

Introduction de la matrice densité de paire dans l'étude théorique du pK des états excités

R. CONSTANCIEL

Centre de Mécanique Ondulatoire Appliquée, 23, rue du Maroc, Paris et Université de Paris VI

Reçu le 3 janvier 1972

Introduction of the Pair Density Matrix in the Theoretical Study of the pK -Value of Excited States

We have shown, by applying the perturbation theory to the excited states, the influence of the pair polarizability on the first order variation of the energy. The introduction of this new term allows us to account for the pK difference between the first excited states, singlet and triplet, of the conjugated molecules.

On a mis en évidence, en appliquant la théorie des perturbations aux états excités, l'influence de la polarisabilité de paire dans la variation de l'énergie au premier ordre. L'introduction de ce nouveau terme permet de rendre compte de la différence de pK entre les premiers états excités, singulet et triplet, des molécules conjuguées.

Mit Hilfe einer Anwendung der Störungstheorie erster Ordnung wird der Einfluß der Paarpolarisierbarkeit auf die Energie gezeigt. Die Einführung dieses neuen Terms erlaubt eine Berücksichtigung der Differenz des pK -Wertes zwischen dem ersten angeregten Singulett- und Triplettzustand eines konjugierten Moleküls.

Introduction

Förster [1], Weller [2], puis Jackson et Porter [3] ont étudié les réactions d'équilibre acido-basique des molécules dans leur état fondamental et dans leurs premiers états excités. Ils ont montré que les valeurs du pK sont susceptibles de subir des variations lorsque le système en équilibre est soumis à l'action d'un rayonnement ultraviolet.

La méthode du cycle de Förster [1] permet de calculer la variation de pK avec l'excitation, en fonction de grandeurs obtenues au moyen des méthodes de la chimie quantique. Ainsi,

$$\Delta pK = pK^* - pK^F \# \frac{\Delta E_{A^-} - \Delta E_{AH}}{kT} \log e$$

où ΔE_{AH} et ΔE_{A^-} représentent les énergies des premières transitions, singulet ou triplet, pour l'acide ou la base conjuguée respectivement.

Coulson et Jacobs [4] ont pu établir, dans l'approximation de Hückel, que les différences de pK entre l'état fondamental et le premier état excité singulet sont liées qualitativement à la variation de charge, lors de l'excitation, de l'atome qui subit la protonation ou la déprotonation. Plus généralement, il existe une relation entre les différences de pK et la variation de tous les éléments de la matrice de densité monoélectronique P pouvant se traduire, par exemple, par une modifica-

tion du moment polaire [5]. De même, après avoir introduit explicitement les termes de répulsion électronique, de nombreux auteurs ont tenté de rendre compte de la différence de comportement des états excités singulet et triplet par l'emploi des charges [6–7], mais la valeur explicative de ces grandeurs est dans ce cas plus discutable. En effet, on constate que, pour une configuration donnée, les matrices de densité P^S de l'état singulet et P^T de l'état triplet sont égales. On peut, il est vrai, faire apparaître des différences entre P^S et P^T en effectuant un calcul d'interaction de configuration: malheureusement les éléments de ces matrices sont très sensibles au choix de la base de configurations [8], l'ordre de grandeur relatif des charges pouvant même être inversé lorsqu'on étend la base [9]. Il semble donc très dangereux de vouloir interpréter l'expérience à l'aide des charges calculées dans les états excités si on ne peut développer les fonctions d'onde sur une base complète de configurations. Dans les cas favorables où ce calcul a pu être effectué, on n'a pas obtenu de différence significative entre P^S et P^T : ceci semble montrer que les charges obtenues par la méthode des interactions de configuration ne sont pas de bons indices de la réactivité des états excités.

L'étude des grandeurs énergétiques, telle que l'intégrale d'échange K , permet de rendre compte des différences de propriété entre les premiers états excités et d'en comprendre l'origine qui est essentiellement la corrélation de Fermi [10–11]. Bertran, Chalvet et Daudel ont appliqué avec succès cette méthode au problème des équilibres acido-basiques [9]. Il apparaît ainsi que des indices de réactivité raisonnables doivent être définis à partir de considérations énergétiques, ce qui nécessite d'utiliser non plus seulement les éléments de la matrice de densité monoélectronique P , mais aussi ceux de la matrice de densité biélectronique Q [12–13].

L'objet de ce travail est de montrer, à l'aide de la théorie de perturbation au premier ordre, l'intérêt qu'il y a à introduire la matrice Q . L'interprétation physique simple qui se dégage de cette approche sera illustrée dans des publications ultérieures par des applications numériques sur quelques exemples particuliers.

I. Théorie de perturbation dans les états excités

On suppose que le hamiltonien du système formé de la molécule et du proton est une somme d'opérateurs $\hat{H}_1(i)$ et $\hat{H}_2(i, j)$ agissant sur les coordonnées d'espace d'une ou deux particules seulement. Dans le cadre de l'approximation π^1 , $\hat{H}_1(i)$ est l'opérateur de coeur $\hat{H}^c(i)$, et $\hat{H}_2(i, j)$ est l'opérateur d'interaction coulombienne $\frac{1}{|r_i - r_j|}$. Dans une base orthogonale d'orbitales atomiques π l'énergie d'un système de n électrons, dans le champ du coeur sigma de la molécule, s'écrit [14]:

$$E = \text{Tr } P_1 H_1 + \frac{1}{2} \text{Tr } P_2 H_2 \quad (1)$$

où H_1 et H_2 sont les matrices ($n \times n$) et ($n^2 \times n^2$) des opérateurs \hat{H}_1 et \hat{H}_2 , et P_1 et P_2 sont les matrices de densité réduites à une et deux particules [14] satisfaisant aux

¹ Les résultats obtenus dans ce cas particulier restent valables lorsqu'on tient compte de tous les électrons.

conditions de normalisation :

$$\text{Tr } \mathbf{P}_1 = n, \quad (2a)$$

$$\text{Tr } \mathbf{P}_2 = n(n-1), \quad (2b)$$

$$\text{Tr}' \mathbf{P}_2 = \mathbf{P}_1(n-1). \quad (2c)$$

Si on définit [15] un opérateur hamiltonien réduit à deux particules

$$\hat{K}(1, 2) = \frac{1}{1, 2(n-1)} [\hat{H}_1(1) + \hat{H}_1(2)] + \hat{H}_2(1, 2)$$

on peut aussi écrire l'énergie sous la forme

$$E = \frac{1}{2} \text{Tr } \mathbf{P}_2 \mathbf{K}. \quad (3)$$

Le choix d'une base d'orbitales atomiques dans laquelle l'approximation de recouvrement différentiel nul (ZDO) est justifiée, permet d'écrire l'énergie en terme de matrices d'ordre n seulement

$$E = \text{Tr } \mathbf{P} \mathbf{H} + \frac{1}{2} \text{Tr } \mathbf{Q} \mathbf{\Gamma}. \quad (4)$$

Dans cette expression, on a adopté les nouvelles notations simplifiées :

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}_1 \quad \text{et} \quad \mathbf{H} = \mathbf{H}_1.$$

En effet, dans une telle base, les éléments de la matrice \mathbf{H}_2 sont définis par la relation :

$$\langle pq | \hat{H}_2 | rs \rangle = \langle p | \hat{F} | q \rangle \delta_{pr} \delta_{qs} \quad (5)$$

où $\langle p | \hat{F} | q \rangle$ est l'intégrale de répulsion coulombienne γ_{pq} . L'énergie est alors complètement déterminée en fonction des seuls éléments

$$\langle p | \hat{Q} | q \rangle = \langle pq | \hat{P}_2 | pq \rangle \quad (6)$$

qui représentent la densité de probabilité multipliée par $n(n-1)$ de rencontrer simultanément deux électrons dans les deux domaines disjoints de l'espace où sont localisées (implicitement, dans l'approximation ZDO) les orbitales atomiques p et q . On déduit immédiatement de la condition de normalisation (2b) que la somme des éléments de la matrice \mathbf{Q} est constante et égale à $n(n-1)$.

Nous admettons que l'approche d'un proton modifie uniquement \mathbf{H} [16]. Au premier ordre de la théorie de perturbation, la variation $E^{(1)}$ de l'énergie est alors donnée par :

$$E^{(1)} = \text{Tr } \mathbf{P} \mathbf{H}^{(1)} + \text{Tr } \mathbf{P}^{(1)} \mathbf{H} + \frac{1}{2} \text{Tr } \mathbf{Q}^{(1)} \mathbf{\Gamma} \quad (7a)$$

ou, en introduisant l'opérateur hamiltonien réduit à deux particules $\mathbf{K}(1, 2)$

$$E^{(1)} = \text{Tr } \mathbf{P} \mathbf{H}^{(1)} + \frac{1}{2} \text{Tr } \mathbf{P}_2^{(1)} \mathbf{K}. \quad (7b)$$

Lorsque l'énergie à l'ordre zéro est calculée dans l'approximation du champ auto-cohérent, on montre que les deux derniers termes du membre de droite de l'équation (7a) s'annulent identiquement [17]; dans ce cas, la variation d'énergie se réduit à

$$E^{(1)} = \text{Tr } \mathbf{P} \mathbf{H}^{(1)} \quad (8)$$

et les éléments de la matrice \mathbf{P} sont alors des indices statiques [18] en même temps que de bons indices de réactivité, puisque leur connaissance suffit à déterminer $E^{(1)}$. Dès que l'on sort du cadre de la méthode SCF, il faut tenir compte des termes correctifs $\mathbf{P}^{(1)}$ et $\mathbf{Q}^{(1)}$ (ou $\mathbf{P}_2^{(1)}$) et les éléments de la matrice \mathbf{P} ne sont plus nécessairement des indices de réactivité raisonnables, puisque la relation (8) n'est pas satisfaite en général [12-13].

II. Etude quantitative

A. Définition d'un indice de réactivité pour les premiers états excités

Ce qui précède s'applique, en particulier, à l'étude des premiers états excités singulet (S) et triplet (T) des molécules conjuguées dans l'approximation où on utilise pour représenter ces états les orbitales moléculaires autocohérentes de l'état fondamental. Dans ce cas, la variation d'énergie au premier ordre, donnée par l'équation (7a) est:

$$(E^{\mathcal{S}})^{(1)} = \text{Tr} \mathbf{P}^{\mathcal{S}} \mathbf{H}^{(1)} + \text{Tr} (\mathbf{P}^{\mathcal{S}})^{(1)} \mathbf{H} + \frac{1}{2} \text{Tr} (\mathbf{Q}^{\mathcal{S}})^{(1)} \mathbf{F} \quad (9a)$$

ou bien, suivant (7b)

$$(E^{\mathcal{S}})^{(1)} = \text{Tr} \mathbf{P}^{\mathcal{S}} \mathbf{H}^{(1)} + \frac{1}{2} \text{Tr} (\mathbf{P}_2^{\mathcal{S}})^{(1)} \mathbf{K}. \quad (9b)$$

On introduit maintenant une matrice $\mathbf{X}^{\mathcal{S}}$ dont on admettra, par analogie avec la formule (8), que les éléments $(X^{\mathcal{S}})_{pq}$ sont de «bons» indices de réactivité pour les états (S) ou (T) si on peut écrire:

$$(E^{\mathcal{S}})^{(1)} = \text{Tr} \mathbf{X}^{\mathcal{S}} \mathbf{H}^{(1)} \quad (10a)$$

ou encore:

$$(X^{\mathcal{S}})_{pq} = \frac{\partial E^{\mathcal{S}}}{\partial H_{pq}} \quad \forall p, q. \quad (10b)$$

Comparant avec l'équation (9b), on obtient pour expression des éléments des matrices $\mathbf{X}^{\mathcal{S}}$

$$(X^{\mathcal{S}})_{pq} = (P^{\mathcal{S}})_{pq} + \frac{1}{2} \sum_{r,s} \sum_{u,v} \left[\frac{\partial}{\partial H_{pq}} (P_2^{\mathcal{S}})^{(1)} \right]_{rs,uv} K_{rs,uv}. \quad (11)$$

Si l'on admet que pour simuler la fixation d'un proton sur le sommet x d'une molécule, il suffit de modifier l'élément diagonal H_{xx} de la matrice \mathbf{H} , la variation d'énergie est donnée par l'expression:

$$(E^{\mathcal{S}})^{(1)} = (X^{\mathcal{S}})_{xx} H_{xx}^{(1)} \quad (12)$$

où $(X^{\mathcal{S}})_{xx} = \frac{\partial E^{\mathcal{S}}}{\partial H_{xx}}$ est la pente de la courbe représentant la valeur de l'énergie en fonction du paramètre H_{xx} .

Lorsqu'on représente sur un diagramme les variations des énergies de transition (l'énergie de l'état fondamental étant prise comme référence), on obtient des courbes dont la pente est donnée par:

$$\frac{\partial}{\partial H_{xx}} (E^{\mathcal{S}} - E^F) = (X^{\mathcal{S}})_{xx} - q_x^F \quad (13)$$

où q_x^F est la charge portée par l'atome x dans l'état fondamental. En développant l'expression de $(X^{\tilde{T}})_{xx}$, on a :

$$\frac{\partial}{\partial H_{xx}}(E^{\tilde{T}} - E^F) = (q_x^{\tilde{T}} - q_x^F) + \frac{1}{2} \sum_{rs} \sum_{uv} \left[\frac{\partial}{\partial H_{xx}} (P_2^{\tilde{T}(1)})_{rs,uv} \right] K_{rs,uv}. \quad (14)$$

Le premier terme est égal à la différence de charge lors de l'excitation. Le second terme résulte de l'introduction de la polarisabilité de paire $P_2^{(1)}$: sa valeur est différente selon que l'état considéré est singulet ou triplet [19]. Ce résultat est général et s'applique au cas où la fonction d'onde est développée dans une base étendue de configurations.

Dans le cas le plus simple où les états excités (S) et (T) sont représentés par une configuration monoexcitée unique ($i \rightarrow m$), i et m désignant les orbitales moléculaires occupées une fois, il est facile de réduire la formule générale (9a, b) à la forme (10a). Les éléments des matrices $P^{\tilde{T}}$ et $Q^{\tilde{T}}$ sont définis, en effet, par les relations suivantes :

$$\begin{aligned} P_{pq}^{\tilde{T}} &= P_{pq}^* = P_{pq}^F + D_{pq}^- \\ Q_{pq}^T &= P_{pp}^* P_{qq}^* - \frac{1}{2} (P_{pq}^*)^2 - \frac{1}{2} (D_{pq}^+)^2 \\ Q_{pq}^S &= Q_{pq}^T + (D_{pq}^+)^2 - (D_{pq}^-)^2 \end{aligned} \quad (15)$$

avec

$$\begin{aligned} P_{pq}^F &= 2 \sum_j^{\text{occ}} c_{jp} c_{jq} \\ D_{pq}^{\pm} &= c_{mp} c_{mq} \pm c_{ip} c_{iq}. \end{aligned} \quad (16)$$

On constate que les variations $(Q^{\tilde{T}})^{(1)}$ s'expriment en fonction des variations $(P^*)^{(1)}$ et $(D^{\pm})^{(1)}$: ces dernières sont alors calculées au moyen des polarisabilités Π^* et Π^{\pm} définies à partir de formules [20] analogues à celles proposées pour l'état fondamental par Coulson et Longuet-Higgins [21]:

$$\begin{aligned} (P_{pq}^*)^{(1)} &= \sum_{rs} \Pi_{pq,rs}^* H_{rs}^{(1)} \\ (D_{pq}^{\pm})^{(1)} &= \sum_{rs} \Pi_{pq,rs}^{\pm} H_{rs}^{(1)} \end{aligned} \quad (17)$$

avec

$$\Pi_{pq,rs}^* = \Pi_{pq,rs}^F + \Pi_{pq,rs}^-.$$

Lorsque le paramètre H_{xx} varie, l'expression analytique de la pente s'obtient en fonction des polarisabilités, atome-atome et atome-liaison seulement, définies par les formules suivantes :

$$\begin{aligned} \Pi_{pq,xx}^F &= 2 \sum_j^{\text{occ}} \sum_l^{\text{vir}} \frac{c_{jp} c_{lq} + c_{lp} c_{jq}}{\varepsilon_j - \varepsilon_l} c_{jx} c_{lx} \\ \Pi_{pq,xx}^{\pm} &= \sum_{k \neq m} \frac{c_{kp} c_{mq} + c_{mp} c_{kq}}{\varepsilon_m - \varepsilon_k} c_{kx} c_{mx} \\ &\quad \pm \sum_{k \neq i} \frac{c_{kp} c_{iq} + c_{ip} c_{kq}}{\varepsilon_i - \varepsilon_k} c_{kx} c_{ix}. \end{aligned} \quad (18)$$

B. Etude de la différence singulet-triplet

a) *Utilisation de l'intégrale d'échange.* La variation de la différence d'énergie singulet-triplet s'écrit, d'après l'équation (9a):

$$(E^S - E^T)^{(1)} = \text{Tr}(\mathbf{P}^S - \mathbf{P}^T) \mathbf{H}^{(1)} + \text{Tr}(\mathbf{P}^S - \mathbf{P}^T)^{(1)} \mathbf{H} + \frac{1}{2} \text{Tr}(\mathbf{Q}^S - \mathbf{Q}^T)^{(1)} \mathbf{F}. \quad (19)$$

Dans l'approximation où l'on représente les états (S) et (T) par une configuration monoexcitée unique ($i \rightarrow m$), le premier terme du membre de droite s'annule identiquement (Eq. (15)); il en est de même du second terme (Eq. (17)) si l'équation du champ autocohérent est vérifiée au premier ordre de la théorie des perturbations.

La variation d'énergie (S) - (T) est alors donnée par:

$$(E^S - E^T)^{(1)} = \frac{1}{2} \text{Tr}(\mathbf{Q}^S - \mathbf{Q}^T)^{(1)} \mathbf{F} \quad (20)$$

et dépend uniquement des variations relatives des matrices de paire \mathbf{Q}^S et \mathbf{Q}^T . On vérifie, à l'aide des formules (15) que cette expression s'identifie avec la variation du double de l'intégrale d'échange K_{im}

$$\frac{1}{2} \text{Tr}(\mathbf{Q}^S - \mathbf{Q}^T)^{(1)} \mathbf{F} = \frac{1}{2} \sum_{pq} [(D_{pq}^+)^2 - (D_{pq}^-)^2]^{(1)} \gamma_{pq} = 2K_{im}^{(1)} \quad (21)$$

utilisée dans l'étude théorique précédente de Bertran, Chalvet et Daudel [9].

La formule (20) est plus générale et s'applique aussi au cas où on a choisi des configurations symétriques pour (S) et (T).

b) *Utilisation des gémiales naturelles.* Un élément quelconque des matrices de paire \mathbf{Q}^S ou \mathbf{Q}^T peut se mettre sous la forme [22]:

$$Q_{pq}^{\hat{S}} = 2 \sum_I |\langle I^{\hat{S}} | pq \rangle|^2 \quad (22)$$

chaque terme de la somme représentant la contribution d'une fonction biélectronique $I^{\hat{S}}$, fonction propre de l'opérateur $\hat{Q}^{\hat{S}}$ ou gémiale naturelle.

On vérifie aisément que la suite des gémiales naturelles $I^{\hat{S}}$, fonctions propres de l'opérateur $\hat{Q}^{\hat{S}}$, diffère de la suite des gémiales naturelles I^T , fonctions propres de \hat{Q}^T , de deux gémiales seulement

$$I_{i,m}^{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |i\bar{m}\rangle \pm |\bar{i}m\rangle \} \quad (23)$$

construites à l'aide des orbitales moléculaires une fois occupées i et m .

Si on définit, suivant l'équation (22), les éléments matriciels des opérateurs de densité de paires de quasi-électrons dans les gémiales I^+ et I^-

$$(Q_I^{\pm})_{pq} = 2 |\langle I^{\pm} | pq \rangle|^2 \quad (24)$$

on trouve, d'après (23)

$$(Q_I^{\pm})_{pq} = [c_{ip} c_{mq} \pm c_{iq} c_{mp}]^2. \quad (25)$$

La variation d'énergie (S) - (T) est donnée par:

$$\frac{1}{2} \text{Tr}(\mathbf{Q}_I^+ - \mathbf{Q}_I^-)^{(1)} \mathbf{F} = \frac{1}{2} \sum_{pq} 4 [c_{ip} c_{mq} c_{iq} c_{mp}]^{(1)} \gamma_{pq} = 2K_{im}^{(1)}. \quad (26)$$

On retrouve qu'elle est égale à la variation de l'intégrale $2K_{im}$. De plus, il apparait clairement que cette différence est dûe essentiellement à la différence de corrélation des paires (i, m) (S) et (T) [9].

Etude qualitative

Il est commode de traduire les variations des éléments des matrices de paire Q^S par celles de grandeurs scalaires telles que l'indice de localisabilité de paire

$$L^S = \frac{1}{n(n-1)} \sum_p (Q^S)_{pp} \quad (27)$$

qui représente la somme des probabilités de présence d'une paire d'électrons sur chaque sommet de la molécule, ou la distance interélectronique moyenne

$$d^S = \frac{1}{n(n-1)} \text{Tr} Q^S D \quad (28)$$

où D est la matrice des distances internucléaires.

On dispose ainsi de deux indices dont les significations physiques sont claires et complémentaires et dont les variations sous l'effet d'une perturbation sont liées qualitativement à celles du terme correctif $\frac{1}{2} \text{Tr} Q^{(1)} F$.

Ainsi, une augmentation de L signifie que les paires d'électrons se localisent, donc que la distance moyenne d'entre ceux-ci diminue. En même temps, la contribution des intégrales monocentriques devient plus importante et le terme correctif $\frac{1}{2} \text{Tr} Q^{(1)} F$ augmente.

Conclusion

Nous avons montré que la charge ne peut être utilisée comme indice statique de réactivité des états excités lorsque les fonctions d'onde qui les décrivent sont développées dans une base d'orbitales moléculaires autocohérentes de l'état fondamental.

Pendant, il est toujours possible de définir pour ces états de bons indices statiques de réactivité, dépendant à la fois des distributions de probabilité mono et biélectronique de la molécule que l'on étudie. On met ainsi naturellement en évidence des différences de pK entre le singulet et le triplet, ce dont la charge seule est impuissante à rendre compte.

Lorsque les charges sont égales (dans l'approximation monoconfigurationnelle, ou plus généralement pour un choix symétrique de configurations singulet et triplet), les différences de pK dépendent uniquement des polarisabilités de paire électroniques $Q^{S(1)}$ et $Q^{T(1)}$. On a mis à profit cette propriété pour relier qualitativement les différences de pK singulet-triplet à la localisabilité des paires d'électrons et à la distance interélectronique moyenne. L'utilisation du formalisme des géminales naturelles permet de ramener le problème général à n électrons à la comparaison de deux systèmes biparticulaires, l'un dans l'état singulet, l'autre dans l'état triplet.

Remerciements. Je remercie vivement le professeur R. Daudel et le Dr. O. Chalvet d'avoir, au cours de nombreuses discussions, manifesté pour ce travail un intérêt constant.

Je remercie également le professeur H. Jaffé des critiques efficaces que lui a suggérées la lecture du manuscrit.

Bibliographie

1. Förster, T.: *Z. Electrochem.* **54**, 42 (1950).
2. Weller, A.: *Z. Electrochem.* **56**, 662 (1952).
3. Jackson, G., Porter, G.: *Proc. Royal Soc. (London) A* **260**, 13 (1961).
4. Coulson, C. A., Jacobs, I.: *J. chem. Soc. (London)* , 1983 (1949); Sandorfy, C.: *C. R. Acad. Sci. Paris C* **232**, 617 (1951).
5. Grabowski, Z. R., Rotkiewicz, K., Sadlej, A. J.: *Proceedings of the International Conference on Luminescence (Budapest)* **1**, 310 (1966).
6. Imamura, A., Fujita, M., Nagata, C.: *Bull. chem. Soc. Japan* **40**, 21 (1967).
7. Tyutyulkov, N. F., Fratev, F., Petkov, D.: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **8**, 236 (1967).
8. — — *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **5**, 376 (1966).
9. Bertran, J., Chalvet, O., Daudel, R.: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **14**, 1 (1969).
10. Linnett, J. W.: *Electronic structure of molecules*. London: Methuen 1964.
11. McGlynn, S. P., Azumi, T., Kinoshita, M.: *Molecular spectroscopy of the triplet state*. New York: Prentice-Hall 1969.
12. Constanciel, R.: *C. R. Acad. Sci. Paris C* **270**, 1227 (1970).
13. Coulson, C. A., Maclagan, R. G. A. R.: *Advances chem. Physics* **21**, 303 (1971).
14. McWeeny, R.: *Rev. mod. Physics* **32**, 335 (1960).
15. Löwdin, P. O.: *Physic. Rev.* **97**, 1474 (1955).
16. Peradejordi, F.: *Cahiers de Physique* **17**, 393 (1963).
17. Stanton, R. E.: *J. chem. Physics* **36**, 1298 (1962).
Diercksen, G., McWeeny, R.: *J. chem. Physics* **44**, 3554 (1966).
18. Coulson, C. A.: *Proc. Royal Soc. (London) A* **169**, 413 (1939).
19. Daudel, R.: *Théorie quantique de la liaison chimique*, p. 142. Presses Universitaires de France 1971.
20. Bessis, G., Chalvet, O., Polydoropoulos, C.: *C. R. Acad. Sci. Paris C* **264**, 1368 (1967).
21. Coulson, C. A., Longuet-Higgins, H. C.: *Proc. Royal Soc. (London) A* **191**, 39 (1947).
22. Coleman, A. J.: *Rev. mod. Physics* **35**, 668 (1963).

Dr. R. Constanciel
Centre de Mécanique Ondulatoire Appliquée
23, rue du Maroc
F-75 Paris, France