

# Etude variationnelle d'une double perturbation. Application au calcul des constantes de couplage entre spins nucleaires

## I. Partie Théorique\*

Jean Hoarau et Jacques Paviot

Equipe de Recherche de Physico-Chimie Théorique Associée au C.N.R.S.,  
Laboratoire de Chimie Physique A, Université de Bordeaux I, France

Reçu le 20 juin 1973/8 mai 1974

### *Double Perturbation Variational Study. Application to Nuclear Spin-Spin Coupling Constants*

#### *I. Theoretical part*

The influence of the perturbed variational function upon the calculation of a double perturbation is shown and the convergence of the results is analysed when this function is developed upon a basis set. In coupling constant calculations, the singularity of the Fermi contact term leads to a divergence if a correct variational calculation is performed. The different works concerning this subject are analysed and a method is proposed.

*Key words:* Nuclear spin coupling constant of the HD molecule

## 1. Introduction

La plus grande partie des constantes de couplage entre deux spins nucléaires  $N$  et  $N'$  provient de la perturbation du second ordre correspondant à l'opérateur de contact de Fermi [1]. Par suite de l'isotropie du tenseur des constantes de couplage [2], on peut se limiter aux termes suivants:

$$H^1 = \mu H_{10} + \nu H_{01} \quad (1)$$

avec

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{4\beta\hbar}{3} \gamma_N I_{Nz} & H_{10} &= \sum_i A_{iN} S_{iz} \\ \nu &= \frac{4\beta\hbar}{3} \gamma_{N'} I_{N'z} & H_{01} &= \sum_i A_{iN'} S_{iz}. \end{aligned}$$

Les différents symboles ont leur signification habituelle et  $A_{iN}$  est pris généralement sous la forme limite proposée par Fermi [1].

$$A_{iN} = 4\pi\delta(\mathbf{r}_{iN}). \quad (2)$$

\* Ce travail fait partie de la thèse de Doctorat-ès-Sciences de Monsieur J. Paviot (Bordeaux 1971) enregistrée aux archives originales du C.N.R.S., sous le n° AO 2755.

La constante de couplage  $J_{NN'}$  se déduit de l'énergie de couplage:

$$E_{NN'} = hJ_{NN'}I_{Nz}I_{N'z}$$

qui ne correspond qu'à une partie de l'énergie perturbée de second ordre. Cette énergie s'écrit dans le formalisme de la méthode de la double perturbation:

$$E^{(2)} = \mu^2 E_{20} + \nu^2 E_{02} + \mu\nu E_{11} = E_{NN} + E_{N'N'} + E_{NN'}.$$

Si l'on utilise l'opérateur de contact sous la forme (1) et (2), les énergies de self-couplage  $E_{NN}$  et  $E_{N'N'}$  sont infinies [3], ce qui rend impossible un calcul variationnel correct.

Un certain nombre de calculs ont cependant été réalisés par différents auteurs [4–16]. C'est l'objet principal de ce premier article d'analyser en détail les différentes méthodes utilisées.

Nous emploierons par la suite le formalisme général de la méthode de double perturbation, car les remarques suivantes peuvent être appliquées au calcul d'autres propriétés du second ordre.

## 2. Equations generales

Nous nous proposons d'appliquer la méthode des variations à une fonction de la forme:

$$\psi = \psi_{00} + \mu\psi_{10} + \nu\psi_{01}, \quad (3)$$

$$\psi_{10} = \sum_k a_k \varphi_k \quad \text{et} \quad \psi_{01} = \sum_l b_l \varphi'_l. \quad (4)$$

L'état non perturbé  $\psi_{00}$  est supposé non dégénéré et les deux bases  $\{\varphi_k\}$  et  $\{\varphi'_l\}$  ne sont pas nécessairement identiques.

On peut alors développer l'énergie  $E$  définie par la relation:

$$\langle \psi | H_{00} + \mu E_{10} + \nu H_{01} - E | \psi \rangle = 0$$

sous la forme:

$$E = E_{00} + \mu E_{10} + \nu E_{01} + \mu^2 E_{20} + \mu\nu E_{11} + \nu^2 E_{20}.$$

Un tel développement formel ne correspond véritablement aux différents ordres de perturbation dans un processus variationnel que si les familles de fonctions définissant  $\psi_{10}$  et  $\psi_{01}$  n'améliorent pas l'énergie non perturbée  $E_{00}$ . Ceci implique:

$$\langle \psi_{10} | H_{00} - E_{00} | \psi_{00} \rangle = \langle \psi_{01} | H_{00} - E_{00} | \psi_{00} \rangle = 0.$$

C'est le cas pour le calcul des constantes de couplage des molécules à couches complètes à cause de l'orthogonalité des fonctions de spin. C'est également le cas si  $\psi_{10}$  et  $\psi_{01}$  ont une symétrie différente de  $\psi_{00}$  ou, naturellement, si  $\psi_{00}$  est la fonction rigoureuse du système non perturbé.

On obtient alors:

$$E_{00} = \langle \psi_{00} | H_{00} | \psi_{00} \rangle$$

$$E_{10} = \langle \psi_{00} | H_{10} | \psi_{00} \rangle$$

$$E_{01} = \langle \psi_{00} | H_{01} | \psi_{00} \rangle$$

$$E_{20} = \langle \psi_{10} | H_{00} - E_{00} | \psi_{10} \rangle + \langle \psi_{00} | H_{10} - E_{10} | \psi_{10} \rangle + \langle \psi_{10} | H_{10} - E_{10} | \psi_{00} \rangle$$

$$E_{02} = \langle \psi_{01} | H_{00} - E_{00} | \psi_{01} \rangle + \langle \psi_{00} | H_{01} - E_{01} | \psi_{01} \rangle + \langle \psi_{01} | H_{01} - E_{01} | \psi_{00} \rangle$$

$$E_{11} = \langle \psi_{01} | H_{00} - E_{00} | \psi_{10} \rangle + \langle \psi_{10} | H_{00} - E_{00} | \psi_{01} \rangle + \langle \psi_{00} | H_{10} - E_{10} | \psi_{01} \rangle$$

$$+ \langle \psi_{01} | H_{10} - E_{10} | \psi_{00} \rangle + \langle \psi_{00} | H_{01} - E_{01} | \psi_{10} \rangle$$

$$+ \langle \psi_{10} | H_{01} - E_{01} | \psi_{00} \rangle.$$

On notera que dans le cas des constantes de couplage

$$E_{10} = E_{01} = 0$$

par suite du spin.

La minimisation de l'énergie totale du système  $E$  par rapport aux paramètres variationnels  $a_k$  et  $b_l$  revient alors à minimiser l'énergie totale du second ordre  $E^{(2)}$ .

On obtient facilement en dérivant par rapport à ces paramètres les systèmes d'équation:

$$\begin{aligned} & \mu^2 \left\{ \sum_i a_i \langle \varphi_k | H_{00} - E_{00} | \varphi_i \rangle + \langle \varphi_k | H_{10} - E_{10} | \psi_{00} \rangle \right\} \\ & + \mu\nu \left\{ \sum_j b_j \langle \varphi_k | H_{00} - E_{00} | \varphi'_j \rangle + \langle \varphi_k | H_{01} - E_{01} | \psi_{00} \rangle \right\} = 0, \end{aligned} \quad (5-a)$$

$$\begin{aligned} & \nu^2 \left\{ \sum_j b_j \langle \varphi'_i | H_{00} - E_{00} | \varphi'_j \rangle + \langle \varphi'_i | H_{01} - E_{01} | \psi_{00} \rangle \right\} \\ & + \mu\nu \left\{ \sum_i a_i \langle \varphi'_i | H_{00} - E_{00} | \varphi_i \rangle + \langle \varphi'_i | H_{10} - E_{10} | \psi_{00} \rangle \right\} = 0. \end{aligned} \quad (5-b)$$

On remarquera que la dérivation des énergies de self-couplage  $E_{20}$  et  $E_{02}$  conduit respectivement aux conditions différentes:

$$\sum_i a_i \langle \varphi_k | H_{00} - E_{00} | \varphi_i \rangle + \langle \varphi_k | H_{10} - E_{10} | \psi_{00} \rangle = 0, \quad (6-a)$$

$$\sum_j b_j \langle \varphi'_i | H_{00} - E_{00} | \varphi'_j \rangle + \langle \varphi'_i | H_{01} - E_{01} | \psi_{00} \rangle = 0. \quad (6-b)$$

Ces conditions correspondent à des minimums, car les variations de ces quantités au deuxième ordre

$$\delta^2 E_{20} = \langle \delta \psi_{10} | H_{00} - E_{00} | \delta \psi_{10} \rangle$$

$$\delta^2 E_{02} = \langle \delta \psi_{01} | H_{00} - E_{00} | \delta \psi_{01} \rangle$$

ne peuvent être que positives, puisque nous avons supposé qu'aucune des fonctions  $\psi_{10}$  ou  $\psi_{01}$  n'améliore l'énergie non perturbée  $E_{00}$ .

Par dérivation de l'énergie de couplage  $E_{11}$ , on obtient:

$$\sum_j b_j \langle \varphi_k | H_{00} - E_{00} | \varphi'_j \rangle + \langle \varphi_k | H_{01} - E_{01} | \psi_{00} \rangle = 0, \quad (7-a)$$

$$\sum_i a_i \langle \varphi'_i | H_{00} - E_{00} | \varphi_i \rangle + \langle \varphi'_i | H_{10} - E_{10} | \psi_{00} \rangle = 0. \quad (7-b)$$

Il ne s'agit pas ici d'un extrémum, mais d'un simple état stationnaire, puisque le signe de la variation du second ordre

$$\delta^2 E_{11} = 2 \langle \delta\psi_{01} | H_{00} - E_{00} | \delta\psi_{10} \rangle$$

peut être modifié si l'on change le signe de  $\delta\psi_{01}$  ou de  $\delta\psi_{10}$ .

Il est facile de voir que les conditions (5-a) et (5-b) ne sont généralement pas équivalentes aux conditions (6-a), (6-b), (7-a), (7-b). En particulier les solutions de (5-a) et (5-b) doivent en général dépendre du rapport  $\mu/\nu$  contrairement à celle des équations (6-a), (6-b), (7-a) et (7-b).

Cependant, si les deux bases sont identiques, on peut poser  $\varphi'_k = \varphi_k$  et les conditions (5-a) et (5-b), d'une part, et (6-a), (6-b), (7-a) et (7-b) d'autre part deviennent elles-mêmes identiques.

En d'autres termes, on n'est assuré que le minimum de l'énergie totale du second ordre  $E^{(2)}$  correspond aux minimums des énergies de self-couplage  $E_{20}$  et  $E_{02}$  et à l'état stationnaire de l'énergie de couplage  $E_{11}$  que si les deux bases  $\{\varphi_k\}$  et  $\{\varphi'_i\}$  sont identiques (ou sous-tendent le même espace fonctionnel).

Ce sera en particulier le cas si les bases précédentes sont complètes. La non-concordance de ces conditions et la dépendance des solutions de (5-a) et (5-b) du rapport  $\mu/\nu$  apparait donc comme un artefact dû à un choix défectueux des bases. Nous verrons cependant que les singularités des opérateurs  $H_{10}$  et  $H_{01}$  ont souvent conduit les chercheurs à un tel choix.

On notera également que, dans le cas de l'identité des deux systèmes, les conditions précédentes permettent de simplifier l'expression de l'énergie de couplage  $E_{11}$  et d'écrire par exemple:

$$E_{11} = \langle \psi_0 | H_{01} - E_{01} | \psi_{10} \rangle + \langle \psi_{10} | H_{01} - E_{01} | \psi_{00} \rangle$$

sans faire intervenir la fonction  $\psi_{01}$  (théorème d'échange de Dalgarno et Stewart [19]). Cette propriété n'est plus en général satisfaite si les deux bases sont différentes.

### 3. Convergence des énergies perturbées

Soit  $E^n$  l'énergie approchée calculée lorsque l'on développe  $\psi_{10}$  et  $\psi_{01}$  sur une même base  $\{\varphi_i\}$  de  $n$  fonctions qui n'améliore pas les énergies approchées d'ordre inférieur à 2. D'après le théorème des variations,  $E^n$  est supérieure ou égale à l'énergie exacte, mais ceci n'implique pas de relations analogues pour les différents ordres de perturbation, sauf si les fonctions d'ondes d'ordres inférieurs sont exactes. Cependant, comme le calcul revient à chercher le minimum de  $E_{20}$ ,  $E_{02}$  et  $E^{(2)}$ , on peut être assuré que, à chaque fois que l'on augmentera la base, on aura:

$$E_{20}^{n+1} \leq E_{20}^n \quad E_{02}^{n+1} \leq E_{02}^n \quad E^{(2)n+1} \leq E^{(2)n}$$

et, par conséquent, une convergence monotone vers les valeurs limites  $E_{20}^\infty$ ,  $E_{02}^\infty$  et  $E^{(2)\infty}$  que l'on peut considérer comme les meilleures énergies perturbées, au sens de la méthode des variations, correspondant à une fonction  $\psi_{00}$  donnée.

Pour l'énergie de couplage, on a la relation :

$$\mu v(E_{11}^{n+1} - E_{11}^n) \leq -\mu^2(E_{20}^{n+1} - E_{20}^n) - v^2(E_{02}^{n+1} - E_{02}^n)$$

soit :

$$E_{11}^{n+1} - E_{11}^n \leq -\eta$$

où  $\eta$  est une quantité négative si  $\mu$  et  $v$  ont le même signe. Ce n'est que lorsque  $\eta$  est négligeable et tend vers zéro que l'on a, à la précision considérée :

$$E_{11}^{n+1} \leq E_{11}^n .$$

Ainsi la recherche d'une convergence de  $E_{11}$  conduit à choisir des fonctions perturbées représentant suffisamment bien les perturbations  $H_{10}$  et  $H_{01}$  pour que la quantité  $\eta$  soit effectivement négligeable.

#### 4. Analyse critique des calculs de constante de couplage

Les remarques précédentes permettent de dégager un certain nombre de conditions nécessaires à un calcul variationnel correct des constantes de couplage.

Ce n'est que si les bases sur lesquelles sont développées les fonctions  $\psi_{10}$  et  $\psi_{01}$  sont identiques que le minimum de l'énergie totale du second ordre correspond au minimum des énergies de self-couplage et à un état stationnaire de l'énergie de couplage. Dans le cas contraire, on obtient un développement théorique moins satisfaisant.

L'énergie  $E_{11}$  ne convergera de manière quasi-monotone, lorsque l'on tentera d'améliorer le calcul en étendant la base, que si les énergies de self-couplage ont elles-mêmes atteint leurs valeurs de convergence.

Ainsi, il est nécessaire de développer les fonctions  $\psi_{10}$  et  $\psi_{01}$  sur des bases suffisamment bien adaptées aux perturbations  $H_{10}$  et  $H_{01}$ . Cette question constitue une des difficultés majeure du calcul des constantes de couplage. Dans l'approximation habituelle du terme de contact de Fermi [1], le calcul de la fonction perturbée au premier ordre pour un atome [3] fait apparaître que cette fonction doit comporter des singularités en  $1/r_{iN}$  et  $\text{Log } r_{iN}$ . L'inclusion de telles singularités dans les calculs moléculaires conduit à des énergies de self-couplage infinies et il semble pourtant que ce critère, lié à la nature même de l'opérateur, doit être imposé à la base de fonctions utilisée.

Compte tenu de cette analyse, on peut dresser le Tableau 1 dans lequel nous avons rassemblé les caractéristiques d'un certain nombre de travaux sur la constante de couplage de la molécule H-D. Nous avons également cherché à replacer dans ce cadre les travaux effectués en utilisant la méthode des perturbations de Ramsey [20].

On voit qu'un certain nombre d'auteurs [5, 6, 10, 11] utilisé des fonctions perturbées ne possédant pas de singularités. C'est dans cette catégorie que l'on doit placer également les travaux utilisant l'application due à Ramsey de la méthode des perturbations avec une base réduite. L'énergie de self-couplage est alors très mal évaluée et les énergies de couplage peuvent ne pas converger lorsque l'on augmente la base. C'est ce qui a été effectivement observé par plusieurs auteurs [12, 21].

Tableau 1

Auteurs	Fonction perturbée			Critère		
	Singularité	Base unique	Deux bases	$\frac{\partial E_{20}}{\partial a_i}$	$\frac{\partial E_{02}}{\partial b_i} = 0$	$\frac{\partial E_{11}}{\partial a_i} = \frac{\partial E_{11}}{\partial b_i} = 0$
Stephen [4]	oui		×			×
Ishiguro [5]	non	×		×		
Das Bersohn [6]	non	×		×		
O'Reilly [7]	oui		×			×
Armour Stone [10-11]	non	×		×		
Paviot Hoarau [12-13]	oui		×			×
De Jeu [15]	oui		×			×
Wrubel Voitlander [16]	oui		×			×
Ramsey [20]						
a) base limitée	non	×		×		×
b) base complète						
(spectre continu)	oui	×		×		×

La méthode de perturbation finie proposée par Pople, McIver et Ostlund [14] qui utilisent la méthode de Hartree-Fock couplée ne rentre pas dans le cadre des méthodes envisagées précédemment, mais correspond à l'utilisation d'une base non singulière.

Les calculs effectués à l'aide d'une fonction variationnelle possédant des singularités [4, 7, 12, 13, 16] sont basés obligatoirement sur la condition de stationnarité de  $E_{11}$  car les énergies de self-couplage sont infinies. D'autre part, on est alors contraint d'utiliser deux bases différentes pour développer  $\psi_{10}$  et  $\psi_{01}$  puisque, avec une base unique, la condition précédente est équivalente à la minimisation du self-couplage. Un tel procédé ne semble pas totalement satisfaisant. Une des conséquences est la non convergence des résultats obtenus lorsque l'on allonge progressivement la base comme le montre la Fig. 1.

Cette figure donne la variation de la constante de couplage en fonction du nombre de paramètres variationnels pour la molécule H-D. Le calcul a été effectué conformément à la méthode décrite dans les références [12, 13].

La fonction d'onde utilisée est de la forme:

$$\psi_{10} = \frac{2m}{h^2} \gamma_H \sum_i F_{iH} S_{iz} \psi_{00}$$

où:

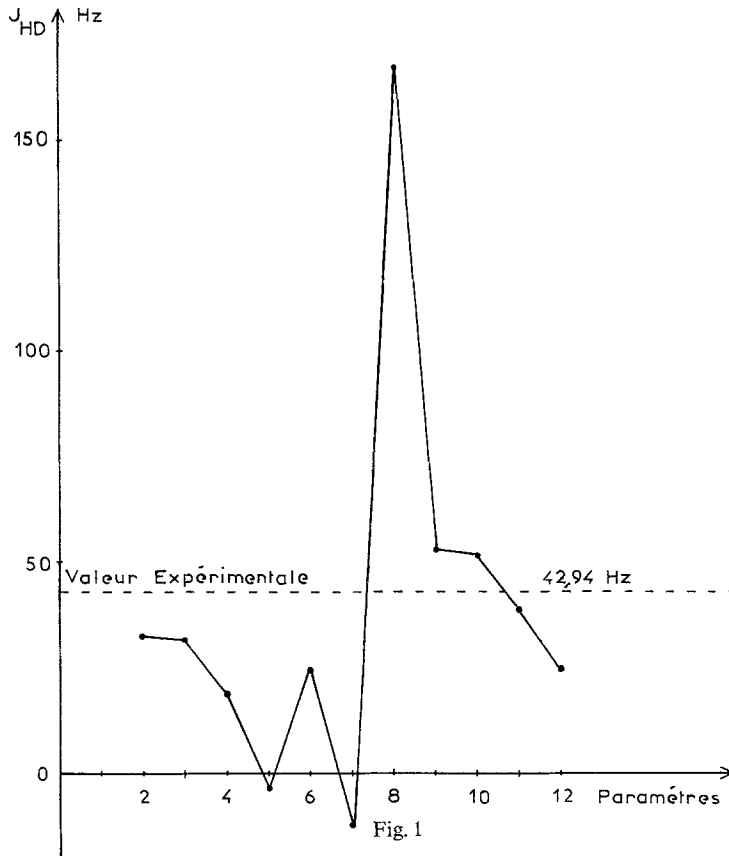
$$F_{iH} = \sum_{k=1}^n a_k^H f_k^H(i)$$

avec

$$f_1^H(i) = \frac{1}{r_{iH}} \quad f_2^H(i) = \text{Log } r_{iH} \quad f_k^H(i) = r_{iH}^{k-2} (k > 2)$$

l'indice  $i$  repère les électrons. La fonction d'onde de l'état fondamental non perturbé  $\psi_{00}$  est la fonction de Weinbaum [23].  $r_{iH}$  est la distance de l'électron  $i$  au noyau de l'atome d'hydrogène. La fonction  $\psi_{01}$  se déduit de la précédente en remplaçant H par D.

La méthode des perturbations de Ramsey, appliquée à une base complète tenant compte du spectre continu, telle qu'elle a été utilisée par Dutta, Dutta et Das [24], peut théoriquement conduire à une bonne fonction perturbée.



### 5. Conclusion

Il n'y a que si les fonctions perturbées  $\psi_{01}$  et  $\psi_{10}$  sont développées sur la même base que le minimum de l'énergie totale du second ordre correspond au minimum des énergies de self-couplage et à l'état stationnaire de l'énergie de couplage.

Ce n'est que dans ce cas que le théorème d'échange de Dalgarno s'applique; on peut noter que, inversement, son application revient à admettre implicitement qu'il en est bien ainsi.

La recherche d'une convergence des énergies de couplage conduit d'autre part à choisir une base permettant aux fonctions perturbées de présenter une singularité aux noyaux, de telle sorte que les énergies de self-couplage ne soient pas trop éloignées de leur valeur de convergence.

Ces deux conditions font apparaître que l'opérateur de contact de Fermi sous sa forme habituelle (1) et (2) qui a été utilisé dans les travaux précédents n'est pas adapté au calcul des constantes de couplage, par suite de la divergence de l'énergie du second ordre.

Il semble alors nécessaire d'utiliser un opérateur de contact, présentant une singularité moins forte aux noyaux, tel que celui obtenu par Blinder [26] à partir de l'équation relativiste de Dirac et qui conduit comme l'ont montré Power et Pitzer [25], à des énergies de self-couplage atomiques finies.

**Bibliographie**

1. Fermi, E.: *Z. Physik* **60**, 320 (1930)
2. Longuet-Higgins, H. C.: Dans: *Quantum theory of atoms molecules and the solid state*, p. 105. Ed. by Lowdin, P. O. New York: Academic Press 1966
3. Schwartz, C.: *Ann. Phys. (New York)* **2**, 156 (1959)
4. Stephen, M. J.: *Proc. Roy. Soc. A* **243**, 274 (1957)
5. Ishiguro, E.: *Phys. Rev.* **111**, 203 (1958)
6. Das, T. P., Bersohn, R.: *Phys. Rev.* **115**, 897 (1959)
7. O'Reilly, D. E.: *J. Chem. Phys.* **36**, 274 (1962)
8. Musher, J. I.: *Phys. Rev.* **15**, 1015 (1965)
9. Schaefer, J., Yaris, R.: *Chem. Phys. Letters* **1**, 173 (1967); *J. Chem. Phys.* **46**, 948 (1967)
10. Armour, E. A. G., Stone, A. J.: *Proc. Roy. Soc. (London) A* **302**, 25 (1967)
11. Armour, E. A. G.: *J. Chem. Phys.* **49**, 5445 (1968)
12. Paviot, J., Hoarau, J.: *C. R. Acad. Sci. (Paris) C* **267**, 1396 (1968)
13. Paviot, J.: *J. Chim. Phys.* **66**, 1269 (1969)
14. Pople, J. A., McIver, J. W. Jr., Ostlund, N. S.: *J. Chem. Phys.* **49**, 2960 et 2965 (1968)
15. De Jeu, W. H.: *Mol. Phys.* **20**, 573 (1971)
16. Wrubel, H., Voitlander, J.: *Mol. Phys.* **25**, 323 (1973)
17. Hirschfelder, J. O., Byers-Brown, W., Epstein, S. T.: *Advan. Quantum Chem.* **1**, 255 (1964)
18. Kolker, H. J., Karplus, M.: *J. Chem. Phys.* **41**, 1259 (1964)
19. Dalgarno, A., Stewart, A. L.: *Proc. Roy. Soc. (London) A* **247**, 245 (1958)
20. Ramsey, N. F.: *Phys. Rev.* **91**, 303 (1953)
21. Murrell, J. N., Turpin, M. A., Ditchfield, R.: *Mol. Phys.* **18**, 271 (1970)
22. Adam, W., Grimison, A., Sprangle, P. A.: *Theoret. Chim. Acta (Berl.)* **18**, 385 (1970)
23. Weinbaum, S.: *J. Chem. Phys.* **1**, 593 (1933)
24. Dutta, C. M., Dutta, N. C., Das, T. P.: *Phys. Rev.* **25**, 16 (1970)
25. Power, J. D., Pitzer, R. M.: *Chem. Phys. Letters* **8**, 615 (1971)
26. Blinder, S. M.: *J. Mol. Spectry.* **5**, 17 (1960); *Advan. Quantum Chem.* **2**, 47 (1965)

Prof. Dr. J. Hoarau  
Equipe de Recherche de Physio-Chimie Théorique  
Associée au C.N.R.S.  
Laboratoire de Chimie Physique A  
Université Bordeaux I  
351, Cours de la Libération  
F-33405 Talence, France