

Calcul de constantes de couplage nucléaires spin-spin par la méthode des orbitales moléculaires à l'aide de fonctions d'onde non-empiriques

CLAUDETTE BARBIER

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

GASTON BERTHIER

Laboratoire de Chimie Quantique de la Faculté des Sciences de Paris

Reçu le 24 Février, 1969

Numerical Calculations of Spin-Spin Coupling Constants with Exact LCAO SCF MO Functions

Complete calculations of nuclear spin-spin coupling constants J_{HH} , J_{XH} and J_{XX} ($X = C, N, P$) have been carried out for some organic molecules the exact LCAO SCF MO functions of which are known. The results obtained using atomic basis sets with different orbital exponents are discussed in the case of methane and ethane. Theoretical values are compared to experimental data in terms of components arising from the symmetry analysis of actual coupling constants.

Un calcul complet de constantes de couplage nucléaires J_{HH} , J_{XH} et J_{XX} ($X = C, N, P$) a été fait pour une série de molécules organiques dont les fonctions LCAO SCF MO exactes sont connues. L'influence de la charge nucléaire efficace des orbitales atomiques de base a été étudiée dans le cas particulier du méthane et de l'éthane. La décomposition des constantes de couplage en éléments de symétrie est employée pour la comparaison des résultats théoriques et expérimentaux.

Vollständige Berechnungen der Spin-Spin-Kopplungskonstanten J_{HH} , J_{XH} und J_{XX} ($X = C, N, P$) werden für einige organische Moleküle durchgeführt, deren genaue LCAO-SCF-MO-Funktionen bekannt sind. Der Einfluß der effektiven Kernladungszahlen der Basisfunktionen wurde im Falle von Methan und Äthan untersucht. Die theoretischen und experimentellen Werte werden nach ihrer Zerlegung in Symmetriekomponenten miteinander verglichen.

Depuis que Pople et Santry [1] ont montré qu'il est possible d'obtenir des constantes de couplage positives ou négatives par la méthode des orbitales moléculaires, de nombreux auteurs ont essayé d'utiliser cette méthode, avec des approximations de calcul variées, pour l'interprétation des constantes de couplage dans les molécules organiques. Aucune conclusion nette ne se dégage de la comparaison théorie-expérience, surtout en ce qui concerne les couplages entre atomes non liés, et notamment en position géminale, pour lesquels les résultats théoriques sont souvent insatisfaisants. De plus, il est pratiquement impossible de comparer les différents résultats entre eux en raison de la diversité des approximations concernant la détermination des orbitales moléculaires, l'évaluation des énergies d'excitation singulet-triplet mises en jeu dans le calcul de perturbation du deuxième ordre et le calcul des constantes de couplage elles-mêmes:

1° La détermination des orbitales moléculaires est faite par des méthodes semi-empiriques ou non-empiriques. Parmi les méthodes semi-empiriques les

plus fréquentes, on peut citer la méthode d'orbitales de liaison perturbées de Pople et Santry [1, 2] et la méthode de Hückel généralisée [3] utilisant des orbitales moléculaires complètement délocalisées. Dans les calculs effectués par la méthode de Hückel ou ses variantes itératives, on simplifie souvent la formule du second ordre donnant les constantes de couplage en y introduisant l'approximation de clôture, ce qui exclut toute possibilité d'obtenir des constantes de signes différents et en limite l'emploi à l'étude des couplages entre atomes liés [4, 5]. Cependant, si l'on évalue séparément les dénominateurs énergétiques correspondant aux états triplets qui sont contenus dans la formule de perturbation, il devient possible d'entreprendre l'étude des couplages à longue distance avec quelque chance de succès, mais on ne peut pas toujours arriver à un accord d'ensemble avec l'expérience, même en ajustant tous les paramètres dont on dispose [6, 7].

Des calculs analogues ont été réalisées avec plus ou moins de succès à partir d'orbitales moléculaires provenant des théories de champ self-consistant exactes [8, 9] ou approchées [10]. Mais les fonctions d'onde utilisées sont difficilement comparables, car elles diffèrent non seulement par la nature du processus de champ self-consistant (avec ou sans contrainte de spin), mais aussi par la composition de la base d'orbitales atomiques, en particulier la valeur attribuée à l'exposant ζ_H de l'orbitale 1s de l'hydrogène varie de 1 à 1,3 [2 b, 6], ce qui modifie beaucoup la densité électronique au voisinage du proton.

2° Les énergies d'excitation singulet-triplet sont déterminées de manière différente. Dans les méthodes semi-empiriques, cette énergie est la plus souvent assimilée à la différence d'énergie entre les deux orbitales moléculaires simplement occupées ϕ_i et ϕ_j de l'état triplet considéré :

$$\Delta E = e_j - e_i.$$

Les méthodes de champ self-consistant conduisent à retrancher de cette expression l'intégrale coulombienne J_{ij} entre les orbitales moléculaires ϕ_i et ϕ_j [11]:

$$\Delta E = e_j - e_i - J_{ij}.$$

Dans ce dernier cas, des valeurs plus ou moins exactes sont souvent attribuées à J_{ij} . L'hypothèse selon laquelle les intégrales coulombiennes varieraient peu devant la différence $e_j - e_i$ [12] est très contestable: pour les états excités les plus bas, donc les plus importants, l'intégrale coulombienne J_{ij} est du même ordre de grandeur que les énergies des orbitales moléculaires mises en jeu (de l'ordre de 0,5 u.a.), alors que pour les transitions internes elle en est une petite fraction (<10%).

3° Une fois choisies la base atomique de départ, la méthode de détermination des orbitales moléculaires et des énergies d'excitation, on simplifie le calcul des constantes de couplage lui-même en faisant habituellement appel à l'approximation monocentrique de McConnell [13] dans l'expression du terme de contact moléculaire, c'est à dire en réduisant la sommation quadruple sur les orbitales atomiques de base à la contribution des orbitales s centrées sur les noyaux dont on considère le couplage. Cependant, certains auteurs introduisent des corrections pour essayer de tenir compte de la contribution des atomes voisins [9, 30].

Le but de cet article est de fournir un certain nombre de valeurs pour les constantes de couplage, qui soient calculées de la façon la plus cohérente et la moins arbitraire possible. Nous avons utilisé pour cela les orbitales moléculaires de Lipscomb *et coll.* [14, 16], qui forment un ensemble homogène de résultats non empiriques self-consistants, obtenus par les mêmes auteurs avec la même base et les mêmes programmes et qui permettent de comparer les indications de la théorie aux données de l'expérience pour toute une série de molécules simples. Comme on dispose dans le cas du méthane et de l'éthane [17] de fonctions d'onde self-consistantes calculées de la même façon avec des exposants orbitaux un peu différents, (minimisant en particulier l'énergie de la molécule de méthane elle-même), il est possible d'étudier dans ce cas l'effet de la base d'orbitales atomiques sur le calcul des constantes de couplage.

Caractéristiques du calcul

1° La base de Lipscomb est une base minimale d'orbitales atomiques de Slater, dans laquelle les orbitales 1s et 2s centrées sur un même atome ne sont pas orthogonales. Le choix de l'exposant ζ_{H} de l'orbitale 1s de l'hydrogène joue un grand rôle dans la grandeur des constantes de couplage $J_{\text{X-H}}$: ainsi, J_{HH} varie comme ζ_{H}^6 et $J_{\text{C-H}}^{13}$ comme ζ_{H}^3 . La valeur $\zeta_{\text{H}} = 1,2$ utilisée dans tous les travaux des références [14, 16] semble particulièrement appropriée pour un calcul de constantes de couplage noyau-noyau, car on sait qu'elle donne déjà de bons résultats pour les constantes de couplage a_{H} de la R.P.E. [18].

2° La détermination de la différence d'énergie entre le singulet fondamental et les triplets non excités est faite à partir de l'expression complète:

$$E = e_j - e_i - J_{ij}.$$

Toutefois, les intégrales atomiques biélectroniques étant rarement disponibles en totalité, il convient de calculer les intégrales moléculaires J_{ij} par un procédé suffisamment commode et précis. La formule utilisée ici:

$$J_{ij} = \sum_p c_{ip} d_{ip} \sum_r c_{jr} d_{jr} (pp; rr)$$

résulte de l'application répétée de l'approximation de Mulliken; les c représentent les coefficients du développement des orbitales moléculaires dans la base des orbitales atomiques et les d représentent les coefficients covariants correspondants, définis par la relation

$$d_{ip} = \sum_q c_{iq} S_{pq}$$

où les S_{pq} sont les intégrales de recouvrement [19]. Cette approximation présente l'avantage de ne faire intervenir que des intégrales de répulsion électroniques bicentriques de type coulombien ($pp; rr$) dont l'expression algébrique est connue [20] et facilement programmable.

L'erreur introduite a été testée tant sur les énergies d'excitation ΔE que sur les constantes de couplage J par comparaison des valeurs ainsi obtenues avec

celles d'un calcul complet dans le cas de l'aldéhyde formique [15], et les deux formes de l'éthane [21] pour lequel nous disposons de toutes les intégrales atomiques.

L'erreur commise sur les énergies d'excitation du formaldéhyde est en valeur absolue au plus égale à 0,8% pour les plus grandes excitations et à 4,2% pour les plus faibles; elle est suivant les niveaux positive ou négative; celle commise sur les énergies d'excitation de l'éthane n'atteint jamais 3%. Quant aux différences qui en résultent sur les constantes de couplages, elles apparaissent dans le Tableau 1:

Tableau 1

HCHO ($\zeta_H = 1,2$)	J_{H,H_2} (Hz)	J_{13C-H} (Hz)
Calcul exact	31,69	190,75
Calcul approché	38,87	186,2

3° Pour le calcul des constantes de couplage lui-même, nous avons utilisé deux procédés, l'un approximatif (a), l'autre dit «complet» (b).

a) On peut chercher à généraliser l'approximation monocentrique de McConnell en introduisant de façon systématique le recouvrement par le biais de l'approximation de Mulliken-Ruedenberg [22]; cela revient à tenir compte explicitement de la participation de toutes les orbitales atomiques qui ne s'annulent pas sur les noyaux dont on cherche le couplage. Cette méthode déjà utilisée par ailleurs [9] n'est pas toujours très appropriée, notamment en ce qui concerne les couplages J_{C-H}^{13} . En effet, la plupart des calculs d'orbitales moléculaires utilisant comme base des orbitales atomiques de Slater font intervenir des orbitales 2s dites «sans noeud» qui s'annulent à l'origine. On pourrait orthogonaliser les orbitales C_{2s} et C_{1s} entre elles par le procédé de Schmidt:

$$C_{2s} = \frac{1}{N} (C_{2s(\text{sans noeud})} + \lambda C_{1s}).$$

Antérieurement, nous avons évité ce changement de base en additionnant la contribution de l'orbitale 1s (avant multiplication par le facteur ζ_{1s}^3) à celle de l'orbitale 2s sans noeud et en remultipliant le tout par une valeur adéquate $\chi_{2s}^2(0)$ d'une orbitale C_{2s} avec noeud. Un tel procédé est peu rigoureux et conduit de plus à des résultats numériques beaucoup trop faibles pour les constantes J_{13C-H} .

b) La seule solution correcte est d'éviter l'approximation monocentrique et de faire le calcul des constantes J_{X-Y} avec tous les termes, $\chi_p^A(X) \chi_q^B(Y) \chi_r^C(Y) \chi_s^D(Y)$ qui apparaissent dans le développement LCAO de l'interaction spin-spin nucléaire, A, B, C, D désignant les noyaux confondus ou non avec les noyaux X et Y dont on calcule le couplage.

De toute façon, on doit remarquer que la contribution des orbitales C_{1s} risque d'être importante puisqu'elle dépend de ζ_{1s}^3 qui vaut pour le carbone 185,19. Il apparaît que les résultats du calcul «complet» ainsi défini sont profondément différents de ceux du calcul «monocentrique» et sont en bien meilleur accord avec les résultats expérimentaux relatifs aux constantes J_{X-H} (Tableaux 2 et 3).

Tableau 2. *Couplages $^1J_{X-H}$ entre atomes liés (Calculs effectués avec des intégrales coulombiennes approchées)*

Composés $\zeta_H = 1,2$	J_{13X-H} calcul complet	J_{13X-H} calcul approché monocentrique	J_{13X-H} observé
CH ₄	128,9	73,0	125
HC≡CH	272,8	120	249
H ₂ C=CH ₂	162,5	91,8	156
H ₃ C-CH ₃	119,9	67,4	125
HC $\begin{matrix} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{matrix}$	186,2	100,7	(173)
NH ₃	17,36 ^a		43,6
PH ₃	152,5		182,20
	$J^{13C-13C}$ calcul complet		$J^{13C-13C}$ observé
HC≡CH	190,7		171,5
H ₂ C=CH ₂	69,2		67,6
H ₃ C-CH ₃	17,4		34,6

^a Il s'agit ici du couplage J_{14N-H} .

Tableau 3. *Couplages entre atomes non liés*

Composés ($\zeta_H = 1,2$)	$^2J_{13C-C-H}$ calcul complet	$^2J_{13C-C-H}$ calcul approché monocentrique	$J_{13C-C-H}$ observé
HC≡CH	37,6	1,63	49,3
H ₂ C=CH ₂	6,46	0,83	- 2,4
H ₃ C-CH ₃	1,45	- 0,13	- 4,5
Composés ($\zeta_H = 1,2$)	$^2J_{HH\text{ gem}}$ calcul complet	$^2J_{HH\text{ gem}}$ calcul approché monocentrique	$J_{HH\text{ gem}}$ observé
CH ₄	0,642	8,70	(- 12)
H ₂ C=CH ₂	18,8	5,67	2,5
H ₃ C-CH ₃	2,10	- 0,001	(- 12)
NH ₃	- 9,34		10,35[28]
PH ₃	- 3,905		- 13,2[29]
HCHO	38,87	13,2	40,2
Composés ($\zeta_H = 1,2$)	$^3J_{HH}$ calcul complet	$^3J_{HH}$ calcul approché monocentrique	observé
H ₂ C=CH ₂	<i>cis</i> 14,8	7,94	11,8
	<i>trans</i> 23,6	10,2	19,1
H ₃ C-CH ₃	<i>trans</i> 13,2	1,70	(17)
	<i>gauche</i> 1,97	0,49	(3,4)
HC≡CH	4,03	0,91	9,5

4° Pour la molécule d'éthane, nous disposons de trois calculs S.C.F. qui ne diffèrent que par les valeurs des exposants orbitaux: — le premier calcul de Pitzer avec les caractéristiques suivantes: $\zeta_{1s(H)} = 1$, $\zeta_{1s(C)} = 5,7$ et $\zeta_{2s(C)} = \zeta_{2p(C)} = 1,625$.

Un deuxième calcul, celui de Lipscomb [14], utilise pour $\zeta_{1s(H)}$ la valeur 1,2, les autres exposants étant les mêmes $\zeta_{1s(C)} = 5,7$ et $\zeta_{2s(C)} = \zeta_{2p(C)} = 1,625$.

Enfin, le calcul de Pitzer [17] avec des exposants améliorés $\zeta_{1s(H)} = 1,17$, $\zeta_{1s(C)} = 5,68$ et $\zeta_{2s,2p(C)} = 1,76$. Ces exposants sont ceux qui donnent, pour le méthane, la valeur la plus basse de l'énergie dans un calcul S.C.F. effectué au moyen d'une base de Slater minimale. Les résultats numériques obtenus à l'aide de ces différentes bases pour le méthane ($\zeta_H = 1,2$ et 1,17) et l'éthane ($\zeta_H = 1, 1,2, 1,17$) sont reportés dans le Tableau 4.

Tableau 4

Methane ^a	ζ_H	$\zeta_{1s(C)}$	$\zeta_{2s,2p(C)}$	${}^1J_{13C-H}$	${}^2J_{HH}$			
Lipscomb	1,2	5,7	1,625	128,9	0,642			
Pitzer	1,17	5,68	1,76	147,7	-1,275			
Ethane	ζ_H	$\zeta_{1s(C)}$	$\zeta_{2s,2p(C)}$	${}^1J_{13C-H}$	${}^2J_{HH}$	${}^3J_{HH}$	${}^2J_{13C-C-H}$	
Décaté						<i>trans</i>	<i>gauche</i>	
Pitzer	1	5,7	1,625	70,1	-0,023	7,31	0,567	1,78
Lipscomb	1,2	5,7	1,625	119,9	2,10	13,2	1,97	1,45
Pitzer	1,17	5,68	1,76	128,4	-0,396	14,2	1,04	3,06
Éclipsé						<i>cis</i>	<i>gauche</i>	
Pitzer	1	5,7	1,625	70,1	-0,260	3,84	2,15	1,80
Pitzer	1,17	5,68	1,76	128,7	-0,825	5,39	5,03	3,14

^a Les valeurs des constantes de couplages rapportées ici tiennent compte de la contribution de toutes les orbitales de la base. Les intégrales moléculaires J_{ij} ont été calculées à l'aide de la formule de Mulliken, sauf pour le méthane $\zeta_H = 1,17$ où des valeurs exactes pour toutes les intégrales biélectroniques ont été utilisées.

Analyse des résultats

Des tableaux précédents semblent émerger les conclusions suivantes:

1. L'approximation « monocentrique » fournit en général de moins bons résultats que les calculs complets; elle est nettement insuffisante pour les couplages entre atomes liés comme les ${}^1J_{13C-H}$ sans doute parce qu'elle ne tient pas compte correctement des contributions 1s du carbone.

2. Les constantes de couplage 1J entre atomes directement liés sont en bon accord avec l'expérience en grandeur et signe, à l'exception de l'ammoniac.

3. Par contre les couplages 2J sont dans l'ensemble mauvais, quel que soit le type de noyaux couplés: protons en position gem ou carbone 13 et proton séparés par deux liaisons. Le bon accord obtenu pour le J gem de l'aldéhyde formique est sans doute dû au fait qu'il s'agit d'une constante de couplage grande et positive.

La méthode des orbitales moléculaires semble donc apte à rendre compte des constantes de couplage nucléaire, à condition qu'il ne s'agisse pas de noyaux géminés. Les constantes de couplage entre noyaux géminés, qui sont les plus anciennement connues, sont aussi les plus difficiles à calculer. Il est probable que ce paradoxe a son explication dans le rôle important que joue la corrélation des électrons sur la valeur des J_{gem} [8]. D'une manière générale, on peut dire que les constantes de couplage entre atomes non chimiquement liés données par un modèle à particules indépendantes du type champ self-consistant sont nulles en première approximation; ceci est dû, conformément à l'analyse théorique de Hiroike [23], au fait qu'il est possible de remplacer les orbitales moléculaires doublement occupées d'un déterminant de Slater par des orbitales localisées préférentiellement sur les liaisons chimiques de la molécule, grâce à une transformation unitaire qui ne change pas la valeur de la fonction d'onde totale; or, si l'on introduit dans la formule de Ramsey des orbitales liantes et antiliantes complètement localisées, on obtient des constantes de couplage non nulles uniquement entre atomes chimiquement liés. Dans ces conditions, il est clair que la corrélation électronique [24] peut jouer un rôle essentiel pour déterminer la valeur numérique de constantes de couplage trouvées approximativement nulles dans le modèle à particules indépendantes.

D'un point de vue purement numérique, il ne faut pas attendre des méthodes de champ self-consistant une très grande précision. En effet, dans la décomposition des constantes de couplage en éléments de symétrie ou constantes normales [9],

Tableau 5

Composés	Constantes normales	Valeurs calculées (Hz)	Valeurs expérimentales (Hz)
Ethane décalé	$J_{\text{HH}}(A_{1g})$	- 79,6	- 83,2
	$J_{\text{HH}}(A_{2u})$	- 85,3	- 91,1
	$J_{\text{HH}}(E_g)$	- 163,3	- 157,8
	$J_{\text{HH}}(E_u)$	- 170,8	- 166,9
	$J_{\text{CH}}(A_{1g})$	60,7	60,25
	$J_{\text{CH}}(A_{2u})$	59,2	64,75
	$J_{\text{CC}}(A_{1g})$	- 2043,8	- 2035,2
	$J_{\text{CC}}(A_{2u})$	- 2061,2	- 2069,8
Éthylène	$J_{\text{HH}}(A_g)$	- 116,95	- 122,95
	$J_{\text{HH}}(B_{1u})$	- 136,15	- 138,3
	$J_{\text{HH}}(B_{2u})$	- 138,15	- 133,75
	$J_{\text{HH}}(B_{3g})$	- 133,75	- 130,0
	$J_{\text{CH}}(A_g)$	84,2	76,8
	$J_{\text{CH}}(B_{1u})$	77,8	79,2
	$J_{\text{CC}}(A_g)$	- 1789,9	- 1790,7
	$J_{\text{CC}}(B_{1u})$	- 1859,1	- 1858,3
Acétylène	$J_{\text{HH}}(\Sigma_g^+)$	- 222,0	- 219,25
	$J_{\text{HH}}(\Sigma_u^+)$	- 226,0	- 228,75
	$J_{\text{CH}}(\Sigma_g^+)$	155,2	149,15
	$J_{\text{CH}}(\Sigma_u^+)$	117,6	99,85
	$J_{\text{CC}}(\Sigma_g^+)$	- 1431,8	- 1441,45
	$J_{\text{CC}}(\Sigma_u^+)$	- 1622,5	- 1612,95

les couplages apparaissent comme la différence de nombres relativement grands et souvent de même ordre de grandeur.

Le Tableau 5 donne une comparaison des constantes de couplage normales obtenues avec $\zeta_{\text{H}} = 1,2$ pour l'acétylène, l'éthylène et l'éthane, avec les données expérimentales. Pour déduire celles-ci des résultats spectroscopiques, on a attribué à la constante de couplage d'un noyau avec lui-même, non mesurable expérimentalement, la valeur théorique, ce qui revient à prendre cette dernière comme « origine » des constantes normales [9].

Comparaison méthane-ammoniac-hydrogène phosphoré

Pour comparer entre elles des constantes de couplage qui font intervenir des noyaux différents, comme c'est le cas dans la série $^{13}\text{C-H}$, $^{14}\text{N-H}$, $^{31}\text{P-H}$, il est commode d'utiliser les constantes réduites

$$K_{\text{X-H}} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{1}{\gamma_{\text{X}}\gamma_{\text{H}}} J_{\text{X-H}}$$

dont les variations sont dues à des facteurs purement électroniques [1]. Non seulement les couplages $J_{\text{C-H}}$, $J_{\text{N-H}}$ et $J_{\text{P-H}}$ apparaissent avec le même signe positif comme tous les résultats théoriques obtenus jusqu'à présent sur $J_{^{13}\text{C-H}}$ mais en outre les constantes réduites correspondantes sont toutes du même ordre de grandeur (Tableau 6) et en bon accord avec l'expérience (sauf le couplage $^{14}\text{N-H}$ qui est trop faible).

Tableau 6

$K_{\text{XH}} \cdot 10^{20}$	CH_4	NH_3	PH_3
Théorique	42,68	20,0	31,37
Expérimental	41,39	50,24	37,48

Les couplages théoriques entre les protons de ces molécules montrent une dispersion beaucoup plus grande. Dans le meilleur des cas ($\zeta_{\text{H}} = 1,17$), la constante J_{gem} du méthane devient négative: $J_{\text{H-H}'} = -0,803$ Hz. La constante de couplage J_{gem} du méthane, considérée expérimentalement comme négative est donc trouvée du bon signe uniquement si l'on utilise la meilleure des fonctions d'onde SCF calculée par Pitzer [17]. Cependant, elle reste beaucoup trop petite en valeur absolue. Un ancien calcul, dû à Loeve et Salem [25]: $J_{\text{gem}} = -8$ Hz, était en bien meilleur accord avec l'expérience, mais il ne peut pas être retenu car il provient des combinaisons des données numériques issues de calculs SCF différents et la présente valeur est en accord avec les résultats actuels de ces auteurs [26].

Tableau 7

J_{HH}	$\text{CH}_4(\zeta_{\text{H}} = 1,2)$	$\text{NH}_3(\zeta_{\text{H}} = 1,2)$	$\text{PH}_3(\zeta_{\text{H}} = 1,2)$
Théorique	0,642 (-1,275)	- 9,34	- 3,90
Expérimental	-12	10,35	-13,2

Etant donné l'insuffisance du modèle à particules indépendantes pour rendre compte des constantes J_{gem} , il est pratiquement impossible de tirer des résultats théoriques une idée quelconque du signe de J_{gem} dans l'ammoniac et en particulier l'indication d'un signe opposé à celui du J_{gem} dans le méthane comme il avait été proposé [12]. Quant aux résultats sur l'hydrogène phosphoré, ils sont très comparables à ceux relatifs au méthane. La présence des orbitales $3d$ du phosphore dans le développement des orbitales moléculaires n'a qu'une influence minime sur les valeurs calculées: la contribution de celles-ci est de $+0,053$ Hz sur $-3,905$ Hz dans le cas de $J_{\text{H-H}}$ et de $+4$ Hz sur $152,5$ Hz dans le cas du $J_{\text{P-H}}$; cette dernière valeur est beaucoup plus satisfaisante que celle d'un calcul semi-empirique fait par Cowley, White et Manatt: $J_{\text{P-H}} = 66,5$ Hz (27).

Remerciements. Les auteurs désirent remercier MM les professeurs M. D. Newton (Pittsburgh) et R. M. Pitzer (Pasadena) de leur avoir communiqué des résultats de calcul inédits.

Bibliographie

1. Pople, J. A., and D. P. Santry: *Molecular Physics* **8**, 1 (1964).
- 2a. Murrell, J. M., and V. M. S. Gil: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **4**, 114 (1966).
- 2b. — P. E. Stevenson, and G. T. Jones: *Molecular Physics* **12**, 265 (1967).
- 2c. Ditchfield, R., G. T. Jones, and J. M. Murrell: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **9**, 253 (1968).
3. Hoffmann, R.: *J. chem. Physics* **39**, 1397 (1963).
4. Yonezawa, T., I. Morishima, M. Fujii, and K. Fukui: *Bull. chem. Soc. Japan* **38**, 1224 (1965).
5. Berthier, G., D. Gagnaire, et H. Faucher: *Bull. Soc. chim.*, 1872 (1968).
6. Yonezawa, T., I. Morishima, M. Fujii, and H. Kato: *Bull. chem. Soc. Japan* **40**, 487 (1967).
7. Polezzo, S., P. Cremashi, and M. Simonetta: *Chem. physic. Letters* **1**, 357 (1967).
8. Loeve, P., et L. Salem: N° 158, 14° Colloque Ampère, Ljubljana (Yougoslavie).
9. Barbier, C., and G. Berthier: *Int. J. quant. Chem.* **1**, 657 (1967).
10. Pople, J. A., J. W. McIver, and N. S. Ostlund: *J. chem. Physics* **49**, 2965 (1968).
11. Roothaan, C. C. J.: *Rev. mod. Physics* **23**, 69 (1951).
12. Kato, Y., M. Miura, and A. Saika: *Molecular Physics* **13**, 491 (1967).
13. McConnell, H. M.: *J. chem. Physics* **24**, 460 (1956).
14. Palke, W. E., et W. N. Lipscomb: *J. Amer. chem. Soc.* **88**, 2384 (1966).
15. Newton, M. D., and W. E. Palke: *J. chem. Physics* **45**, 2329 (1966).
16. Boyd, D. B., and W. N. Lipscomb: *J. chem. Physics* **46**, 910 (1967).
17. Pitzer, R. M.: *J. chem. Physics* **46**, 4871 (1967) et **47**, 965 (1967).
18. Pederson, G. A., and A. D. McLachlan: *J. chem. Physics* **45**, 628 (1965).
19. Chirgwin, B. H., and C. A. Coulson: *Proc. Roy. Soc. (London) A* **201**, 196 (1950).
20. Roothaan, C. C. J.: *J. chem. Physics* **19**, 1445 (1951).
21. Pitzer, R. M.: Ph. D, 1963, *Chemistry Physical*, 63—7842.
22. Ruedenberg, K.: *J. chem. Physics* **19**, 1433 (1951).
23. Hiroike, E.: *J. physic. Soc. Japan* **22**, 379 (1967).
24. Barfield, M., and D. M. Grant: *Advances in magnetic resonance*. J. S. Waugh Vol. I, Acad. Press, 1965, p. 148.
25. Loeve, P., and L. Salem: *J. chem. Physics* **43**, 3402 (1965).
26. — Communication personnelle.
27. Cowley, A. H., W. D. White, and S. L. Manatt: *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 6433 (1967).
28. Bernheim, R. A.: *J. chem. Physics* **40**, 3446 (1964).
29. Lynden-Bell, R. M.: *Trans. Faraday Soc.* **57**, 888 (1961).
30. Fahey, R. C., G. C. Graham, and R. L. Piccioni: *J. Amer. chem. Soc.* **88**, 193 (1966).

Dr. G. Berthier
Laboratoire de Chimie Quantique
de la Faculté des Sciences de Paris
13, rue Pierre Curie, Paris-V^e, France