
Calcul *ab initio* du tenseur d'écran électronique : Les approches moléculaires

Atelier Formation Calculs *ab initio* / RMN



mardi 27 novembre 2007
à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel



Bibliographie

Livre : *Calculation of NMR and EPR Parameters: Theory and Application*,
Ed. M. Kaupp, V. G. Malkin and Bühl, Wiley-VCH, Weinheim, 2004

Revue générale conseillée :

Ab initio Calculations of NMR Chemical shift
A. C. de Dios, Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc. **29**, 229 (1996)

Calculation of Chemical Shieldings: Theory and Application
J. C. Facelli, Concepts Magn. Reson. **20A**, 42 (2004)

Pour ceux qui aiment le formalisme :

*Ab Initio Methods for the Calculation of NMR Shielding
and Indirect Spin-Spin Coupling Constants*
T. Helgaker, M. Jaszunski, K. Ruud, Chem. Rev. **99**, 293 (1999)

...et dernièrement :

Theory and Computation of Nuclear Magnetic Resonance Parameters
J. Vaara, Phys. Chem. Chem. Phys. **9**, 5399 (2007)

1) **1946** - Découverte de la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire

E. M. Purcell [Phys. Rev. **69**, 37]

F. Bloch [Phys. Rev. **70**, 474]

2) **1950** - Notion de déplacement chimique

W. G. Proctor, F. C. Yu [Phys. Rev. **77**, 716]

W. C. Dickinson [Phys. Rev. **77**, 736]

3) **1950** - Correction de la formulation de Lamb (écranage électronique dans un atome)

...dans une molécule, le potentiel électrique ne peut plus être considéré comme sphérique...



Introduction d'un terme « paramagnétique » du second-ordre
Ramsey [Phys. Rev. **78**, 699]

4) Entre **1950 et 1970** – Calcul des déplacements chimiques par des méthodes ½ empiriques

J. A. Pople, M. Karplus, W. N. Lipscomb, R. M. Pitzer ... et beaucoup d'autres

5) **1974** - Avènement de l'approche Gauge Invariant Atomic Orbital (GIAO)

... sur la base de la méthode Hartree-Fock

R. Ditchfield, Mol. Phys. **27**, 789 [F. London, J. Phys. Radium **8**, 397 (1937)]

6) **1980** à aujourd'hui... calcul *ab initio* du déplacement chimique courant



Large diffusion des méthodes de calcul :

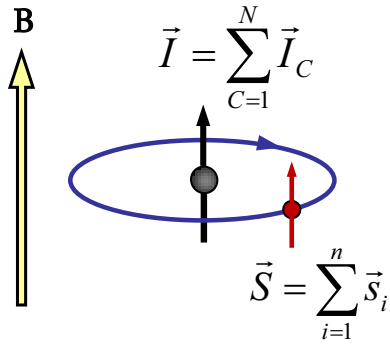
GAUSSIAN GIAO, CSGT, IGAIM / SCF, MP2, DFT / J. R. Cheeseman *et al.*, *J. Chem. Phys.* **104**, 5497 (1996)

ADF effets relativistes ZORA-GIAO / DFT

DeMon GIAO / bases optimisées IGLO - DFT

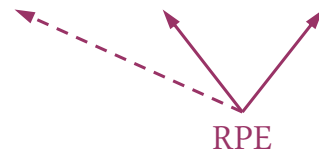
Dalton GIAO, CSGT / bases optimisées cc-pVTZ - SCF, CCSD, RASSCF...

Hamiltonien de spin (ou hamiltonien effectif)

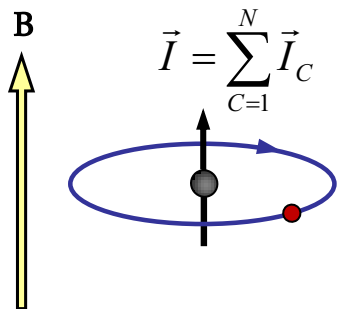


Si on néglige le moment orbitaire électronique :

$$\hat{H} = \hat{H}(S,S) + \hat{H}(S,I) + \hat{H}(S,B) + \hat{H}(I,I) + \hat{H}(I,B)$$



Hamiltonien de spin (ou hamiltonien effectif)



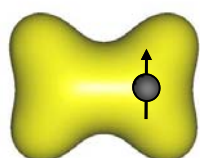
Pour les systèmes diamagnétique ($S=1$) :

$$\hat{H} = \hat{H}(I,I) + \hat{H}(I,B)$$

Interaction interne = tenseur d'ordre 2 ... décrit l'anisotropie de l'interaction

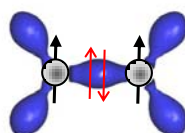
$$\hat{H}_{\text{int}}(\lambda) = c_\lambda \vec{U} \cdot \vec{T}^\lambda \cdot \vec{V} = c_\lambda \times \begin{bmatrix} U_x & U_y & U_z \end{bmatrix} \begin{bmatrix} T_{xx}^\lambda & T_{xy}^\lambda & T_{xz}^\lambda \\ T_{yx}^\lambda & T_{yy}^\lambda & T_{yz}^\lambda \\ T_{zx}^\lambda & T_{zy}^\lambda & T_{zz}^\lambda \end{bmatrix} \begin{bmatrix} V_x \\ V_y \\ V_z \end{bmatrix}$$

Toute « l'information électronique » liée à l'interaction λ est implicitement présente dans \vec{T}^λ



$$\hat{H}_{CS} = c_{CS} \vec{I} \cdot \vec{\sigma} \cdot \vec{B}_0$$

Interaction
de déplacement chimique



$$\hat{H}_J = c_J \vec{I}_1 \cdot \vec{J} \cdot \vec{I}_2$$

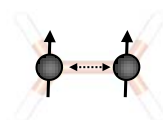
Couplage J



$$\hat{H}_Q = c_Q \vec{I} \cdot \vec{V} \cdot \vec{I}$$

...pour $I > 1/2$

Interaction quadripolaire



$$\hat{H}_D = c_D \vec{I}_1 \cdot \vec{D} \cdot \vec{I}_2$$

Couplage dipolaire

Dans le cadre de la RMN :

$$\hat{H}(RMN) = -\hbar \sum_{C=1}^N \gamma_C \vec{B} \cdot (\vec{1} - \vec{\sigma}_C) \cdot \vec{I}_C + \frac{\hbar^2}{2} \sum_{\substack{C=1 \\ D \neq C}}^N \gamma_C \gamma_D \vec{I}_C \cdot (\vec{D}_{CD} + \vec{J}_{CD}) \cdot \vec{I}_D$$

Hamiltonien électronique (non-relativiste) / fonction de base

Lorsque $B = 0$

$$\mathcal{H}_{elec} = -\sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{i=1}^n \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|}$$

$$\mathcal{H}_{elec} |\Psi_{elec}\rangle = \mathcal{E}_{elec} |\Psi_{elec}\rangle \quad \text{avec} \quad \Psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) & \cdots & \chi_n(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) & \cdots & \chi_n(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(n) & \chi_2(n) & \cdots & \chi_n(n) \end{vmatrix}$$

et $\chi_i(\mathbf{x}) = \psi_i(\mathbf{r})\omega(s)$

La détermination de Ψ repose sur la partie spatiale des orbitales monoélectroniques $\{\psi_i\}$, qui peut être développée à l'aide d'une combinaison linéaire de fonctions de base $\{\phi_i\}$,

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{a=1}^m c_{i,a} \phi_a(\mathbf{r}) \tag{2.21}$$

Slater : $S_{n,ijk}(\mathbf{r} - \mathbf{R}, \zeta) = N x^i y^j z^k r^{n-1} \exp(-\zeta |\mathbf{r} - \mathbf{R}|)$

Gaussienne : $G_{n,ijk}(\mathbf{r} - \mathbf{R}, \alpha) = N x^i y^j z^k \exp(-\alpha |\mathbf{r} - \mathbf{R}|^2)$

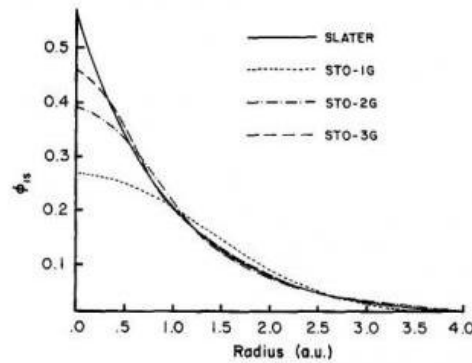


Figure 3.3 Comparison of the quality of the least-squares fit of a 1s Slater function ($\zeta = 1.0$) obtained at the STO-1G, STO-2G, and STO-3G levels.

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{a=1}^m c_{i,a} \phi_a(\mathbf{r}) \quad \text{avec} \quad \phi_\mu(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = \sum_{p=1}^L d_{p\mu} G_p(\mathbf{r} - \mathbf{R}, \alpha_{p\mu})$$

Lorsque $\mathbf{B} = 0$

$$\mathcal{H}_{elec} = - \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{i=1}^n \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|}$$

Lorsque $\mathbf{B} \neq 0$

$$\mathcal{H}(\mathbf{B}, \boldsymbol{\mu}) = \sum_{j=1}^n \frac{1}{2} \left(-i \nabla_j + \frac{1}{c} \mathbf{A}'(\mathbf{r}_j) \right)^2 + \sum_{j=1}^n \sum_{k>j}^n \frac{1}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k|} - \sum_{j=1}^n \sum_{I=1}^N \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{R}_I|}$$

avec : $\mathbf{A}'(\mathbf{r}_j) = \frac{1}{2} \mathbf{B} \times \mathbf{r}_j + \sum_{I=1}^N \frac{\boldsymbol{\mu}_I \times (\mathbf{r}_j - \mathbf{R}_I)}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{R}_I|^3}$

Remarque cruciale !

En terme d'énergie, le champ magnétique externe \mathbf{B} est de l'ordre de 10^2 ua
contre
 $qqs \text{ ua}$ pour la liaison chimique

⇒ Théorie des perturbations stationnaires (réponse linéaire)

$$\begin{aligned} \varepsilon(\mathbf{B}, \boldsymbol{\mu}) = & \varepsilon^0 + \left. \frac{\partial \varepsilon}{\partial \mathbf{B}} \right|_0 \mathbf{B} + \sum_K \left. \frac{\partial \varepsilon}{\partial \boldsymbol{\mu}_K} \right|_0 \boldsymbol{\mu}_K + \mathbf{B}^\dagger \left. \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial \mathbf{B}^2} \mathbf{B} \right|_0 \\ & + \sum_K \mathbf{B}^\dagger \left. \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial \mathbf{B} \partial \boldsymbol{\mu}_K} \boldsymbol{\mu}_K \right|_0 + \frac{1}{2} \sum_{K \neq L} \boldsymbol{\mu}_K^\dagger \left. \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial \boldsymbol{\mu}_K \partial \boldsymbol{\mu}_L} \boldsymbol{\mu}_L \right|_0 + \dots \end{aligned}$$

... comparaison avec l'expression de l'hamiltonien effectif...

$$\varepsilon(\mathbf{B}, \boldsymbol{\mu}) = \varepsilon^0 + \mathbf{B}^\dagger \overleftrightarrow{\chi} \mathbf{B} + \sum_K \mathbf{B}^\dagger \overleftrightarrow{\sigma}_K \boldsymbol{\mu}_K + \frac{1}{2} \sum_{K \neq L} \boldsymbol{\mu}_K^\dagger \overleftrightarrow{d}_{KL} \boldsymbol{\mu}_L$$

Définition du tenseur d'écran électronique

$$\overleftrightarrow{\sigma}_K = \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial \mathbf{B} \partial \boldsymbol{\mu}_K}$$

$\overleftrightarrow{\sigma}$: dérivée seconde de l'énergie

*Dans le cadre d'une approche statique
(on néglige les effets rovibrationnels)*

Précision sur E indispensable

corrélation électronique
effets relativistes

$$\sigma_{ji}(\mathbf{R}) = \frac{\partial^2 E}{\partial B_i \partial \mu_{\mathbf{R}_j}} = \frac{\partial^2 \langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\partial B_i \partial \mu_{\mathbf{R}_j}}$$

Multi-déterminants
Complétude de base

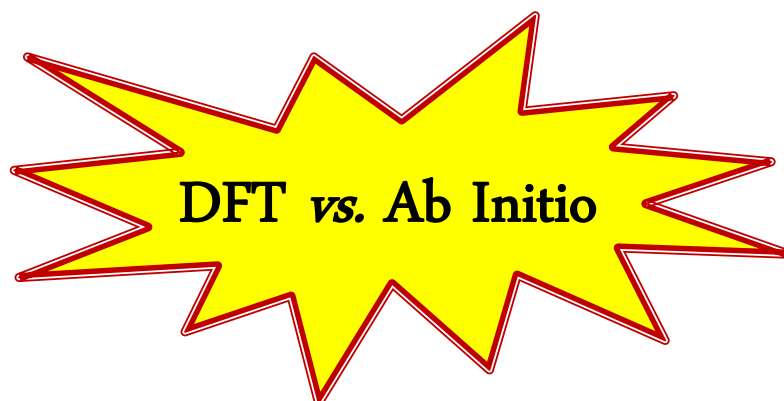


Table 2 Standard quantum chemical models in the calculation of nonrelativistic NMR parameters

Method	Single-ref.	Multiref.	Empirical	Scaling ^a	Number of atoms	Problems	Successes in NMR
HF	✓			N^4	~300	Triplet instability, no correlation	Easy σ
MP2	✓			N^5	~50	Triplet instability	σ
CCSD	✓			N^6	~15	Expensive	σ, J
CCSD(T)	✓			N^7	~10	Expensive, (triplet instability)	Accurate σ
CCSDT	✓			N^8	~4	Very expensive	Most accurate σ and J
MCSCF		✓		$\exp X^b$	~10	Dynamical correlation, no "black box"	Low-lying excited states
DFT			✓	$N^{3...4}$	~300	Non-systematic, (triplet instability), "fluorine problem"	Inexpensive, transition metals, (σ and J)

^a N is the number of basis functions. ^b Scaling of the, e.g., complete active space (CAS) model is exponential in the number of active orbitals.

La fonctionnelle d'échange et corrélation exacte étant inconnue

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho]$$

La DFT est valable *a posteriori*...

la précision du résultat dépend plus ou moins du système étudié

Remarque

Lorsque $\mathbf{B} = 0$

$$h = -\frac{1}{2}\nabla^2 + v$$

Lorsque $\mathbf{B} \neq 0$

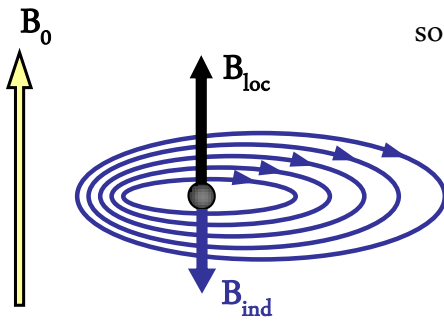
$$h_B = \frac{1}{2}\left(-i\nabla + \frac{1}{2c}\mathbf{B} \times \mathbf{r}\right)^2 + v$$



Impulsion supplémentaire pour les électrons

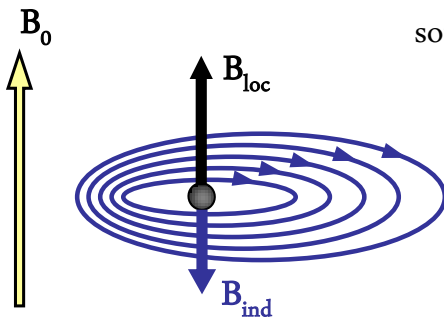
Densité de courant induite

Les électrons qui entourent le noyau créent un champ magnétique secondaire B_{ind} sous l'effet du champ principal B_0



Densité de courant induite

Les électrons qui entourent le noyau créent un champ magnétique secondaire B_{ind} sous l'effet du champ principal B_0

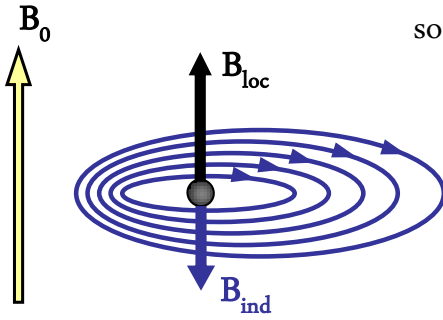


$$\mathbf{B}_{\text{loc}}(\mathbf{r}) = \mathbf{B}_0(\mathbf{r}) + \mathbf{B}_{\text{ind}}(\mathbf{r})$$

avec $\mathbf{B}_{\text{ind}}(\mathbf{r}) = -\vec{\sigma}(\mathbf{r})\mathbf{B}_0$

Densité de courant induite

Les électrons qui entourent le noyau créent un champ magnétique secondaire B_{ind} sous l'effet du champ principal B_0



$$\mathbf{B}_{\text{loc}}(\mathbf{r}) = \mathbf{B}_0(\mathbf{r}) + \mathbf{B}_{\text{ind}}(\mathbf{r})$$

avec $\mathbf{B}_{\text{ind}}(\mathbf{r}) = -\vec{\sigma}(\mathbf{r})\mathbf{B}_0$

Pour un système diamagnétique, la densité de courant est nulle en l'absence de champ magnétique :

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}) = \mathbf{j}^{(1)}(\mathbf{r}) + O(\mathbf{B}_{\text{ext}}^2)$$

En utilisant la loi de Biot - Savart,
les expressions des composantes du tenseur d'écran électronique sont :

$$\sigma_{ji}(\mathbf{R}) = -\frac{1}{c\mathbf{B}} \int d\mathbf{r} \left[\mathbf{j}_i^{(1)}(\mathbf{r}) \times \frac{\mathbf{R} - \mathbf{r}}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}|^3} \right]_j$$

Densité de courant induite

$$\sigma_{ji}(\mathbf{R}) = -\frac{1}{c\mathbf{B}} \int d\mathbf{r} \left[\mathbf{j}_i^{(1)}(\mathbf{r}) \times \frac{\mathbf{R} - \mathbf{r}}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}|^3} \right]_j$$

Expression de la densité de courant induite au premier ordre des perturbations

$$\mathbf{j}^{(1)}(\mathbf{r}) = \underbrace{-\sum_o^{n/2} \langle \psi_o^{(0)} | \{ \hat{p}, |r\rangle \langle r| \} | \psi_o^{(1)} \rangle}_{\mathbf{j}_p(\mathbf{r})} - \underbrace{\frac{1}{c} \rho_o(\mathbf{r}) \mathbf{A}(\mathbf{r})}_{\mathbf{j}_d(\mathbf{r})}$$

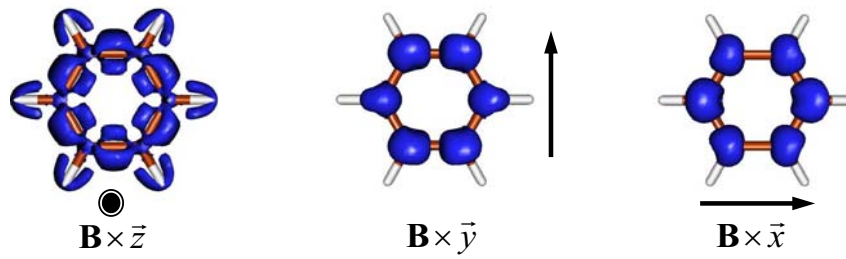
avec $\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \mathbf{B} \times (\mathbf{r} - \mathbf{O})$ potentiel vecteur

et \mathbf{O} origine de jauge

Densité de courant induite

Exemple : C_6H_6

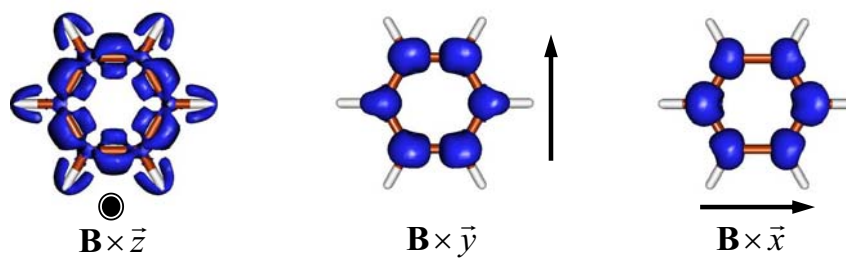
$$\mathbf{j}^{(1)}(\mathbf{r}) = -\sum_o^{n/2} \langle \psi_o^{(0)} | \{ \hat{p}, |r\rangle \langle r| \} | \psi_o^{(1)} \rangle - \frac{1}{c} \rho_o(\mathbf{r}) \mathbf{A}(\mathbf{r})$$



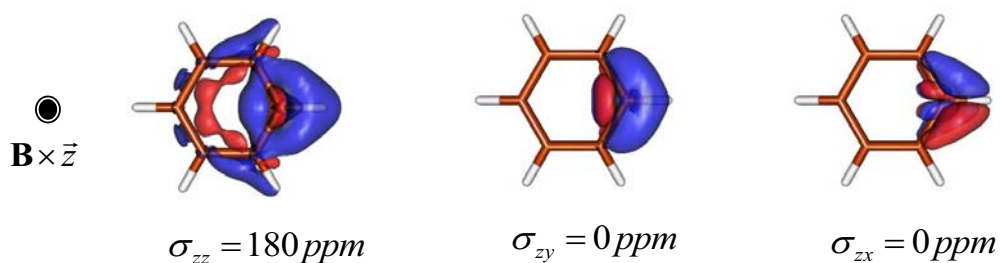
Densité de courant induite

Exemple : C_6H_6

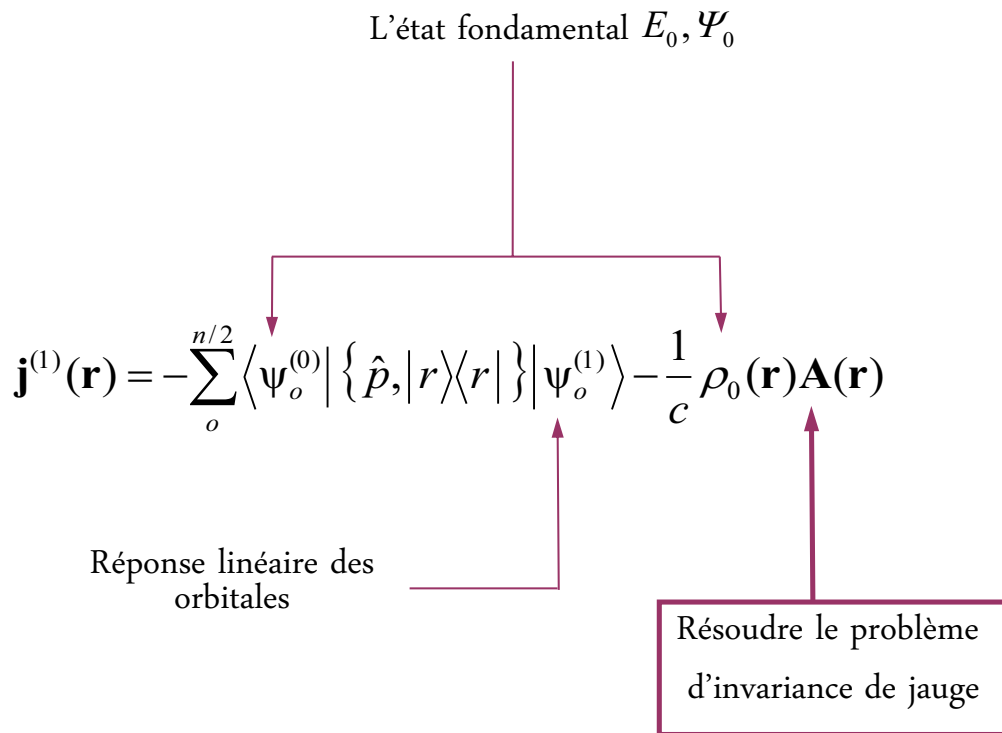
$$\mathbf{j}^{(1)}(\mathbf{r}) = -\sum_o^{n/2} \langle \psi_o^{(0)} | \{ \hat{p}, |r\rangle \langle r| \} | \psi_o^{(1)} \rangle - \frac{1}{c} \rho_o(\mathbf{r}) \mathbf{A}(\mathbf{r})$$



$$\tilde{\sigma}_{ji}(\mathbf{R}) = \left[\mathbf{j}_i^{(1)}(\mathbf{r}) \times \frac{\mathbf{R} - \mathbf{r}}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}|^3} \right]_j$$

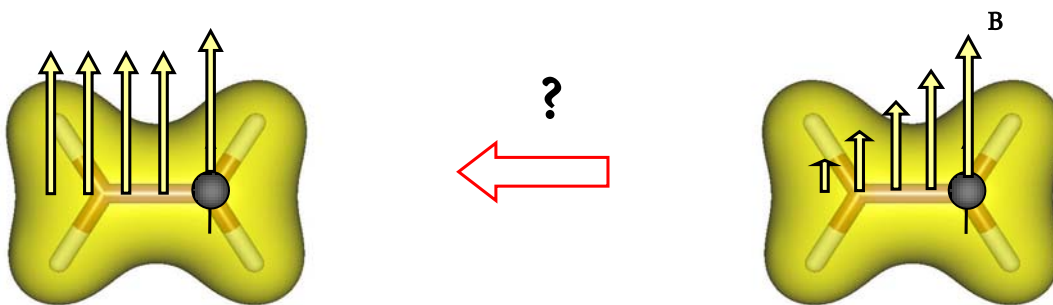


Quels « ingrédients » faut-il pour calculer cette densité de courant ?



Invariance de jauge

Une grandeur physique véritable (observable) est une grandeur dont la valeur ne dépend pas de la jauge utilisée pour décrire B



Exemple : B_0 centré sur l'origine O de l'atome

Invariance de jauge

Une grandeur physique véritable (observable) est une grandeur dont la valeur ne dépend pas de la jauge utilisée pour décrire B



$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} \quad \text{reste inchangé si} \quad \mathbf{A} \rightarrow \mathbf{A}' = \mathbf{A} + \nabla f \quad \leftarrow f(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \mathbf{B} \times (\mathbf{O} - \mathbf{O}') \cdot \mathbf{r}$$

...trouver une transformation unitaire tel que, $|\psi'\rangle = \hat{\xi}_f |\psi\rangle$ avec $\hat{\xi}_f^\dagger \hat{\xi}_f = \mathbf{1}$

...solution : $\hat{\xi}_f = \exp\left(\frac{i}{c} f\right)$ le changement de jauge se traduit par un changement de phase

Invariance de jauge

Méthode GIAO : $\psi_k(\mathbf{r}, \mathbf{B}) = \exp\left(-\frac{i}{c} \mathbf{A}_k \cdot \mathbf{r}\right) \psi_k(\mathbf{r})$
 avec $\mathbf{A}_k = \frac{1}{2}(\mathbf{B} \times \mathbf{R}_k)$

Exemple : C_6H_6

