

## Principes généraux de la magnétochimie, ses applications à l'étude des structures

Par A. PACAULT<sup>1</sup>, Bordeaux

### I. Panmagnétisme de la matière

Jusqu'au XIX<sup>e</sup> siècle la propriété d'être attiré par l'aimant n'était connue que pour le fer et les métaux de la même famille: le nickel et le cobalt.

Ce n'est qu'en 1845 que FARADAY découvrit le panmagnétisme de la matière. Cependant BRUYGMANS, en 1778, avait montré que le bismuth était repoussé par l'aimant et LA BAILLIF, en 1829, que l'aiguille d'une boussole était également repoussée par le bismuth et l'antimoine. Mais ces deux dernières découvertes étaient restées inexploitées.

Tout corps est donc sensible à l'action d'un champ magnétique, mais il peut réagir, au moins apparemment, de trois manières différentes:

S'il est repoussé vers les régions de champ magnétique faible, il est dit diamagnétique.

S'il est attiré vers les régions de champ magnétique intense, il est, soit paramagnétique, soit ferromagnétique suivant l'ordre de grandeur de la force qui agit sur lui et suivant que sa susceptibilité est ou non fonction du champ.

Le diamagnétisme est une propriété générale de la matière, à laquelle se superposent, chez certains corps, des propriétés magnétiques accidentelles qui le masquent: le paramagnétisme et le ferromagnétisme.

Ainsi, l'oxygène, le bioxyde d'azote, les métaux alcalins, les radicaux libres organiques sont paramagnétiques; l'oxyde  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , le nickel, le cobalt, le fer, certains alliages sont ferromagnétiques.

Le paramagnétisme comme le diamagnétisme donne des renseignements sur la structure des corps. Le ferromagnétisme au contraire est lié aux phénomènes coopératifs entre molécules et atomes. Il sera exclu de cette étude.

Les mesures magnétiques se ramènent à la détermination d'un certain nombre de coefficients dont voici la définition.

**Définition des coefficients magnétiques.** Un aimant dans un champ magnétique  $H$  est soumis à un couple  $C$ :

$$C = \vec{M} \wedge \vec{H} \quad (1)$$

et à une force  $F$  déterminée par ses projections:

$$\vec{F}_x = \vec{M} \frac{\partial \vec{H}}{\partial x}, \quad \vec{F}_y = \vec{M} \frac{\partial \vec{H}}{\partial y}, \quad \vec{F}_z = \vec{M} \frac{\partial \vec{H}}{\partial z}, \quad (2)$$

$\vec{M}$  étant le moment magnétique: grandeur fondamentale caractéristique de l'aimant.

L'intensité d'aimantation  $I$  de l'aimant est le moment magnétique par unité de volume:

$$\vec{I} = \frac{\vec{M}}{v} \quad (v = \text{volume de l'aimant}).$$

Comme un corps quelconque soumis à l'action d'un champ magnétique a (aimantation permanente) ou acquiert les propriétés d'un aimant (aimantation induite), on peut alors étendre à toute la matière les définitions précédentes et leur adjoindre:

a) *La susceptibilité magnétique*: intensité d'aimantation par unité de champ:

$$K = \frac{\vec{I}}{\vec{H}}. \quad (3)$$

b) *La susceptibilité magnétique spécifique*, encore appelée coefficient d'aimantation: quotient du moment magnétique que prend 1 g de substance par le champ qui le produit:

$$\bar{\chi} = \frac{\vec{M}}{m \vec{H}} = \frac{\vec{K}}{e} \quad (4)$$

$m$  = masse de la substance,

$e$  = masse spécifique de la substance.

c) *La susceptibilité atomique*: produit de la susceptibilité spécifique de l'élément par sa masse atomique  $A$ :

$$\bar{\chi}_A = \bar{\chi} A. \quad (5)$$

d) *La susceptibilité moléculaire*: produit de la susceptibilité spécifique du corps pur par sa masse moléculaire  $M$

$$\bar{\chi}_M = M \bar{\chi}. \quad (6)$$

La susceptibilité spécifique des corps dia- et paramagnétiques est indépendante du champ: elle est de l'ordre de  $-10^{-6}$  C.G.S. pour les corps diamagnétiques et de  $10^{-4}$  C.G.S. pour les corps paramagnétiques. Elle est au contraire une fonction compliquée du champ pour les corps ferromagnétiques, et sa valeur peut alors atteindre 1200 C.G.S.

Lorsque la matière est isotrope, la susceptibilité magnétique est naturellement la même dans toutes les directions de l'espace. Il n'en est plus de même lorsque

<sup>1</sup> Laboratoire de Chimie physique, Faculté des Sciences, Université de Bordeaux.

la substance est anisotrope. On définit alors sur 3 axes principaux rectangulaires les susceptibilités magnétiques  $\chi_1, \chi_2, \chi_3$ . On démontre que

$$\bar{\chi} = \frac{\chi_1 + \chi_2 + \chi_3}{3}.$$

La susceptibilité magnétique est pratiquement le coefficient le plus important, et toutes les mesures magnétochimiques se ramènent à sa détermination.

II. Mesure des susceptibilités magnétiques

1. Mesures des susceptibilités moyennes

La mesure de la susceptibilité d'un corps dia- ou para-magnétique se ramène à celle de forces ou de couples de torsion, quel que soit l'appareil utilisé, sauf dans la méthode dynamique, fort peu employée d'ailleurs, où la mesure d'une période d'oscillation est nécessaire, et dans les méthodes de mesure en haute fréquence encore peu développées<sup>1</sup>.

Toute la difficulté de la mesure réside dans la petitesse des effets mécaniques produits. Ceux-ci se calculent à partir de l'expression (2):

$$\vec{F} = \vec{M} \frac{\partial \vec{H}}{\partial x},$$

si

$$\frac{\partial H}{\partial y} = \frac{\partial H}{\partial z} = 0,$$

le déplacement se fait suivant l'axe des  $x$ . Or, d'après (4)

$$M = \bar{\chi} m H$$

d'où

$$F = H \frac{dH}{dx} \bar{\chi} m = \frac{1}{2} \bar{\chi} \frac{dH^2}{dx} m, \tag{7}$$

$m$  étant la masse de substance plongée dans le champ  $H$ .

En écrivant cette équation, on suppose implicitement que la substance se déplace dans le vide; or elle est en général plongée dans l'air. D'autre part, elle est le plus souvent contenue dans un tube qui, comme toute matière, est sensible au champ magnétique. Il en résulte que l'on mesure la somme des efforts exercés sur le tube ( $F_T$ ) et sur la substance ( $F_s$ ):

$$F_T + F_s = X,$$

$X$  étant la force mesurée.

On élimine  $F_T$  en faisant une deuxième mesure avec le tube «vide», c'est-à-dire plein d'air. La somme des forces agissant sur le tube  $F_T$  et sur l'air  $F_a$ , qui remplace maintenant la substance, est donnée par

$$F_T + F_a = X_a,$$

$X_a$  étant la nouvelle force mesurée. Or, d'après (7)

$$F_s = \frac{1}{2} \cdot \frac{\partial H^2}{\partial x} m \bar{\chi}, \quad F_a = \frac{1}{2} \cdot \frac{\partial H^2}{\partial x} m_a \bar{\chi}_a,$$

<sup>1</sup> Un appareil de mesure des susceptibilités diamagnétiques vient d'être mis au point par A. PACAULT, A. LEMANCEAU et J. JOUSSOT-DUBIEN, C. r. 1953, 237, 1156. - J. chim.-phys. (sous presse).

$\chi_a$  et  $m_a$  étant la susceptibilité spécifique et la masse de l'air; mais

$$\frac{m}{\varrho} = \frac{m_a}{a},$$

$a$  = masse spécifique de l'air = 0,001 293 g cm<sup>-3</sup>,

$\varrho$  = masse spécifique apparente de la substance

= quotient de la masse de substance par le volume qu'elle occupe,

puisque la substance et l'air occupent le même volume.

Par conséquent:

$$\begin{aligned} X - X_a &= \frac{1}{2} \left( \bar{\chi} - \frac{\chi_a a}{\varrho} \right) \frac{dH^2}{dx} m \\ &= \frac{1}{2} \left( \bar{\chi} - \frac{K_a}{\varrho} \right) \frac{dH^2}{dx} m, \end{aligned} \tag{8}$$

$K_a$  étant la susceptibilité de l'air.

Mais, comme la détermination de  $\partial H^2/\partial x$  est délicate, la plupart des mesures sont relatives, le corps de référence étant l'eau, que l'on peut aisément obtenir pure et dont la susceptibilité a été très soigneusement déterminée par nombre de chercheurs (SÈVE<sup>1</sup>, PICARD, BAUER).

Pour faire une mesure relative, il est nécessaire d'établir avec l'eau le tube qui doit contenir la substance. On obtient ainsi pour la force agissant sur le tube plein d'eau:

$$X_e - X_a = \frac{1}{2} \left( \chi_e - \frac{K_a}{d} \right) \frac{dH^2}{dx} m_e, \tag{9}$$

$\chi_e$  = susceptibilité spécifique de l'eau,

$d$  = densité de l'eau,

$m_e$  = masse de l'eau.

On élimine  $dH^2/dx$  en faisant le rapport des équations (8) et (9), et on obtient:

$$\frac{X - X_a}{X_e - X_a} = \frac{(\bar{\chi} - K_a/\varrho) m}{(\chi_e - K_a/d) m_e} = \frac{(\bar{\chi} - K_a/\varrho) \varrho}{(\chi_e - K_a/d) d}. \tag{10}$$

Posons

$$\lambda = \frac{X - X_a}{X_e - X_a}; \tag{11}$$

(10) devient

$$\bar{\chi} = \lambda \frac{d}{\varrho} \left( \chi_e - \frac{K_a}{d} \right) + \frac{K_a}{\varrho}. \tag{12}$$

Grandeur cherchée }  $\bar{\chi}$  = susceptibilité spécifique de la substance.

Grandeurs connues }  $\chi_e$  = susceptibilité spécifique de l'eau = -0,72 · 10<sup>-6</sup> C.G.S.

Grandeurs connues }  $K_a$  = susceptibilité de l'air = +0,029 · 10<sup>-6</sup> C.G.S.

Grandeurs connues }  $d$  = masse spécifique de l'eau donnée par les tables en fonction de la température.

Grandeurs mesurées }  $\lambda$  = donné par les trois mesures effectuées sur le tube: a) plein d'air; b) plein d'eau; c) plein de substance.

Grandeurs mesurées }  $\varrho$  = quotient de la masse de substance par le volume qu'elle occupe.

L'équation (12) n'est valable que lorsque la substance est macroscopiquement continue: liquide ou gaz. Elle cesse de l'être pour les substances pulvérulentes. Celles-ci, en effet, sont mélangées à l'air, et on en tient

<sup>1</sup> P. SÈVE, Ann. Chim. Phys., Paris 27, 189 (1912); Congr. int. Electr. 3, 231 (1932).

compte en introduisant des termes correctifs dans le détail desquels nous n'entrerons pas. Qu'il nous suffise de donner, dans ce cas, la forme de la nouvelle équation :

$$\chi = \lambda \frac{d}{\rho_v} \cdot \frac{(\rho_v - a)}{(\rho - a)} \left( \chi_0 - \frac{K_a}{d} \right) + \frac{K_a}{\rho_v}, \quad (13)$$

$\rho_v$  étant la masse spécifique de la substance donnée par les tables.

L'équation (13) se ramène à l'équation (12) lorsque  $\rho = \rho_v$  : cas des substances continues.

On simplifie (13) grâce à une approximation légitime, et on emploie généralement la formule

$$\chi = \lambda \frac{d - a}{\rho - a} \left( \chi_0 - \frac{K_a}{d} \right) + \frac{K_a}{\rho_v}. \quad (14)$$

Notons qu'un terme correctif supplémentaire doit être également introduit lorsque la mesure porte sur des liquides volatils.

Les appareils proposés pour faire la mesure d'une susceptibilité moyenne sont nombreux, mais tous utilisent une des deux méthodes suivantes :

A. — *Méthode de FARADAY*<sup>1</sup>. L'échantillon dont on mesure la susceptibilité est plongé tout entier dans un champ non uniforme créé par les pôles d'un aimant dont les pièces polaires sont placées comme l'indique la Figure 1, de telle sorte que dans la zone d'utilisation le gradient du champ se réduise à  $dH/dx$ .

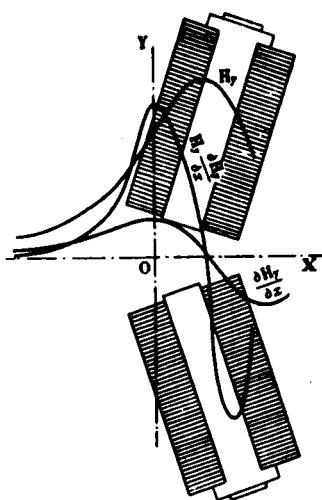


Fig. 1.

Les courbes indiquant les variations de

$$H_y, \quad \frac{\partial H_y}{\partial x} \quad \text{et} \quad H_y \frac{\partial H_y}{\partial x}$$

en fonction de  $x$  (Fig. 1), montrent que  $\partial H^2/\partial x$  passent par un maximum pour une certaine valeur de  $x$ . La force

$$F = \frac{1}{2} \bar{\chi} \frac{\partial H^2}{\partial x} m$$

a donc une valeur maximum pour une certaine position de la substance par rapport à l'aimant. C'est cette

position que l'on choisit pour faire les mesures relatives. On est ainsi certain que dans tous les cas le tube est dans un champ dont la valeur est la même.

B. — *Méthode de GOUY*<sup>1</sup>. Une extrémité du tube contenant l'échantillon est soumise à l'action d'un champ uniforme  $H$ , l'autre extrémité se trouvant dans un champ  $H'$  souvent négligeable par rapport à  $H$  (Fig. 2).

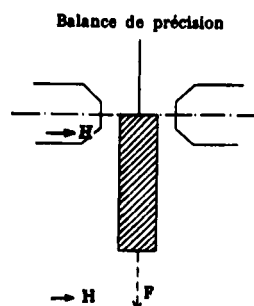


Fig. 2.

Dans ces conditions la force élémentaire  $dF$ , qui agit sur l'élément de masse  $dm$  située dans le champ  $H$ , est donnée en différentiant l'équation (7) :

$$dF = \frac{1}{2} \bar{\chi} \frac{\partial H^2}{\partial x} dm.$$

Or  $dm = \rho dv$ ; et comme la section du tube  $s$  est constante,  $dm = \rho s dx$  ( $dv$  = volume élémentaire) :

$$dF = \frac{1}{2} \bar{\chi} \rho s \frac{\partial H^2}{\partial x} dx,$$

$$F = \frac{1}{2} \bar{\chi} \rho s \int_{H'}^H \frac{\partial H^2}{\partial x} dx = \frac{1}{2} \bar{\chi} \rho s (H^2 - H'^2).$$

La force ne dépend que de la valeur du champ aux extrémités de l'échantillon.

Remarquons bien que le fait d'intégrer suppose que la substance est continue dans le tube, c'est-à-dire que sa densité est la même en tous les points. La continuité est réalisée *ipso facto* pour les liquides, mais elle est au contraire très difficile à obtenir avec les substances pulvérulentes qu'il faut énergiquement tasser suivant une technique particulière.

Signalons en passant que c'est QUINCKE<sup>2</sup> qui, en 1885, utilisa le premier cette méthode pour mesurer la susceptibilité des liquides.

C. — *Appareils*. Il n'est pas question de décrire ici, même sommairement, tous les appareils utilisés pour la mesure des susceptibilités des corps diamagnétiques ou paramagnétiques. Nous en citerons deux parmi les plus importants :

1° *Appareil du type WEISS, FOEX et FORRER*<sup>3</sup> (méthode de FARADAY).

<sup>1</sup> L. G. GOUY, C. r. Acad. Sci., Paris 109, 935 (1880).

<sup>2</sup> G. QUINCKE, Wied. Ann. 24, 369 (1885).

<sup>3</sup> Nous décrivons ici un appareil modifié que nous avons récemment construit<sup>4</sup>. — P. WEISS, J. Phys. Radium 8, 1275, 744, 895 (1911). — G. FOEX, Ann. Phys. 9, 16, 174 (1921). — G. FOEX et R. FORRER, J. Phys. Radium, 7, 180 (1926).

<sup>4</sup> A. PACAULT, A. VANKERKHOVEN, J. HOARAU et J. JOUSSOT-DUBIEN, J. Chim. Phys. 49, 9 (1952).

<sup>1</sup> M. FARADAY, Exper. Res. 3, (1845).

Il comprend essentiellement (Fig. 3 et 4) un fléau horizontal  $Q$  en quartz suspendu par 4 fils d'argent  $N$  à un bâti fixe  $B$ . A une des extrémités du fléau, on dispose dans une coupelle cylindrique  $c$ , de plexiglass (pour les températures ordinaires), la substance dont on veut mesurer la susceptibilité moyenne et sur laquelle s'exercera la force produite par le champ magnétique.

respondant à une force de 0,02 dynes. La précision obtenue sur la mesure des susceptibilités magnétiques est donc de l'ordre du millième. Cette précision a été obtenue grâce aux réalisations suivantes:

- une très grande légèreté du fléau,
- un système optique très précis,
- des pièces polaires spécialement étudiées.

— SCHEMA GENERAL DE L'APPAREIL VUE DE FACE —

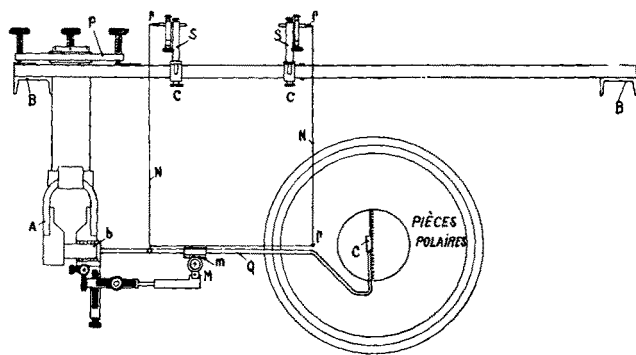


Fig. 3.

A l'autre extrémité du fléau se trouve, dans l'entrefer d'un aimant permanent  $A$  une bobine  $b$  très légère et parcourue par un courant électrique variable dont

— SCHEMA GENERAL DE L'APPAREIL VUE DE PROFIL —

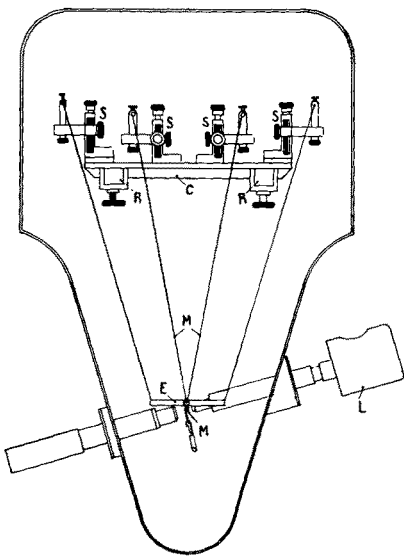


Fig. 4.

l'intensité peut être mesurée avec une très grande précision. Ce courant est réglé de telle sorte que la force électromagnétique qui agit sur la bobine équilibre exactement la force magnétique, ce que l'on vérifie grâce au dispositif optique  $L$ .

Les forces mesurées avec cet appareil sur 1 ou 2 dg de substance diamagnétique sont de l'ordre de 10 à 25 dynes. On apprécie un déplacement de  $10^{-3}$  mm cor-

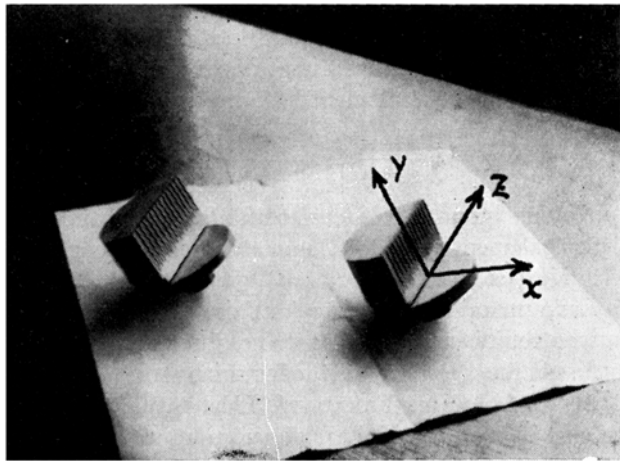


Fig. 5.

Ces pièces polaires (Fig. 5) présentent plusieurs arêtes discontinues, ce qui permet d'étaler la courbe  $\partial H^2/\partial x = f(x)$  pour des entrefers petits, c'est-à-dire pour des champs élevés. La Figure 6, en effet, repré-

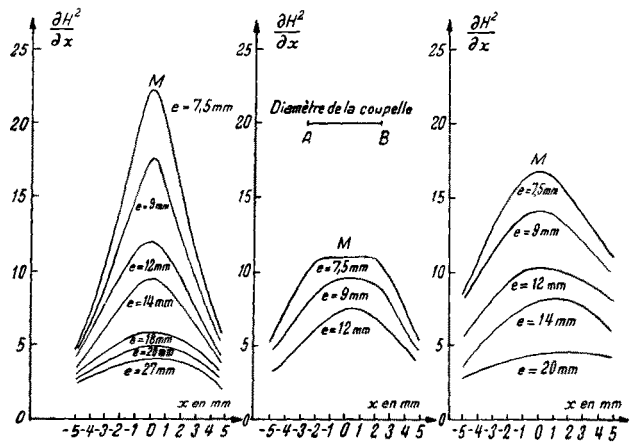


Fig. 6.

Fig. 7.

Fig. 8.

Le tracé de ces courbes a été obtenu avec des champs maximum de 20 000 gauss environ.

sente, pour des entrefers variables, les courbes obtenues avec des pièces polaires n'ayant qu'une seule arête. On lui comparera (Fig. 7) les courbes correspondantes obtenues avec les pièces polaires spécialement étudiées de la Figure 5 et celles obtenues avec des pièces polaires ayant le profil indiqué par WEISS (Fig. 8).

Sur 5 mm environ  $\partial H^2/\partial x$  est constant, et dans ces conditions la répartition de la substance dans la

coupelle peut être quelconque, ce qui est une condition indispensable pour la comparaison de deux susceptibilités (cas des mesures relatives).

Un four s'adapte très exactement sur les pièces polaires et permet les études de susceptibilités jusqu'à des températures de 1300° K.

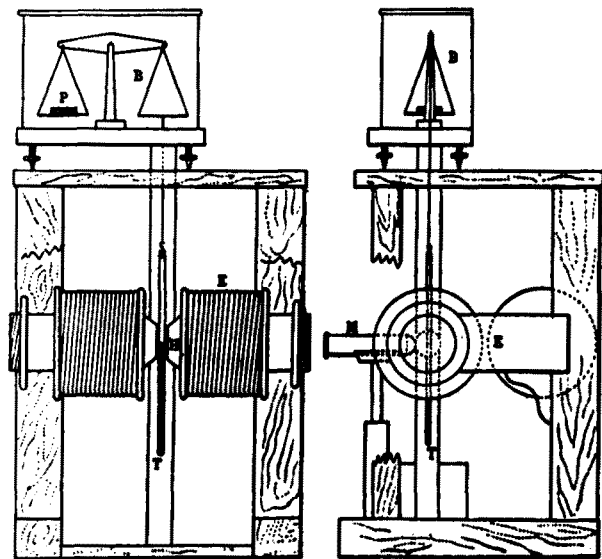


Fig. 9.

**2° Balance de PASCAL<sup>1</sup> (Fig. 9) (méthode de GOUY).** Cet appareil comprend essentiellement un puissant électro-aimant *E* et une balance de précision *B*. La substance dont on veut mesurer la susceptibilité est contenue dans un tube de verre *T* suspendu à l'un des plateaux de la balance, de telle manière que la limite de séparation substance:air se trouve toujours au même point du champ *H*, ce qu'on repère avec un microscope *M*. Une cage de verre protège l'ensemble contre les courants d'air.

La technique d'une mesure est la suivante: le tube est placé comme il vient d'être indiqué; on l'équilibre avec la tare *P*. On ferme le circuit de l'électro-aimant. Le tube, sous l'action des forces magnétiques, se déplace. On rétablit l'équilibre avec les poids marqués *X*. En faisant varier l'intensité *I* du courant dans l'électro-aimant, on trace la courbe  $X = f(I)$ . Il suffit d'opérer successivement avec l'air, l'eau et la substance pour obtenir les trois courbes:

$$X = f_1(I), \quad X_0 = f_2(I), \quad X_a = f_3(I).$$

Lorsque le tube plein d'air est centré (Fig. 9), la force *X* est nulle, ce qui est logique si les accessoires de suspension, fil et crochet de cuivre, sont dans un champ suffisamment faible, c'est-à-dire se trouvent suffisamment éloignés du point *H* (notons que c'est là un moyen très sensible pour mesurer une dyssymétrie). Comme il doit en être ainsi si l'appareil est bien réglé, il est inutile de

faire la mesure avec le tube plein d'air. L'équation (11) se réduit alors à  $\lambda = X/X_a$ . Le rapport des ordonnées des courbes (Fig. 10) donne plusieurs valeurs de  $\lambda$ , qui doivent être identiques aux erreurs d'expériences près (le tracé de ces courbes permet d'ailleurs une excellente vérification de la constance de la susceptibilité magnétique avec le champ). Cet appareil donne une précision de 1/200 pour les liquides et de 1/100 pour les substances pulvérulentes. Il est très fidèle et permet une détermination relativement rapide des susceptibilités magnétiques.

FARQUHARSON et HEYMANN<sup>1</sup> l'ont utilisé pour étudier la variation de la susceptibilité en fonction de la température, en lui ajoutant un petit four concentrique au tube contenant la substance.

Toutes ces techniques nécessitent des quantités appréciables de substances – le plus souvent de l'ordre de 1,5 g – la balance de WEISS étant toutefois moins exigeante.

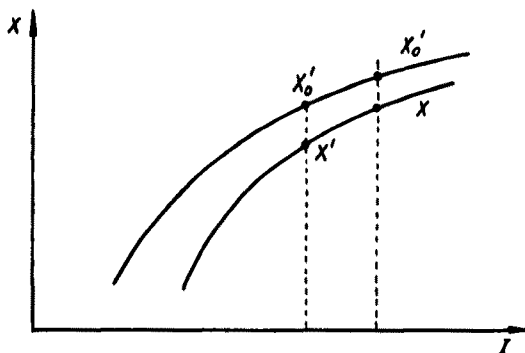


Fig. 10.

La prospection magnétochimique de composés rares, difficiles à préparer ou à obtenir, tels que certaines substances biologiquement actives – carbures cancérogènes, hormones, vitamines –, était donc impossible jusqu'à ces dernières années. En 1943, heureusement, THEORELL<sup>2</sup> a mis au point un mécanisme, voisin de celui de WEISS, qui permet une microdétermination de la susceptibilité; et PACAULT<sup>3</sup>, en modifiant la technique de PASCAL, puis celle de WEISS<sup>4</sup> a pu se contenter de 0,2 g de matière.

## 2. Mesure de l'anisotropie magnétique

La mesure de l'anisotropie magnétique caractérisée par

$$\Delta K_{ij} = K_j - K_i$$

pour une molécule nécessite celle des susceptibilités

<sup>1</sup> J. FARQUHARSON et E. HEYMANN, Trans. Far. Soc. **31**, 1004 (1935).

<sup>2</sup> H. THEORELL, Arkiv. Kemi. Mineral. Geol. **16A**, No 1, 8 (1943).

<sup>3</sup> A. PACAULT, Ann. Chim. **1946**, 527.

<sup>4</sup> P. WEISS, J. Phys. Radium **5**, 1275, 74, 895 (1911). – G. FOEX, Ann. Phys. **9**, 16, 174 (1921). – G. FOEX et R. FORRER, J. Phys. Radium **7**, 180 (1926). – A. PACAULT, A. VANKERKHOVEN, J. HOARAU et J. JOUSSOT-DUBIEN, J. Chim. Phys. **49**, 9 (1952).

<sup>1</sup> P. PASCAL, Thèse; Ann. Phys. Chim. **3**, 5, 19 (1910); **25**, 289 (1912); **29**, 219 (1913).

$K_1, K_2, K_3$  de la molécule que l'on calcule à partir des susceptibilités mesurées  $\chi_1, \chi_2, \chi_3$  du cristal lorsqu'on connaît les systèmes de cosinus directeurs qui fixent la position des molécules dans le cristal.

Il est donc nécessaire d'obtenir d'abord des monocristaux convenables de la substance à étudier. Une installation spéciale dans une cave isotherme permet de préparer des cristaux par très lente évaporation d'un solvant ou d'un mélange de solvants spécifiques. Parmi les méthodes de mesure des anisotropies qui furent proposées, celle de KRISHNAN<sup>1</sup> est la plus sensible. A. — La méthode de KRISHNAN<sup>1</sup>. La mesure des susceptibilités d'un cristal entraîne un certain nombre d'opérations.

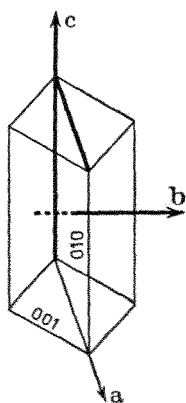


Fig. 11.

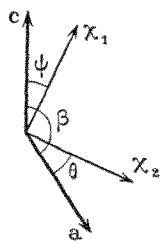


Fig. 12.

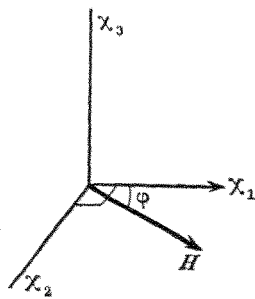


Fig. 13.

1° Repérage des axes magnétiques par rapport aux axes cristallographiques.

a) *Système orthorhombique*: les axes magnétiques coïncident avec les axes cristallographiques et constituent un trièdre trirectangle facilement repérable si les faces sont bien développées.

b) *Système rhomboédrique, quadratique, hexagonal* (cristaux uniaxes); l'ellipsoïde des susceptibilités magnétiques est de révolution. Une des susceptibilités est donc suivant l'axe principal du cristal, l'autre suivant toute direction perpendiculaire.

c) *Système monoclinique*: c'est le cas le plus fréquemment rencontré dans l'étude des composés aromatiques. Les cristaux présentent en général (Fig. 11) une face bien développée (001). Le système possède un plan de symétrie (010) et un axe de symétrie  $b$  perpendiculaire à (010). On désigne généralement par  $\chi_3$  la susceptibilité suivant  $b$ ,  $\chi_1, \chi_2$  sont les deux susceptibilités dans le plan (010).

Si l'on désigne par  $\psi$  (Fig. 12) l'angle de  $\chi_1$  avec  $c$  et par  $\theta$  celui de  $\chi_2$  avec  $a$ , on a  $\psi + \pi/2 + \theta = \beta$ ,  $\beta$  étant caractéristique de la substance étudiée. Dans ce système, on a donc 4 constantes magnétiques:  $\chi_1, \chi_2, \chi_3$  et  $\psi$ .

2° *Principe des mesures d'anisotropie* (méthode de KRISHNAN<sup>1</sup>). Supposons un monocristal suspendu dans un champ magnétique uniforme par un fil de torsion parallèle à  $\chi_3$  (Fig. 13). Si  $\chi_1, \chi_2$  sont les deux susceptibilités magnétiques spécifiques dans le plan d'oscillation, on montre facilement que le cristal est soumis au couple (si  $\chi_1 > \chi_2$ )

$$\frac{1}{2} m H^2 (\chi_1 - \chi_2) \sin 2 \varphi,$$

où  $m$  est la masse du cristal,  $H$  le champ magnétique et  $\varphi$  l'angle de l'axe portant  $\chi_1$  avec  $\vec{H}$ .

Le couple est nul, ce qui correspond à une position d'équilibre stable du cristal, si l'axe  $\chi_1$ , axe de plus grande susceptibilité dans le plan d'oscillation, se trouve dans la direction du champ. — Il est maximum pour  $\varphi = 45^\circ$ .

Supposons maintenant le cristal suspendu par un fil de quartz très fin, fixé à une tête de torsion graduée. Celle-ci est placée de façon que le couple de torsion soit nul lorsque  $\chi_1$  se trouve dans la direction du champ. A partir de cette position d'équilibre, si l'on tourne lentement la tête graduée d'un angle  $\alpha$ , le cristal tourne dans la même direction d'un angle  $\varphi$  plus petit, le couple dû à l'anisotropie du cristal s'opposant à la torsion mécanique du fil.

L'équation du mouvement est donc:

$$C(\alpha - \varphi) = \frac{1}{2} m H^2 (\chi_1 - \chi_2) \sin 2 \varphi$$

ou

$$C(\alpha - \varphi) = \frac{1}{2} \cdot \frac{m}{M} H^2 (\chi_{1M} - \chi_{2M}) \sin 2 \varphi,$$

où  $C$  est la constante de torsion du fil,  $m$  la masse du cristal,  $M$  la masse moléculaire et  $\chi_{1M}, \chi_{2M}$  les susceptibilités moléculaires du cristal.

Le couple de rappel est maximum quand  $\varphi = 45^\circ$ . Ceci correspond à une valeur particulière de  $\alpha_c$  telle que:

$$C \left( \alpha_c - \frac{\pi}{4} \right) = \frac{1}{2} \cdot \frac{m}{M} H^2 (\chi_{1M} - \chi_{2M}). \quad (15)$$

Puis, pour  $\varphi > \pi/4$ , le couple de rappel diminue et le couple de torsion continue à augmenter: les deux couples ne se compensent plus. Il en résulte que, aussitôt  $\alpha_c$  dépassé, le fil se détord et le cristal effectue brusquement des oscillations de torsion très rapides. On note alors la valeur de  $\alpha_c$  correspondant à ce « décrochage » du cristal.  $\alpha_c$  étant connu, on déduit  $(\chi_{1M} - \chi_{2M})$  de l'équation (15).

*Remarque I.* — Afin d'éviter les mesures de  $C$  et de  $H$ , on effectue toujours des mesures relatives, en se référant à un corps connu.

<sup>1</sup> K. S. KRISHNAN, B. C. GUHA et S. BANERJEE, Phil. Trans. [A] 231, 235 (1933). — K. S. KRISHNAN et S. BANERJEE, Phil. Trans. [A] 234, 265 (1935).

<sup>1</sup> K. S. KRISHNAN, B. C. GUHA et S. BANERJEE, Phil. Trans. [A] 231, 235 (1933). — K. S. KRISHNAN et S. BANERJEE, Phil. Trans. [A] 234, 265 (1935).

*Remarque II.* – Les fils de quartz utilisés ont un diamètre de quelques microns et les cristaux une masse de 2 à 50 mg environ. Suivant les valeurs respectives de  $m$ ,  $M$  et  $(\chi_1 - \chi_2)$ , on fixe la valeur du champ de façon à avoir  $\alpha_c$  de l'ordre de 30 à 80 fois  $2\pi$ .

*3° Détermination des susceptibilités absolues.* Dans le cas d'un cristal monoclinique, la suspension parallèlement à l'axe suivant lequel se trouve  $\chi_3$  conduit à la détermination expérimentale de  $(\chi_1 - \chi_2)$ . Si la suspension du cristal est faite suivant l'axe  $a$ , on montre facilement que l'anisotropie mesurée est égale à

$$\begin{aligned}\Delta\chi_a &= \pm (\chi_1 \cos^2\theta + \chi_2 \sin^2\theta - \chi_3) \\ &= \pm [(\chi_2 - \chi_1) \sin^2\theta + \chi_1 - \chi_3],\end{aligned}$$

d'où la possibilité de déterminer  $(\chi_1 - \chi_3)$ .

Pour déterminer  $\chi_1, \chi_2, \chi_3$ , on joint à la détermination de  $(\chi_1 - \chi_2)$  et de  $(\chi_1 - \chi_3)$  la mesure de la susceptibilité moyenne de la substance

$$\chi_m = \frac{\chi_1 + \chi_2 + \chi_3}{3}.$$

Ces trois relations indépendantes permettent de déterminer  $\chi_1, \chi_2, \chi_3$ . Dans le cas d'un cristal monoclinique, il resterait à mesurer l'angle  $\psi$ . Nous n'entrerons pas dans le détail de cette mesure<sup>1</sup>.

### 3. Appareil

Pour mettre en œuvre cette méthode, on réalise un appareillage<sup>2</sup> dont voici une description sommaire et avec lequel la mesure des susceptibilités magnétiques sous vide et à basse température (21°K) est possible:

#### A. – Ensemble de l'installation (Fig. 14)

Elle comprend essentiellement: L'électro-aimant à champ uniforme; le tube à l'intérieur duquel est suspendu le fil de quartz portant le cristal convenablement orienté; le système de transmission permettant de faire tourner la tête graduée portant le fil de quartz.

Pour effectuer les mesures aux très basses températures, il est nécessaire de pouvoir faire le vide dans l'appareil. Le tube est donc mis en relation par une tubulure latérale avec un groupe de pompage comprenant une pompe à palette et une pompe à vapeur de mercure. Un siphon en verre, à double paroi, dont la double enveloppe est vidée, permet le remplissage des dewars.

#### B. – L'appareil de mesure comprend:

*1° Le tube et sa fixation.* Sur la carcasse de l'électro-aimant deux grosses tiges d'acier filetées supportent

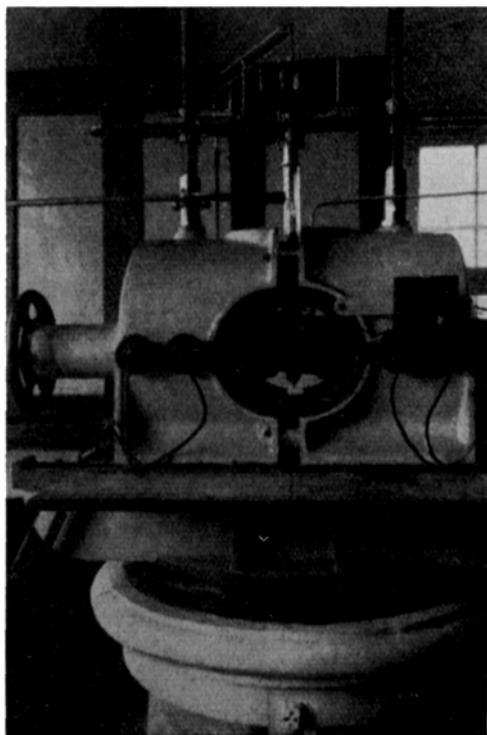


Fig. 14a.

une plaque de laiton, de 1 cm d'épaisseur, évidée en son centre, servant de plate-forme supérieure à l'appareil. Le tube de protection du cristal, rétréci à sa

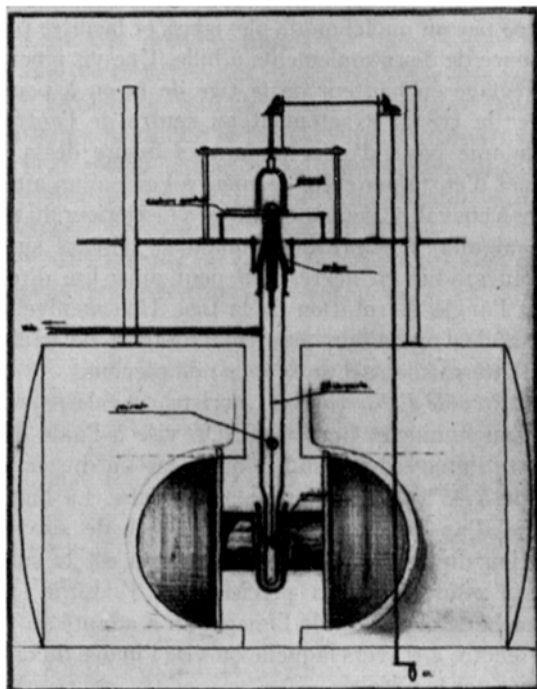


Fig. 14b.

partie inférieure, est terminé par un bouchon rodé. Il est muni d'un collier de laiton qui le maintient fixé à

<sup>1</sup> K. S. KRISHNAN, B. C. GUHA et S. BANERJEE, Phil. Trans. [A] 231, 235 (1933). – K. S. KRISHNAN et S. BANERJEE, Phil. Trans. [A] 234, 265 (1935).

<sup>2</sup> N. LUMBROSO, Thèse, Paris 1953 (sous presse).

la plate-forme supérieure au moyen de 4 petites colonnettes. A l'intérieur du tube est disposé le système de suspension du cristal.

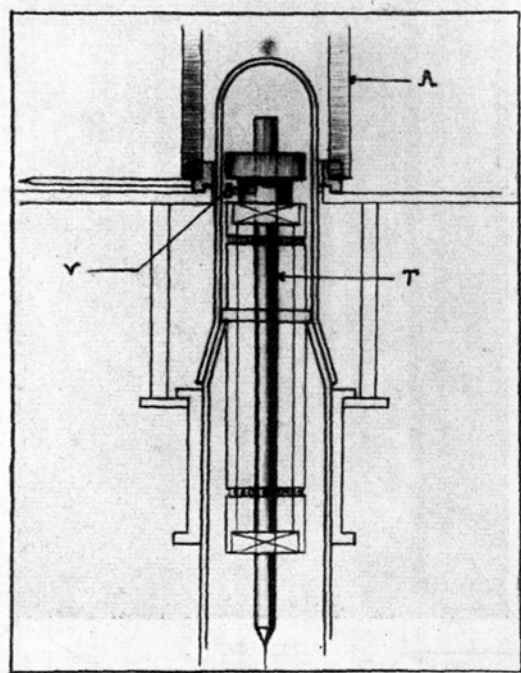


Fig. 15.

2° *Système de suspension du cristal* (Fig. 15). Le fil de quartz portant le cristal est fixé à une tige cylindrique de laiton  $T$  (diamètre 1 cm). La rotation de la tige est guidée par un manchon de plexiglass et facilitée par la présence de deux roulements à bille. Une vis  $v$  permet un réglage en hauteur de la tige de façon à pouvoir placer le cristal exactement au centre de l'entrefer. Enfin une pièce d'acier aimanté solidaire de la tige permet d'entraîner cette dernière à l'aide d'un aimant en fer à cheval  $A$ , pouvant tourner à l'extérieur du tube. Une aiguille solidaire de l'aimant se déplace sur un cadran gradué en degrés. On peut ainsi lire directement l'angle de rotation de la tige. Une manivelle, à portée de l'opérateur, assure la rotation de l'aimant par l'intermédiaire d'un système de pignons.

3° *Procédé d'observation*. Le cristal est éclairé par un faisceau lumineux horizontal. On vise à l'aide d'une lunette l'image du cristal donnée par un miroir plan incliné à  $45^\circ$  placé à l'intérieur du tube. La lunette, munie d'un réticule tournant, permet de suivre la rotation du cristal; l'angle de rotation est lu sur un cadran gradué avec la précision de  $3'$ . Enfin, pour éviter la déformation de l'image, on a adapté au tube une fenêtre à travers laquelle on vise l'image du cristal donnée par le miroir.

#### C. — Mesure à très basse température.

On introduit dans le tube, préalablement vidé, de l'hydrogène sous une faible pression pour obtenir un

bon équilibre de température. On prend soin d'étudier avec une grande précision le comportement du fil de quartz, et pour éviter la variation de son couple de torsion on soude à son extrémité un fil de verre ainsi placé dans la partie refroidie.

### III. Théories du magnétisme

*Le diamagnétisme*. C'est à LANGEVIN<sup>1</sup> que l'on doit la première théorie cohérente du diamagnétisme. La mécanique ondulatoire a depuis additionné les hypothèses pour se rapprocher du réel, mais la formule de LANGEVIN reste la base même des calculs. Et cela est d'autant plus admirable que LANGEVIN n'avait pour seule image de l'atome qu'une nébuleuse représentation de particules négatives décrivant des trajectoires fermées, de forme inconnue, autour de centres positifs non localisés, car BOHR ne devait en effet proposer son modèle atomique qu'en 1913.

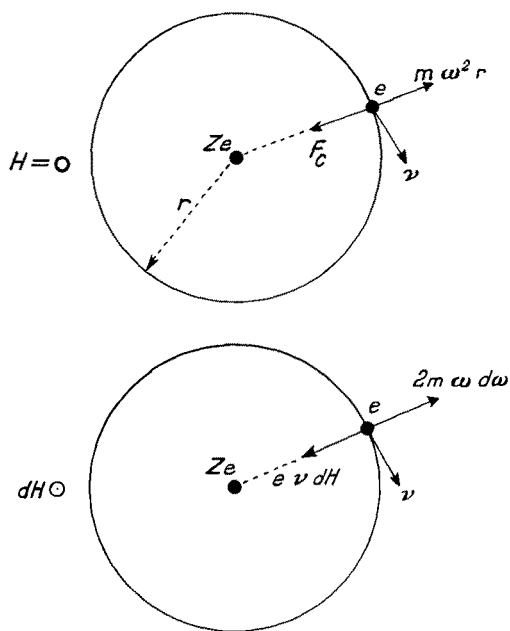


Fig. 16.

LANGEVIN avait simplifié le problème en supposant les trajectoires circulaires, et il l'avait traité en appliquant les théorèmes de la mécanique rationnelle classique. On a trop tendance, dans les ouvrages modernes, à refaire les calculs de LANGEVIN sur le modèle atomique de BOHR. Tout semble alors beaucoup plus simple à cause de l'image, irréaliste, il est vrai, mais commode, qui supporte la pensée. Il serait beaucoup plus instructif de suivre le raisonnement de LANGEVIN, qui donne un exemple de plus de l'inanité des images devant la pérennité des équations. Il n'est pas

<sup>1</sup> P. LANGEVIN, J. Phys. 4, 678-693 (1905); Ann. Chim. Phys. 5, 70-127 (1905).



possible de le faire ici, mais nous résumerons brièvement les idées de LANGEVIN.

Sur une orbite fermée (supposée circulaire pour simplifier) de rayon  $r$  et au centre de laquelle se trouve une charge positive, se déplace un électron de charge  $e$ , de masse  $m$ , avec une vitesse  $v = \omega r$  ( $\omega$  = pulsation du mouvement) (Fig. 16). La force centrale  $F_c$  qui commande le mouvement de l'électron peut être *quelconque* et elle n'intervient aucunement dans la suite des calculs. Dans l'état stationnaire il y a équilibre entre la force centrale et la force centrifuge:

$$F_c = m \omega^2 r.$$

Soumettons la molécule qui contient une des orbites envisagées à un champ magnétique extérieur élémentaire  $dH$  perpendiculaire au plan de l'orbite.

L'électron est soumis à une force supplémentaire: la force centrale-

$$F = -e v dH.$$

Cette variation de la force centrale doit être compensée par une variation de la force centrifuge  $2 m r \omega d\omega$  pour que le mouvement retrouve sa stabilité (on montre que  $r$  ne varie pas, donc que  $dr = 0$  pour toutes les orbites, sauf lorsque la force centrale est de la forme:  $F = k/r^3$ ):

$$2 r m \omega d\omega = -e v dH = -e \omega r dH,$$

$$2 m d\omega = -e dH,$$

avec  $\omega = 2\pi \nu$ ,  $\nu$  étant la fréquence de l'électron sur l'orbite<sup>1</sup>.

D'autre part le moment magnétique du système électron-orbite considéré comme un petit aimant est

$$M = S e v \quad (S = \text{surface de l'orbite} = \pi r^2),$$

$$d\omega = 2\pi d\nu = \frac{2\pi}{e S} dM,$$

$$dM = -\frac{e^2 S}{4\pi m} dH = -\frac{e^2 r^2}{4m} dH.$$

S'il s'agit d'un atome  $a$  ayant  $n$  électrons gravitant sur des orbites de rayons différents:

$$dM = -\frac{e^2}{4m} dH \sum r^2,$$

d'où

$$\bar{\chi} = \frac{dM}{dH} = -\frac{e^2}{4m} \sum r^2;$$

cela en admettant que toutes les orbites sont perpendiculaires au champ. Lorsqu'elles peuvent avoir toutes

les orientations possibles, on montre que  $\bar{\chi}$  est réduit dans le rapport 2/3:

$$\bar{\chi} = -\frac{e^2}{6m} \sum r^2 \text{ u.é.s.};$$

cela pour un atome. Pour un atome-gramme  $A$  contenant  $N$  atomes  $a$ :

$$\bar{\chi}_A = -\frac{N e^2}{6m} \sum r^2 \text{ u.é.s.},$$

$N$  = nombre de AVOGADRO;

$$\left. \begin{aligned} \bar{\chi}_A &= -\frac{N e^2}{6m c^2} \sum r^2 \text{ u.é.m.} \\ &= -2,832 \cdot 10^{10} \sum r^2 \text{ u.é.m.}, \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

$c$  = vitesse de la lumière.

Cette formule, conclusion des calculs de LANGEVIN, s'applique à tous les modèles atomiques, c'est-à-dire aux systèmes mononucléaires.

Un raisonnement très simple comme celui qui précède n'explique pas ce que devient le moment paramagnétique orbital et les moments magnétiques de spin. On admet implicitement que le premier n'existe pas et que les seconds disparaissent par suite de l'accouplement des spins. Une difficulté subsiste cependant. Miss VAN LEEUWEN<sup>1</sup> a montré que le calcul correct du diamagnétisme en théorie classique conduisait à une valeur nulle et que le résultat de LANGEVIN ne se trouvait exact que parce que celui-ci avait implicitement supposé que les rayons des orbites ne pouvaient pas prendre toutes les valeurs possibles. Une analyse détaillée des difficultés soulevées par la théorie élémentaire est faite dans le livre de VAN VLECK<sup>2</sup>.

On remarquera que la température n'intervient pas dans l'expression de LANGEVIN. On retrouve ainsi l'indépendance de la susceptibilité diamagnétique et de la température énoncée par CURIE, en 1895.

Toute la difficulté du calcul théorique complet de la susceptibilité réside dans l'évaluation de  $\sum r^2$ .

Elle a fait l'objet de nombreuses recherches de mécanique ondulatoire conduites à partir d'hypothèses différentes.

1° PAULING<sup>3</sup> et VAN VLECK<sup>2</sup> trouvent indépendamment l'un de l'autre à partir de l'équation de SCHRÖDINGER:

$$r^2 = a_0^2 \frac{n^2}{(Z - s)^2} \left( \frac{5}{2} n^2 - \frac{3l(l+1)-1}{2} \right),$$

d'où

$$\bar{\chi}_A = -0,79 \cdot 10^{-7} \frac{n^2}{(Z - s)^2} \left[ \frac{5}{2} n^2 - \frac{3l(l+1)-1}{2} \right]$$

<sup>1</sup> Miss VAN LEEUWEN, Thèse, Leiden 1919. J. Phys. 6, N° 2, 361 (1921).

<sup>2</sup> L. PAULING, Proc. Roy. Soc. 114, 181 (1927).

<sup>3</sup> J. H. VAN VLECK, *Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*, Oxford.

<sup>1</sup> On remarquera que le résultat de LANGEVIN est obtenu en dehors de toute quantification. Celle-ci intervient, en revanche, dans le calcul de  $\sum r^2$ .

pour un seul électron se déplaçant dans le champ d'un noyau de charge  $(Z - s)e$ , ce qui conduit, pour une sous-couche de nombre quantique secondaire  $l$ , c'est-à-dire contenant  $2(2l + 1)$  électrons, à :

$$\bar{\chi}_A = -0,79 \cdot 10^{-8} \frac{2(2l + 1)}{(Z - s)^2} \times n^2 \left( \frac{5}{2} n^2 - \frac{3l(l + 1) - 1}{2} \right) \text{ u.é.m. ,}$$

$a_0$  = rayon de l'orbite  $K$  de l'hydrogène

( $a_0 = 0,528 \cdot 10^{-8}$  cm),

$n$  = nombre quantique principal,

$l$  = nombre quantique secondaire,

$Z$  = nombre atomique,

$s$  = constante d'écran.

Pour calculer la susceptibilité d'un atome ou d'un ion, on calcule les susceptibilités de chaque sous-couche par la formule précédente et on les ajoute. La constante d'écran  $s$  tient compte de l'interaction électrique des électrons. Un électron de la sous-couche ( $n = 2, l = 0$ ), par exemple, ne sera pas attiré par la charge positive  $Ze$  du noyau, mais par une charge inférieure  $(Z - s)e$ , puisque les électrons de la couche ( $n = 1, l = 0$ ) forment un obstacle électrique négatif. La constante d'écran  $s$  est calculée à partir de la fonction d'onde  $\psi$ , mais il est nécessaire de faire une *correction semi-empirique* pour tenir compte de la variation de  $s$  avec  $Z$ .

2° HARTREE<sup>1</sup> a cherché  $\sum r^2$  par sa méthode du champ *self-consistent* en admettant que  $dz/dr$  est la densité électronique par unité de distance radiale  $r$ . Dans ces conditions

$$\sum r^2 = \frac{\int_0^\infty r^2 \frac{dz}{dr} dr}{\int_0^\infty \frac{dz}{dr} dr}.$$

L'intégrale est évaluée graphiquement, les courbes  $dz/dr$  et  $r^2 dz/dr$  en  $f(r)$  étant connues.

Mais bien que cette méthode soit peut-être la plus rigoureuse, elle est longue et il est avantageux d'utiliser des fonctions d'ondes approchées. SLATER<sup>2</sup>, en généralisant les résultats de ZENER, donne

$$\psi = r^{n'-1} e^{-(Z-s)/n'}$$

$n'$  = nombre quantique effectif déduit de  $n$  par des règles données par SLATER,

$Z - s$  = nombre atomique effectif,

$s$  = constante d'écran, qui est numériquement différente de celle de PAULING.

Comme la densité électronique par unité de distance radiale est donnée par  $4\pi r^2 \psi^2$ , on a

$$\sum r^2 = \frac{\int_0^\infty r^2 4\pi r^2 \psi^2 dr}{\int_0^\infty 4\pi r^2 \psi^2 dr} = \frac{n'^2 (n' + 1/2) (n' + 1)}{(Z - s)^2}.$$

La susceptibilité atomique est alors obtenue en ajoutant la susceptibilité de chaque sous-couche donnée par

$$K = 0,79 \cdot 10^{-8} \sum \frac{n'^2 (n' + 1/2) (n' + 1)}{(Z - s)^2} \text{ u.é.m.}$$

Constatons que quelle que soit la complication des méthodes employées, toutes sont obligées de se référer nécessairement à une hypothèse initiale arbitraire et de faire appel, au cours des calculs, à une donnée expérimentale. C'est l'interaction constante expérience-théorie qui rend ces études assez délicates.

Le Tableau I résume, pour les gaz rares, les résultats obtenus par les différentes méthodes.

Tableau I  
Susceptibilités  $\bar{\chi} \cdot 10^6$

Gaz	Calculées			Observées	
	HARTREE	PAULING	SLATER	WILLS et HECTOR	HAVENS
Hélium . . .	1,90	1,54	1,68	1,88	1,91
Néon . . . .	8,81	5,7	5,7	6,66	7,65
Argon . . .	25,3	21,5	18,8	18,13	19,23

Lorsqu'on constate les difficultés rencontrées dans l'étude des systèmes mononucléaires, on hésite à concevoir de semblables calculs pour les systèmes polynucléaires, c'est-à-dire les molécules. On s'est cependant attaqué au problème; VAN VLECK<sup>1</sup> a donné une expression de la susceptibilité moléculaire et MAYOT, BERTHIER et PULLMAN<sup>2</sup> ont calculé les anisotropies magnétiques par la méthode des orbitales moléculaires.

Le paramagnétisme. *Théorie classique.* La première théorie du paramagnétisme est, comme celle du diamagnétisme, due à LANGEVIN<sup>3</sup>. Contrairement aux corps diamagnétiques, les corps paramagnétiques possèdent un moment magnétique permanent  $\vec{\mu}_0$ . Sous l'effet de la seule agitation thermique tous les moments s'orientent au hasard, et le moment moyen  $\bar{\mu}$  d'un

<sup>1</sup> J. H. VAN VLECK, *Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*, Oxford.

<sup>2</sup> M. MAYOT, G. BERTHIER et B. PULLMAN, *J. Phys. Radium* 12, 652 (1951). - G. BERTHIER, M. MAYOT et B. PULLMAN, *ibid.* 12, 717 (1951). - G. BERTHIER, M. MAYOT, A. PULLMAN et B. PULLMAN, *ibid.* 13, 15 (1952). - A. PULLMAN et G. BERTHIER, *C. r. Acad. Sci., Paris* 233, 1035 (1951). - B. PULLMAN et A. PULLMAN, *Les théories électroniques de la Chimie organique* (Masson, Paris 1952).

<sup>3</sup> P. LANGEVIN, *J. Phys.* 4, 678-693 (1905); *Ann. Chim. Phys.* 5, 70-127 (1905).

<sup>1</sup> D. R. HARTREE, *Proc. Roy. Soc.* 141, 282 (1933).

<sup>2</sup> J. C. SLATER, *Phys. Rev.* 36, 57 (1930).

ensemble des particules – molécules ou atomes – est nul. Si l'on soumet cet ensemble de molécules à un champ magnétique  $H$ , elles s'orientent et le moment moyen  $\bar{\mu}$  que l'on peut mesurer en présence de ce champ est fonction de l'énergie d'agitation thermique et de l'énergie d'orientation du champ magnétique. L'orientation sera d'autant plus grande, et par conséquent  $\bar{\mu}$ , que le champ sera plus intense et la température plus faible; réciproquement elle sera d'autant moins grande que le champ sera plus faible et la température plus haute.

Considérons une particule  $i$ , ayant un moment permanent  $\vec{\mu}_0$ . Son énergie d'orientation dans le champ magnétique  $H$  est  $W_i = -\mu_0 H \cos \alpha_i$ , si  $\alpha_i$  est l'angle de  $\vec{H}$  et du  $\vec{\mu}_0$  (Fig. 17). Admettons que la statistique

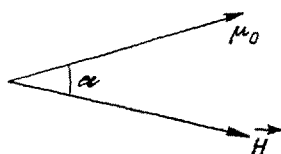


Fig. 17.

de MAXWELL-BOLTZMANN s'applique à un tel ensemble de molécules; le nombre de particules faisant avec  $\vec{H}$  un angle compris entre  $\alpha_i$  et  $\alpha_i + d\alpha_i$ , c'est-à-dire ayant une énergie comprise entre

$$-\mu_0 H \cos \alpha \quad \text{et} \quad -\mu_0 H \cos(\alpha_i + d\alpha_i)$$

est donné par l'expression classique

$$\frac{dn}{d\omega} = C e^{+\mu_0 H \cos \alpha_i / kT}.$$

$$d\omega = \text{élément d'angle solide} = 2\pi \sin \alpha d\alpha.$$

Le moment moyen  $\bar{\mu}$  d'une particule dans la direction du champ est en vertu de la définition même de toute grandeur moyenne la somme des moments  $\mu_1, \mu_2, \mu_3, \dots, \mu_i$  des  $n_1, n_2, n_3, \dots, n_i$  molécules divisées par le nombre total de molécules. Or, pour des molécules faisant les angles  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \dots, \alpha_i$  avec le champ, leurs moments  $\mu_1, \mu_2, \mu_3, \dots, \mu_i$  mesurés dans la direction du champ  $H$  sont:

$$\mu_1 = \mu_0 \cos \alpha_1, \quad \mu_2 = \mu_0 \cos \alpha_2, \quad \mu_i = \mu_0 \cos \alpha_i,$$

d'où

$$\bar{\mu} = \frac{\sum \mu_0 \cos \alpha_i e^{+\mu_0 H \cos \alpha_i / kT} d\omega}{\sum e^{+\mu_0 H \cos \alpha_i / kT} d\omega},$$

$$\bar{\mu} = \frac{\mu_0 \int e^{+\mu_0 H \cos \alpha / kT} \sin \alpha \cos \alpha d\alpha}{\int e^{+\mu_0 H \cos \alpha / kT} \sin \alpha d\alpha}$$

$$= \frac{\mu_0 \int e^{a \cos \alpha} \cos \alpha \sin \alpha d\alpha}{\int e^{a \cos \alpha} \sin \alpha d\alpha}$$

en posant

$$a = \frac{\mu_0 H}{kT}.$$

L'intégration facile de l'expression précédente donne la fonction de LANGEVIN  $\bar{\mu} = \mu_0 (\coth a - 1/a)$ .

Lorsque  $a$  est suffisamment petit, ce qui est généralement le cas aux très basses températures, on obtient en développant  $(\coth a - 1/a)$

$$\bar{\mu} = \mu_0 \frac{a}{3} = \frac{\mu_0^2 H}{3kT}.$$

Le moment moyen d'une molécule gramme  $\bar{M}_M = N\bar{\mu}$  et la susceptibilité magnétique moléculaire

$$\bar{\chi} = \frac{M_M}{H} = \frac{N\bar{\mu}}{H}$$

d'où

$$\bar{\chi} = \frac{N\mu_0^2}{3kT} = \frac{C}{T} \quad (C = c^{\text{te}} \text{ de CURIE}).$$

On retrouve ainsi la loi de CURIE suivant laquelle la susceptibilité magnétique des corps paramagnétiques varie en fonction inverse de la température. Il est très facile d'évaluer expérimentalement la constante de CURIE en portant sur une courbe les susceptibilités magnétiques en fonction de  $1/T$ .

On peut donc calculer à partir de la valeur expérimentale de  $C$

$$\mu_0 = \sqrt{\frac{3kC}{N}} = 2,83 \sqrt{C} \quad \text{u.é.m.}$$

**Théorie quantique.** La théorie précédente ne contient aucune hypothèse sur les valeurs possibles de  $\alpha$ . Or, l'étude des spectres atomiques et en particulier de l'effet ZEEMAN, a montré que toutes les orientations possibles des molécules par rapport à une direction privilégiée, l'axe du champ magnétique par exemple, n'étaient pas possibles et que, par conséquent,  $\alpha$  ne pouvait prendre qu'un certain nombre limité de valeurs.

Lorsqu'on fait le même calcul que précédemment, mais en tenant compte de cette hypothèse supplémentaire de quantification, on trouve que la fonction de LANGEVIN est remplacée par celle de BRILLOUIN.

$$\bar{\mu} = \mu_0 \left[ \frac{2j+1}{2j} \coth \frac{2j+1}{2j} a - \frac{1}{j} \coth \frac{a}{2j} \right]$$

et en développant en série pour des valeurs petites de  $a$

$$\bar{\mu} = \frac{J+1}{J} \cdot \frac{\mu_0^2 H}{3kT},$$

$J$  = nombre quantique interne.

Or, on montre que

$$\mu_0 = J g \mu_B,$$

$g$  = facteur de LANDÉ;

$\mu_B$  = magnéton de BOHR,

D'où

$$\bar{\mu} = p_{\text{eff}}^2 \mu_B^2 \frac{H}{3 k T} \quad \text{avec} \quad p_{\text{eff}} = g \sqrt{J(J+1)}$$

et pour la susceptibilité moléculaire

$$\bar{\chi} = \frac{N \mu_B^2}{3 k T} p_{\text{eff}}^2 = \frac{C}{T} \quad \text{avec} \quad p_{\text{eff}} = 2,83 \sqrt{C}.$$

On retrouve donc la loi expérimentale de CURIE, mais le moment  $\mu_B$  de l'atome est explicite en fonction du magnéton de BOHR et des nombres qui caractérisent la structure de l'atome.

Lorsque le couplage entre  $L$  et  $S$ , nombre quantique secondaire et nombre quantique de spin qui donne  $J$  est beaucoup plus faible que les deux couplages séparés entre  $L$  et  $H$  d'une part et  $S$  et  $H$  d'autre part, l'expression

$$\bar{\chi} = \mu_B^2 \frac{N}{3 k T} p_{\text{eff}}^2$$

subsiste, mais

$$p_{\text{eff}}^2 = L(L+1) + 4S(S+1).$$

Lorsque  $L = 0$  on retrouve l'expression bien connue de la susceptibilité des molécules à électrons non appariés

$$\bar{\chi} = \mu_B^2 \frac{N}{3 k T} \cdot 2 \sqrt{S(S+1)}. \quad (17)$$

On constate donc que le paramagnétisme est une propriété liée à la structure même des atomes ou des molécules et qu'elle permet par conséquent d'y faire des investigations profondes. On remarquera que le moment magnétique  $\mu_0$  d'une particule est une constante qui la caractérise et qui ne dépend pas de la température.

La susceptibilité moyenne est fonction de la température parce que la mesure n'est possible que sur un ensemble de molécules ou d'atomes sollicitée à la fois par le champ magnétique et par l'agitation thermique et parce que ces molécules sont anisotropes. — Si l'on considère d'ailleurs un ensemble de particules diamagnétiques anisotropes, on trouve<sup>1</sup> également que leur susceptibilité est fonction de la température. — Le calcul montre, cependant, que l'effet n'est observable que sur des particules assez grosses et non sur les molécules.

#### IV. Magnétochimie

La magnétochimie recherche les relations existant entre la formule d'un composé chimique et sa susceptibilité magnétique moléculaire. Ces relations étant établies, elles permettent alors de résoudre les problèmes de structure les plus variés.

«C'est le jour où les minéralogistes ont utilisé l'aimant pour caractériser dans une roche la présence de certains minéraux ferrugineux, qu'on a cherché à

relier pour la première fois les propriétés magnétiques à la constitution chimique. Il fallut cependant attendre l'époque où les travaux de KOPP revivifient la physicochimie, abandonnée depuis NEUMANN, pour voir le physicien WIEDEMANN<sup>1</sup> entreprendre le premier une longue série de mesures sur les sels paramagnétiques et mettre ainsi en évidence l'influence de l'hydrolyse et de la complexité sur les propriétés magnétiques.

Malgré l'intérêt des résultats obtenus, cet essai de création d'une magnétochimie ne semble pas avoir attiré l'attention des chimistes. Il paraît d'ailleurs probable que les contemporains de WIEDEMANN aient été peu tentés de se livrer à des mesures magnétiques pour lesquelles n'existaient aucun de ces appareils robuste, à lecture directe, qui ont contribué certainement au succès des méthodes polarimétriques ou réfractométriques. De plus, la tendance de l'époque, de vouloir retrouver inchangées en combinaison les propriétés naturelles des éléments constitutants, s'accommodait mal de la perte du ferromagnétisme que subissent le fer, le nickel et le cobalt lorsqu'ils passent à l'état de sels simplement paramagnétiques. On peut ajouter enfin que la méconnaissance très générale, ou la mauvaise interprétation des propriétés diamagnétiques, forçait la magnétochimie naissante à se confiner dans l'étude des dérivés du fer, du nickel, du manganèse, du cuivre, sur lesquels tout semblait avoir été dit par WIEDEMANN.

C'est seulement vingt ans plus tard, en 1888, que paraissent les premières recherches systématiques sur les composés diamagnétiques. HENRICHSEN<sup>2</sup> découvre la régularité de variation des susceptibilités moléculaires dans certaines séries homologues de la chimie aliphatique et démontre ainsi la possibilité de fixer des coefficients d'aimantation atomique permettant de calculer approximativement la susceptibilité moléculaire d'un composé organique simple.

Quelque dix ans plus tard, MEYER<sup>3</sup> devait essayer de généraliser ces résultats aux sels minéraux, sans trouver d'écho dans le monde chimique» (PASCAL).

Après une nouvelle période d'inaction, les travaux de LE CHATELIER sur les phosphures de fer, d'URBAIN sur les oxydes de terres rares, et de M<sup>lle</sup> FEYTIS<sup>4</sup> sur les sels hydratés paramagnétiques montrent que le champ magnétique peut être utilisé à l'égal des autres réactifs.

En 1909, PASCAL<sup>5</sup> signalait dans sa thèse l'importance de l'étude magnétique des complexes, et, de 1910 à 1913, il établissait expérimentalement pour les composés diamagnétiques une systématique remarquable

<sup>1</sup> W. WIEDEMANN, Pogg. Ann. 126, 111 (1865); 135, 117 (1868); Ann. Phys. 45 (1878).

<sup>2</sup> H. HENRICHSEN, Wied. Ann. 34, 186 (1888).

<sup>3</sup> S. MEYER, Wied. Ann. 68, 324 (1899).

<sup>4</sup> M<sup>lle</sup> S. FEYTIS, Thèse, Paris 1907.

<sup>5</sup> P. PASCAL, Thèse; Ann. Phys. Chim. 8, 5, 19 (1910); 25, 289 (1912); 29, 219 (1913).

<sup>1</sup> A. PACAULT, J. Chim. Phys. 49, N° 10, 585 (1952).

qui fait incontestablement de lui le père de la magnétochimie moderne.

### 1. Additivité des susceptibilités magnétiques

Considérons, en toute généralité, un ensemble de particules, atomes ou molécules, combinées ou mélangées,  $a, b, c, \dots, i$ , dont les susceptibilités magnétiques spécifiques moyennes sont

$$\bar{\chi}_a, \bar{\chi}_b, \dots, \bar{\chi}_i.$$

Si chaque particule forme un tout isolé n'ayant aucune action sur ses voisines, on peut calculer, puisque la susceptibilité est une grandeur scalaire, la susceptibilité moyenne  $\bar{\chi}$  de cet ensemble par l'expression:

$$\bar{\chi} = \bar{\chi}_a x_a + \bar{\chi}_b x_b + \dots + \bar{\chi}_i x_i \quad (18)$$

$x_a, x_b, \dots, x_i$  étant les proportions pondérales respectives de  $a, b, c$ , dans 1 g de l'ensemble.

$$x_a + x_b + \dots + x_i = 1.$$

Lorsque les particules considérées interagissent, ainsi des molécules au sein d'un mélange et surtout des atomes au sein d'une combinaison, l'équation (18) n'est plus valable et un terme  $\sum \lambda$  s'introduit pour caractériser la somme des interactions.

L'équation (18) devient:

$$\bar{\chi} = \sum \bar{\chi}_i x_i + \sum \lambda. \quad (19)$$

Les problèmes d'analyse ou de structure que la magnétochimie peut résoudre reposent essentiellement sur la résolution de l'équation (19) qui conduit à  $\lambda$  ou à  $x_i$ .

Nous allons passer en revue un certain nombre de possibilités offertes par la magnétochimie.

### 2. La systématique magnétochimique

Le diamagnétisme a sa cause dans la constitution même de l'atome. Il doit donc renseigner sur l'enchaînement de ceux-ci dans la molécule et même sur la distribution électronique à l'intérieur de cette molécule. Ces déductions structurales sont le plus souvent subordonnées à l'évaluation des susceptibilités par une systématique magnétochimique.

Ainsi que bien d'autres grandeurs physiques la susceptibilité diamagnétique est une propriété additive quantitative de la matière comme PASCAL l'a montré dès 1910<sup>1</sup>. Pour une molécule l'équation (18) prend la forme

$$\bar{\chi}_M = \sum \bar{\chi}_A,$$

$\bar{\chi}_M$  = susceptibilité de la molécule,

$\bar{\chi}_A$  = susceptibilité des atomes constituant la molécule.

Cette loi se vérifie surtout pour les composés organiques où l'individualité des molécules est moins marquée que pour les composés minéraux. Lorsque, par ailleurs, ils contiennent des accidents structuraux — liaisons multiples, cycles, etc., — la loi d'additivité prend la forme généralisée de l'équation (19), qui s'écrit:

$$\bar{\chi}_M = \sum \bar{\chi}_A + \sum \lambda,$$

dans laquelle  $\lambda$  tient justement compte de la structure. L'ensemble des valeurs de  $\bar{\chi}_A$  et de  $\lambda$  constitue la systématique magnétochimique. Insistons bien sur le fait que la construction même de cette systématique n'a été possible que parce que l'expérience prouve que la susceptibilité est, à la précision de 2% environ, une grandeur additive, c'est-à-dire finalement que chaque atome ou chaque accident structural a une susceptibilité propre indépendante de l'édifice auquel il appartient.

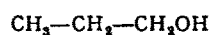
Avec un nombre relativement petit de susceptibilités récemment recalculées<sup>1</sup> par une méthode nouvelle et avec des valeurs expérimentales très précises (Tabl. II), on peut donc calculer avec une bonne précision la susceptibilité d'un composé quelconque de structure connue comme le montrent les exemples suivants:

Tableau II

Atomes	$-\chi_A \cdot 10^6$
CH <sub>2</sub> . . . .	11,4
H . . . . .	2
C . . . . .	7,4
O . . . . .	5,3
CO <sub>2</sub> (acide) .	15,1
S . . . . .	16,9
N . . . . .	9
Cl . . . . .	18,5
Br . . . . .	27,8
* $\lambda$ CH <sub>2</sub> . . .	0,8
=	-5,5
CO . . . . .	6,4

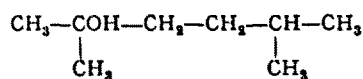
\*  $\lambda$  signifie incrément de la double liaison éthylénique.

Alcool *n*-propylique



$$\begin{aligned} 3\text{C} &= -22,2 \cdot 10^{-6} \\ 8\text{H} &= -16 \cdot 10^{-6} \\ \text{O} &= -5,3 \cdot 10^{-6} \\ \lambda \text{CH}_2 &= -0,8 \cdot 10^{-6} \\ &= -44,3 \cdot 10^{-6} \\ \text{trouvé} &= -45 \cdot 10^{-6} \end{aligned}$$

Diméthyl-2,5-hexanol-2



$$\begin{aligned} 8\text{C} &= -59,2 \cdot 10^{-6} \\ 18\text{H} &= -36 \cdot 10^{-6} \\ \text{O} &= -5,3 \cdot 10^{-6} \\ 4\lambda \text{CH}_2 &= -3,2 \cdot 10^{-6} \\ &= -103,7 \cdot 10^{-6} \\ \text{trouvé} &= -103,4 \cdot 10^{-6} \end{aligned}$$

Réciproquement, cette systématique étant construite et vérifiée, il est possible de préciser par le calcul de  $\lambda$  la structure inconnue d'un composé dont on mesure la susceptibilité.

<sup>1</sup> P. PASCAL, Thèse; Ann. Phys. Chim. 8, 5, 19 (1910); 25, 289 (1912); 29, 219 (1913).

<sup>1</sup> A. PACAULT, A. VANKERKHOVEN, J. HOARAU et J. JOUSSOT-DUBIEN, J. Chim. Phys. 49, 9 (1952). — P. PASCAL, A. PACAULT, J. HOARAU, C. r. Acad. Sci., Paris 233, 1078 (1951).

### 3. L'Anisotropie magnétique et la systématique magnétochimique

A partir de cette systématique on peut calculer l'anisotropie magnétique<sup>1</sup>. La loi d'additivité généralisée peut en effet s'écrire<sup>2</sup>:

$$\bar{K} - K_i = A, \quad (20)$$

$\bar{K}$  = susceptibilité moyenne mesurée de la molécule,  
 $K_i$  = susceptibilité de la molécule si elle était isotrope, calculée par la systématique,

$A$  = somme des susceptibilités caractéristiques des cycles et accidents de structure obtenue par différence entre  $\bar{K}$  mesuré et  $K_i$  calculé par la systématique.

On démontre d'autre part (voir les définitions)

$$\bar{K} = \frac{K_1 + K_2 + K_3}{3},$$

ce que l'on peut écrire:

$$\left. \begin{aligned} \bar{K} &= K_i + \frac{K_1 - K_i}{3} + \frac{K_2 - K_i}{3} + \frac{K_3 - K_i}{3} \\ &= K_i + \frac{\sum_{j=1}^{j=3} \Delta K'_{ji}}{3} \end{aligned} \right\} \quad (21)$$

Le rapprochement des équations (20) et (21) conduit à

$$\frac{\sum_{j=1}^{j=3} \Delta K'_{ji}}{3} = A.$$

Lorsque la molécule est uniaxe, on a approximativement  $K_i = K_1 = K_2$  d'où

$$\sum \Delta K'_{3i} = \Delta K' = K_3 - K_i = 3A.$$

On peut définir pour les molécules aromatiques le rapport d'anisotropie  $\varrho$  égal au quotient de l'anisotropie de la molécule étudiée par celle du benzène prise pour référence:

$$\varrho = \frac{\Delta K'}{\Delta K'_{\text{benzène}}}.$$

Dans l'utilisation ultérieure de l'anisotropie magnétique pour l'étude des structures moléculaires, on utilisera indifféremment les notations  $\Delta K'$ ,  $A$  ou  $\varrho$  puisqu'elles sont reliées par les expressions

$$\Delta K' = 3A = \varrho \Delta K'_{\text{benzène}}.$$

On constate donc qu'une mesure de susceptibilité moyenne  $\bar{\chi}$ , jointe à l'utilisation de la systématique, permet de calculer l'anisotropie des molécules uniaxes. Comme la mesure d'une susceptibilité moyenne ne

présente aucune des difficultés parfois insurmontables rencontrées dans la mesure des susceptibilités principales, cette méthode de calcul présente donc un intérêt non seulement pour l'étude des structures moléculaires, mais elle permet encore de faciliter l'étude d'une structure aux rayons X en indiquant l'orientation des molécules dans le cristal. La validité de cette méthode trouve sa confirmation dans les comparaisons que l'on peut faire entre l'anisotropie ainsi calculée, l'anisotropie théorique et l'anisotropie expérimentale.

A. — *Comparaison avec les résultats théoriques.* Après les mémoires de MAYOT, BERTHIER et PULLMAN<sup>1</sup> qui effectuèrent le calcul théorique de l'anisotropie diamagnétique par la méthode des orbitales moléculaires, il fut possible de comparer<sup>2</sup> les susceptibilités magnétiques théoriques avec celles obtenues par la méthode précédente. Le Tableau III réunit pour des composés très différents  $\bar{K}$  mesuré,  $K_i$ ,  $\Delta K'$  et  $\varrho$  (rapport de l'anisotropie du corps étudié à celle du benzène prise pour référence) donné par le calcul semi-expérimental et par le calcul théorique.

Dans l'ensemble, l'accord est satisfaisant, comme le montre l'observation des résultats obtenus avec les corps 1, 4, 9, 20, 21, 23, 30, 39, 42, 27<sup>3</sup>. On a discuté par ailleurs les raisons de certaines divergences attribuables par exemple à la non-planéité des molécules.

B. — *Comparaison avec les résultats expérimentaux*<sup>4</sup>. Les résultats donnés par la méthode semi-expérimentale sont, pour les molécules uniaxes, de l'ordre de grandeur des anisotropies  $\Delta K = K_3 - K_1$  obtenues directement par les mesures effectuées sur les cristaux. Il ne faut cependant pas s'attendre à une correspondance rigoureuse car, comme nous l'avons fait remarquer<sup>5</sup>, la mesure directe donne  $K_3 - K_1 = \Delta K$ , c'est-à-dire la contribution totale des électrons à l'anisotropie, tandis que  $\Delta K'$  ne mesure que l'anisotropie due à leur conjugaison. On doit donc s'attendre et c'est d'ailleurs ce qu'on constate (colonnes 3, 5, Tabl. III) à l'inégalité  $|\Delta K'| < |\Delta K|$ . Cependant, la délocalisation des électrons  $\pi$  étant de loin le phénomène qui contribue le plus à la valeur élevée de  $\Delta K$  ou  $\Delta K'$ , ces deux nombres sont généralement voisins.

L'opération mathématique, qui consiste à prendre les rapports d'anisotropie (l'anisotropie du benzène

<sup>1</sup> M. MAYOT, G. BERTHIER et B. PULLMAN, J. Phys. Radium 12, 652 (1951). — G. BERTHIER, M. MAYOT et B. PULLMAN, ibid. 12, 717 (1951). — G. BERTHIER, M. MAYOT, A. PULLMAN et B. PULLMAN, ibid. 13, 15 (1952). — A. PULLMAN et G. BERTHIER, C. r. Acad. Sci., Paris 233, 1035 (1951). — B. PULLMAN et A. PULLMAN, Les théories électroniques de la Chimie organique (Masson, Paris 1952).

Une approximation théorique meilleure a été donnée par J. HOARAU, Thèse, Paris 1954.

<sup>2</sup> E. D. BERGMANN, J. HOARAU, A. PACAULT, A. PULLMAN et B. PULLMAN, J. Chim. Phys. 49, 474 (1952).

<sup>3</sup> E. D. BERGMANN, J. HOARAU, A. PACAULT, A. PULLMAN et B. PULLMAN, J. Chim. Phys. 49, 479, D (1952).

<sup>4</sup> A. PACAULT, N. LUMBROSO et J. HOARAU, Cycle de Conférences de Broglie 1951 (Cahier de physique 5, 43 (1953)).

<sup>5</sup> E. D. BERGMANN, J. HOARAU, A. PACAULT, A. PULLMAN et B. PULLMAN, J. Chim. Phys. 49, 475 (1952).

<sup>1</sup> A. PACAULT, Bull. Soc. Chim. France [D] 40, 371 (1949). — H. SHIBA, G. HAZATO, Bull. Chem. Soc. Japan 22, 92 (1949).

<sup>2</sup> Cette question a été entièrement reprise et développée par J. HOARAU, Thèse, Paris 1954.

Tableau III

No	Composé*	$\bar{K}_{mes}$	$K_t$	$\frac{\Delta K'}{3}$	$\varrho$	$\varrho$ théorique
1	Isopropylidène indène (diméthylbenzofulvène) . . . . .	105,1	87	18,1	1,2	1,042 pour le benzofulvène
2	Benzylidène indène (phenylbenzofulvène) . . . . .	130,5	98,4	32,1	1,12	
3	Cinnamylidène indène (styrylbenzofulvène) . . . . .	145,0	111,7	33,3	2,20	
4	Butylidène fluorène (propyldibenzofulvène) . . . . .	147,5	119,3	28,2	1,87	1,868 pour le dibenzofulvène
5	Benzylidène fluorène (phényldibenzofulvène) . . . . .	164,5	121,0	43,5	2,88	
6	Benzhydrylidène fluorène (diphénylbenzofulvène) . . . . .	211,8	156,9	54,9	3,63	
7	Cinnamylidène fluorène (styryldibenzofulvène) . . . . .	180,5	134,3	46,2	3,06	1,863
8	Biphénylène-1-diphényl-4,4, butadiène	220,0	170,2	49,8	3,30	
9	Diphényl-1-1-éthylène . . . . .	117,1	89,1	28,0	1,85	
10	Méthylène-1-dibenzo-2,3,6,7-cycloheptatriène (dibenzoheptafulvène) . . . . .	125,5	98,4	27,1	1,80	2,298
11	Benzylidène-1-dibenzo-2,3,6,7-cycloheptatriène (phényldibenzoheptafulvène) . . . . .	174,0	134,3	39,7	2,63	
12	Dibenzocycloheptatriène . . . . .	125,2	91,5	33,7	2,23	
13	Dibenzocycloheptadiène . . . . .	126,9	101	25,9	1,72	3,071
14	Anthrone . . . . .	125,6	89,6	36,0	2,38	
15	Xanthone . . . . .	115,5	83,5	32,0	2,12	
16	Thioxanthone . . . . .	130	95,1	34,9	2,31	0,884
17	Fluorénone . . . . .	101,4	78,2	23,2	1,54	
18	Dibiphénylèneéthylène . . . . .	195,9	152,9	43,0	2,85	
19	Bis(dibenzo-2,3,6,7-cycloheptatriène)-ylidène (tétrabenzoheptafulvalène) . . . . .	229,2	179,5	49,7	3,29	3,914
20	Fluorénylidène-1-dibenzo-2,3,6,7-cycloheptatriène (tétrabenzoheptafulvalène mixte) . . . . .	227,3	166,2	61,1	4,05	
21	Tétraphényléthylène . . . . .	212,5	160,9	51,6	3,42	
22	Dixanthylène . . . . .	219,0	163,5	55,5	3,67	3,307
23	Dibiphénylènebutadiène . . . . .	221,5	166,2	55,3	3,66	
24	Tétraphényl-1,1,4,4-butadiène . . . . .	228	174,2	53,8	3,56	
25	Dibiphénylènebutatriène . . . . .	220,3	156,7	63,6	4,21	0,245 pour le parabenzoquinodiméthane
26	Tétraphényl-1,1,4,4-butatriène . . . . .	227	164,7	62,3	4,12	
27	Tétraphénylparabenzoquinodiméthane . . . . .	253,5	196,8	56,7	3,74	
28	Tétraphénylnaphto-quinodiméthane-1,4 . . . . .	280,9	219,4	61,5	4,07	1,13 pour le naphto-1,4-quinodiméthane
29	Tétraphénylanthraquinodiméthane . . . . .	316,0	242	74	4,90	
30	Parabenzoquinone . . . . .	34,4	39,4	-5	-0,33	
31	Naphtoquinone-1,4 . . . . .	37,0	62,0	11	0,73	4,033 pour bianthraquinodiméthane
32	Anthraquinone . . . . .	113	84,6	28,4	1,86	
33	Naphtacèneantioquinone . . . . .	147	107,2	39,8	2,66	
34	Bianthrone . . . . .	218	165,7	52,3	3,46	2,269
35	Hélianthrone . . . . .	235,5	161,7	71,8	4,75	
36	Benzhydrylidèneanthrone . . . . .	216,6	163,3	53,2	3,52	
37	Fluorénylidèneanthrone . . . . .	208,6	159,3	49,3	3,27	3,308
38	Benzophénone . . . . .	108,6	82,2	26,4	1,73	
39	Azulène . . . . .	98,5	62,5	36	2,38	
40	Acénaphène . . . . .	110,8	81,3	29,5	1,95	3,037
41	Acénaphtylène . . . . .	111,6	71,8	39,8	2,63	
42	Fluoranthène . . . . .	138,0	94,4	43,6	2,88	
43	Diméthylidibenzopentalène . . . . .	132,4	118,9	13,1	0,87	-0,463 pour le dibenzopentalène
44	Diphényldibenzopentalène . . . . .	210	166,2	43,8	2,90	

\* Pour les formules de ces corps voir E. D. BERGMANN, J. HOAKAU, A. PACAULT, B. PULLMAN, A. PULLMAN, J. Chim. Phys. 49, 474 (1952). - Pour les résultats plus complets voir J. HOAKAU, Thèse, Paris 1954.

Tableau IV

N°	Composés		$-\overline{K}$	$A^{**}$	Activité cancérogène*
1	Anthracène . . . . .		134,5	0	inactif
2	Naphtacène . . . . .	Ma	167,0	—	inactif
3	1,2-benzanthracène . . . . .	N	172,5	-0,3	inactif ↓
4	3'-méthyl-1,2-benzanthracène . . . . .	N	182,0	-2,4	inactif
5	7-méthyl-1,2-benzanthracène . . . . .	N	181,9	2,5	inactif
6	2'-méthyl-1,2-benzanthracène . . . . .	N	171,5	12,9	inactif
7	4-méthyl-1,2-benzanthracène . . . . .	N	171,5	12,9	faiblement
8	3-méthyl-1,2-benzanthracène . . . . .	N	176,0	8,4	actif
9	6-méthyl-1,2-benzanthracène . . . . .	N	176,4	0,0	actif
10	5-méthyl-1,2-benzanthracène . . . . .	N	179,0	5,4	actif
11	9-méthyl-1,2-benzanthracène . . . . .	N	178,8	5,6	actif ↓
12	10-méthyl-1,2-benzanthracène . . . . .	N	180,4	4,0	actif
13	9,10-diméthyl-1,2-benzanthracène . . . . .	N	185,0	11,6	très actif
14	2-méthyl-cholanthrène . . . . .		194,0	9,2	très actif
15	3,5-diméthyl-cholanthrène . . . . .	R	208,0	7,4	? ***
16	6,8-diméthyl-1,2-benzanthracène . . . . .	R	193,0	-3,6	?
17	4',9,10-tétraméthyl-1,2-benzanthracène . . . . .	M	200,0	8,8	?
18	6,7,9,10-tétraméthyl-1,2-benzanthracène . . . . .	M	209,0	12,0	?
19	1,2,5,6-dibenzanthracène . . . . .		195,4	14,5	actif
20	1,2,3,4,5,6-tribenzanthracène . . . . .	M	231,0	16,6	actif
21	1,2,3,4,5,6,7,8-tétra-benzanthracène . . . . .	M	269,5	15,8	?
22	4,8-diméthyl-1,2,6,7-dibenzophénanthrène . . . . .	M	232,0	—	?

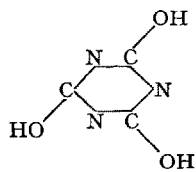
\*Activité croissante  
\*\*I= Toutes les susceptibilités sont données au facteur 10<sup>-6</sup> près. \*\*\* ? = en cours d'étude biologique.

étant prise pour référence), ne laisse subsister que des différences du second ordre.

On constate, en effet, dans le Tableau IV le bon accord entre les valeurs calculées par la méthode semi-expérimentale (colonne 6), théorique (colonne 7) et expérimentale (colonne 8).

V. Etude des infrastructures moléculaires

Il arrive souvent que le chimiste ait le choix entre plusieurs formules possibles pour représenter un corps. On calcule la susceptibilité de chacun d'elles par la systématique et on les compare à la susceptibilité mesurée. La formule la plus probable est celle pour laquelle coïncident les susceptibilités mesurées et calculées.



C'est ainsi que l'on a montré que les azoïques n'avaient pas une formule quinonique, qu'il fallait écrire l'acide cyanurique avec un noyau du type benzénique, etc. De la même manière se trouvent le plus souvent résolus les problèmes d'isomérisie, de desmotropie et de polymérisie<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> P. PASCAL, Thèse, Ann. Phys. Chim. 8, 5, 19 (1910); 25, 289 (1912); 29, 219 (1913).

VI. Etudes des répartitions électroniques

L'anisotropie magnétique est une conséquence de la structure électronique des molécules et Ms. LONSDALE<sup>1</sup> l'a reliée à la répartition des électrons  $\pi$  dans les molécules aromatiques, qui présentent la plus forte anisotropie à cause de leurs carbones  $sp^3$ , le quatrième électron du carbone étant fortement délocalisé. L'anisotropie magnétique renseignera donc tout particulièrement sur la structure électronique de ces molécules.

1° Conjugaison dans les molécules planes. La méthode semi-expérimentale permet de montrer que, contrairement aux autres grandeurs telles que l'énergie de résonance, l'anisotropie d'une molécule plane peut être inférieure à la somme des anisotropies des cycles, la constituant ou lui être supérieure, comme le confirme d'ailleurs le calcul théorique<sup>2</sup>. Plusieurs exemples ont été donnés dans un mémoire sur les dérivés du Tableau III.

2° Coplanéité des molécules. Les trois méthodes de calcul de l'anisotropie précédemment exposées permettent d'étudier la planéité des molécules et d'évaluer dans le cas de non-planéité, l'angle que font entre eux les cycles constituants. En effet, l'anisotropie magnétique totale d'une molécule constituée par plusieurs cycles aromatiques peut se mettre sous la forme d'une somme de deux termes: l'un,  $A_1$ , relatif à l'anisotropie des cycles, et l'autre,  $A_2$ , caractérisant leur conjugaison.

<sup>1</sup> K. LONSDALE et K. S. KRISHNAN, Proc. Roy. Soc. [A] 156, 597 (1936). — K. LONSDALE, Rep. Prog. Phys. 4, 368 (1938).

<sup>2</sup> E. D. BERGMANN, J. HOARAU, A. PACAULT, A. PULLMAN et B. PULLMAN, J. Chim. Phys. 49, 474 (1952). — Voir aussi J. HOARAU, Thèse, Paris 1954.



a) Si la molécule est plane, le calcul théorique, le calcul semi-expérimental et la mesure doivent donner la même valeur de l'anisotropie.

b) Si la molécule n'est pas plane, à mesure que s'accroît la non-coplanéité, le facteur de conjugaison  $A_2$  diminue.  $A_2$  est pratiquement nul lorsque les angles des plans des cycles constituant la molécule sont notables. Dans ces conditions:

α) La méthode semi-expérimentale donne  $A_1$ , somme algébrique des anisotropies de chaque cycle, le terme  $A_2$  n'apparaissant pas.

Il apparaît au contraire dans le calcul théorique de l'anisotropie pour lequel on suppose nécessairement que la molécule est plane.

En conséquence, la différence des résultats obtenus par ces deux méthodes peut rendre compte de la non-coplanéité.

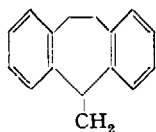
Un raisonnement semblable est également valable lorsque l'un des cycles de la molécule devient gauche, ce qui entraîne la disparition de son anisotropie et de sa conjugaison avec les autres cycles.

*Exemple.* Le dibenzoheptafulvène a pour anisotropie:

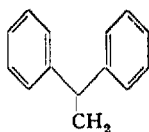
$\rho$  théorique: 2,298,

$\rho$  semi-expérimental: 1,81.

Cette différence peut être attribuée à la non-planéité du cycle médian puisque l'anisotropie de ce corps est identique à celle du diphenyl-1,1-éthylène<sup>1</sup>.



Dibenzoheptafulvène



Diphenyl-1,1-éthylène

β) La mesure directe de l'anisotropie donne une valeur de  $A_1$  qui est la composante tensorielle des anisotropies de chaque cycle et qui est inférieure à leur somme algébrique, donnée par la méthode semi-expérimentale.

La comparaison de ces deux résultats permet de calculer l'angle des cycles constituant la molécule. Un très bel exemple en a été donné par Mrs. LONSDALE et CREW<sup>2</sup>, qui étudièrent par cette méthode l'angle des deux cycles benzéniques fixés en ortho sur le benzène dans l'*o*-diphenyl-benzène.

## VII. Concomitance entre la délocalisation électronique et certains phénomènes biologiques

On rencontre un certain nombre de molécules dans lesquelles la délocalisation des électrons mobiles

mesurée par la différence  $\Delta$  entre susceptibilités mesurées et calculées est inférieure à celle normalement attendue, l'anisotropie est naturellement moins grande et cependant des molécules de structure voisine ne présentent aucune anomalie.

Or, on constate que parmi celles-là, beaucoup sont cancérogènes<sup>3</sup>.

Le Tableau IV réunit le nom du composé, sa susceptibilité magnétique mesurée, les différences  $\Delta$  calculées par rapport à l'anthracène et l'activité cancérogène (cancer de la peau).

Dans le domaine d'étude assez différent que constitue la mitose anormale des cellules des plantes, on constate que les agents mitoclasiques les plus actifs sont ceux dans la molécule desquels la délocalisation électronique est la plus grande, les composés saturés étant le plus souvent inactifs (Tabl. V)<sup>4</sup>.

## VIII. Etude des catalyseurs

SELWOOD a montré<sup>5</sup> que la méthode magnétique pouvait être d'un grand intérêt pour l'étude des catalyseurs à condition de ne point essayer de relier l'activité du catalyseurs à ses propriétés magnétiques mais d'utiliser la méthode magnétique pour déterminer les particularités de structure du catalyseur.

*La méthode utilisée avec succès par SELWOOD et ses collaborateurs s'applique aux catalyseurs constitués par des oxydes des métaux de transition<sup>6</sup> paramagnétiques – promoteurs – déposés sur des supports diamagnétiques assurant la plus ou moins grande dilution de ces derniers.*

D'une manière générale le catalyseur est préparé par imprégnation d'un support diamagnétique, alumine, magnésie, oxyde de titane, etc. par un sel du métal paramagnétique jouant le rôle de promoteur. Le support est essoré, séché à 110° et calciné pendant plusieurs heures pour transformer le sel, nitrate par exemple, en oxyde.

La courbe *expérimentale* dont l'interprétation conduit à la structure du catalyseur, est l'*isotherme de susceptibilité ionique*<sup>5</sup>  $\chi_M$  du métal paramagnétique en fonction de sa concentration  $c$  dans le support.

A partir des différentes isothermes de susceptibilité on peut calculer l'état d'oxydation de l'ion paramagnétique et même sa dispersion dans le support. On réunit ainsi des renseignements précis sur l'état de surface du catalyseur et un test chimique étant choisi pour l'éprouver, il est alors facile de faire des rapprochements entre activité catalytique et structure.

<sup>1</sup> A. PACAULT et J. HOARAU, C. r. Acad. Sci., Paris 233, 680 (1951). – A. PACAULT, Ann. Chim. 1946, 527.

<sup>2</sup> S. CARPENTIER et A. PACAULT, Rev. Cytol. Biol. végét. 11, 305 (1949).

<sup>3</sup> A. PACAULT, Research 548, N° 12 (1951).




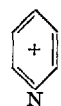
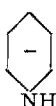
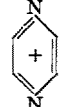



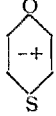







<sup>4</sup> On appelle métaux de transition les éléments pour lesquels le niveau électronique ( $n-1$ ) est incomplet alors que le niveau  $n$  est déjà rempli.

<sup>5</sup> On appelle susceptibilité ionique le moment magnétique de l'ion par unité de champ et par unité de masse.

<sup>1</sup> E. D. BERGMANN, J. HOARAU, A. PACAULT, A. PULLMAN et B. PULLMAN, J. Chim. Phys. 49, 477 (1952).

<sup>2</sup> C. J. B. CHEWS et K. LONSDALE, Proc. Roy. Soc. [A] 161, 493 (1937).

Tableau V

 Benzène $\Delta: -17,75$	 Cyclohexène $\Delta: +1,7$	 Cyclohexane $\Delta: +3,0$		
 Pyridine $\Delta: -15,85$		 Pipéridine $\Delta: +3,0$		
 Pyrazine $\Delta: -9,65$		 Pipérazine $\Delta: +7,6$		
 Pyrrol $\Delta: -14,4$		 Pyrrolidine $\Delta: V$		
		 Thioxane $\Delta: +3,3$	 Dioxane $\Delta: +5,5$	 Morpholine $\Delta: +5,5$
	 Dihydropyran $\Delta: 0$	 Tétrahydropyran $\Delta: +5,8$		
 Furan $\Delta: 13,4$	 Dihydrofuran $\Delta: -1,6$ $\left\{ \begin{array}{l} \alpha \\ \beta \end{array} \right.$	 Tétrahydrofuran $\Delta: 0$		

Signification des signes inclus dans les formules: + = action mitoclasique complète; + — = plus de stathmocinèses que de mitoses normales; — + = moins de stathmocinèses que de mitoses normales; — — + = stathmocinèses très rares; — pas de stathmocinèses;  $\Delta$  = critère d'aromaticité et de délocalisation électronique (les valeurs de  $\Delta$  sont données au facteur  $10^{-6}$  près).

N.B. Les  $\Delta$  donnés ici sont légèrement différents de ceux adoptés aujourd'hui à la suite de mesures nouvelles<sup>1</sup>. Ces petites différences n'affectent en rien les conclusions.

<sup>1</sup> P. PASCAL, A. PACAULT, J. HOARAU, C. r. Acad. Sci., Paris 233, 1078 (1951).

### IX. Etude des radicaux libres

Un radical libre possède un électron célibataire, son spin  $S$  est donc  $1/2$ . Si la contribution du moment orbital est nulle, la susceptibilité du radical libre  $R$  est donc<sup>1</sup> [formule (17)]:

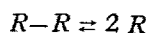
$$\bar{\chi} = \frac{N \mu_B^2}{3 k T} 2 \sqrt{S(S+1)} = 1270 \cdot 10^{-6} a - 20^\circ C.$$

$N$  = nombre d'AVOGADRO,

$$\mu_B = \text{magnéton de BOHR} = \frac{1}{2} \cdot \frac{e}{m} \cdot \frac{h}{2\pi},$$

$k$  = constante de BOLTZMANN.

Un composé  $R-R$  susceptible de se dissocier en deux radicaux libres suivant l'équation réversible



sera d'autant moins diamagnétique ou d'autant plus paramagnétique que la dissociation sera plus grande.

Soit  $\bar{K}$  la susceptibilité mesurée de ce composé et  $K_D$  la susceptibilité de la molécule  $R-R$  calculée par la systématique de PASCAL.

S'il y a diminution du diamagnétisme  $\bar{K} < K_D$ , il peut être attribué à la présence de radicaux et leur pourcentage est donné par l'équation:

$$\alpha = \frac{K - K_D}{2540} \cdot 100.$$

C'est LEWIS, en 1923, qui donna le premier le principe de cette méthode et en 1926 TAYLOR montra effectivement que  $\text{ClO}_2$  et l' $\alpha$ -naphtyl-diphényl-méthyl étaient paramagnétiques ouvrant ainsi la voie à un nombre considérable de recherches.

La méthode magnétique a permis d'étudier l'influence de la nature des substituants sur la stabilité des radicaux et d'apporter ainsi une importante contribution aux théories chimiques qui expliquent la stabilité des molécules.

De plus, elle a confirmé la notion de biradical, molécule ayant deux électrons à spins non appariés et dont

<sup>1</sup> Ceci suppose que le champ interne est nul.

le carbure de Chichibabin est un des représentants les plus connus, alors que l'oxygène en est le plus simple.

### X. Etude magnétique de l'ionisation

Dans une solution d'un acide AH coexistent des molécules AH, des molécules ionisées  $A-H^+$ , des molécules de solvant et éventuellement des solvates.

L'application de l'équation d'additivité à un tel mélange, supposé sans solvate, conduit à l'expression:

$$\bar{\chi} = \chi_x (1 - x) + \chi_{AH} (x - y) + \chi_{A-H^+} y$$

$$\bar{\chi} = (\chi_{AH} - \chi_0) x + \alpha (\chi_{A-H^+} - \chi_{AH}) + \chi_0$$

avec

$\chi_0$  = susceptibilité du solvant,

$\chi_{AH}$  = susceptibilité des molécules covalentes AH,

$\chi_{A-H^+}$  = susceptibilité des molécules ionisées  $A-H^+$

$x$  = poids d'acide total par gramme de mélange,

$y$  = poids d'acide ionisé,

$\alpha = y/x$  = coefficient d'ionisation.

On voit que la courbe représentative  $\bar{\chi} = f(x)$  est comprise dans l'angle formé par les 2 droites A et C d'équations:

$$\chi = x (\chi_{A-H^+} - \chi_0) + \chi_0, \quad \chi = x (\chi_{AH} - \chi_0) + \chi_0$$

telles que  $\alpha = 1$  ou  $\alpha = 0$ .

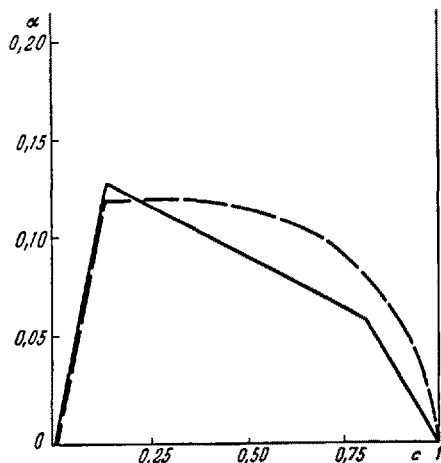


Fig. 18.

Etude de l'ionisation des mélanges sulfo-nitriques:

courbe — — — :  $\alpha = f(x)$  obtenue par spectrographie RAMAN,  
courbe — — — :  $\alpha = f(x)$  obtenue par la magnétochimie.

La mesure des susceptibilités expérimentale  $\bar{\chi}$  permet alors de tracer la courbe  $\bar{\chi} = f(x)$  et de calculer

dans l'équation précédente  $\alpha = f(x)$ , c'est-à-dire l'ionisation de la solution en fonction de la concentration<sup>1</sup>.

Cette méthode appliquée aux mélanges sulfonitriques donne pour le coefficient d'ionisation de l'acide nitrique en  $NO_2^+$  des résultats qui concordent d'excellente façon avec ceux obtenus à partir des spectres RAMAN comme le montre la Figure 18.

### XI. Conclusion

Il n'est pas question dans un article, même assez long, de rendre compte de l'ensemble des résultats obtenus par voie magnétochimique. — Des ouvrages réunissent la bibliographie complète des travaux de magnétisme orientés vers l'étude des structures moléculaires. Citons les livres de magnétochimie de BATHNAGAR et MATHUR, de KLEMM, de SELWOOD et l'excellent livre de BATES, cependant plus général que les trois autres.

Un choix s'imposait donc dans les exemples que devaient illustrer cet article et tout choix est critiquable. — Nous avons délibérément négligé certaines questions comme l'étude du magnétisme des ions dans les complexes — grand succès de la théorie du paramagnétisme — parce qu'elles sont désormais classiques et traitées dans les livres de chimie physique.

Nous nous sommes par contre attaché à traiter de questions plus récentes, bien que parfois moins spectaculaires, pour montrer les voies dans lesquelles la magnétochimie peut apporter une contribution nouvelle à la connaissance de la matière. — Pour ce faire, nous avons pris assez souvent des travaux faits dans notre laboratoire, non point que nous les considérions comme les plus intéressants, mais parce que nous avons l'avantage de les mieux connaître.

### Summary

This article presents the general principles of magnetochemistry, its methods and the results to which it leads. Firstly, the definitions of magnetic units of isotropic substances are defined. Then the main apparatus for measuring magnetic susceptibilities is indicated.

The notion of a magneto-chemical system is developed and its use in the study of molecular structure is shown. Finally, the author shows how magnetochemistry has been used to study the electronic delocalisation in aromatic molecules, and the concomitance existing between this delocalization and the biological properties of certain substances, such as their mitotic and carcinogenic activities.

<sup>1</sup> A. PACAULT et J. CHEDIN, Bull. Soc. Chim. 17, 766 (1950).