

Relations

Décomposition des constantes de couplage nucléaires en éléments de symétrie à l'aide de la théorie des représentations

CLAUDETTE BARBIER

Laboratoire de Chimie Organique Physique, Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble

JOSIANE SERRE

Laboratoire de Chimie de l'Ecole Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, Paris (5^{ème})

Reçu le 14. Octobre, 1966

VLADIMIROFF a montré récemment [1] sur l'exemple des constantes de couplage J_{13C-H} de l'éthylène, que les propriétés de symétrie des fonctions d'onde électroniques permettent de décomposer les constantes de couplage magnétique J_{X-Y} entre des noyaux appartenant chacun à une série d'atomes géométriquement équivalents, en éléments de symétrie qui sont caractéristiques des noyaux X et Y dans la molécule considérée. Cette proposition repose sur le fait qu'on peut passer d'une constante de couplage J_{X-Y} à une autre $J_{X'-Y'}$, en faisant agir une des opérations s du groupe de symétrie ponctuel G de la molécule sur la formule de perturbation de RAMSEY [2]: dans une telle transformation, la fonction d'onde Ψ_0 de l'état fondamental ne change pas, alors que celles des états excités triplets deviennent $\pm \Psi_n$ selon que la fonction d'onde de l'état n est symétrique ou antisymétrique par rapport à l'opération de symétrie s . Une telle décomposition est surtout intéressante pour les composés de haute symétrie, mais l'argument précédent, valable pour des fonctions d'onde appartenant à des niveaux simples, est insuffisant dans les cas de dégénérescence très fréquents pour ces molécules. En outre, la nature même de la méthode semble impliquer un rapport causal entre cette décomposition et la théorie des perturbations de RAMSEY, au lieu de faire intervenir seulement la disposition géométrique des noyaux dans la molécule qui en est l'origine.

En résonance magnétique nucléaire, les propriétés dues à la symétrie moléculaire sont utilisées couramment pour réduire la matrice-énergie donnant les niveaux de spin nucléaire [3, 4]. Nous voulons montrer ici que la théorie des représentations permet aussi de construire de façon systématique les développements des constantes de couplage en éléments de symétrie: au lieu de considérer les points X_i et Y_j où sont localisés deux noyaux donnés, il suffit de former des combinaisons linéaires $X_{lm} = f(X)$ ou $Y_{lm} = f(Y)$ qui se transforment selon les représentations irréductibles du groupe G . Ce changement de variables, analogue à la construction des modes de vibration normaux [5], conduit à remplacer les constantes de couplage «internes» $J_{X_i-Y_j}$ par des constantes de couplage «normales» J_{XY}^{lm} , qui

sont caractéristiques des vecteurs de base m des différentes représentations irréductibles l du groupe G pour les deux séries de noyaux équivalents X et Y . Décomposer les constantes de couplage en éléments de symétrie revient à trouver la transformation linéaire qui fait passer du jeu des constantes de couplage normales à celui des constantes internes. On doit signaler que les constantes de couplage normales définies par l'expression $J_{XY}^l = \sum_m J_{XY}^{lm}$ pour une représentation irréductible l de G , se transforment comme la représentation unité car l'action des opérateurs de symétrie s sur un $J_{X_i-Y_j}$ quelconque le transforme en un $J_{X_p-Y_q}$ égal, et il en est de même de leurs combinaisons linéaires J_{XY}^l . De plus, la méthode précédente s'applique, même si les deux séries de noyaux X et Y sont confondues (cas des couplages H-H, par exemple), à condition d'attribuer une valeur au couplage J_{XX} du noyau X avec lui-même; cette constante de couplage propre du noyau X avec lui-même n'est pas observable directement, mais doit être évaluée d'une manière ou d'une autre si l'on veut calculer les constantes de couplage normales J_{XY}^l à partir de l'expérience.

Avant de décomposer les constantes de couplage internes $J_{X_i-Y_j}$ en éléments de symétrie, il est nécessaire de connaître explicitement les représentations irréductibles qui figurent dans ces développements. En appliquant les g opérations du groupe G à une série d'atomes équivalents X par exemple, on effectue sur ces différents atomes, des permutations dont les matrices représentatives forment une représentation R_G^X de G , en général réductible, dans l'espace vectoriel W engendré par ces transformations. Les différentes espèces de constantes de couplage normales J_{XY}^{lm} correspondent aux représentations irréductibles R_l^X et R_l^Y contenues à la fois dans les matrices R_G^X et R_G^Y . Il existe en général plusieurs opérations de symétrie s_i qui font passer d'un atome donné X_1 à un atome équivalent X_i ; celles-ci sont contenues dans le complexe à gauche $s_i H$, où s_i est l'une quelconque d'entre elles et H le sous-groupe formé par les h opérations de G qui laissent le point X_1 en place. Les matrices R_G^X peuvent être considérées comme la représentation induite dans l'espace W par la représentation de H dans le sous-espace W_1 qui est engendré par les h opérations de H . Une représentation irréductible V de G est en général réductible dans H , et le nombre de fois que la représentation irréductible de H constituée par W_1 apparaît dans V , est:

$$n(\xi, \chi) = \frac{1}{h} \sum_{s \in H} \xi_{W_1}^*(s) \chi_V(s)$$

où $\xi_{W_1}(s)$ et $\chi_V(s)$ désignent les caractères de l'opération s dans W_1 et V . D'après le théorème de réciprocity de FROBENIUS [6], $n(\xi, \chi)$ est aussi le nombre de fois que la représentation V est contenue dans la représentation induite de G par W_1 . La formule précédente permet de trouver quelles sont les représentations irréductibles l susceptibles d'intervenir dans la construction des constantes de couplage normales J_{XY}^{lm} . Puisque les opérations du sous-groupe H laissent le point X_1 en place, W_1 est l'espace de la représentation unité de H :

$$\begin{aligned} \xi_{W_1}(s) &= 1 \\ n(\xi, \chi) &= \frac{1}{h} \sum_{s \in H} \chi_V(s) . \end{aligned}$$

Pour les composés usuels, on constate que $n(\xi, \chi)$ est égal à 0 ou 1; autrement dit, les différentes représentations irréductibles l de G apparaissent au plus une

fois dans la réduction de R_G^X de telle sorte que le nombre total de combinaisons X_{lm} possibles est égal à la dimension des matrices R_G^X c'est-à-dire au nombre d'atomes de la série X; c'est le cas des protons de l'éthane, l'éthylène et l'acétylène. Il existe cependant des modèles moléculaires ou $n(\xi, \gamma)$ n'est pas forcément égal à 0 ou 1, par exemple les douze protons équivalents du bicyclo-2,2,2 octane, de symétrie D_{3h} . Nous nous limiterons ici à la première catégorie de molécules: les constantes de couplage normales J_{XY}^l correspondent exactement aux représentations irréductibles l qui figurent à la fois dans les représentations R_G^X et R_G^Y , et sont reliées par une transformation linéaire bien définie aux constantes de couplage internes $J_{X_1-Y_j}$, partant d'un atome donné X_1 de la série X à tous les atomes Y_j de la série Y. En principe, on peut obtenir les fonctions de points adaptées à la symétrie X_{lm} ou Y_{lm} en projetant dans les représentations irréductibles l de G un des points X_1 ou Y_1 des deux séries; on a:

$$X_{lm} = \frac{d_l}{g} \sum_{s \in G} R_{lmm}^*(s) s(X_1)$$

en utilisant le projecteur formé avec les éléments de matrice diagonaux $R_{l,mm}(s)$ associés aux différentes opérations s de G . Pour les molécules considérées ici, il n'est pas nécessaire d'utiliser les projecteurs du groupe de symétrie tout entier pour obtenir les combinaisons X_{lm} ; il suffit de prendre les projecteurs d'un sous-groupe F , d'ordre f_X égal au nombre d'atomes équivalents X, formé par l'identité t_1 et une opération t_i par point X_i . La représentation réductible R_F limitée à ces f opérations, constitue la représentation régulière de F . Dans la pratique, le sous-groupe F est abélien et chaque représentation irréductible R_l contenue dans R_G est corrélée de façon définie avec une ou plusieurs représentations irréductibles R_λ , de dimension 1, provenant de la réduction de R_F ; on peut alors identifier l'élément de matrice $R_{l,mm}(t_i)$ associé à l'opération t_i avec le caractère correspondant $\chi_\lambda(t_i)$ dans le sous-groupe F . D'où:

$$X_{lm} = \frac{1}{f_X} \sum_i \chi_\lambda^*(t_i) X_i.$$

Ainsi, pour les hydrogènes de l'éthane décalé, on peut remplacer $G \equiv D_{3d}$ par $F \equiv S_6$, pour ceux de l'éthylène $G \equiv D_{2h}$ par $F \equiv D_2$, pour ceux de l'acétylène $G \equiv D_{\infty h}$ par $F \equiv C_i$. En vertu de la relation d'orthogonalité dans le sous-groupe F :

$$\sum_i \chi_\lambda(t_i) \chi_{\lambda'}^*(t_i) = f_X \delta_{\lambda\lambda'}$$

la transformation inverse donnant les X_i en fonction des X_{lm} s'écrit

$$X_i = \sum_\lambda \chi_\lambda(t_i) X_{lm} = \sum_{(lm)} R_{l,mm}(t_i) X_{lm}.$$

A l'aide des relations précédentes entre les X_i et les X_{lm} d'une part, les Y_j et les Y_{lm} d'autre part, on peut passer des constantes de couplage normales aux constantes internes et vice-versa par les transformations

$$J_{XY}^{lm} = \frac{1}{f_X f_Y} \sum_{i,j} \chi_\lambda(t_i) \chi_{\lambda'}^*(t_j) J_{X_i-Y_j}$$

$$J_{X_i-Y_j} = \sum_{(lm)} R_{l,mm}^*(t_i) R_{l,mm}(t_j) J_{XY}^{lm}.$$

Dans le cas d'une représentation l de dimension $d_l > 1$, l'espace engendré par les vecteurs de base $(\varphi_X^{lm})^* (\varphi_Y^{lm'})$, correspondant à une même représentation irréductible, est la somme directe de plusieurs sous-espaces parmi lesquels on doit isoler celui de la représentation unité pour faire le changement de base précédent. Il suffit de remplacer les produits $(\varphi_X^{lm})^* (\varphi_Y^{lm})$ par la combinaison symétrique $\frac{1}{d_l} \sum_m (\varphi_X^{lm})^* (\varphi_Y^{lm})$ de telle sorte qu'on peut poser

$$J_{XY}^l = \sum_m J_{XY}^{lm} \quad \text{avec} \quad J_{XY}^{lm} = \frac{1}{d_l} J_{XY}^l.$$

Comme

$$\sum_{\lambda \in l} \chi_\lambda(t_i) = \sum_m R_{l,mm}(t_i) = \chi_l(t_i)$$

on peut écrire pour les constantes de couplage normales :

$$J_{XY}^l = \frac{1}{f_x f_y} \sum_{i,j} \chi_l(t_i) \chi_l^*(t_j) J_{X_i-Y_j}$$

et vice-versa pour les constantes de couplage internes

$$J_{X_i-Y_j} = \sum_l \frac{1}{d_l} \chi_l^*(t_i) \chi_l(t_j) J_{XY}^l.$$

La série des constantes internes $J_{X_i-Y_j}$ entre le noyau X_1 (opération $t_1 = E$) et l'ensemble des noyaux Y_j prend donc la forme

$$J_{X_1-Y_j} = \sum_l \frac{1}{d_l} \chi_l(t_j) J_{XY}^l.$$

Cette expression montre que les constantes de couplage internes entre des séries de noyaux équivalents se réduisent à une combinaison linéaire de termes caractéristiques de ces noyaux dans la molécule considérée.

La décomposition des constantes de couplage J_{HH} de l'éthane, de l'éthylène et de l'acétylène est donnée à titre d'exemple dans le tableau ci-dessous.

Tableau

	J_{HH} exp. ^a cps	J_{HH} cps
Ethane D_{3d}		
J_{HH}	—	$J(A_{1g}) = -16,7$
$J_{12}(\text{gem})$	(-12,0)	$J(A_{2u}) = -24,6$
$J_{14}(\text{trans})$	17,0	$J(E_g) = -24,8$
$J_{15}(\text{gauche})$	3,4	$J(E_u) = -33,8$
Ethylène D_{2h}		
J_{11}	—	$J(A_g) = -16,7$
$J_{12}(\text{gem})$	2,5	$J(B_{3g}) = -23,7$
$J_{13}(\text{cis})$	19,1	$J(B_{1u}) = -32,0$
$J_{14}(\text{trans})$	11,6	$J(B_{2u}) = -27,5$
Acétylène $D_{\infty h}$		
J_{11}	—	$J(\Sigma_g^+) = -45,5$
J_{12}	9,0	$J(\Sigma_u^+) = -54,5$

^a Cf. [7].

Les calculs de perturbation effectués par la méthode des orbitales moléculaires indiquent que la constante de couplage propre de l'hydrogène J_{HH} est négative, beaucoup plus grande en valeur absolue que les constantes de couplage entre hydrogènes différents $J_{\text{HH}'}$, et voisine de -100 cps dans les trois hydrocarbures considérés [8]. En combinant cette valeur avec les constantes J_{HH} , observées pour ces composés, on peut évaluer les constantes de couplage normales J_{HH}^i . Il apparaît que les constantes internes J_{HH} données par l'expérience sont la somme algébrique de constantes normales J_{HH}^i plus grandes en valeur absolue; par conséquent, le calcul des constantes de couplage par les méthodes de la chimie quantique devrait être effectué avec une précision de quelques pour-cent sur chacune des contributions normales, pour pouvoir donner simplement le signe de ces grandeurs.

Bibliographie

- [1] VLADIMIROFF, T.: J. physic. Chem. **69**, 3197 (1965).
- [2] RAMSEY, N. F.: Physic. Rev. **91**, 303 (1953).
- [3] McCONNELL, H. M., A. D. McLEAN, and C. A. REILLY: J. chem. Physics **23**, 1152 (1955).
- [4] WILSON, E. B.: J. chem. Physics **27**, 60 (1957).
- [5] —, J. C. DECIUS, and P. C. CROSS: Molecular vibrations, Chap. V et VI. New York: McGraw 1955.
- [6] HALL, M.: The theory of groups, p. 284. New York: McMillan 1959.
- [7] LYNDEN-BELL, R. M., and N. SHEPPARD: Proc. Roy. Soc. **A269**, 385 (1962).
- [8] BARBIER, C., et G. BERTHIER (en préparation).

Dr. CLAUDETTE BARBIER
C. O. P.
Centre d'études nucléaires
B. P. 269
Grenoble (Isère), France