

Un traitement unifié de l'interaction métal-ligands

par Gaston Berthier

(Laboratoire de chimie quantique,
Institut de biologie physico-chimique,
13, rue Pierre-et-Marie Curie, 75005 Paris)

Le thème « interaction métal-ligands » est très interdisciplinaire, puisque la nature des interactions entre un métal et les ligands qui l'entourent conditionne l'interprétation théorique de phénomènes allant de la physique des solides et surfaces à la chimie de coordination et aux processus biologiques de type enzymatique et respiratoire. Pour parler de l'interaction métal-ligands, les différentes spécialités utilisent souvent des modèles apparemment distincts, donnant naissance à des langages particuliers, selon par exemple qu'on met l'accent sur le rôle de l'atome central d'un complexe ou la liaison entre celui-ci et les ligands.

La thèse que nous avons développée récemment (1974) est que l'approche physique ou bien l'approche chimique que nous venons ainsi de définir sont simplement le produit de découpages plus ou moins significatifs de la réalité moléculaire pour une expérience donnée, ou plutôt de l'image qu'en fournirait une fonction d'onde électronique adéquate. Pour justifier ce point de vue unitaire, nous nous proposons de montrer comment on peut incorporer les théories usuelles, tels le champ cristallin ou le champ des ligands, dans un modèle plus général basé sur les concepts habituels de la chimie quantique : molécule formée d'atomes dont on utilise les orbitales pour construire des fonctions d'onde à un électron du type orbitales moléculaires.

La théorie du champ cristallin reconstruit le spectre électronique des complexes des métaux de transition en prenant pour point de départ la séparation des orbitales d du métal central par les charges électriques situées sur les ligands. Ce modèle eut une fortune assez singulière : adoptée par les théoriciens et expérimentateurs habitués à travailler en termes d'atome perturbé, il a été peu à peu rejeté par les théoriciens de la molécule, parce que la formation de liaisons chimiques par interaction métal-ligands y reste complètement étrangère.

C'est Kleiner (1952) qui montra le premier le paradoxe du modèle : acceptant l'hypothèse que la séparation Δ (ou $10 Dq$) des orbitales d dans un complexe octaédrique était de nature électrostatique, il voulut calculer celle-ci en tenant compte de la forme réelle du nuage électronique et constata que les niveaux t_{2g} (d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}) et e_g ($d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$) étaient inversés ! Un calcul récent donne $\Delta = -3\,566 \text{ cm}^{-1}$ pour le cluster $(\text{NiF}_6)^{4-}$ dans la perovskite KNiF_3 (Kleimann et Karplus, 1971). L'arrangement normal est retrouvé (tableau 1) quand on tient compte de la formation de véritables liaisons, à l'aide par exemple de la méthode des orbitales moléculaires (Wachters et Nieuwpoort, 1971).

Tableau 1. Séparation des orbitales d dans l'ion $(\text{NiF}_6)^{4-}$.

Contributions successives	Δ (cm^{-1})
Charges ponctuelles	1 400
Distribution étendue de charges plus échange	- 1 000
Recouvrement	4 000
Réorganisation électronique (calcul SCF)	5 000
Expérience	7 250

Certains ont voulu sauver la situation en parlant de champ des ligands, mais une présentation correcte de la chose nécessite de fondre ensemble les deux théories : champ cristallin et orbitales moléculaires.

Traitement unifié des méthodes de champ cristallin et d'orbitales

1. Formulation « orbitalaire » de la théorie du champ cristallin.

Champ cristallin (CF) et variantes du genre champ des ligands (CLF), où les orbitales d d'un atome central M sont dédoublées sous l'effet combiné de facteurs électrostatiques et covalents dus aux liaisons avec des ligands X_a , reviennent à une description du système par des orbitales moléculaires de la forme

$$\begin{aligned} \varphi_+ &= \mathcal{N}_+ (\xi_{g\alpha} + \kappa \chi_{M\alpha}) \\ \varphi_- &= \mathcal{N}_- (\xi_{g\alpha} - \lambda \chi_{M\alpha}) \end{aligned}$$

pour chacune des représentations irréductibles Γ_α du groupe de symétrie ponctuel du complexe. Les fonctions à un électron $\chi_{M\alpha}$ et $\xi_{g\alpha}$ sont des orbitales (ou combinaisons d'orbitales dites alors de groupe) de type métal ou ligands susceptibles de se combiner entre elles dans la représentation Γ_α . On suppose que l'orbitale la plus basse φ_+ , de coefficient κ positif donc liante, est de caractère ligand prédominant ($\kappa \ll 1$); les électrons qui lui sont affectés appartiennent aux couches de valence de la molécule, mais ne sont pas inclus explicitement dans la théorie. L'orbitale supérieure φ_- avec un coefficient négatif $-\lambda$ est une orbitale antiliante décrivant essentiellement les électrons d du métal ($\lambda \ll 1$). Par exemple, φ_+ et φ_- représenteront les orbitales $1e_g$ et $2e_g$ d'un complexe octaédrique : $\varphi_-(2e_g)$ contient alors l'une ou l'autre des orbitales $d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2} de M; de la même façon, $\varphi_-(t_{2g})$ correspondra aux orbitales d_{xy}, d_{yz}, d_{zx} de M.

Les coefficients de normalisation \mathcal{N}_+ et \mathcal{N}_- valent :

$$\mathcal{N}_+ = (1 + 2\kappa S + \kappa^2)^{-1/2} \quad \mathcal{N}_- = (1 - 2\lambda S + \lambda^2)^{-1/2}$$

S étant une intégrale de recouvrement entre orbitales atomiques de symétrie; S donne ce qu'on appelle le recouvrement de groupe :

$$S = \int \xi_{g\alpha}^*(v) \chi_{M\alpha}(v) dv$$

Dans le cas d'une orbitale moléculaire à deux composantes comme c'est le cas de φ_+ et φ_- , l'orthogonalité des fonctions φ_+ et φ_- impose une relation forte entre κ et λ :

$$\lambda = (\kappa + S)/(1 + \kappa S)$$

La théorie du champ cristallin (CF) consiste à supposer que φ_+ est une orbitale de type ligand pur ($\kappa = 0$); il en résulte alors, si l'on néglige le recouvrement, que φ_- est du type métal ($S = 0$ entraîne $\lambda = 0$). Quant au dédoublement des orbitales d auxquelles se réduisent les différentes fonctions φ_- , il se calcule par une théorie de perturbation du premier ordre mettant en jeu un potentiel V_c formé de charges ponctuelles S_{X_a} ad hoc et censé représenter l'effet électrostatique des ligands.

Comme l'a montré Ballhausen (1971), on peut introduire le recouvrement dans une telle théorie en posant $\kappa = 0$, $S \neq 0$, c'est-à-dire $\lambda = S$, mais il nous semble préférable de passer tout de suite à une théorie du second ordre où les effets de covalence sont vraiment inclus.

2. Théorie du second ordre

Il convient de préciser la forme de l'hamiltonien efficace qu'on va utiliser; si l'on sépare les contributions provenant du métal M et celle des ligands X_a dans le potentiel efficace total V qui s'exerce sur l'électron v occupant l'orbitale φ_+ ou bien l'orbitale φ_- , cet hamiltonien peut s'écrire

$$\mathcal{H}_{\text{eff}}(v) = -1/2\nabla^2(v) + V_M(v) + V_X(v)$$

Les niveaux d'énergie e de l'électron décrit par les orbitales φ_+ et φ_- sont donnés par l'équation séculaire 2×2 habituelle :

$$(H_{MM} - e)(H_{XX} - e) - (H_{MX} - eS)(H_{XM} - eS) = 0$$

où H_{MM} , H_{XX} , $H_{MX} = H_{XM}^*$ sont les éléments de matrice de \mathcal{H}_{eff} par rapport aux fonctions de base $\chi_{M\alpha}$ et $\xi_{g\alpha}$. Pour évaluer ces paramètres, on introduit les quantités

$$\begin{aligned} e_M^{(0)} &= \int \chi_{M\alpha}^* (-1/2\nabla^2 + V_M) \chi_{M\alpha} dv \\ e_X^{(0)} &= \int \xi_{g\alpha}^* (-1/2\nabla^2 + V_X) \xi_{g\alpha} dv \end{aligned}$$

qui sont les énergies que prendrait l'électron v s'il était soumis seulement au potentiel du métal ou bien à celui des ligands. On suppose aussi que

$\chi_{M\alpha}$ est fonction propre de l'hamiltonien du métal isolé, c'est-à-dire que

$$(-1/2\nabla^2 + V_M)\chi_{M\alpha} = e_M^{(0)}\chi_{M\alpha}$$

On en déduit

$$\begin{aligned} H_{MM} &= e_M^{(0)} + \int \chi_{M\alpha}^* V_X \chi_{M\alpha} dv \\ H_{XX} &= e_X^{(0)} + \int \xi_{g\alpha}^* V_M \xi_{g\alpha} dv \\ H_{XM} &= e_M^{(0)} \int \xi_{g\alpha}^* \chi_{M\alpha} dv + \int \xi_{g\alpha}^* V_X \chi_{M\alpha} dv \end{aligned}$$

avec

$$e_M^{(0)} \int \xi_{g\alpha}^* \chi_{M\alpha} dv = e_M^{(0)} S$$

Pour avoir une solution formelle du problème, valable à n'importe quel ordre de perturbation, on écrit selon Löwdin (1964) l'équation séculaire sous la forme

$$(H_{MM} - e) - (H_{MX} - eS)(H_{XX} - e)^{-1}(H_{XM} - eS) = 0$$

Puis on cherche par itération les solutions de l'équation $e = f(e)$ en posant

$$f(e) = H_{MM} - \frac{|H_{MX} - eS|^2}{H_{XX} - e}$$

On obtient une approximation du second ordre donnant la solution φ_- de type « métal » en remplaçant $f(e)$ par $f(e_M^{(0)})$ dans les expressions précédentes :

$$\begin{aligned} H_{MX} - eS &\rightarrow \int \chi_{M\alpha}^* V_X \xi_{g\alpha} dv \\ H_{XX} - e &\rightarrow e_X^{(0)} + \int \xi_{g\alpha}^* V_M \xi_{g\alpha} dv - e_M^{(0)} \neq e_X^{(0)} - e_M^{(0)} \end{aligned}$$

Laissant H_{MM} sous sa forme primitive

$$H_{MM} = e_M^{(0)} + \int \chi_{M\alpha}^* V_X \chi_{M\alpha} dv$$

on tire de l'équation $e = f(e_M^{(0)})$

$$\begin{aligned} e &= e_M^{(0)} + \int \chi_{M\alpha}^* V_X \chi_{M\alpha} dv + \frac{\left| \int \chi_{M\alpha}^* V_X \xi_{g\alpha} \right|^2}{e_M^{(0)} - e_X^{(0)}} \\ &= e_M^{(0)} + e_M^{(1)} + e_M^{(2)} \end{aligned}$$

Le premier terme $e_M^{(0)}$ est l'énergie que posséderait l'électron s'il occupait l'orbitale d considéré dans l'atome M isolé. Le second terme $e_M^{(1)}$ représente la correction de champ cristallin et le troisième terme $e_M^{(2)}$ l'effet de liaison chimique. La quantité

$$\Delta e_M = e_M^{(1)} + e_M^{(2)}$$

donne la séparation énergétique des orbitales de l'atome central sous l'action du champ des ligands.

3. Passage au modèle à recouvrement angulaire

L'approximation du second ordre contient aussi le modèle à recouvrement angulaire (AOM) imaginé par Schaeffer et Jorgensen (1965) pour remplacer la théorie du champ cristallin. L'idée de base de ce modèle est que pour un type de liaison donné la position des ligands X_a autour de l'atome central M ne peut pas être optimale pour chacun d'eux pris individuellement, car la direction d'une orbitale χ_{X_a} particulière ne coïncide généralement pas avec celle qui donnerait une interaction maximale. Pour une liaison σ par exemple, il n'y a généralement pas coïncidence entre la direction du ligand X_a repéré par ses coordonnées polaires θ_a, φ_a et la région de densité électronique maximale d'une orbitale d_{z^2} ou $d_{x^2-y^2}$. Amener l'un sur l'autre en coïncidence revient à multiplier la fonction d par un facteur angulaire qu'on peut mettre en évidence en posant

$$\begin{aligned} \int \chi_{M\alpha}^* \xi_{g\alpha} dv &= \sum_a F_{M,\lambda\omega}(\theta_a, \varphi_a) \tilde{S}_{MX_a} \\ \int \chi_{M\alpha}^* V_X \chi_{M\alpha} dv &= \int \chi_{M\alpha}^* \sum_a V_{X_a} \chi_{M\alpha} dv = \sum_a F_{M,\lambda\omega}^2(\theta_a, \varphi_a) \tilde{V}_{MM} \end{aligned}$$

et à condition de négliger les termes d'interaction à trois centres

$$\int \chi_{M\alpha}^* V_X \xi_{g\alpha} dv \neq \int \chi_{M\alpha}^* \sum_a V_{X_a} \chi_{X_a} dv = \sum_a F_{M, \lambda\omega}(\theta_a, \varphi_a) \tilde{V}_{MX}$$

Dans ces expressions, les $F_{M, \lambda\omega}(\theta_a, \varphi_a)$ sont des nombres dépendant de la position des ligands X_a et aussi de la représentation Γ_a considérée : l'indice λ correspond au type de liaison chimique ($\sigma, \pi, \delta, \dots$) qui est réalisée dans la représentation α et l'indice ω implique une sommation sur les différentes variétés d'orbitales atomiques qui y apparaissent lorsque la liaison n'est pas de type σ (par exemple les deux sortes d'orbitales $2p\pi_a$ perpendiculaires à l'axe de liaison $M - X_a$ dans une orbitale moléculaire t_{2g}). Le tilde surmontant chacune des intégrales d'interaction métal-ligand : recouvrement S_{MX_a} intégrales de Coulomb et d'échange $V_{MM} V_{MX_a}$ signifie que les parties angulaires des orbitales $\chi_{M\alpha}$ et χ_{X_a} ont été omises dans l'intégration ; donc, le résultat ne dépend plus de la position particulière du ligand X_a mais seulement de la nature des atomes M et X et de la distance internucléaire $M - X_a$.

Si l'on admet maintenant que l'énergie d'ordre zéro $e_M^{(0)}$ d'une orbitale de groupe $\xi_{g\alpha}$ n'est pas très différente de celle d'un ligand isolé, le

dédoulement des niveaux d'énergie de l'atome central devient :

$$\Delta e_M = \sum_a F_{M, \lambda\omega}^2(\theta_a, \varphi_a) e_{\lambda, X_a}$$

avec

$$e_{\lambda, X_a} = \tilde{V}_{MM} + \frac{\tilde{V}_{MX_a}^2}{e_M^{(0)} - e_{X_a}^{(0)}}$$

(Schmidtke (1971)).

La quantité e_{λ, X_a} est par définition un paramètre spécifique de la liaison $M - X_a$, ne dépendant plus de l'environnement moléculaire global du complexe ; elle devrait donc pouvoir se transférer d'un complexe à l'autre quelle que soit la symétrie du complexe. Dans la mesure où une théorie du second ordre basée sur un hamiltonien monoélectronique le permet, on peut ainsi rendre compte des effets électrostatique, de recouvrement et d'échange qui interviennent dans l'établissement de la liaison métal-ligand. Il importe de remarquer qu'une telle théorie n'est pas destinée à remplacer des calculs explicites de fonctions d'onde moléculaires, mais plutôt de rationaliser les faits expérimentaux à l'aide de paramètres $e_\sigma, e_\pi, e_\delta$ etc... ($\lambda = 0, 1, 2, \dots$) acceptables du point de vue théorique et significatifs du point de vue structural.

Applications spectroscopiques du modèle à recouvrement angulaire

Les complexes octaédriques et octaédriques déformés fournissent des exemples simples montrant les applications possibles du modèle à recouvrement angulaire en spectroscopie. Il s'agit alors d'interpréter les bandes caractéristiques qu'on observe dans le spectre d'absorption de ces composés au moyen des paramètres e_σ et e_π représentant la séparation des orbitales d dans cette théorie.

Pour des structures de ce genre, la détermination des facteurs angulaires $F_{M, \lambda\omega}$ peut se faire par des considérations géométriques utilisant l'expression bien connue des orbitales d en coordonnées cartésiennes :

$$\begin{aligned} d_{z^2} &\simeq 1/2(3z^2 - r^2) = z^2 - 1/2x^2 - 1/2y^2 \\ d_{x^2-y^2} &\simeq \sqrt{3}/2(x^2 - y^2) \\ d_{xy} &\simeq xy, \text{ etc...} \end{aligned}$$

Choisissons les axes xyz de façon à ce qu'ils passent par les six ligands identiques X d'un complexe de symétrie T_d , le métal central M étant situé à l'origine. On obtient immédiatement pour d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$ les deux expressions numériquement identiques :

$$\begin{aligned} \Delta e_{M\sigma} &= [F^2(z^+) + F^2(z^-) + F^2(x^+) + F^2(x^-) + F^2(y^+) + F^2(y^-)] e_\sigma \\ &= (1 + 1 + 1/4 + 1/4 + 1/4 + 1/4) e_\sigma \\ \Delta e_{M\pi} &= [F^2(x^+) + F^2(x^-) + F^2(y^+) + F^2(y^-)] e_\pi \\ &= (3/4 + 3/4 + 3/4 + 3/4) e_\pi \end{aligned}$$

dans lesquels e_σ représente un recouvrement axial, de type σ , des orbitales du métal et des ligands. Pour les trois autres orbitales d , on a

$$\Delta e_{M\pi} = [F(x^+) + F(x^-) + F(y^+) + F(y^-)] e_\pi = (1 + 1 + 1 + 1) e_\pi$$

où e_π est le paramètre de recouvrement latéral du type π . L'énergie d'une transition entre les niveaux t_{2g} et e_g , valant $10Dq$ dans la théorie du champ cristallin, devient

$$\Delta(e_g - t_{2g}) = 3e_\sigma - 4e_\pi$$

Pour pouvoir déterminer les paramètres e_σ et e_π à partir des données expérimentales, on est conduit à chercher une série de composés où l'hypothèse de transférabilité apparaît comme raisonnable. Considérons par exemple les complexes du chrome (III) qui vont de l'octaèdre vrai CrX_6 , $X = NH_3$ à l'octaèdre déformé $Cr(A_4)(B_2)$ avec $A = NH_3$, $B = Br^- Cl^- F^- OH^-$ en position *trans*. Dans ces derniers dérivés, on

observe deux bandes d'absorption qu'on attribue à une séparation plus prononcée des orbitales d du chrome, donnant naissance à deux transitions a et b . On peut alors identifier les énergies de transition expérimentales (fig. 1) aux expressions théoriques correspondantes

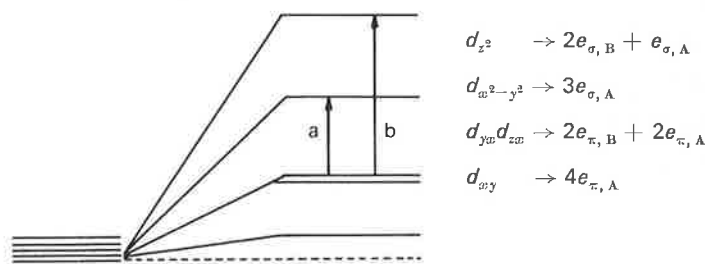


Figure 1. Niveaux d'énergie d dans les complexes $Cr(A)_4(B)_2$

du modèle : pour cela, il suffit d'introduire des paramètres e_σ et e_π pour chaque type de ligands A ou B , compte tenu de leur emplacement sur les axes de coordonnées. Si l'on suppose qu'il n'est pas nécessaire de se donner un e_{π, NH_3} pour la liaison $Cr-NH_3$, on peut alors évaluer tous les paramètres e_σ et e_π nécessaires à la description de la série. L'étape finale consiste à recalculer le Δ octaédrique correspondant, pour lesquels on a la séquence d'intérêt physico-chimique (tableau 2) :

$Br^- < Cl^- < F^- < OH^- < NH_3$

Tableau 2. Paramètres de séparation des orbitales d (en cm^{-1})

B	Br ⁻	Cl ⁻	F ⁻	OH ⁻	NH ₃ *
<i>a</i>	20 650	19 900	18 050	17 300	
<i>b</i>	15 780	16 560	18 580	19 960	
e_σ	4 765	5 530	7 465	8 530	7 200
e_π	475	850	1 775	2 150	0
Δ	12 395	13 190	15 295	16 990	21 600

* $Cr(NH_3)_6$: $\Delta = 3e_{\sigma, NH_3}$.

Remarques

Le traitement exposé ci-dessus ne se limite pas aux fonctions d . Supposons que les liaisons de l'atome central avec ses voisins fassent intervenir des orbitales du type s ou p (par exemple les orbitales $4s$ et $4p$ d'un atome de la famille du fer). Pour chaque représentation irréductible Γ_α engendrée par ces nouvelles fonctions de base $\chi_{M\alpha}$ dans le groupe de symétrie ponctuel du squelette nucléaire, on détermine un jeu d'orbi-

tales moléculaires φ_+ et φ_- en les combinant avec des orbitales de groupe convenables $\xi_{g\alpha}$ centrées sur les ligands. Disposant d'un ensemble de fonctions d'onde monoélectroniques φ pour tous les électrons de valence, on peut alors décrire l'état fondamental et les premiers états excités du système en remplissant (par deux électrons au plus) les niveaux d'énergie successifs e_φ . La fonction d'onde totale Ψ

ainsi obtenue pour l'état fondamental fournit une description délocalisée de la structure électronique du complexe conforme à l'image habituelle qu'en donne la méthode des orbitales moléculaires.

Mais comme une fonction d'onde Ψ construite sur une série d'orbitales ϕ censées représenter des paires d'électrons à spins antiparallèles (et éventuellement des électrons non appariés) n'est définie qu'à une transformation unitaire près entre les orbitales doublement occupées, on peut profiter de ce degré de liberté pour substituer aux ϕ des fonctions monoélectroniques ψ dont la direction dans l'espace coïncide à celle qu'on attribue aux électrons de liaison ou aux paires libres de la formule chimique. Bien qu'elle soit équivalente à l'ancienne fonction d'onde du point de vue de l'énergie comme de celui des observables physiques, la fonction Ψ construite sur les ψ fournit une description localisée de la molécule, telle qu'on se l'imagine sur la base du schéma de Lewis.

Les orbitales moléculaires ψ n'appartiennent ni à l'une ni à l'autre des représentations irréductibles Γ_α du groupe; si on en examine la composition au voisinage de chaque atome, on s'aperçoit qu'elles peuvent être plutôt identifiées (à des « queues » d'orthogonalisation près) à des orbitales de liaison bâties à l'aide d'hybrides provenant du mélange des orbitales $s, p, d...$ du métal central. On rejoint ici la théorie classique de l'hybridation qui apparaît comme un moyen de préparer l'atome à la formation d'orbitales moléculaires localisées. Réciproquement, si l'on se donne une description de la structure électronique en orbitales localisées, on peut passer à la description délocalisée équivalente en projetant les fonctions d'onde monoélectroniques associées aux liaisons dans les représentations irréductibles du groupe de symétrie de la molécule, et il en est de même pour un modèle à boules rigides simulant

la formule de Lewis (Thomson, 1968) ou des théories qui en dérivent par introduction d'un principe de répulsion maximale entre les paires d'électrons de celle-ci.

Les considérations précédentes supposent en principe que les électrons peuvent être assimilés à un système de particules indépendantes régi par un hamiltonien efficace \mathcal{H}_{eff} où les forces à deux corps constitués par les termes de répulsion électrostatique entre paires d'électrons ont été moyennées. Malgré l'existence probable d'effets de corrélation électronique proprement dits sur les observables, elles suffisent à prouver la parenté d'analyses théoriques qui utilisent une partition semblable de la molécule en composantes atomiques. C'est seulement parce qu'elles s'attachent à des aspects particuliers de la structure électronique que les différentes méthodes diffèrent, et il n'est pas étonnant que chacune d'elles rencontre des succès dans son domaine. Ainsi, les spectres optiques dont l'origine se rattache clairement aux électrons d d'un atome métallique pourront être interprétés par considérations portant, comme dans la théorie du champ des ligands, sur la position énergétique des deux orbitales ϕ_- entre lesquelles s'effectue la transition électronique. Par contre, l'étude des problèmes de conformation moléculaire exige de prendre en compte toutes les orbitales ϕ_+ ou ϕ_- occupées dans l'état fondamental, ce qu'on pourra faire qualitativement en assortissant la théorie de l'hybridation d'un critère énergétique (par exemple un principe de recouvrement, ou bien de répulsion électrostatique, maximale). L'avantage d'un traitement par orbitales moléculaires réside dans sa généralité, mais implique tout de même que la base d'orbitales atomiques χ soit capable d'engendrer tous les états électroniques nécessaires à la description du phénomène physique considéré.

Bibliographie

- C. J. Ballhausen, *Int. J. Quan. Chem., Symp.*, 1971, 5, 373.
G. Berthier, *Adv. Quan. Chem.*, 1974, 8, 183.
W. H. Kleiner, *J. Chem. Phys.*, 1952, 20, 1784.
B. Kleinman and M. Karplus, *Phys. Rev.*, 1971, B 3, 24.
P. O. Löwdin, *J. Mol. Spectrosc.*, 1964, 14, 112.
C. E. Schaeffer and C. K. Jorgensen, *Mol. Phys.*, 1965, 9, 401.

- H. H. Schmidtke, *Theor. Chim. Acta*, 1971, 20, 92.
M. Suard, *Bull. Union Physiciens*, 1972, 67, 604.
H. B. Thomson, *Inorg. Chem.*, 1968, 7, 605.
A. J. H. Wachtters and W. C. Nieuwpoort, *Int. J. Quan. Chem., Symp.*, 1971, 5, 391.