

Zeitschrift: Archives des sciences [1948-1980]
Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève
Band: 14 (1961)
Heft: 10: Colloque Ampère

Artikel: Une méthode de détermination des constantes d'écran magnétique
Autor: Guy, Jean / Cabaret, Françoise / Didry, Jean-René
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-739652>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 05.05.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Une méthode de détermination des constantes d'écran magnétique

par M. Jean GUY, M^{lle} Françoise CABARET et M. Jean-René DIDRY

Laboratoire de Physique moléculaire de la Faculté de Pharmacie de Paris

1. Si l'on admet que la fonction propre électronique Ψ_0 , représentative de l'état fondamental d'une molécule (en l'absence de champ magnétique extérieur), est convenablement représentée par un produit simple d'orbitales réelles normées Φ_{ko} (soit $\Psi_0 = \prod_k \Phi_{ko}$), la constante d'écran moyenne $\bar{\sigma}$ est déductible par additivité des constantes partielles $\bar{\sigma}_k$ attachées à chacune des orbitales.

L'emploi de la méthode de variation, conformément aux indications de Stephen [1] généralisant une précédente technique développée pour les susceptibilités diamagnétiques par Tillieu et l'un de nous [2], permet de montrer, après quelques transformations analytiques [3], que l'on a

$$\bar{\sigma}_k = \frac{e^2}{6mc^2} \int \frac{\Phi_{ok}^2 \vec{r}_k (2\vec{r}_k - \text{rot } \vec{G}_k)}{r_k^3} d\tau \quad (1)$$

où $\vec{r}_k$, $\vec{r}_k$ et $\vec{G}_k$ correspondent respectivement au vecteur-position pris à partir du noyau étudié (O), au vecteur-position à partir d'une origine quelconque (O') et à la solution acceptable de l'équation

$$\nabla^2 (\Phi_{ko} \vec{G}_k) - \vec{G}_k \nabla^2 (\Phi_{ko}) = -2\vec{\nabla} \wedge (\Phi_{ko} \vec{r}_k), \quad (2)$$

solution satisfaisant aux conditions générales de la mécanique quantique.

2. Pour aboutir aux constantes $\bar{\sigma}_k$, deux cas seront à distinguer en définitive suivant les positions relatives du noyau étudié et de la k^e orbitale.

a) le noyau se trouve inclus dans une région où la densité électronique partielle Φ_{ko}^2 est importante: il conviendra de se servir directement de la relation (1), après avoir déterminé le vecteur $\vec{G}_k$, le plus souvent en utilisant une approximation de forme analytique assez simple avec para-

mètres ajustables, ainsi que l'on opère usuellement en vue de l'obtention des susceptibilités diamagnétiques [4]. Pour les orbitales localisées les plus courantes, le calcul numérique effectif ne comportera que des intégrales à deux centres;

b) la position du noyau est en dehors des régions à forte densité électronique partielle et, par suite, le calcul rigoureux de (1) entraînerait la détermination d'intégrales à trois centres. Il est heureusement possible d'éliminer les difficultés relatives à ces intégrales à trois centres par l'intermédiaire de l'approximation suivante, qui devient ici très acceptable

$$\bar{\sigma}_k = \frac{2}{3R^5} [(X^2 - Y^2)(K_{xx} - K_{yy}) + (Y^2 - Z^2)(K_{yy} - K_{zz}) + (Z^2 - X^2)(K_{zz} - K_{xx})] \quad (3)$$

où $\vec{R}$ représente la distance du noyau au centre de gravité électronique de la k^e orbitale, tandis que K_{xx} , K_{yy} et K_{zz} sont les composantes principales ($K_{xy} = K_{yz} = K_{zx} = 0$) d'un tenseur symétrique de second rang $\vec{K}$, défini par les expressions

$$K_{uv} = -\frac{e^2}{8mc^2} \int \Phi_{ko}^2 [u'_k(2v'_k - \text{rot}_v G'_k) + v'_k(2u'_k - \text{rot}_u G'_k)] d\tau \quad (4)$$

pour un système quelconque de coordonnées cartésiennes ($O'u$, $O'v$, $O'w$) dont l'origine O' coïncide toutefois avec le centre de gravité électronique de la k^e orbitale [5]. X , Y et Z sont par ailleurs les composantes de $\vec{R}$ suivant les axes principaux $O'x$, $O'y$ et $O'z$ attachés à $\vec{K}$.

3. La relation (4) a l'intérêt de bien mettre en évidence le rôle fondamental de l'anisotropie de ce nouveau tenseur $\vec{K}$. C'est en définitive cette anisotropie et la position relative du noyau et de la k^e orbitale (intervenant par l'intermédiaire de X , Y et Z) qui vont fixer la valeur $\bar{\sigma}_k$.

On remarquera que la relation (3) conduirait à $\bar{\sigma}_k = 0$ pour une anisotropie de $\vec{K}$ identiquement nulle (symétrie sphérique de l'orbitale). En réalité, des termes en R^{-n} avec $n > 5$ sont normalement à considérer dans de telles conditions; toutefois, ces termes sont très généralement négligeables pour les distances $\vec{R}$ usuelles, ainsi qu'on le constate notamment dans le cas des orbitales sphériques hydrogénoïdes $\left(\Phi_{ko}^2 = \frac{Z^3}{\pi} e^{-2Zr'_k} \right)$ pour lesquelles on obtient par un calcul rigoureux [6]

$$\overline{\sigma_k} = \frac{e^2}{3mc^2} Z e^{-2ZR} (1 + 2ZR) \quad (5)$$

1. STEPHEN, M. J., *Proc. Roy. Soc. A*, 242 (1957), p. 264.
 2. TILLIEU, J. et J. GUY, *Comptes rendus*, 239 (1954), p. 1203; 239 (1954), p. 1283; 240 (1955), p. 1402; 241 (1955), p. 382.
 3. GUY, J. et F. CABARET, *Comptes rendus*, 252 (1961), p. 2854.
 4. TILLIEU, J., *Ann. Phys.*, 2 (1957), p. 631; GUY, J., J. BAUDET et J. TILLIEU, *J. Phys.*, 21 (1960), p. 59.
 5. GUY, J., F. CABARET et J. R. DIDRY, *Comptes rendus*, 252 (1961), à paraître.
 6. GUY, J., F. CABARET et J. R. DIDRY, *Comptes rendus*, 252 (1961), p. 1296.
-