

*Relations***Théorie excitonique des constantes de couplage nucléaires
dans les molécules organiques**

CLAUDETTE BARBIER

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

GASTON BERTHIER

Laboratoire de Chimie Quantique de la Faculté des Sciences de Paris

Reçu le 31 Juillet, 1967

Pour interpréter les propriétés physicochimiques des molécules, on a souvent intérêt à construire des fonctions d'onde basées sur un modèle à liaisons localisées. Une telle description a déjà été envisagée en résonance magnétique nucléaire par plusieurs auteurs [1, 2, 3]. On pourrait penser a priori que l'emploi de fonctions d'onde localisées sur les liaisons de valence ne peut fournir que des valeurs extrêmement faibles pour les couplages entre noyaux non liés directement, et en particulier pour les couplages J_{HH} entre hydrogènes. En fait, il n'en est rien parce que les états triplets utilisés en théorie des constantes de couplage nucléaires représentent une excitation électronique de la molécule, qui est en général délocalisée. Comme il a été montré pour le méthane, la méthode des fonctions de groupe met bien en évidence cette particularité, même si l'état fondamental est décrit par une fonction d'onde localisée [4]. Dans le cas particulier de deux électrons par liaison de valence, la méthode précédente se confond avec la méthode des paires séparées [5], à condition de prendre comme orbitales atomiques de départ des hybrides orthogonalisées. C'est cette méthode que nous avons utilisée pour établir la forme explicite des constantes de couplage dans ce type de théorie.

Dans l'état fondamental, chaque paire d'électrons (μ, ν) localisés sur une liaison K est représentée par une fonction biélectronique

$$A_{\text{K}}(\mu, \nu) = A_{\text{K1}} \Phi_{\text{K1}}(\mu, \nu) + A_{\text{K2}} \Phi_{\text{K2}}(\mu, \nu) + A_{\text{K3}} \Phi_{\text{K3}}(\mu, \nu),$$

où $\Phi_{\text{K1}} \Phi_{\text{K2}} \Phi_{\text{K3}}$ sont les fonctions singulets associées aux trois configurations obtenues en décrivant la liaison par une orbitale liante φ_{K} et une orbitale antiliante φ'_{K} :

$$\varphi_{\text{K}} = \frac{1}{N_{\text{K}}} (\chi_a + \chi_b) \quad \varphi'_{\text{K}} = \frac{1}{N'_{\text{K}}} (\chi_a - \chi_b),$$

$$\Phi_{\text{K1}} = |\varphi_{\text{K}} \bar{\varphi}_{\text{K}}|, \quad \Phi_{\text{K2}} = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\varphi_{\text{K}} \bar{\varphi}'_{\text{K}}| + |\varphi'_{\text{K}} \bar{\varphi}_{\text{K}}|), \quad \Phi_{\text{K3}} = |\varphi'_{\text{K}} \bar{\varphi}'_{\text{K}}|.$$

Les coefficients N et N' sont des facteurs de normalisation qui dépendent de la nature des orbitales atomiques engagées dans la liaison, et sont égaux à $\sqrt{2}$ dans

le cas d'orbitales orthogonalisées [4]. La fonction totale elle-même est un produit antisymétrisé de toutes les fonctions de paire.

$$\Psi_0 = [A_1(1,2) A_2(3,4) \dots A_N(2N-1, 2N)] .$$

Pour calculer les constantes de couplage par la formule de perturbation de RAMSEY, on a besoin des fonctions d'onde des états triplets excités. Si l'on considère seulement les triplets obtenus en excitant séparément chaque liaison, les configurations monoexcitées possibles sont de la forme

$$\Psi_{TK} = [A_1(1,2) A_2(3,4) \dots A_K^T(\mu, \nu) \dots A_N(2N-1, 2N)]$$

où A_K^T est une des trois fonctions de paire triplet de la liaison K :

$$A_K^T = |\varphi_K \varphi'_K|, \frac{1}{\sqrt{2}} (|\varphi_K \bar{\varphi}'_K| - |\varphi'_K \bar{\varphi}_K|), \quad |\bar{\varphi}_K \bar{\varphi}'_K| .$$

Dans le calcul de perturbation, il est inutile de considérer des configurations contenant plus d'une fonction de paire excitée, de telle sorte qu'il y a autant de configurations triplets que de fonctions de paire.

Dans le cas des molécules symétriques, les fonctions d'onde des états triplets doivent être des fonctions de symétrie par rapport au groupe ponctuel de la molécule ; aussi faut-il projeter sur chaque représentation irréductible du groupe les fonctions d'onde excitées Ψ_{TK} . La fonction d'onde de l'état triplet appartenant à la représentation Γ_i est une combinaison linéaire de la forme

$$\Psi_T(\Gamma_i) = \frac{1}{n_i} \sum_K \varepsilon_{Ki} \Psi_{TK} ,$$

où n_i est un facteur de normalisation et ε_{Ki} le coefficient de projection. C'est à ce niveau que s'introduit la délocalisation de l'excitation singulet-triplet sur toutes les fonctions de paire de la molécule. Dans le cas des molécules non symétriques, il n'y a plus de configurations Ψ_{TK} rigoureusement équivalentes, mais il existe en général encore des configurations d'énergie très voisine ; par suite, les états triplets doivent être représentés par des fonctions d'onde Ψ_{T_i} de la forme précédente, dont les coefficients ε_{Ki} résultent d'un calcul variationnel d'interaction de configuration.

En introduisant dans la formule de RAMSEY les fonctions Ψ_0 et Ψ_T de spin $S_z = \pm 1$ et 0, on obtient pour la constante de couplage entre deux noyaux X et Y

$$J_{X-Y} = A_{XY} \sum_i \sum_{J,K} \frac{\varepsilon_{Ji} \varepsilon_{Ki}}{n_i^2} \frac{1}{E_0 - E_i} \langle A_J | \Theta(X) | A_J^T \rangle \langle A_K^T | \Theta(Y) | A_K \rangle ,$$

$\Theta(X)$ et $\Theta(Y)$ désignant les opérateurs de contact relatifs à chaque paire d'électrons et A_{XY} une constante. Comme dans l'approximation "monocentrique" de la méthode des orbitales moléculaires [6], on peut se limiter à la contribution des fonctions de paire A_J et A_K qui contiennent des orbitales centrées respectivement sur les noyaux X et Y. Par construction, J_{X-Y} est une combinaison linéaire de constantes de couplage normales $J_{XY}(\Gamma_i)$ [7] associées aux fonctions triplets de symétrie Γ_i .

En explicitant les fonctions A_J et A_K , on trouve que les constantes de couplage $J(H_J H_K)$ entre protons sont données par

$$\begin{aligned}
 J(\text{H}_J \text{H}_K) = & A_{\text{HH}} \sum_i \sum_{\text{J}, \text{K}} \frac{\varepsilon_{\text{J}i} \varepsilon_{\text{K}i}}{n_i^2} \frac{1}{E_0 - E_i} [1s_{\text{H}}(0)]^4 \\
 & \left\{ \frac{1}{N_J N_K N'_J N'_K} \left[A_{\text{J}1} A_{\text{K}1} + (N'_J N'_K - N_J N_K)^2 \frac{A_{\text{J}2} A_{\text{K}2}}{2} + A_{\text{J}3} A_{\text{K}3} \right] + \right. \\
 & + \left(\frac{1}{N_K^2} - \frac{1}{N'_K{}^2} \right) \frac{1}{N_J N'_J} \frac{A_{\text{K}2} A_{\text{J}3} - A_{\text{K}2} A_{\text{J}1}}{\sqrt{2}} + \\
 & + \left(\frac{1}{N_J^2} - \frac{1}{N'_J{}^2} \right) \frac{1}{N_K N'_K} \frac{A_{\text{J}2} A_{\text{K}3} - A_{\text{J}2} A_{\text{K}1}}{\sqrt{2}} + \\
 & \left. - \frac{1}{N_J N_K N'_J N'_K} (A_{\text{J}1} A_{\text{K}3} + A_{\text{J}3} A_{\text{K}1}) \right\}
 \end{aligned}$$

à condition de se borner à la contribution des orbitales $1s$ centrées sur H_J et H_K . Dans le cas d'hybrides orthogonalisées, l'expression précédente se réduit à

$$J(\text{H}_J \text{H}_K) = A_{\text{HH}} \sum_i \sum_{\text{J}, \text{K}} \frac{1}{E_0 - E_i} \frac{\varepsilon_{\text{J}i} \varepsilon_{\text{K}i}}{n_i^2} \frac{1}{N^4} (A_1 - A_3)^2 [1s_{\text{H}}^*(0)]^4$$

où le facteur de normalisation N est égal à $\sqrt{2}$ et $1s_{\text{H}}^*$ représente la fonction $1s_{\text{H}}$ après orthogonalisation. Il est à remarquer que si l'on introduit l'approximation de l'énergie moyenne dans ces formules, la valeur de $J(\text{H}_J \text{H}_K)$ devient nulle pour les molécules dont les coefficients $\varepsilon_{\text{J}i} \varepsilon_{\text{K}i}$ sont déterminés par la symétrie.

Un calcul non-empirique par la méthode des fonctions de groupe a été effectué pour le méthane [4]. À l'aide des paramètres X et Y définissant la population et la polarité de la liaison C-H, on peut calculer les coefficients A_1, A_2, A_3 de la fonction de paire correspondante:

$$A_1 = 0,6554 \quad A_2 = 0,5198 \quad A_3 = -0,5479 .$$

Seules les énergies d'excitation singulet-singulet sont actuellement disponibles dans cette méthode:

$$E(T_2) - E_0 = 0,77606 \text{ u.a.} \quad E(A_1) - E_0 = 1,03311 .$$

Les résultats d'un calcul empirique sur le méthane [8] indiquent que les séparations singulet-triplet sont relativement faibles ($\approx 1 \text{ eV}$). Les énergies d'excitation singulet-singulet suffisent donc pour donner l'ordre de grandeur des constantes de couplage. On trouve les valeurs suivantes:

$$J_{\text{HH}} = -134 \text{ cps} \quad J_{\text{gem}} = 8,9 \text{ cps} \quad (\text{exp: } -12,4 \text{ cps})$$

pour le couplage du proton avec lui-même ($\text{H}_J \equiv \text{H}_K$) et celui de deux protons différents ($\text{H}_J \neq \text{H}_K$).

La valeur positive du couplage J_{gem} résulte du fait que l'état excité de plus basse énergie est l'état T_2 . Le signe du couplage J_{gem} n'a pas été déterminé expérimentalement, mais est considéré comme négatif par analogie aux hydrocarbures supérieurs. Il serait peut-être possible de trouver une constante J_{gem} négative en complétant la présente théorie par la méthode de double perturbation proposée par HIRONKE [2]. Des calculs plus exacts sur le méthane et l'éthane seront présentés ultérieurement.

Références

1. HAMANO, H.: Bull. chem. Soc. Jap. **37**, 1583 (1964).
2. HIROIKE, E.: J. physic. Soc. Jap. **22**, 379 (1967).
3. VLADIMIROFF, T., and E. R. MALINOWSKI: J. chem. Physics **46**, 1830 (1967).
4. KLESSINGER, M., and R. McWEENY: J. chem. Physics **42**, 3343 (1965).
5. PARKS, J. M., and R. G. PARR: J. chem. Physics **28**, 335 (1958).
6. McCONNELL, H. M.: J. chem. Physics **24**, 460 (1956).
7. BARBIER, C., u. J. SERRE: Theoret. chim. Acta (Berl.) **7**, 64 (1967).
8. KATAGIRI, S., u. C. SANDORFY: Theoret. chim. Acta (Berl.) **4**, 203 (1966).

Dr. CLAUDETTE BARBIER
Laboratoire de Chimie Organique Physique
Centre d'Etudes Nucléaires
BP 269
Grenoble (Isère), France