

Calcul approché des contributions dipolaires et orbitales au couplage J_{CC} à l'aide de fonctions d'onde LCAO-SCF non empiriques

CLAUDETTE BARBIER et HENRI FAUCHER

Laboratoire de Chimie Organique Physique, Centre d'Etudes Nucléaires,
Cedex 85, 38 Grenoble-Gare, France

GASTON BERTHIER

Laboratoire de Chimie Quantique de la Faculté des Sciences de Paris, 13 rue P. et M. Curie, Paris

Reçu le 29 juin/2 octobre 1970

Approximate Calculation of the Spin-Dipolar and Orbital Contributions to the Nuclear Spin Coupling Constants J_{CC} with Exact LCAO-SCF MO Functions

The contributions of the spin-dipolar and orbital terms to the nuclear spin coupling constants $J_{13C-13C}$ in acetylene, ethylene and ethane have been evaluated by systematically using the Mulliken-Ruedenberg approximation for the matrix elements of the corresponding operators. Both contributions are found to be negligible as compared to the usual contact term.

La théorie des constantes de couplage nucléaire observées dans les spectres RMN des liquides est selon Ramsey [1] fondée sur trois types d'interactions entre électrons et spins nucléaires:

- l'interaction de contact de Fermi \mathcal{H} (3),
- l'interaction magnétique dipole-dipole entre spins électroniques et nucléaires \mathcal{H} (2),
- l'interaction orbitale-dipole entre le champ magnétique dû au mouvement orbital des électrons et les moments magnétiques nucléaires \mathcal{H} (1).

Le terme de contact a déjà fait l'objet de plusieurs calculs théoriques à partir de fonctions d'onde SCF-LCAO non empiriques; ces calculs utilisent soit les fonctions d'ordre zéro de la méthode SCF en l'absence de champ magnétique [3], soit les fonctions SCF perturbées par la présence du champ magnétique [4] (méthode de perturbation finie théoriquement équivalente à la méthode SCF de perturbation couplée [5]). Nous avons effectué le calcul des contributions dipolaires et orbitales au couplage carbone-carbone dans la série acétylène, éthylène, éthane avec les fonctions d'onde SCF non perturbées calculées par Palke et Lipscomb [6] et par Pitzer [7]. Ces auteurs utilisent une base minimale d'orbitales atomiques de Slater dont les exposants orbitaux sont reportés dans le tableau.

Il est couramment admis que le terme de contact est prépondérant (surtout pour les protons). Néanmoins, le rôle des autres termes a été remis en question, notamment à propos des constantes de couplage fluor-fluor [2].

1. Si l'on développe les orbitales moléculaires dans une base d'orbitales atomiques de Slater χ_p :

$$\psi_i = \sum_p c_{ip} \chi_p$$

la contribution dipolaire prend la forme [8]:

$$J_{AB}^{(2)} = -\gamma_A \gamma_B \frac{\hbar}{2\pi} \frac{4}{3} \beta^2 \sum_i^{\text{occ}} \sum_j^{\text{inocc}} ({}^3\Delta E_{i \rightarrow j})^{-1} \sum_{p,q,r,s} c_{ip} c_{jq} c_{jr} c_{is} \langle \chi_p | D_A | \chi_q \rangle \langle \chi_r | D_B | \chi_s \rangle$$

où D_A et D_B sont les opérateurs de couplage dipolaire relatifs aux noyaux A et B:

$$D_A = \sum_{\alpha,\beta}^{x,y,z} r_A^{-5} (3r_{A\alpha} r_{A\beta} - \delta_{\alpha\beta} r_A^2).$$

La sommation sur p, q, r et s étant faite sur toutes les orbitales de la base, cette expression contient des intégrales à un, deux ou trois centres.

Pour éviter le calcul difficile des intégrales à plusieurs centres dont l'évaluation n'a été faite que dans le cas simple de la molécule HD [9], nous avons utilisé l'approximation de Ruedenberg qui consiste à développer dans la base des orbitales χ_k^N d'un atome N de la molécule, toute orbitale atomique χ_p centrée sur un atome quelconque différent de N:

$$\chi_p = \sum_k S_{pk} \chi_k^N.$$

Pour calculer les éléments de matrice de D_A et D_B , nous avons pris comme base l'ensemble des trois fonctions $2p_x, 2p_y, 2p_z$ centrées sur les noyaux A et B dont on cherche le couplage dipolaire. Un tel développement permet de transformer toutes les intégrales à plusieurs centres en une somme d'intégrales monocentriques. Il est inutile d'inclure les fonctions s dans ce développement puisqu'elles n'apportent pas de contribution au couplage dipolaire par l'intermédiaire des intégrales à un centre. Cette approximation n'est en réalité qu'une approximation monocentrique généralisée qui permet d'introduire la contribution de toutes les orbitales par l'intermédiaire du recouvrement [10].

Désignons par d_{ip} les coefficients covariants associés aux coefficients contravariants usuels c_{ip} des orbitales moléculaires [11]:

$$d_{ip} = \sum_p c_{ip} S_{pq}.$$

Le couplage dipolaire $J_{AB}^{(2)}$ se met alors sous la forme d'une somme de quatre termes:

$$K_{AB} \frac{24}{25} \langle r^{-3} \rangle_A \langle r^{-3} \rangle_B \frac{1}{4} \sum_i^{\text{occ}} \sum_j^{\text{inocc}} \sum_{\alpha}^{x,y,z} ({}^3\Delta E_{i \rightarrow j})^{-1} (c_{A\alpha i} d_{A\alpha j} + d_{A\alpha i} c_{A\alpha j}) (c_{B\alpha j} d_{B\alpha i} + c_{B\alpha i} d_{B\alpha j}), \quad (1)$$

$$K_{AB} \frac{9}{25} \langle r^{-3} \rangle_A \langle r^{-3} \rangle_B \frac{1}{4} \sum_i^{\text{occ}} \sum_j^{\text{inocc}} ({}^3\Delta E_{i \rightarrow j})^{-1} \sum_{\alpha,\beta}^{x,y,z} (\alpha \neq \beta) (c_{A\alpha i} d_{A\beta j} + d_{A\alpha i} c_{A\beta j}) (c_{B\beta j} d_{B\alpha i} + c_{B\alpha i} d_{B\beta j}), \quad (2)$$

$$K_{AB} \frac{9}{25} \langle r^{-3} \rangle_A \langle r^{-3} \rangle_B \frac{1}{4} \sum_i^{\text{occ}} \sum_j^{\text{inocc}} ({}^3\Delta E_{i \rightarrow j})^{-1} \sum_{\alpha, \beta (\alpha \neq \beta)}^{x, y, z} (c_{A\alpha i} d_{A\beta j} + d_{A\alpha i} c_{A\beta j}) (c_{B\alpha j} d_{B\beta i} + c_{B\beta i} d_{B\alpha j}), \quad (3)$$

$$K_{AB} \frac{12}{25} \langle r^{-3} \rangle_A \langle r^{-3} \rangle_B \frac{1}{4} \sum_i^{\text{occ}} \sum_j^{\text{inocc}} ({}^3\Delta E_{i \rightarrow j})^{-1} \sum_{\alpha, \beta (\alpha \neq \beta)}^{x, y, z} (c_{A\alpha i} d_{A\alpha j} + d_{A\alpha i} c_{A\alpha j}) (c_{B\beta j} d_{B\beta i} + c_{B\beta i} d_{B\beta j}) \quad (4)$$

expressions dans lesquelles on a posé :

$$K_{AB} = -\gamma_A \gamma_B \frac{\hbar}{2\pi} \frac{4}{3} \beta^2 \quad \langle r^{-3} \rangle_A = \langle 2p_{\alpha A} | r^{-3} | 2p_{\alpha A} \rangle.$$

L'énergie d'excitation SCF entre le singulet fondamental et les états singulets ou triplets obtenus par excitation d'un électron d'une orbitale moléculaire occupée i sur une orbitale moléculaire virtuelle j :

$${}^{1,3}\Delta E_{i \rightarrow j} = e_j - e_i - (J_{ij} - K_{ij}) \pm K_{ij}$$

fait intervenir les intégrales électroniques J_{ij} et K_{ij} que nous avons évaluées à l'aide de l'approximation de Mulliken-Ruedenberg [12]; l'erreur qui en résulte sur les énergies d'excitation théoriques est de l'ordre de quelques pour cent dans la base optimisée de Pitzer. Le calcul du terme de contact effectué d'une part avec les intégrales exactes d'autre part avec les intégrales approchées dans la base de Slater habituelle montre par comparaison avec le résultat expérimental que cette approximation est d'autant plus satisfaisante que la base de départ est meilleure [3a].

2. La contribution orbitale $J_{AB}^{(1)}$ comprend un terme de perturbation du premier ordre :

$$J_{AB}^{(1a)} = \frac{\hbar}{2\pi} \gamma_A \gamma_B \frac{4e^2}{3mc^2} \sum_i^{\text{occ}} \langle \psi_i | \mathbf{r}_A \cdot \mathbf{r}_B r_A^{-3} r_B^{-3} | \psi_i \rangle$$

et un terme de second ordre :

$$J_{AB}^{(1b)} = -\frac{\hbar}{2\pi} \gamma_A \gamma_B \frac{16}{3} \beta^2 \sum_i^{\text{occ}} \sum_j^{\text{inocc}} ({}^1\Delta E_{i \rightarrow j})^{-1} \langle \psi_i | r_A^{-3} L_A | \psi_j \rangle \langle \psi_j | r_B^{-3} L_B | \psi_i \rangle$$

où L est l'opérateur de moment angulaire électronique [8]. En développant ces expressions dans la base d'orbitales atomiques χ_p , on trouve :

$$J_{AB}^{(1a)} = \frac{\hbar}{2\pi} \gamma_A \gamma_B \frac{4e^2}{3mc^2} \sum_i^{\text{occ}} \sum_{p,q} c_{ip} c_{iq} \langle \chi_p | \mathbf{r}_A \cdot \mathbf{r}_B r_A^{-3} r_B^{-3} | \chi_q \rangle,$$

$$J_{AB}^{(1b)} = -\frac{\hbar}{2\pi} \gamma_A \gamma_B \frac{16}{3} \beta^2 \sum_i^{\text{occ}} \sum_j^{\text{inocc}} ({}^1\Delta E_{i \rightarrow j})^{-1} \sum_{p,q,r,s} c_{ip} c_{jq} c_{jr} c_{is} \langle \chi_p | r_A^{-3} L_A | \chi_q \rangle \langle \chi_r | r_B^{-3} L_B | \chi_s \rangle.$$

Le terme $J_{AB}^{(1a)}$ peut se calculer en appliquant l'approximation de Mulliken-Ruedenberg aux éléments de matrice de l'opérateur

$$\theta_{AB} = r_A \cdot r_B r_A^{-3} r_B^{-3}.$$

Dans le développement de Ruedenberg de l'orbitale χ_p , interviennent aussi bien les orbitales s que les orbitales p centrées sur l'atome A. En évaluant les éléments de matrice $\langle \chi_{A\alpha} | \theta_{AB} | \chi_{A\beta} \rangle$ par le procédé de McConnell [13], on obtient:

$$J_{AB}^{(1a)} = \frac{\hbar}{2\pi} \gamma_A \gamma_B \frac{4e^2}{3mc^2} \sum_i^{\text{occ}} \sum_{\alpha, \beta}^{x, y, z} \frac{1}{4} (c_{A\alpha i} d_{A\beta i} + d_{A\alpha i} c_{A\beta i}) \langle \chi_{A\alpha} | \theta_{AB} | \chi_{A\beta} \rangle \\ + \sum_{\alpha, \beta}^{x, y, z} \frac{1}{4} (c_{B\alpha i} d_{B\beta i} + d_{B\alpha i} c_{B\beta i}) \langle \chi_{B\alpha} | \theta_{AB} | \chi_{B\beta} \rangle$$

avec

$$\langle \chi_{A\alpha} | \theta_{AB} | \chi_{A\beta} \rangle = r_{AB}^{-3} \langle \chi_{A\alpha} | r_A^{-1} | \chi_{A\beta} \rangle \\ - r_{AB}^{-2} \langle \chi_{A\alpha} | r_A^{-2} \cos(r_A, r_{AB}) | \chi_{A\beta} \rangle.$$

Le calcul du terme du second ordre est complètement identique à celui du terme dipolaire. On trouve:

$$J_{AB}^{(1b)} = - \frac{\hbar}{2\pi} \gamma_A \gamma_B \frac{16}{3} \beta^2 \sum_i^{\text{occ}} \sum_j^{\text{inocc}} ({}^1\Delta E_{i \rightarrow j})^{-1} \frac{1}{4} \sum_{\alpha, \delta} \sum_{\beta, \gamma} \\ (c_{A\alpha i} d_{A\delta j} + d_{A\alpha i} c_{A\delta j}) (c_{B\beta j} d_{B\gamma i} + c_{B\gamma i} d_{B\beta j}) \\ \langle \chi_{A\alpha} | r_A^{-3} L_A | \chi_{A\delta} \rangle \langle \chi_{B\beta} | r_B^{-3} L_B | \chi_{B\gamma} \rangle$$

où la sommation sur α, δ et β, γ est effectuée respectivement sur les orbitales $2p$ des atomes A et B.

Les résultats que nous avons obtenus sont résumés dans le tableau ci-dessous: On constate que les contributions dipolaires et orbitales issues du calcul SCF approché sont du même ordre de grandeur et restent faibles (toujours inférieures au dixième du terme de contact au moins en ce qui concerne les atomes directement liés). Il semble donc justifié pour les couplages 1J de confronter directement à l'expérience les résultats des calculs théoriques limités au terme de contact.

Tableau. Valeur des différentes contributions aux constantes de couplage J_{C-C}

		ζ_H	$\zeta_{1s}(C)$	$\zeta_{2s2p}(C)$	$J_{C-C}^{(2)}$	$J_{CC}^{(1a)}$	$J_{CC}^{(1b)}$	$J_{CC}^{(3)}$	J_{exp}
Ethane	Palke-Lipscomb	1,2	5,7	1,625	0,55	1,10	-1,14	17,4	34,6
décalé	Pitzer	1,17	5,68	1,76	1,38	1,10	-1,34	36,2	
	Pitzer	1	5,7	1,625	0,72	1,10	1,29	19,1	
Ethane	Pitzer	1	5,7	1,625	0,69	1,10	1,02	19,5	
éclipsé	Pitzer	1,17	5,68	1,76	1,39	1,10	-0,75	38,1	
Ethylène	Palke-Lipscomb	1,2	5,7	1,625	3,67	1,61	-6,44	69,2	67,6
Acétylène	Palke-Lipscomb	1,2	5,7	1,625	0,35	1,89	0,0	190,7	171,5

Références

1. Ramsey, N. F.: *Physic. Rev.* **91**, 303 (1953).
2. Blizzard, A. C., Santry, D. P.: *Chem. Comm.* **2**, 87 (1970).
3. a) Barbier, C., Berthier, G.: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **14**, 71 (1969).
3. b) Cook, A., Hincliffe, D. B.: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **17**, 91 (1970).
4. Pople, J. A., McIver, J. W., Ostlund, N. S.: *J. chem. Physics* **49**, 2960 (1968); **49**, 2965 (1968).
5. a) Ditchfield, R., Ostlund, N. S., Murrell, J. N., Turpin, M. A.: *Molecular Physics* **18**, 433 (1970).
5. b) Yonezawa, T.: *Chem. Physics Letters* **6**, 541 (1970).
6. Palke, W. E., Lipscomb, W. N.: *J. Amer. chem. Soc.* **88**, 2384 (1966).
7. Pitzer, R. M.: *J. chem. Physics* **46**, 4871 (1967); **47**, 965 (1967).
8. Pople, J. A., Santry, D. P.: *Molecular Physics* **8**, 1 (1964).
9. Armour, E. A. G.: *J. chem. Physics* **49**, 5445 (1968); Kato, Y., Saika, A.: *J. chem. Physics* **46**, 1975 (1967).
10. Barbier, C., Berthier, G.: *Int. J. quant. Chemistry* **1**, 614 (1966).
11. Chirgwin, B. H., Coulson, C. A.: *Proc. Roy. Soc. (London) A* **201**, 196 (1950).
12. Ruedenberg, K.: *J. chem. Physics* **19**, 1433 (1951).
13. McConnell, H. M.: *J. chem. Physics* **24**, 460 (1956).

Dr. Gaston Berthier
Institut de Biologie Physico-Chimique
13, rue P. et M. Curie
F-75 Paris 5è, France