre a_m et a . Cet angle est compté positivement à l'intérieur de l'angle obtus β et négativement à l'extérieur. Pour un composé orthorhombique, les axes a_m, b_m et c_m coïncident respectivement avec les axes a, b et c . L'angle φ est nul. Nous désignerons par \mathbf{R} , la matrice

$$\begin{pmatrix} \cos \varphi & 0 & -\sin \varphi \\ & 1 & 0 \\ \sin \varphi & 0 & \cos \varphi \end{pmatrix}$$

et par χ le tenseur diagonal des susceptibilités rapporté aux axes magnétiques.

Nous définirons encore un système d'axes moléculaires L, M , et N lié à la molécule, trirectangle et dextrorsum. Nous désignerons par \mathbf{A} , la matrice des cosinus directeurs des axes moléculaires par rapport aux axes cristallographiques pour une quelconque des molécules de la maille. Le tenseur magnétique moléculaire dans les axes L, M et N est noté \mathbf{K} .

Lorsque l'on veut relier les susceptibilités cristallines mesurées aux composantes du tenseur \mathbf{K} , il est nécessaire de passer du référentiel L, M, N au trièdre a_m, b_m, c_m et de sommer sur toutes les molécules équivalentes de la maille. Dans la classe la plus symétrique du système monoclinique, il y a quatre molécules équivalentes par maille [$\pm(x, y, z)$, $\pm(x, \bar{y}, z)$]. Dans le système orthorhombique, on peut avoir huit molécules

équivalentes [$\pm(x, y, z)$, $\pm(\bar{x}, y, z)$, $\pm(x, \bar{y}, z)$, $\pm(x, y, \bar{z})$]. Les différentes matrices \mathbf{A} caractéristiques de chaque molécule équivalente se déduisent aisément à partir d'une seule matrice \mathbf{A} . Tenant compte de ces différentes opérations, le tenseur χ peut s'écrire

$$\chi = \frac{1}{N_m} \bar{\mathbf{R}} \left(\sum \bar{\mathbf{A}} \mathbf{K} \mathbf{A} \right) \mathbf{R} \quad (1)$$

où \sum représente la sommation sur les N_m molécules équivalentes de la maille. Si la maille contient des molécules indépendantes, la sommation portera sur les différentes molécules indépendantes, chacune étant, en principe, caractérisée par un tenseur \mathbf{K} différent.

Dans la méthode de Lonsdale & Krishnan, les cosinus directeurs des axes principaux moléculaires sont supposés connus. Le tenseur \mathbf{K} est alors diagonal dans les axes L, M, N . Si, par contre, on suppose que les axes L, M et N sont les axes principaux moléculaires de cosinus directeurs inconnus, les équations (1) sont cubiques et irrationnelles en les variables. Il est plus simple de choisir arbitrairement un système d'axes L, M, N liés à la molécule et de considérer comme inconnues les six composantes du tenseur \mathbf{K} . Une diagonalisation ultérieure de ce tenseur fournira les valeurs principales et les axes principaux moléculaires.

Dans ces conditions, on peut voir aisément que le second membre de l'équation (1) donne un tenseur diagonal dans le cas d'un composé orthorhombique et un tenseur dont les composantes 1, 2 et 2, 3 sont nulles pour un composé monoclinique. L'identification de ce tenseur avec le tenseur χ fournit donc trois ou quatre équations suivant que le composé étudié est orthorhombique ou monoclinique. Dès lors, si l'on définit les vecteurs colonnes χ^* et \mathbf{X} tels que

$$\mathbf{X}^* = \begin{pmatrix} \chi_{11} \\ \chi_{22} \\ \chi_{33} \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \chi_1 \\ \chi_2 \\ \chi_3 \\ 0 \end{pmatrix} \text{ pour un cristal monoclinique} \quad (2)$$

ou

$$\mathbf{X}^* = \begin{pmatrix} \chi_{11} \\ \chi_{22} \\ \chi_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \chi^a \\ \chi^b \\ \chi^c \end{pmatrix} \text{ pour un cristal orthorhombique} \quad (3)$$

et

$$\mathbf{X}_j = K_{j_1, j_2} \quad (4)$$

où

$$j = j_1 \text{ si } j_1 = j_2 \quad (5)$$

et

$$j = j_1 + j_2 + 1 \text{ si } j_1 \neq j_2 \quad (6)$$

le système d'équations déductible de (1) peut s'écrire sous la forme

$$\chi^* = \mathbf{B} \mathbf{X} \quad (7)$$

où \mathbf{B} est une matrice à trois ou quatre lignes et à six colonnes dont l'élément général B_{ij} représente le coefficient de X_j dans l'équation correspondant à χ_i^* . Posant

$i_1 = i_2 = i$ pour $i \leq 3$ et $i_1 = 1, i_2 = 3$ pour $i = 4$, il vient en tenant compte de (5) et (6):

$$B_{ij} = \frac{1}{1 + \delta_{j_1, j_2}} \sum_{p, q=1}^3 R_{p, i_1} R_{q, i_2} (A_{j_1, p} A_{j_2, q} + A_{j_2, p} A_{j_1, q}) \quad (8)$$

où δ_{j_1, j_2} est le symbole de Kronecker. Il doit être entendu que $B_{4, j}$ n'est défini que pour un composé monoclinique. Il est facile de démontrer les relations suivantes entre les lignes ou les colonnes de la matrice **B**

$$\sum_{i=1}^3 B_{ij} = \delta_{j_1, j_2} \quad (9)$$

$$\sum_{j=1}^3 B_{ij} = \delta_{i_1, i_2} \quad (10)$$

Il en résulte qu'un composé déterminé fournira trois (orthorhombique) ou quatre (monoclinique) équations, en général, linéairement indépendantes. Or, sauf dans les cas où des arguments de symétrie moléculaire permettront de réduire le nombre de composantes du tenseur **K** à déterminer, nous avons six inconnues. La méthode des substitutions exposée au paragraphe suivant nous permettra de contourner cette difficulté.

En chimie organique, on rencontre très fréquemment des familles de composés qui ne diffèrent l'un par rapport à l'autre que par une ou plusieurs substitutions effectuées sur un squelette de base commun. On citera par exemple le cas du benzène où un ou plusieurs hydrogènes peuvent être remplacés par des chlores, des bromes, des hydroxyles ou des méthyles. Nous supposons que le tenseur moléculaire **K** peut être écrit sous la forme d'une somme d'un tenseur caractéristique du squelette (benzène) et de tenseurs associés aux différentes substitutions (par exemple, C-Cl moins C-H). Nous admettons en outre la conservation du tenseur caractéristique d'un squelette ou d'une substitution quel que soit le composé où ce tenseur intervient. Ces deux hypothèses impliquent l'équivalence des interactions magnétiques entre le groupement substitué et le squelette d'une part et entre le groupement substituant et le squelette d'autre part. En fait, il est déjà possible de prévoir que ce modèle ne sera qu'approximativement vérifié, mais, ce sont précisément les écarts par rapport à cette théorie idéale qui nous informeront sur les interactions intramoléculaires.

Nous désignerons par N le nombre total de substitutions augmenté d'une unité (squelette) et par $\mathbf{k}(m)$ le tenseur caractéristique du groupement m (squelette ou couple substituant-substitué) rapporté à des axes liés au groupement. Si pour un composé donné, nous avons $s(m)$ groupements m , nous désignerons par $\mathbf{D}(r, m)$, [$r = 1 \dots s(m)$], la matrice qui fournit les cosinus directeurs des axes liés au r^{me} groupement m par rapport aux axes L, M, N choisis liés au squelette. Dès

lors, le tenseur moléculaire **K** s'écrit

$$\mathbf{K} = \sum_{m=1}^N \sum_{r=1}^{s(m)} \tilde{\mathbf{D}}(r, m) \mathbf{k}(m) \mathbf{D}(r, m) \quad (11)$$

de sorte que les inconnues sont maintenant les composantes des différents tenseurs $\mathbf{k}(m)$. A chaque groupement, nous pourrions associer une matrice **B** analogue à celle définie par (7) telle que l'élément B_{ij} représente le coefficient de $k_{j_1, j_2}(m)$ dans l'équation correspondant à χ_i^* pour le composé considéré. De manière analogue à (8), il vient pour un groupement m déterminé

$$B_{ij} = \frac{1}{1 + \delta_{j_1, j_2}} \sum_{r=1}^{s(m)} \sum_{p, q, k, l=1}^3 R_{p, i_1} R_{q, i_2} A_{k_p} A_{l_q} \times [D_{j_1, k}^{(r, m)} D_{j_2, l}^{(r, m)} + D_{j_2, k}^{(r, m)} D_{j_1, l}^{(r, m)}] \quad (12)$$

avec les relations similaires à (9) et (10)

$$\sum_{i=1}^3 B_{ij} = s(m) \delta_{j_1, j_2} \quad (13)$$

$$\sum_{j=1}^3 B_{ij} = s(m) \delta_{i_1, i_2} \quad (14)$$

Plusieurs cas particuliers extrêmement importants pour les applications pratiques peuvent se produire. Des raisons de symétrie inhérentes au groupement m peuvent imposer l'annulation de certaines composantes du tenseur $\mathbf{k}(m)$. Tel sera notamment le cas du naphthalène où la normale au plan peut être choisie *a priori* comme axe principal. Dans pareil cas, la matrice **B** associée ne comptera que quatre ou voire même trois colonnes [tenseur $\mathbf{k}(m)$ supposé diagonal]. De même, des raisons de symétrie peuvent suggérer que le tenseur $\mathbf{k}(m)$ est de révolution autour d'un axe donné (benzène). Alors, la matrice **B** définie par (12) sera remplacée par une nouvelle matrice **B'** à deux colonnes telle que, si $k_{11}(m) = k_{22}(m)$, la première colonne soit la somme des deux premières colonnes de la matrice **B** calculée à l'aide de (12) et telle que la deuxième colonne de **B'** soit la troisième colonne de **B**. Dans ce cas, la relation (13) devient:

$$\sum_{i=1}^3 B'_{ij} = 2s(m) \delta_{j_1, j_2} \quad (15)$$

tandis que dans (14), la sommation ne porte plus que sur les valeurs $j = 1$ et $j = 2$.

Si l'on envisage simultanément plusieurs composés faisant intervenir les mêmes groupements constitutifs qui globalement correspondent à n' inconnues non nulles et distinctes, on peut pour chaque composé écrire un système de 3 ou 4 équations à n' inconnues analogue au système d'équations (7). Regroupant, l'ensemble des équations ainsi obtenues, on obtient un système de n équations à n' inconnues que l'on peut écrire sous la forme générale.

$$\mathbf{Z} = \mathbf{C}\mathbf{Y} \quad (16)$$

où le vecteur colonne \mathbf{Z} à n composantes est formé des différents vecteurs colonnes χ^* définis par (2) ou par (3) et placés à la suite les uns des autres. \mathbf{Y} est le vecteur colonne des inconnues placées dans un ordre quelconque. L'élément C_{kl} de la matrice \mathbf{C} (n lignes et n' colonnes) fournit le coefficient de la l^{me} inconnue dans la k^{me} équation. Il peut être facilement obtenu à partir de la matrice \mathbf{B} correspondante.

En vertu de relations analogues à (13) et (14), il est possible que parmi les n équations du système (16) certaines ne soient pas linéairement indépendantes aux erreurs de mesures près. Il y a lieu de s'assurer que le nombre d'équations linéairement indépendantes est au moins égal à n' . Toutefois, le plus souvent, le nombre d'équations linéairement indépendantes sera nettement supérieur à n' et on pourra déterminer les meilleures solutions du système (16) par la méthode des moindres carrés. Si l'on définit

$$G_{pq} = G_{qp} = \sum_{k=1}^n C_{kp} C_{kq} \quad (17)$$

$$(p = 1 \dots n') (q = 1 \dots n'),$$

$$H_p = \sum_{k=1}^n C_{kp} Z_k \quad (p = 1 \dots n). \quad (18)$$

On obtient :

$$\mathbf{Y} = \mathbf{G}^{-1} \mathbf{H} \quad (19)$$

où la matrice \mathbf{G}^{-1} est à un facteur σ^2 près la matrice des covariances de sorte que la variance de Y_k et la covariance de Y_k et Y_l sont respectivement données par

$$\sigma_{Y_k}^2 = G_{kk}^{-1} \sigma^2, \quad (20)$$

$$\text{cov}(Y_k, Y_l) = G_{kl}^{-1} \sigma^2. \quad (21)$$

En pratique, σ^2 est estimé par

$$s^2 = \frac{\text{SSE}}{n - n' - 1} \quad (22)$$

avec

$$\text{SSE} = \sum_{k=1}^n (Z_n - Z_n^*)^2 \quad (23)$$

où Z_n^* représente la valeur de Z_n calculée en introduisant la solution (19) dans (16).

A partir des Y_k ($k = 1 \dots n'$) déduits de (19), on peut construire les différents tenseurs $\mathbf{k}(m)$ dans les axes choisis *a priori* et éventuellement déterminer leurs valeurs et directions principales. Réintroduisant les tenseurs $\mathbf{k}(m)$ calculés dans l'équation (11), on détermine le tenseur moléculaire de chaque composé étudié et on peut en déduire les directions et valeurs principales. Un calcul élémentaire montre que la variance de la composante K_{kl} d'un tenseur moléculaire ainsi calculé est donnée par

$$\sigma^2(K_{kl}) = s^2 \sum_{p,q=1}^{n'} b_p G_{pq}^{-1} b_q \quad (24)$$

où b_p est le coefficient de Y_p dans (11) lorsque l'on a remplacé les composantes des tenseurs $\mathbf{k}(m)$ par les composantes correspondantes du vecteur \mathbf{Y} .

Le coefficient de $k_{j_1, j_2}(m)$ dans l'expression de K_{kl} est de la forme

$$\sum_{s=1}^{s(m)} \frac{D_{j_1, k}^{(m, s)} D_{j_2, l}^{(m, s)} + D_{j_1, l}^{(m, s)} D_{j_2, k}^{(m, s)}}{1 + \delta_{j_1, j_2}}$$

étant entendu que, en cas d'égalité de deux composantes diagonales du tenseur $\mathbf{k}(m)$, le coefficient b_p correspondant sera la somme des coefficients partiels.

La généralisation du modèle précédent aux systèmes quadratique, hexagonal et rhomboédrique ne pose aucune difficulté. Les deux premières équations obtenues pour un composé orthorhombique sont alors rigoureusement identiques et se réduisent à une seule. Dans le cas d'une symétrie cubique, une seule équation subsiste.

Dans le cas d'un composé triclinique, les coordonnées atomiques seront supposées rapportées au système d'axes trirectangle dextrorsum a, b^*, c^* où b^* , par exemple, est choisi perpendiculaire à a dans le plan (ab) . La matrice de rotation qui fait passer du système d'axes magnétiques au système cristallographique est la matrice des angles d'Euler. Le nombre maximum de molécules équivalentes est égal à deux [$\pm(x, y, z)$]. Les composantes χ_{12} et χ_{23} du tenseur χ défini par le second membre de l'équation (1) ne sont plus identiquement nulles. L'annulation de ces deux composantes fournit donc deux équations supplémentaires par rapport à un composé monoclinique. Les six équations ainsi obtenues permettent de déterminer directement les composantes du tenseur moléculaire. Elles peuvent aussi être utilisées pour déterminer les tenseurs caractéristiques de groupements. Les matrices \mathbf{B} comptent six lignes et six colonnes. Les relations (7) à (10) et (12) à (15) restent valables si le vecteur χ^* est défini par

$$\chi^* = \begin{pmatrix} \chi_{11} \\ \chi_{22} \\ \chi_{33} \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

et si les indices i_1 et i_2 sont définis à partir de i de la même manière que j_1 et j_2 sont introduits à partir de j dans les équations (5) et (6).

Applications

Il serait extrêmement long d'illustrer complètement les multiples possibilités de la méthode décrite dans la section précédente. Nous nous contenterons dans cet article de donner quelques exemples simples et nous discuterons dans la section suivante les avantages et les utilisations possibles du modèle proposé.

Exemple 1: benzène

Le benzène cristallise dans le système orthorhombique. Si nous supposons que la molécule de benzène peut être magnétiquement décrite par un tenseur de révolution autour de la normale N au plan moyen des six atomes de carbone, nous obtiendrons un système de trois équations à deux inconnues. Les données magnétiques utilisées sont celles de Hoarau, Lumbroso & Pacault (1956) à 270°K tandis que les données structurales à la même température proviennent de l'étude de Cox *et al.* (1958). Les cosinus directeurs de N par rapport aux axes cristallographiques a , b et c sont respectivement:

$$0,7094, 0,2240, 0,6683.$$

Le système d'équations (7) s'écrit:

$$\begin{aligned} 0,49679 Y_1 + 0,50321 Y_2 &= -65,3 \\ 0,94984 Y_1 + 0,05016 Y_2 &= -37,6 \\ 0,55337 Y_1 + 0,44663 Y_2 &= -61,35 \end{aligned} \quad (26)$$

où Y_1 et Y_2 représentent respectivement les susceptibilités moléculaires du benzène dans le plan moyen et suivant N exprimées en unités $10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mole}^{-1}$. Il vient:

$$Y_1 = -34,53 \quad Y_2 = -95,35.$$

Réintroduisant ces valeurs dans le système d'équations (26), on trouve que l'écart moyen entre la valeur calculée et la valeur observée d'une susceptibilité est, en valeur absolue, égal à $\bar{\epsilon} = 0,13 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mole}^{-1}$.

Ce résultat confirme le choix d'un tenseur de révolution pour décrire la molécule de benzène. Hoarau, Lumbroso & Pacault (1956) avaient précédemment obtenu $Y_1 = -34,9$ et $Y_2 = -94,6$. Ces valeurs conduisent à $\bar{\epsilon} = 0,37$, résultat significativement supérieur au nôtre.

Exemple 2: hexachlorobenzène

L'hexachlorobenzène cristallise dans le système monoclinique. Afin de définir les axes moléculaires, nous avons reproduit au Tableau 1, les coordonnées de trois atomes de carbone par rapport aux axes a, b, c ; la molécule étant centrée, les autres coordonnées s'en déduisent. L'axe N est défini comme pour le benzène. L'axe L est la projection de la parallèle à la direction moyenne de C(1)-C(1'), C(2)-C(2') et C(3)-C(3') dans le plan moyen des six atomes de carbone. La matrice A qui fournit les cosinus directeurs des axes L, M et N par rapport aux axes a, b, c^* est transcrite au Tableau 2.

Tableau 1. Coordonnées des atomes de carbone dans l'hexachlorobenzène (Strel'tsova & Struchkov, 1961)

	x	y	z
C(1)	0,058	0,125	-0,062
C(2)	-0,126	0,015	-0,092
C(3)	-0,183	-0,111	-0,030

Tableau 2. Cosinus directeurs des axes moléculaires par rapport à a, b, c^* dans l'hexachlorobenzène

	a	b	c^*
L	-0,6780	-0,3065	0,6681
M	0,6624	0,1391	0,7361
N	-0,3185	0,9417	0,1088

Si les anisotropies magnétiques mesurées par Krishnan & Banerjee (1935) d'une part et par Lasheen (1968) d'autre part (Tableau 3) sont en relativement bonne concordance, il n'est pas de même pour l'angle entre χ_2 et l'axe a qui fixe l'orientation du référentiel magnétique par rapport aux axes cristallographiques. Les premiers trouvent $-25,6^\circ$ alors que le second donne $21,1^\circ$. En valeur absolue, ces deux résultats sont égaux aux erreurs de mesure près. Il en résulte que lors d'une des deux déterminations, une erreur a été commise sur le repérage de la position de χ_2 .

Tableau 3. Les anisotropies magnétiques mesurées par Krishnan & Banerjee (1935) (KB) et par Lasheen (1968) (L)

	χ_1	χ_2	χ_3	φ	$\bar{\chi}$
KB {	-131,33	-138,13	-173,03	64,4°	-147,5
L {	-129,4	-136,2	-171,1		-145,6
L	-132,2	-137,9	-172,5	111,1°	-147,5

Afin de lever cette ambiguïté, nous avons résolu les équations obtenues pour l'hexachlorobenzène dans les trois cas suivants:

- (1) tenseur moléculaire supposé de révolution autour de N ;
- (2) tenseur moléculaire supposé diagonal dans les axes L, M et N ;
- (3) seul l'axe N est supposé être un axe principal du tenseur moléculaire.

Le problème a été traité en utilisant les quatre valeurs possibles pour l'angle φ à savoir $64,4^\circ$, $68,9^\circ$, $111,1^\circ$ et $115,6^\circ$ et pour chacune de ces valeurs les anisotropies mesurées par Krishnan & Banerjee (1935) (KB) d'une part et par Lasheen (1968) (L) d'autre part. Le Tableau 4 résume les résultats obtenus. Nous donnons dans chaque cas les valeurs principales K_1, K_2 et K_3 du tenseur moléculaire, l'orientation éventuelle de l'axe principal correspondant à K_1 par rapport aux axes L et M et l'écart moyen $\bar{\epsilon}$. De l'étude de ces résultats, il a été aperçu que le choix d'un angle positif entre χ_2 et a ($\varphi = 111,1^\circ$ ou $115,6^\circ$) implique que le tenseur moléculaire n'est pas de révolution autour de N . Or la structure de Tulinsky & White (1958) montre que la molécule d'hexachlorobenzène présente une symétrie quasi hexagonale. Les liaisons C-Cl sont pratiquement dans le plan moyen des atomes de carbone et sont tournées l'une par rapport à l'autre d'un angle de 60° aux erreurs de mesure près ainsi qu'en témoignent les cosinus directeurs par rapport aux axes L, M et N repris au Tableau 5. Il résulte de ces données cristallographiques que le tenseur moléculaire doit être presque de révolution autour de N . Les faibles écarts

structuraux par rapport à la symétrie hexagonale ne permettent pas de justifier une anisotropie de 8 ou $9 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mole}^{-1}$ dans le plan moyen de la molécule. En conséquence, nous pensons que l'angle entre χ_2 et a est négatif comme l'ont suggéré Krishnan & Banerjee. D'autres arguments confirmeront ultérieurement ce choix.

En ce qui concerne les résultats relatifs aux deux autres valeurs de φ ($64,4^\circ$ et $68,9^\circ$), on constate qu'ils sont tous compatibles indépendamment de l'origine des mesures magnétiques. Les écarts observés entre les différentes susceptibilités moléculaires principales sont de l'ordre des erreurs de mesure. De même, les divers écarts moyens sont satisfaisants et comparables en grandeur aux erreurs expérimentales. L'ellipsoïde des susceptibilités est pratiquement de révolution autour de N quelles que soient la méthode et les données magnétiques utilisées. Enfin, dans certains cas, l'angle dont a tourné le référentiel magnétique principal de la molécule par rapport au référentiel L, M, N peut paraître élevé mais ceci résulte de la faible différence entre les deux valeurs principales K_1 et K_2 dans le plan perpendiculaire à N . Aucun argument ne permet de retenir préférentiellement un système de mesures magnétiques. Aussi utiliserons-nous dans la suite les valeurs de Krishnan & Banerjee rapportées à la susceptibilité moyenne la plus probable ($\bar{\chi} = -147,5$) d'une part et les mesures de Lasheen en tenant compte du changement de signe de l'angle entre χ_2 et a .

Exemple 3: benzène-hexachlorobenzène-hexaméthylbenzène

L'hexaméthylbenzène est triclinique et la structure en a été déterminée par Hamilton & Edmonds (1971).

Tableau 5. *Cosinus directeurs des liaisons C-Cl par rapport aux L, M, N, dans l'hexachlorobenzène*

	L	M	N
C(1)-Cl(1)	1,0000	-0,0018	-0,0001
C(2)-Cl(2)	-0,5062	-0,8624	0,0003
C(3)-Cl(3)	0,4890	-0,8723	0,0053

Comme il n'y a qu'une seule molécule par maille, les mesures de susceptibilités donnent directement le tenseur moléculaire rapporté à ses axes principaux. Les coordonnées de trois atomes de carbone du cycle benzénique sont reprises au Tableau 6. Comme pour l'hexachlorobenzène, on définit les axes L, M et N et on peut écrire la matrice A reproduite au Tableau 7 qui donne les cosinus directeurs des axes moléculaires par rapport aux axes a, b^*, c^* . Conformément aux considérations de la section précédente, on peut considérer l'hexaméthylbenzène comme la superposition d'un squelette benzène et de six substitutions 'C-CH₃ moins CH'. Nous admettons que ces dernières peuvent être caractérisées par un tenseur de révolution autour de la liaison C-C car cette liaison C-C est perpendiculaire au plan des trois atomes d'hydrogène des méthyles qui eux-mêmes sont à 120° l'un de l'autre. Conservant les notations Y_1 et Y_2 de l'exemple 1, nous désignerons par Y_3 et Y_4 les susceptibilités associées à cette substitution respectivement suivant l'axe de la liaison et perpendiculairement à celui-ci. Le Tableau 8 donne les cosinus directeurs des différentes liaisons C-C par rapport aux axes L, M, N . On peut en déduire la matrice D associée à chacune de ces liaisons. Sachant que χ_1 et χ_2 se trouvent dans le plan ab et que χ_1 fait un angle de $26,5^\circ$ avec l'axe a et de 93° avec l'axe b (Krishnan & Banerjee, 1935), le système d'équations s'écrit

Tableau 4. *Tenseurs moléculaires de l'hexachlorobenzène en fonction des mesures magnétiques et de la méthode utilisée*

La susceptibilité moyenne est toujours prise égale à $-147,5 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mole}^{-1}$ (International Critical Tables).

φ	Référence	K_1	K_2	$K_3 = K_N$	Angle avec L ($^\circ$)	Angle avec M ($^\circ$)	$\bar{\epsilon}$
111,1 $^\circ$	L	-132,56	-132,56	-177,48			1,85
	L	-128,50	-136,12	-177,98	0,0	0,0	0,15
	L	-128,64	-136,05	-177,91	2,34	87,66	0,0
	KB	-132,18	-132,18	-178,13			2,13
	KB	-127,53	-136,25	-178,71	0,0	0,0	0,35
	KB	-127,81	-136,13	-178,55	4,92	85,08	0,0
115,6 $^\circ$	L	-132,59	-132,59	-177,41			2,08
	L	-128,28	-136,35	-177,97	0,0	0,0	0,012
	L	-128,27	-136,36	-177,98	0,19	90,19	0,0
	KB	-132,22	-132,22	-178,05			2,37
	KB	-127,27	-136,52	-178,70	0,0	0,0	0,14
	KB	-127,40	-136,46	-178,63	2,02	87,98	0,0
64,4 $^\circ$	L	-132,47	-132,47	-177,66			0,34
	L	-133,14	-131,93	-177,54	0,0	0,0	0,12
	L	-133,25	-131,77	-177,58	11,45	78,55	0,0
	KB	-132,05	-132,05	-178,38			0,60
	KB	-133,29	-131,04	-178,16	0,0	0,0	0,0031
	KB	-133,29	-131,05	-178,16	0,19	90,19	0,0
68,9 $^\circ$	L	-132,47	-132,47	-177,66			0,21
	L	-132,91	-132,11	-177,58	0,0	0,0	0,034
	L	-132,90	-132,13	-177,57	5,55	95,55	0,0
	KB	-132,05	-132,05	-178,38			0,47
	KB	-133,04	-131,24	-178,21	0,0	0,0	0,20
	KB	-133,05	-131,29	-178,14	15,03	105,03	0,0

$$\begin{aligned}
0,99994Y_1 + 0,00006Y_2 + 2,98175Y_3 + 3,01825Y_4 &= -101,1 \\
0,99997Y_1 + 0,00003Y_2 + 3,01656Y_3 + 2,98344Y_4 &= -102,7 \\
0,00009Y_1 + 0,99991Y_2 + 0,00168Y_3 + 5,99832Y_4 &= -163,8 \\
-0,00004(Y_1 - Y_2) + 0,01031(Y_3 - Y_4) &= 0 \\
-0,00796(Y_1 - Y_2) - 0,02881(Y_3 - Y_4) &= 0 \\
-0,00537(Y_1 - Y_2) + 0,00512(Y_3 - Y_4) &= 0. \quad (27)
\end{aligned}$$

On pourra vérifier les relations d'additivité (13), (14) et (15).

Tableau 6. *Coordonnées des atomes de carbone dans l'hexaméthylbenzène (Hamilton & Edmonds, 1971)*

	x	y	z
C(1)	0,178973	0,112742	-0,003440
C(2)	0,067162	0,181947	-0,002882
C(3)	-0,110658	0,069200	0,000365

Tableau 7. *Cosinus directeurs des axes moléculaires par rapport à a, b*, c* dans l'hexaméthylbenzène*

	a	b*	c*
L	-0,7913	-0,6113	0,0088
M	-0,6114	0,7913	-0,0037
N	-0,0047	-0,0084	-1,0000

Tableau 8. *Cosinus directeurs des liaisons C-C par rapport aux axes L, M et N dans l'hexaméthylbenzène*

	L	M	N
C(1)-C(1')	0,9999	-0,0036	-0,0155
C(2)-C(2')	0,5008	-0,8653	0,0215
C(3)-C(3')	-0,4930	-0,8700	-0,0078

Procédant de la même manière pour l'hexachlorobenzène, on introduit deux nouvelles inconnues Y_5 et Y_6 qui représentent les susceptibilités associées à la substitution 'C-Cl moins C-H', respectivement suivant l'axe de la liaison C-Cl et perpendiculairement à celui-ci. Utilisant les résultats des Tableaux 2 et 5, on peut écrire le système d'équations correspondant à ce composé. Le Tableau 9 fournit les coefficients des inconnues Y_1 et Y_5 et les termes indépendants pour les deux séries de mesures magnétiques retenues à l'issue de l'exemple 2. Les autres coefficients s'en déduisent à l'aide des relations (13), (14) et (15).

La résolution simultanée de ces trois systèmes d'équations donne les résultats reproduits au Tableau 10. On remarquera l'excellente concordance entre les valeurs de Y_1 et Y_2 caractéristiques du benzène déduites par cette méthode et celles calculées à partir du benzène considéré isolément. Ceci constitue indéniablement une preuve de la validité du modèle proposé et des diverses hypothèses formulées. La comparaison des valeurs observées et des valeurs calculées des différentes suscep-

tibilités cristallines révèle un meilleur accord dans le cas des mesures d'anisotropie de Lasheen ($\varphi = 68,9^\circ$). En fait, les écarts entre les deux séries de mesures résultent des variations des susceptibilités associées à la substitution 'C-Cl moins C-H' qui, elles-mêmes, proviennent presque exclusivement des différences entre les anisotropies cristallines mesurées. On peut voir, en effet, que le choix de la valeur de φ n'influence pratiquement pas les résultats. Alors que l'étude du seul hexachlorobenzène n'avait pas permis de choisir entre les valeurs de Lasheen et celles de Krishnan & Banerjee, l'étude simultanée des trois composés révèle une meilleure compatibilité entre les mesures de Lasheen et le modèle théorique développé à la section précédente.

Tableau 9. *Coefficients des inconnues Y_1 et Y_5 et termes indépendants dans les systèmes d'équations de l'hexachlorobenzène*

		Y_1	Y_5	Terme indépendant
$\varphi = 64,4^\circ$	Eq. 1	0,99845	3,01721	-131,33
	Eq. 2	0,11329	0,33162	-173,03
	Eq. 3	0,88826	2,65117	-138,13
	Eq. 4	0,01316	0,04971	0,0
$\varphi = 68,9^\circ$	Eq. 1	0,99983	3,02271	-132,2
	Eq. 2	0,11329	0,33162	-172,5
	Eq. 3	0,88689	2,64567	-137,9
	Eq. 4	0,00444	0,02067	0,0

Tableau 10. *Valeurs des inconnues et écarts-type correspondants (en parenthèses)*

	$\varphi = 64,4^\circ$ (KB)	$\varphi = 68,9^\circ$ (L)
Y_1	-34,53 (96)	-34,52 (70)
Y_2	-95,35 (1,71)	-95,37 (1,21)
Y_3	-11,05 (60)	-11,06 (45)
Y_4	-11,41 (32)	-11,40 (23)
Y_5	-18,65 (62)	-18,91 (46)
Y_6	-13,85 (33)	-13,73 (24)

Les déviations standard reprises au Tableau 10 sont relativement élevées. Ceci résulte du petit nombre d'équations utilisées pour déterminer les six inconnues. Il est certain que les erreurs réelles sont sensiblement inférieures à ce que laissent préjuger les σ obtenus. Ce n'est que lorsque le nombre d'équations sera grand par rapport au nombre d'inconnues que les écarts types auront une signification statistique réelle.

A partir des valeurs de Y_1 , Y_2 , Y_5 et Y_6 et à l'aide de l'équation (11), nous pouvons calculer le tenseur moléculaire de l'hexachlorobenzène dont les valeurs principales sont données au Tableau 11. Le tenseur moléculaire est pratiquement de révolution dans les deux cas et les valeurs principales trouvées sont en parfait accord avec les valeurs correspondantes reprises au Tableau 4 ce qui témoigne de l'efficacité de la méthode proposée.

Tableau 11. Valeurs principales du tenseur moléculaire de l'hexachlorobenzène

φ	Référence	K_1	K_2	K_3
64,4°	KB	-131,90	-132,15	-178,46
68,9°	L	-132,32	-132,58	-177,71

Les résultats de de Villepin conduisent à associer à la substitution 'C-Cl moins C-H' une anisotropie égale à $-8,92$ alors que nos valeurs donnent $-5,18$ ($\varphi=68,9^\circ$) et $-4,80$ ($\varphi=64,4^\circ$). Compte tenu des multiples approximations utilisées par de Villepin, l'accord peut être considéré comme satisfaisant.

L'examen de l'équation associée à χ_1 dans l'hexachlorobenzène et l'hexaméthylbenzène montre que χ_1 ne dépend pratiquement pas de la susceptibilité moléculaire Y_2 du benzène. Reprenant l'équation (8) pour B_{13} , on montre facilement que l'annulation de B_{13} implique que χ_1 est perpendiculaire à la normale au plan moyen du squelette benzénique. Ceci s'explique aisément. En effet, dans un cristal monoclinique, seule la direction de χ_3 est fixée par des arguments de symétrie. χ_1 et χ_2 s'orienteront dans le plan (010) suivant les directions correspondant respectivement à la plus grande et à la plus petite susceptibilité dans ce plan. Lorsque χ_1 est supérieur à χ_3 , étant donné la forte anisotropie du benzène, la direction de χ_1 sera pratiquement définie par l'intersection du plan moyen du cycle benzénique et du plan (010). Si χ_1 est inférieur à χ_3 , alors χ_2 sera dirigé approximativement suivant la normale au plan du benzène. Dans un cristal triclinique où l'on suppose *a priori* $\chi_1 > \chi_2 > \chi_3$, χ_3 sera dirigé suivant la normale N au plan du benzène. Ces considérations ne sont évidemment valables que pour autant que les substitutions ne soient pas trop anisotropes. L'hexaméthylbenzène confirme cette orientation et, compte tenu de la disposition des liaisons C-CH₃, on peut écrire approximativement

$$\chi_1 = Y_1 + 6 \left(\frac{Y_3 + Y_4}{2} \right)$$

$$\chi_2 = Y_1 + 6 \left(\frac{Y_3 + Y_4}{2} \right)$$

$$\chi_3 = Y_2 + 6Y_4.$$

De même, dans l'hexachlorobenzène, on a approximativement:

$$\chi_1 = Y_1 + 6 \frac{Y_5 + Y_6}{2}.$$

La perpendicularité de χ_1 et N peut encore être vérifiée dans de nombreux composés tels que le *p*-dichlorobenzène, le *p*-dibromobenzène, le tétrachlorohydroquinone ou le pentachlorophénol.

Réciproquement, cette propriété peut être utilisée pour prévoir l'orientation du cycle benzénique ou d'un autre squelette fortement anisotrope dans un composé de structure inconnue à partir de φ , des susceptibilités

cristallines et des susceptibilités associées aux diverses substitutions. On peut aussi utiliser cette propriété pour vérifier la valeur de l'angle φ mesuré dans un composé de structure connue. Il est aisé de voir, par exemple, que la valeur $\varphi=111,1^\circ$ proposés par Lash-
een pour l'hexachlorobenzène ne vérifie pas la condition précédente alors que la valeur $\varphi=64,4^\circ$ obtenue par Krishnan & Banerjee est en relativement bon accord avec la valeur théorique $\varphi=71,1^\circ$.

Si dans les équations relatives à l'hexachlorobenzène, l'on avait utilisé la valeur de l'angle φ mesuré par Lash-
een, les résultats auraient été absolument équivalents à ceux du Tableau 10 mais, le désaccord entre les susceptibilités mesurées et calculées aurait été beaucoup plus prononcé ainsi qu'en témoigne la valeur de l'écart moyen $\bar{\epsilon}=0,79$.

Nous avons longuement discuté de l'influence de la précision des mesures magnétiques. Il n'est pas inutile de mettre en évidence l'influence de la précision des données cristallographiques. A cet effet, nous avons repris l'étude du système de 13 équations à six inconnues en utilisant pour l'hexachlorobenzène les coordonnées de Tulinsky & White (1958) et $\varphi=68,9^\circ$. Nous avons obtenu :

$$Y_1 = -34,75 \quad Y_2 = -94,90 \quad Y_3 = -10,90$$

$$Y_4 = -11,48 \quad Y_5 = -18,92 \quad Y_6 = -13,73$$

et $\bar{\epsilon}=0,60 \text{ cm}^3 \text{ mole}^{-1}$. Comparant ces résultats à ceux du Tableau 10, on conçoit que l'imprécision des données cristallographiques peut affecter sensiblement les susceptibilités calculées.

Conclusions

Pour situer notre modèle par rapport à ceux de Lonsdale & Krishnan, de Poquet et de de Villepin, nous signalerons que l'introduction de la méthode des moindres carrés permet le traitement simultané de plusieurs composés de sorte que les inconnues peuvent être déterminées à partir d'un nombre relativement grand d'équations. Il en résulte une vérification automatique de la compatibilité des différentes équations utilisées et l'élimination du danger d'accumulation des erreurs lors de déterminations successives des inconnues. En outre, nos résultats sont beaucoup moins tributaires des erreurs de mesure expérimentales que les systèmes de n équations à n ou $n-1$ inconnues suggérés par les méthodes antérieures.

Par ailleurs la méthode développée n'impose ni le choix des axes principaux moléculaires comme c'est le cas pour le modèle de Lonsdale & Krishnan, ni le choix des directions principales des groupements comme cela se passe dans la méthode de de Villepin. En effet, pour autant que l'on dispose d'un nombre d'équations indépendantes suffisant, il est toujours possible de décrire chaque groupement par un tenseur quelconque rapporté à des axes arbitrairement choisis. Le tenseur moléculaire résultant de l'addition de ces différents tenseurs élémentaires, ses axes ne sont jamais

fixés *a priori*. Ainsi, le modèle proposé permet de déterminer non seulement le tenseur de molécules présentant une symétrie relativement élevée mais aussi le tenseur de molécules nettement plus complexes. L'application au cas de corticostéroïdes sera publiée prochainement.

Si l'on se limite à un seul composé, toutes les possibilités des méthodes antérieures peuvent être traitées par notre modèle. Toutefois, les équations utilisées sont linéaires en les variables et fournissent une solution unique au contraire des équations de Lonsdale & Krishnan. L'emploi de la méthode des moindres carrés remplace l'équation de compatibilité éventuelle par une mesure de l'écart entre les valeurs calculées et observées, laquelle nous est fournie par un paramètre tel que \bar{e} ou s^2 . De ces considérations, il résulte que l'utilisation est nettement plus souple et permet de tester facilement une hypothèse telle que, par exemple, le caractère de révolution d'un ellipsoïde moléculaire. Poquet & Lasheen éprouvent certaines difficultés pour apporter une réponse à cette question.

Il importe de rappeler que nous supposons *a priori* que les interactions magnétiques intermoléculaires et certaines interactions intramoléculaires sont négligeables. La validité de ces hypothèses est testée par les valeurs de \bar{e} et s^2 . Dans le cas où ces suppositions ne sont pas acceptables, il faudra interpréter les différences observées en termes d'interactions particulières dont on pourra éventuellement chiffrer l'importance après avoir amendé le modèle de façon à en tenir compte. Les tenseurs associés aux divers groupements et les estimations éventuelles d'interactions particulières pourront servir de base de comparaison pour les résultats théoriques et ils pourront ainsi orienter l'élaboration de modèles théoriques. Une étude dans ce sens conduite sur des composés aromatiques sera publiée prochainement.

Enfin, la méthode proposée offre de nombreuses autres possibilités d'applications. Elle permet entre autres de tester les valeurs expérimentales de φ et des anisotropies, de calculer les susceptibilités cristallines d'un composé de structure connue à partir des tenseurs élémentaires de ses constituants et de prévoir, dans certains cas favorables, l'orientation de la molécule dans la maille lorsque celle-ci est inconnue. Elle rend possible l'élaboration d'une systématique expérimentale tensorielle des groupements dans un premier stade et des liaisons dans une étape ultérieure. Nous

signalerons enfin que la transposition *mutatis mutandis* des équations de la deuxième section au cas des réfractivités cristallines ouvre les mêmes perspectives que celles envisagées précédemment dans le cas des susceptibilités cristallines et moléculaires.

Nous tenons à remercier MM les Professeurs H. Brasseur et J. Toussaint pour les conseils judicieux dont ils nous ont fait bénéficier au cours de ce travail.

Références

- BAUDET, J. (1961). Thèse n° 99, Bordeaux.
 BOTHNER-BY, A. A. & POPLE, J. A. (1965). *Ann. Rev. Phys. Chem.* **16**, 43-66.
 BOTHEREL, P. (1959). Thèse n° 82, Bordeaux.
 CARALP, L. & HOARAU, J. (1968). *J. Chim. Phys.* **65**, 2104-2107.
 CARALP, L. & HOARAU, J. (1969). *J. Chim. Phys.* **66**, 642-644.
 CARALP, L. & HOARAU, J. (1972). *J. Chim. Phys.* **69**, 774-782.
 COX, E. G., CRUICKSHANK, D. W. J. & SMITH, J. A. S. (1958). *Proc. Roy. Soc. A* **247**, 1-21.
 FERGUSON, A. F. & POPLE, J. A. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 1560-1563.
 GUY, J. & TILLIEU, J. (1954). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **239**, 1203-1205, 1283-1285.
 GUY, J. & TILLIEU, J. (1955). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **240**, 1402-1404.
 GUY, J. & TILLIEU, J. (1956). *J. Chem. Phys.* **24**, 1117.
 HAMILTON, W. C. & EDMONDS, J. W. (1971). *Amer. Cryst. Assoc. Abs. Papers (Winter Meeting)*, p. 18.
 HOARAU, J., LUMBROSO, N. & PACAULT, A. (1956). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **242**, 1702-1704.
 KRISHNAN, K. S. & BANERJEE, S. (1935). *Trans. Roy. Soc. Lond. A* **234**, 265-298.
 LASHEEN, M. A. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 289-295.
 LONSDALE, K. & KRISHNAN, K. S. (1936). *Proc. Roy. Soc. A* **156**, 597-613.
 MCCONNELL, H. (1957). *J. Chem. Phys.* **27**, 226-229.
 MEMORY, J. D. (1968). *Quantum Theory of Magnetic Resonance Parameters*. New York: McGraw-Hill.
 PIERRE, J. L. (1966). *Ann. Chim. Paris*, **1**, 187-200.
 POPLE, J. A. (1962). *J. Chem. Phys.* **37**, 53-59, 60-66.
 POQUET, E. (1963). Thèse n° 123, Bordeaux.
 STEPHEN, M. J. (1957). *Proc. Roy. Soc.* **243**, 264-273.
 STREL'TSOVA, I. N. & STRUCHKOV, YU. T. (1961). *Zh. Strukt. Khim.* **2**, 312-326.
 TULINSKY, A. & WHITE, J. G. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 7-14.
 VILLEPIN, J. DE (1963). Thèse n° 122, Bordeaux.