

Corrélation électronique et effets de base dans l'étude de la liaison hydrogène: le dimère mixte ammoniac-eau

Annie Meunier, Bernard Lévy et Gaston Berthier

Laboratoire de Chimie ENSJF, 1 rue Maurice Arnoux, 92120 Montrouge et Laboratoire de Biochimie associé au CNRS, 13 rue Pierre et Marie Curie, 75005 Paris, France

Reçu le 24 juillet 1972

Electron Correlation and Basis Effects in the Theory of Hydrogen Bonds: The Mixed Dimer Ammonia-Water

The energy of the hydrogen bond $N\cdots H-O$ in the dimer (NH_3, H_2O) has been computed by the LCAO-MO method, using a minimal set of Slater-type orbitals optimized for the isolated monomers. The doubly occupied and virtual orbitals have been determined by the standard SCF technique, and electron correlation has been introduced by a complete second-order perturbation calculation, using different sets of equivalent MO's. The bonding energy is found to be equal to 7.66 kcal/mol at the SCF step and to 9.65 kcal/mol after second order corrections. The latter value is given by a set of equivalent MO's obtained by projecting the canonical MO's of the monomers into the space of the dimer MO's. The preceding values are reduced to 3.96 kcal/mol at the SCF step and to 4.63 kcal/mol at the second-order, if the basis extension arising from the vicinity of the two monomers inside the dimer is taken into account.

L'énergie de la liaison hydrogène $N\cdots H-O$ dans le dimère ammoniac - eau a été calculée par la méthode LCAO-MO, à l'aide d'une base minimale d'orbitales de Slater dont les exposants sont déterminés variationnellement dans les monomères isolés. Les orbitales moléculaires occupées et virtuelles ont été déterminées par un calcul SCF classique; la corrélation électronique a été introduite par un calcul de perturbation du second ordre utilisant différentes bases d'orbitales moléculaires équivalentes. L'énergie de liaison du dimère est de 7,66 kcal/mole à l'étape SCF et de 9,65 kcal/mole après correction du second ordre. Ce dernier résultat est donné par un jeu d'orbitales moléculaires équivalentes obtenues par projection des orbitales canoniques des monomères dans l'espace des orbitales du dimère. Les valeurs précédentes sont réduites à 3,96 kcal/mole à l'étape SCF et à 4,63 kcal/mole au second ordre, si l'on tient compte de l'élargissement de base provenant de la proximité des monomères dans le dimère.

Mit Hilfe der LCAO-MO-Methode wurde die Energie der $N\cdots H-O$ -Wasserstoffbrücke im Dimeren (NH_3, H_2O) berechnet. Es wurde dazu ein minimaler, für die isolierten Monomeren optimierter Basissatz von Slater-Orbitalen benutzt. Die doppelt besetzten und die virtuellen Orbitale sind mit Standard-SCF-Techniken bestimmt worden, die Elektronenkorrelation wurde durch eine Störungsrechnung zweiter Ordnung unter Benutzung von anderen Sätzen äquivalenter Orbitale eingeführt. Mit der SCF-Rechnung erhielt man eine Bindungsenergie von 7,66 kcal/mol und nach Berücksichtigung der Störung zweiter Ordnung von 9,65 kcal/mol. Der letztgenannte Wert wird aus einem Satz äquivalenter Orbitale erhalten, die durch Projektion der kanonischen Orbitale der Monomeren in den Raum der MO's der Dimeren entstehen. Diese beiden Werte werden zu 3,96 kcal/mol im SCF-Schritt und zu 4,63 kcal/mol in der zweiten Ordnung reduziert, wenn die Basiserweiterung, die durch die Annäherung der beiden Monomeren im Dimeren zustande kommt, in Betracht gezogen wird.

Les calculs non-empiriques qui ont été effectués ces dernières années à propos de la liaison hydrogène utilisent presque tous la méthode des orbitales moléculaires LCAO-SCF. Le but de ces travaux était en général d'étudier la force des liaisons hydrogène qui peuvent s'établir entre un composé donneur d'électrons et un composé accepteur et de déterminer la conformation géométrique d'énergie la plus basse pour le dimère qui en résulte (Voir Ref. [1, 2 et 3]). Le succès de tels calculs paraît plutôt surprenant si l'on remarque que ce type de liaison chimique met en jeu des atomes situés assez loin les uns des autres et des énergies très faibles par rapport aux liaisons chimiques habituelles [4]. Or, la méthode des orbitales moléculaires sous sa forme la plus simple met en oeuvre des fonctions d'onde dont le comportement devient de plus en plus incorrect à mesure que les distances internucléaires grandissent; en outre, l'énergie de la liaison hydrogène (quelques kcal/mole) est un nombre extrêmement petit par rapport aux énergies totales des molécules elles-mêmes ($5 \cdot 10^4$ kcal/mole pour l'eau), de telle sorte qu'une évaluation de cette quantité par différence des énergies trouvées pour le dimère et les monomères exige en principe une précision considérable sur les énergies totales. On a bien observé empiriquement que les différences d'énergies obtenues par la théorie du champ self-consistant sont quand même utilisables pour l'interprétation de certains phénomènes chimiques, pourvu que la transformation envisagée mette en jeu des molécules à couches électroniques complètes et n'entraîne pas un changement du nombre total d'électrons appariés, ce qui signifie probablement que l'énergie de corrélation reste approximativement constante au cours de la réaction [5]; une condition un peu plus stricte serait que ni le nombre de paires d'électrons, ni celui des termes d'interaction entre liaisons adjacentes ne changent [6]. Mais il semble difficile de décider *ex nihilo* si et comment les critères précédents s'appliquent aux associations par liaison hydrogène, et cela justifie à notre avis la réalisation de calculs dépassant le stade SCF, même si par ailleurs les orbitales moléculaires utilisées à cet effet proviennent d'un calcul SCF encore loin de la limite Hartree-Fock.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés au dimère mixte ammoniac-eau qui contient une liaison hydrogène $N \cdots H-O$. Les raisons de ce choix sont les suivantes: une énergie d'association assez forte, probablement voisine de celle des dimères $(NH_3)_2$ et $(H_2O)_2$ ($\Delta H_{exp} = 4,4$ kcal/mole et $5,0$ kcal/mole [8]), et une structure géométrique partiellement connue (la distance d_{N-O} séparant les atomes d'azote et d'oxygène dans la liaison $N \cdots H-O$ vaut $2,775 \text{ \AA}$ [7], les trois atomes étant vraisemblablement sur la même droite).

Pour réaliser la présente étude, nous avons fait l'hypothèse que dans le dimère mixte (NH_3, H_2O) chacun des monomères conserve le plus possible sa conformation géométrique d'équilibre. Les seuls degrés de liberté qui ont été considérés sont la distance d'approche d_{N-O} et la longueur d_{O-H_1} de la liaison impliquée dans la liaison hydrogène. Les deux monomères ont été placés en position décalée, les liaisons extérieures $N-H$ et $O-H$ et les angles au voisinage de l'azote et de l'oxygène ont été pris égaux aux données expérimentales relatives aux monomères ($d_{N-H} = 1,014 \text{ \AA}$, $\widehat{HNH} = 107^\circ$, $d_{O-H_2} = 0,958 \text{ \AA}$, $\widehat{HOH} = 105^\circ$); les mêmes valeurs ont été utilisées pour l'étude des monomères isolés.

Pour évaluer l'énergie du dimère et de ses composantes, nous avons choisi comme base de développement des orbitales moléculaires les fonctions déterminées

par Switkes *et coll.* [10]; il s'agit d'une base d'orbitales atomiques de Slater usuelle, mais dont les exposants orbitaux ont été obtenus par minimisation de l'énergie SCF totale des monomères. Du point de vue énergétique, une telle base donne au stade SCF des résultats relativement proches de ceux d'une base double-zêta (pour NH_3 $E_{\text{SCF}} = -56,007$ u.a. contre $-56,099$ u.a. avec une base double-zêta [11]). D'après les renseignements qu'on peut tirer des calculs multiconfigurationnels effectués sur des molécules polyatomiques simples [20], l'énergie de corrélation susceptible d'être retirée d'une base minimale n'est que de 20% environ de l'énergie de corrélation totale (pour NH_3 $E_{\text{cor}} = -0,38$ u.a.), mais il a été montré dans l'étude des barrières de rotation, phénomène mettant en jeu des variations d'énergie du même ordre de grandeur que dans les associations par liaison hydrogène, qu'une base assez restreinte donne déjà des informations significatives sur l'importance des effets de corrélation [13].

Le principe de la méthode suivie ici consiste à utiliser la théorie des perturbations pour évaluer la correction du second ordre qu'il convient d'apporter aux énergies SCF de chaque molécule (dimère et monomères isolés) par suite de l'interaction de configuration; la partition d'Epstein-Nesbet est utilisée pour construire l'hamiltonien d'ordre zéro de la perturbation et toutes les configurations diexcitées sont prises en compte (voir par exemple [14]). Le calcul de perturbation a été fait pour plusieurs bases d'orbitales moléculaires équivalentes à l'ordre zéro, mais différant entre elles à l'ordre deux à la suite de transformations unitaires ayant pour but de relocaliser les orbitales moléculaires du traitement SCF.

1. Résultats

Le Tableau 1 contient les valeurs qu'on trouve pour l'énergie de la liaison $\text{N}\cdots\text{H}-\text{O}$ en faisant la différence entre la somme des énergies des monomères isolés et l'énergie du dimère au même stade de calcul. A l'issue du traitement SCF on obtient une énergie de liaison ΔE_{SCF} de 6,74 kcal/mole en prenant pour les paramètres géométriques du système les valeurs standard $d_{\text{N}-\text{O}} = 2,775$ Å, $d_{\text{O}-\text{H}_1} = 0,958$ Å. Si l'on fait varier la distance $d_{\text{O}-\text{H}_1}$ en maintenant $d_{\text{N}-\text{O}}$ fixe, l'énergie de liaison passe à 7,66 kcal/mole pour le minimum d'énergie, qui est obtenu pour une distance $\text{O}-\text{H}_1$ un peu plus grande: 0,980 Å.

Quand on calcule par perturbation la fraction de l'énergie de corrélation contenue dans la base d'orbitales atomiques des monomères et du dimère, et qu'on évalue par différence la correction de corrélation ΔE_{cor} sur l'énergie de liaison ΔE_{SCF} déterminée précédemment, on constate que l'effet de corrélation ainsi introduit agit différemment selon les orbitales moléculaires utilisées:

1) en partant des orbitales moléculaires canoniques qui proviennent des calculs LCAO-SCF effectués sur les trois molécules (ammoniac, eau et dimère), c'est-à-dire d'un jeu d'orbitales occupées et virtuelles diagonalisant les opérateurs de Fock correspondants, on trouve au minimum d'énergie du dimère une faible diminution de l'énergie de liaison ($\Delta E_{\text{SCF}} + \Delta E_{\text{cor}}$): 7,50 kcal/mole pour $d_{\text{O}-\text{H}_1} = 1,007$ Å, $d_{\text{N}-\text{O}}$ restant fixé à 2,775 Å.

2) en partant d'orbitales équivalentes, localisées sur les différentes liaisons chimiques par application de la transformation de Boys [15] d'une part aux

Tableau 1. Energie de liaison du système ammoniac-eau
 Les corrections d'ordre 1 dues aux défauts de self-consistance des orbitales des monomères après extension de base (cas (e)) ont été incluses dans ΔE_{SCF}

$d_{\text{N-O}}$ (Å)	$d_{\text{O-H}_1}$ (Å)	Energie de liaison N...H—O (en kcal/mole)			
		ΔE_{SCF}	$\frac{\Delta E_{\text{cor}}}{\text{(a)}}$	(b)	(c)
2,700	}	(d) + 6,7388	− 1,3881	+ 0,9093	+ 0,4462
		(d) + 7,1938	− 1,4646	+ 0,7762	+ 0,3909
		(e) + 3,6565			− 0,6269
2,775	}	(d) + 7,2848	− 1,5274	+ 0,6633	+ 0,3326
		(d) + 7,6487	− 0,6639	+ 1,5732	+ 1,2908
2,837	}	(e) + 3,9853			+ 0,2228
		(d) + 7,4435	+ 0,0634	+ 2,3080	+ 2,1009
2,775	}	(e) + 3,6527			+ 0,9764
		(d) + 6,9453	+ 0,5986	+ 2,8658	+ 2,6964
2,775	}	(e) + 3,0666			+ 1,5437
		(d) + 6,1810	+ 1,1176	+ 3,4306	+ 3,2806
		(e) + 2,2070			+ 2,0890

(a) perturbation en O.M. canoniques.

(b) perturbation en O.M. localisées.

(c) perturbation en O.M. projetées.

(d) H₂O et NH₃ calculés dans leur base propre.

(e) H₂O et NH₃ calculés dans la base du dimère.

orbitales canoniques occupées et d'autre part aux orbitales canoniques virtuelles de chaque molécule, on constate au contraire une augmentation de l'énergie de liaison: 9,82 kcal/mole pour $d_{\text{O-H}_1} = 1,011$ Å ($d_{\text{N-O}}$ restant à 2,775 Å).

3) en partant d'orbitales canoniques pour les monomères et d'orbitales équivalentes construites par projection *ad hoc* dans le dimère, on trouve un résultat peu différent du précédent: 9,65 kcal/mole pour $d_{\text{O-H}_1} = 1,013$ Å. La transformation effectuée sur le dimère consiste à projeter les orbitales canoniques occupées φ_{1i} des monomères dans l'espace engendré par les orbitales canoniques occupées φ_{2j} du dimère, ce qui fournit pour le dimère un nouveau jeu d'orbitales:

$$\varphi'_{2i} = \sum_j \langle \varphi_{1i} | \varphi_{2j} \rangle \varphi_{2j}$$

où les $\langle \varphi_{1i} | \varphi_{2j} \rangle$ sont des intégrales de recouvrement entre orbitales moléculaires; ces fonctions sont ensuite réorthogonalisées par la méthode d'orthogonalisation symétrique de Löwdin [16]. On construit de la même façon un jeu d'orbitales virtuelles φ''_{2i} en projetant les virtuelles canoniques φ_{1i} des monomères dans l'espace orthogonal aux orbitales occupées φ_{2j} construites précédemment:

$$\varphi''_{2i} = \varphi_{1i} - \sum_j \langle \varphi_{1i} | \varphi_{2j} \rangle \varphi'_{2j}$$

et en les réorthogonalisant par la méthode de Löwdin. Un tel procédé au lieu de transformer les orbitales moléculaires du dimère en orbitales de liaison ou de paire libre équivalentes, comme les méthodes de localisation usuelles, fait ré-

apparaître du mieux possible les orbitales canoniques des deux monomères à l'intérieur de la fonction d'onde du dimère, en accord avec la description classique d'un complexe moléculaire.

Il ressort du Tableau 1 que, quel que soit le jeu d'orbitales moléculaires utilisées, l'énergie de la liaison hydrogène $N \cdots H-O$ est grandement modifiée (de l'ordre de 20%) sous l'effet de la corrélation électronique introduite par un calcul de perturbation du second ordre, alors que l'énergie totale de chaque molécule ($-75,703$, $-56,007$ et $-131,721$ u.a. pour H_2O , NH_3 et $HO-H \cdots NH_3$) est seulement modifiée de moins de 0,1%; d'autre part la valeur numérique finale $\Delta E_{SCF} + \Delta E_{cor}$ est sans doute trop forte par rapport à l'énergie à laquelle on s'attend pour une liaison hydrogène de ce type.

Les conclusions précédentes subsistent si on fait varier la distance d_{N-O} des deux monomères dans le dimère en maintenant la longueur de la liaison $O-H$ impliquée dans le pont hydrogène à la valeur standard $d_{O-H_1} = 0,958$ Å. L'énergie totale du dimère est minimum pour la distance $d_{N-O} = 2,837$ Å au stade SCF; cette longueur d'équilibre est légèrement diminuée au second ordre: d_{N-O} vaut 2,815 Å, 2,810 Å et 2,815 Å après perturbation en orbitales canoniques (jeu n° 1), localisées (jeu n° 2) ou projetées (jeu n° 3), se rapprochant ainsi de la valeur expérimentale de 2,775 Å. Des calculs antérieurs limités au stade SCF attribuaient au dimère ammoniac-eau une énergie de liaison un peu plus faible: $\Delta E_{SCF} = 5,8$ kcal/mole mais pour une distance d'équilibre beaucoup plus grande: $d_{N-O} = 3,12$ Å [1].

La stabilisation exagérée du dimère dans les calculs précédents s'explique facilement si l'on remarque que la description réalisée par une approximation du type LCAO s'améliore quand on passe de deux monomères isolés à un dimère: en effet, chacun d'eux peut alors utiliser les orbitales de l'autre pour enrichir sa propre base, ce qui déséquilibre le bilan énergétique de l'association au profit du dimère. Pour compenser cet effet de base propre au dimère, on peut prendre comme énergie d'association des deux monomères la différence entre l'énergie totale du dimère et celles des monomères, chacune d'elles étant calculée à l'aide d'une base élargie comprenant les orbitales atomiques de l'autre monomère telles qu'elles sont placées dans le dimère. En outre, au lieu de déterminer les orbitales canoniques dans la base élargie par un calcul SCF direct, on a préféré modifier les orbitales occupées primitives en y incorporant les termes représentant le mélange des configurations fondamentale et monoexcitées (voir par exemple [17]).

Les résultats du Tableau 1 confirment l'hypothèse que les effets de base sont à l'origine des valeurs trop élevées qu'on trouve tant à l'ordre zéro qu'à l'ordre deux pour l'énergie de liaison du dimère. Au stade SCF, celle-ci est réduite de moitié: $\Delta E_{SCF} = 3,96$ kcal/mole pour $d_{N-O} = 2,775$ Å et $d_{O-H_1} = 0,983$ Å. Les calculs de perturbation ont été faits pour les monomères avec les orbitales canoniques et pour le dimère avec les orbitales projetées. Si l'on ajoute aux orbitales moléculaires virtuelles de chaque monomère l'ensemble des orbitales occupées et virtuelles de l'autre, on constate que la correction du second ordre ΔE_{cor} à l'énergie de liaison du dimère est très diminuée: 0,67 kcal/mole au lieu de 2,0 d'où une énergie de liaison ($\Delta E_{SCF} + \Delta E_{cor}$) égale à 4,63 kcal/mole pour $d_{N-O} = 2,775$ Å et $d_{O-H_1} = 1,013$ Å. Ce dernier résultat est par son ordre de grandeur en accord avec ce qu'on doit attendre d'une liaison hydrogène du type $N \cdots H-O$.

Il a été proposé par ailleurs d'évaluer l'effet d'enrichissement de base sur chaque monomère en incluant dans le calcul de perturbation uniquement les orbitales moléculaires virtuelles de l'autre monomère [18]. Dans le cas présent la correction du second ordre ΔE_{cor} passe de 0,7 à 1,3 kcal/mole, d'où une énergie de liaison du même ordre de grandeur que précédemment.

2. Analyse structurale de l'énergie de la liaison H

Selon un procédé d'analyse développé récemment (voir par exemple [19–21]), il est possible de décomposer l'énergie de liaison du dimère, telle qu'elle est donnée par la méthode des orbitales moléculaires, en plusieurs composantes reliées directement au mécanisme de formation de la liaison hydrogène.

Les résultats du Tableau 2 montrent que les composantes de l'énergie de liaison, tant attractives (énergies coulombienne ΔE_C et de réarrangement ΔE_R) que répulsive (énergie d'échange ΔE_E), sont toutes supérieures en valeur absolue à l'énergie de liaison ΔE_{SCF} elle-même. Si l'élargissement de base décrit plus haut modifie la valeur numérique de ces composantes, il laisse à peu près inchangée la résultante (répulsive) des termes coulombien et d'échange; il a pour effet principal de diminuer l'énergie de réarrangement ΔE_R et par suite l'énergie de la liaison $\text{N}\cdots\text{H}-\text{O}$.

Grâce à l'emploi d'orbitales localisées par projection, il est également possible de présenter une analyse structurale de la contribution de la corrélation ΔE_{cor} à l'énergie de liaison du dimère. Les composantes du second ordre de l'énergie de liaison s'obtiennent par différence entre les termes relatifs aux monomères et ceux relatifs au dimère et comprennent donc deux composantes intragroupement (l'une pour H_2O , l'autre pour NH_3), une composante de dispersion et une de transfert de charge.

Alors que les composantes intra- H_2O et intra- NH_3 donnent la plus grande partie de l'énergie de corrélation obtenue au second ordre pour le dimère (respectivement 40 et 50%), leur contribution à l'énergie de la liaison H est en général

Tableau 2. Décomposition de l'énergie de liaison $\text{N}\cdots\text{H}-\text{O}$ (en u.a.)

$d_{\text{O}-\text{H}_1}$ Å	ΔE_{SCF}			ΔE_{cor}			
	Coulomb	Echange	Réarrangement	Intra- H_2O	Intra- NH_3	Transfert de charge	Dispersion
	ΔE_C	ΔE_E	ΔE_R				
0,958	(1) +0,0284	-0,0321	+0,0152	-0,00354	-0,00077	+0,00432	+0,00061
	(2) +0,0351	-0,0388	+0,0095	-0,00354	-0,00070	+0,00262	+0,00061
0,980	(1) +0,0303	-0,0351	+0,0165	-0,00245	-0,00082	+0,00467	+0,00065
	(2) +0,0375	-0,0422	+0,0106	-0,00245	-0,00074	+0,00289	+0,00065
1,015	(1) +0,0332	-0,0402	+0,0188	-0,00081	-0,00090	+0,00529	+0,00072
	(2) +0,0412	-0,0480	+0,0124	-0,00081	-0,00081	+0,00337	+0,00072

(1) H_2O et NH_3 étant calculés dans leur base propre.

(2) H_2O et NH_3 étant calculés dans la base du dimère.

inférieure à celle de la composante de transfert de charge (Tableau 2). L'influence du terme de dispersion est minime, tant en ce qui concerne les diexcitations du type $\text{OH}_1' \text{NH} \rightarrow \text{OH}_1'^* \text{NH}^*$ que les diexcitations mettant en jeu le doublet de l'azote et les électrons de la liaison $\text{O}-\text{H}_1'$.

L'emploi d'une base élargie pour le calcul de l'énergie des monomères laisse inchangée la composante de dispersion et ne modifie pas sensiblement les composantes intra-groupements de l'énergie de liaison du dimère. L'effet principal produit par cet élargissement est une diminution de la composante de transfert de charge, du fait qu'il apparaît alors une composante de ce type dans l'énergie d'ordre 2 de chaque monomère: c'est essentiellement là l'origine de l'abaissement de l'énergie de liaison.

Remerciements. L'ensemble des calculs rapportés ici a été effectué sur les ordinateurs du CIRCE (Orsay) que nous remercions pour son assistance.

Bibliographie

1. Kollman, P. A., Allen, L. C.: *J. Amer. chem. Soc.* **93**, 4991 (1971).
2. Dreyfus, M., Maigret, B., Pullman, A.: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **17**, 109 (1970).
3. Clementi, E., Mehl, W., Von Niessen, W.: *J. Chem. Physics* **54**, 508 (1971).
4. Coulson, C. A.: *Research (London)* **10**, 149 (1957).
5. Snyder, L. C., Basch, H.: *J. Amer. chem. Soc.* **91**, 2189 (1969).
6. Gélus, M., Ahlrichs, R., Staemmler, V., Kutzelnigg, W.: *Chem. Physics Letters* **7**, 503 (1970).
7. Olovsson, I., Templeton, D. H.: *Acta crystallogr.* **12**, 827 (1959).
8. Pimentel, G. C., McClellan, A. L.: *The hydrogen bond*, Appendix 3. San Francisco Freeman and Co. 1960.
9. Kollman, P. A.: *J. Amer. chem. Soc.* **94**, 1837 (1972).
10. Switkes, E., Stevens, R. M., Lipscomb, W. N.: *J. chem. Physics* **51**, 5229 (1969).
11. Kaldor, U., Shavitt, I.: *J. chem. Physics* **45**, 888 (1966).
12. Lévy, B.: *Int. J. quant. Chemistry* **4**, 297 (1970); Thèse, N° CNRS AO 5271, Paris (1971).
13. Lévy, B., Moireau, M. C.: *J. chem. Physics* **54**, 3316 (1971).
14. Masson, A., Lévy, B., Malrieu, J. P.: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **18**, 193 (1970).
15. Foster, J. M., Boys, S. F.: *Rev. mod. Physics* **32**, 300 (1960).
16. Löwdin, P. O.: *J. chem. Physics* **18**, 365 (1950).
17. Lefebvre, R.: In: *Modern quantum chemistry*, Part I, p. 125. New York: Academic Press 1965.
18. Daudey, J. P., Claverie, P., Malrieu, J. P.: *J. chem. Physics*, à paraître.
19. Löwdin, P. O.: *Philos. Mag. Suppl.* **5**, 1 (1956).
20. Dreyfus, M., Pullman, A.: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **19**, 20 (1970).
21. Kollman, P. A., Allen, L. C.: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **18**, 399 (1970).

Dr. G. Berthier
Institut de Biologie Physico-chimique
13, rue P. et M. Curie
F-75005 Paris, France