

La méthode Hückel étendue. Comment s'en servir à bon escient

Odile Eisenstein* directeur de recherche

The extended Hückel method : how to use it properly

Despite some important weaknesses, the extended Hückel method has been useful for analyzing structure and bonding in organic, inorganic and solid state systems and for establishing a dialogue with experimentalists. We have selected a few examples in the field of transition metal containing species to illustrate the success and failures of the method. We have also stressed some of the most common failures of the extended Hückel method.

Méthode Hückel étendue, complexes des métaux de transition, analyse orbitale, méthodes semi-empiriques.

Extended Hückel method, transition metal complexes, molecular orbital analysis, semi-empirical methods.

Les méthodes semi-empiriques ont eu un très grand rôle à jouer pour la compréhension des liaisons dans des systèmes chimiques de toute nature. Beaucoup moins chères que les méthodes *ab initio*, elles ont été dès le début capables de répondre à la demande des expérimentateurs pour des systèmes de taille importante (plus de 10 atomes lourds). Le développement des ordinateurs et des programmes de chimie quantique les rendent désormais moins intéressantes en raison de leur plus faible fiabilité et on peut se demander s'il y a encore lieu de les utiliser.

Dans le domaine de la chimie organique, il n'y a pas de doute que ces méthodes ont essentiellement disparu du paysage de la recherche. Pour des systèmes moléculaires comprenant 20 à 30 atomes lourds, il est possible de faire des études par les méthodes les plus élaborées de la chimie quantique. Pour les très gros systèmes comme les protéines ou les macromolécules, ces calculs ne sont pas envisageables et des calculs de type champ de forces (connues sous le nom de dynamique moléculaire) sont couramment utilisés.

En chimie organométallique et inorganique où le métal de transition joue un rôle central, la situation est plus ouverte. Les méthodes *ab initio* sont encore difficiles d'emploi et on ne compte pas le nombre de systèmes comportant des métaux de

transition qui défient les théoriciens. Les problèmes rencontrés dans ce domaine ont été présentés par J.-P. Daudey. Les méthodes semi-empiriques semblaient donc particulièrement attirantes, d'autant plus que les systèmes intéressants en chimie sont souvent gros ou même très gros. Un métal de transition est en effet entouré de nombreux ligands, chacun de ces ligands pouvant être un système polyatomique complexe. Dans les systèmes polymétalliques, les problèmes de taille deviennent rédhibitoires.

Les méthodes semi-empiriques avaient donc une place à prendre mais là aussi la situation s'est révélée délicate. Il faut noter également la récente montée en puissance des méthodes de la fonctionnelle de densité qui allient faible temps de calcul et fiabilité numérique (exposé de H. Chermette). Elles vont probablement faire reculer les limites des possibilités de calcul des systèmes de très grosses tailles de façon significative.

Les méthodes semi-empiriques peuvent être divisées en deux classes. Dans l'une d'elles on ne trouve que la méthode Hückel étendue (EHT) [1]. Dans l'autre se trouvent un grand nombre de méthodes connues sous différents acronymes (CNDO, PNDO, PRRDO, INDO, MNDO, MINDO) [2]. Elles cherchent à reproduire des faits expérimentaux ou des calculs *ab initio* à l'aide d'un certain paramétrage des interactions biélectroniques. Elles ont eu un rôle important à jouer en chimie organique entre les années soixante et soixante-dix. Elles trouvent encore quelques rares utilisateurs pour de très gros systèmes inorganiques ou organométalliques mais elles perdent beaucoup de terrain devant l'apparition des méthodes de la fonctionnelle de densité (DFT). La philosophie actuelle de certains théoriciens est donc d'utiliser des méthodes sophistiquées (*ab initio*, DFT) pour les études quantitatives et de rechercher à l'aide de la méthode la plus simple l'interpréta-

* LSDSMS (UMR 5636), CC 14. Université de Montpellier II, 4, place Eugène Bataillon, 34095 Montpellier Cedex 5. Tél. : 04.67.14.33.06. Fax : 04. 67. 14. 48. 39. E. mail : eisenst@lsd. univ-montp2. fr

tion orbitale de leur résultats. Lorsque la méthode Hückel étendue et les méthodes quantitatives indiquent des tendances analogues, une interprétation orbitale est possible. S'il n'y a pas accord, il est nécessaire de rechercher l'interprétation dans des effets biélectroniques.

La méthode Hückel étendue. Principes de base

Cette méthode analogue dans son esprit à la méthode Hückel est la plus élémentaire de toutes les méthodes quantiques. Elle ne prétend pas reproduire des propriétés quantitatives du système chimique. L'hamiltonien n'est pas explicitement introduit, les répulsions internucléaires ou interélectroniques n'existent pas. La détermination des formes et des niveaux d'énergie des orbitales moléculaires est basée sur une résolution d'équations séculaires dans laquelle les potentiels d'ionisation des orbitales de valence, les volumes des orbitales (orbitales de Slater de type $e^{-\zeta}$) et la géométrie de l'espèce, par l'intermédiaire des recouvrements entre orbitales atomiques, jouent un rôle central. Pratiquement tous les livres de chimie quantique donnent un exposé de cette méthode et nous proposons au lecteur de s'y reporter [3]. Il est cependant utile de montrer le principe très simple qui régit l'interaction entre deux orbitales, que ces orbitales soient atomiques ou elles-mêmes délocalisées sur des fragments chimiques. Ces principes décrits ci-dessous sont représentés sur la figure 1.

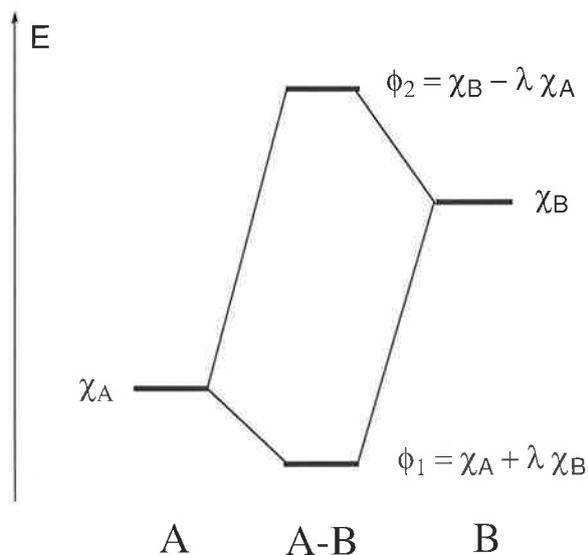


Figure 1 - Schéma d'interaction de deux orbitales χ_A et χ_B appartenant aux fragments A et B.

Deux orbitales, χ_A et χ_B , localisées sur les entités A et B respectivement, se combinent pour former une combinaison liante ϕ_1 plus basse en énergie que la plus basse des deux orbitales de départ et une combinaison antiliante ϕ_2 plus haute en énergie que la plus haute des deux orbitales de départ. La stabilisation de la plus basse et la déstabilisation de la plus haute sont proportionnelles à S^2 (S étant l'intégrale de recouvrement entre χ_A et χ_B) et inversement proportionnelles à la différence d'énergie entre les deux orbitales interagissantes. On voit donc que deux orbitales n'interagissent que si elles se recouvrent et que si elles sont proches en énergie. Il en ressort que des orbi-

tales de symétrie différente dans le groupe ponctuel de la molécule n'interagiront pas et que des orbitales très contractées donneront lieu à de très faibles recouvrements et à de très faibles interactions. Par ailleurs, seules les orbitales proches en énergie vont être impliquées. Cette méthode fait donc jouer un rôle prépondérant aux orbitales de valence et aux premières orbitales vacantes des atomes ($2p$ du lithium, $(n+1)s$ et $(n+1)p$ pour un métal de transition de couche nd par exemple).

Un point supplémentaire important de cette méthode est que la stabilisation de l'orbitale liante est inférieure à la déstabilisation de l'orbitale antiliante. Ceci n'apparaît pas dans la méthode Hückel simple car on peut montrer qu'il est nécessaire d'introduire explicitement les recouvrements dans la résolution des équations séculaires pour obtenir ce résultat. Cette dissymétrie dans la stabilisation et la déstabilisation entraîne qu'une interaction à deux électrons (χ_A pleine et χ_B vide) est stabilisante par rapport au système où A et B ne sont pas liés et qu'une interaction à 4 électrons (χ_A et χ_B pleines) est déstabilisante. Une interaction à deux électrons conduit à l'établissement d'une liaison entre A et B alors qu'une interaction à 4 électrons ne permet pas la liaison. Le cas à 3 électrons reste incertain. L'interaction ne peut être que faible et la méthode Hückel étendue n'est pas apte à traiter ces situations. Par ailleurs on voit immédiatement que la méthode est essentiellement inadaptée pour l'étude d'un problème associé au spin des électrons puisque les électrons ne sont pas explicitement pris en compte dans le calcul des énergies des orbitales moléculaires.

Ces interactions conduisent à des transferts électroniques entre A et B. Supposons que A possède des électrons et que B soit vide. Après interactions, seule l'orbitale liante, $\chi_A + \lambda\chi_B$, est occupée. Puisque cette orbitale principalement sur A est délocalisée sur B, l'interaction entre ces deux systèmes conduit nécessairement à un transfert d'électrons de A vers B. Ce transfert est d'autant plus important que la délocalisation est plus forte c'est à dire que l'interaction entre les partenaires est plus grande. Le transfert d'électron est aussi proportionnel au recouvrement S et inversement proportionnel à la différence d'énergie entre A et B. Ces résultats révèlent immédiatement l'interaction essentielle qui existe entre une base de Lewis et un acide de Lewis. C'est une interaction qui crée une liaison entre la base et l'acide et qui transfère des électrons de la base vers l'acide. Une interaction à 4 électrons ne conduit à aucun transfert d'électrons : deux bases de Lewis n'ont pas tendance à se lier. Ce diagramme permet donc de retrouver, en utilisant une terminologie orbitale qui peut s'appuyer sur un calcul, les principes simples de la liaison chimique.

Les limites de la méthode

Dans ce type de calcul, les approximations sont très importantes en raison du manque total d'interaction entre les électrons. Cela empêche a priori toute optimisation d'une structure géométrique. Des valeurs absurdes peuvent être obtenues. En effet puisque l'interaction est d'autant plus importante que le recouvrement est plus grand, il suffit d'augmenter le recouvrement pour stabiliser le système. Pour deux orbitales quelconques de même symétrie, le recouvrement maximal ($S = 1$)

est obtenu lorsque les deux noyaux sont confondus ! La méthode Hückel étendue prédit donc la fusion froide. Une valeur non nulle est en générale obtenue pour la plupart des systèmes chimiques puisque les répulsions à 4 électrons entre orbitales occupées de même symétrie jouent un peu le rôle de la répulsion entre les électrons. Il serait donc sage de ne pas chercher à utiliser cette méthode pour l'étude d'un processus chimique impliquant des ruptures de liaisons. R. Hoffmann a cependant étudié, à l'aide de cette méthode, des réactions chimiques impliquant des ruptures de liaisons. Dans ce cas c'est l'intuition et le bon sens chimique qui devraient permettre d'empêcher la surinterprétation des résultats. Ainsi l'étude de l'élimination réductrice dans la série Ni, Pd, Pt est un modèle de ce qu'il est possible de comprendre avec la méthode Hückel étendue pour des processus impliquant plusieurs ruptures et formations de liaisons [4].

En dépit de ses défauts qui paraissent rédhibitoires la méthode Hückel étendue a été utilisée avec un très grand succès par l'école de R. Hoffmann pour des études de systèmes organiques, organométalliques et périodiques. Elle est bien sûr à l'origine des règles de Woodward et Hoffmann [5]. Elle a servi à jeter les bases de l'analogie isolobale qui établit un pont entre groupes fonctionnels organiques et inorganiques [6]. Dans sa version adaptée aux systèmes infinis périodiques à 1, 2 ou 3 dimensions elle a très récemment rencontré de très nombreux succès pour l'étude des propriétés électroniques des matériaux [7].

En fait ses défauts ne sont pas aussi importants pour tous les problèmes rencontrés dans une étude théorique. Pour des études impliquant des variations de distances, elle peut être considérée comme très mauvaise ou au mieux médiocre. Pour des problèmes d'angles de liaisons, les résultats seront de moyens à bons. Quand il s'agit d'orientation dans l'espace (problèmes conformationnels), ses succès sont importants et on peut qualifier la méthode de bonne à très bonne.

L'un des secrets d'une bonne utilisation de la méthode est d'éviter de se limiter à l'étude d'un seul composé car l'étude d'une série est souvent plus gratifiante. Ainsi la méthode prédit une structure linéaire pour H_2O et une structure plus coudée mais encore loin d'un angle H-S-H de 90° pour H_2S (la valeur calculée de l'angle H-S-H dépend des paramètres choisis pour le soufre). La comparaison des angles HXH dans ces systèmes est donc correcte. Il en est de même de NH_3 qui est trouvé plan et de PH_3 qui est pyramidal mais avec un angle H-P-H beaucoup plus grand que la valeur expérimentale 90° . La méthode donne donc une géométrie erronée pour chacune des molécules mais reproduit correctement la plus grande tendance au pliage et à la pyramidalisation pour les atomes lourds des groupes 16 et 15.

On trouve l'origine de ces mauvaises estimations des angles en examinant le diagramme bien connu de Walsh qui corrèle les orbitales de H-X-H dans une forme linéaire et coudée [3, 8]. Cependant la comparaison entre éléments de la première et seconde ligne du tableau périodique est correctement traduite à l'aide des paramètres utilisés pour décrire les atomes dans le calcul (essentiellement les potentiels d'ionisation des atomes et l'expansion spatiale des orbitales atomiques). En fait c'est dans cet aspect que réside la force de la méthode. La méthode prend en compte la nature des atomes par l'intermédiaire des potentiels d'ionisation et calcule correctement les recouvrements à partir de la géométrie. La méthode va donc suivre de

très près le raisonnement du chimiste qui utilise depuis longtemps la topologie des molécules (système σ , π , δ etc.) et l'électronégativité reliée au potentiel d'ionisation pour interpréter les résultats. La méthode Hückel étendue permet d'apporter un aspect semi-quantitatif à ces raisonnements simples et fournit de plus un langage commun aux expérimentateurs et théoriciens.

Quelques exemples en chimie de coordination

Nous allons illustrer par quelques exemples pris en chimie inorganique l'esprit d'une utilisation adéquate.

Les complexes de l'hydrogène moléculaire font l'objet d'un exposé (B. Chaudret) et peuvent fournir un excellent exemple de ce qu'il est possible de faire et de ne pas faire avec la méthode Hückel étendue (EHT).

La plupart des complexes de l'hydrogène moléculaire sont des complexes hexacoordinés de métaux ayant 6 électrons dans les couches d (Fe(II), ...). L'un des aspects intéressants de ces complexes est que le complexe de l'hydrogène moléculaire (distance H-H $\leq 1,1 \text{ \AA}$) peut être transformé en complexe dihydrure par des changements faibles sur les ligands ou par modification de la nature du métal. En particulier dans la série des métaux du groupe 8, descendre la colonne du tableau périodique se traduit par une préférence pour le dihydrure. Ce résultat est bien compris en terme de métal plus ou moins réducteur. Il est admis que, tout étant égal par ailleurs, un métal de la 3^e ligne est plus réducteur qu'un métal de la 1^{re} ligne. Il est clair que l'augmentation du caractère réducteur du métal favorise la coupure de la liaison H-H. Que peut-on faire avec des techniques de calcul pour ce problème ? Bien sûr, l'expérimentateur espère que le théoricien sera capable de lui dire quel métal et quel ligand favorisent le complexe dihydrogène ou le dihydrure. En principe une optimisation des géométries par des méthodes élaborées devraient donner le résultat recherché. En fait, il se trouve que ce problème est particulièrement délicat dans le cas de l'hydrogène moléculaire bien que le principe d'étude soit clair [9]. Que peut-on espérer de la méthode EHT dans ce cadre ? Comme nous l'avons précisé précédemment, l'optimisation de la structure du complexe a une forte probabilité de ne pas donner de résultats, et cependant de bons résultats ont parfois été obtenus [10].

Nous indiquerons ci-dessous une démarche relativement « prudente » qui permet d'avoir des tendances avec une bonne probabilité de succès. Pour comparer $ML_4H(H_2)^+$ (M = Fe, Ru, Os, L = diphosphine de nature variée) nous pouvons calculer ces complexes en maintenant la distance H-H constante et en prenant comme critère d'étude l'indice de liaison H-H à distance H-H constante. Plus l'indice de liaison est positif plus le système a tendance à raccourcir la liaison en question. La distance doit être maintenue constante puisque l'indice de liaison est explicitement proportionnel au recouvrement entre les deux orbitales $1s$ (S diminue quand la distance augmente). Changer la distance H-H reviendrait à biaiser le résultat. Le calcul va bien reproduire le fait que le maintien de la liaison H-H diminue dans l'ordre Fe, Ru, Os mais bien sûr à aucun moment ne pourra répondre à la question : la liaison est-elle maintenue ou rompue ?

Il reste à comprendre ces tendances. Pour cela on utilise la technique des fragments, mise au point par R. Hoffmann [11]. Toute molécule est considérée comme faite de deux fragments dont on détermine les orbitales moléculaires (orbitales de fragment). On examine ensuite la façon dont les orbitales des deux fragments interagissent pour former les orbitales de la molécule. En s'appuyant sur les principes d'interaction entre deux orbitales, présentés précédemment, on admet que l'augmentation de l'interaction stabilisante entre les deux fragments correspond à une stabilisation de la molécule.

Pour un complexe hexacoordonné de l'hydrogène moléculaire, les deux fragments à considérer sont $d^6 ML_5$ et H_2 . Les orbitales de ML_5 dans une structure pyramidale à base carrée sont bien connues [6] et sont représentées sur la figure 2. Les trois orbitales non liantes dérivant des orbitales t_{2g} de l'octaèdre forment les trois orbitales occupées du fragment. Au dessus se trouve une orbitale de symétrie cylindrique par rapport à l'axe C_4 et une orbitale beaucoup plus haute dérivant de l'orbitale x^2-y^2 de l'octaèdre (z le long de l'axe $M-H_2$). Comme la méthode recherche les facteurs qui favorisent la liaison entre les deux fragments on ne recherchera que les interactions entre orbitales occupées et orbitales vacantes.

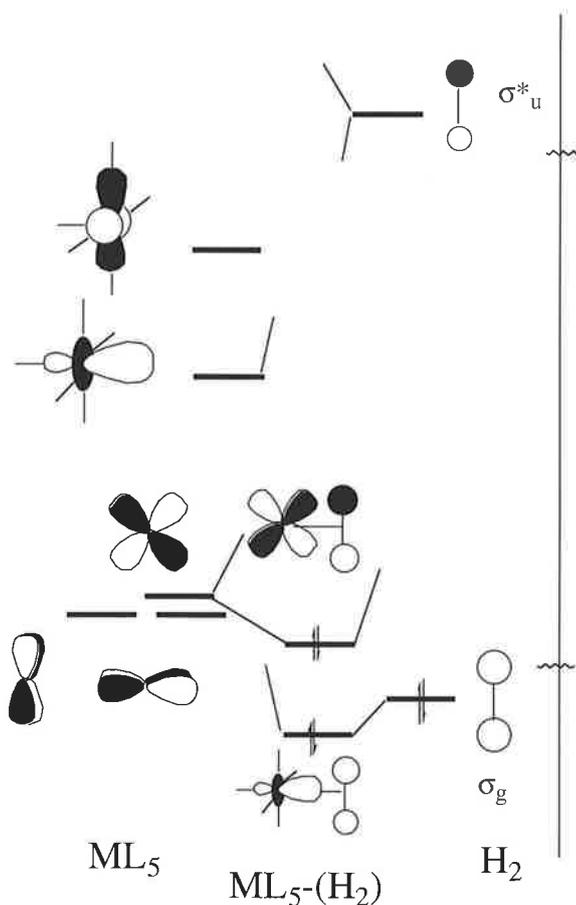


Figure 2 - Interaction des fragments moléculaires $d^6 ML_5$ et H_2 pour la formation du complexe moléculaire $ML_5-(H_2)$.

L'orbitale liante de H_2 , σ_g , est stabilisée par la plus basse orbitale vacante (LUMO) du fragment métallique. Cette interaction transfère des électrons de H_2 vers le métal et décrit l'interaction ligand \rightarrow métal. Elle sert à la formation d'une liaison σ entre le métal et $H-H$. L'orbitale d_{xz} aussi appelée xz

(dans l'orientation choisie) est stabilisée par l'orbitale vacante σ_u^* de H_2 . Cette interaction transfère des électrons du métal vers H_2 et décrit la liaison en retour (rétrodonation) entre le métal et le ligand. Cette interaction décrit une liaison de type π (puisque'elle est antisymétrique par rapport à un plan contenant le métal et perpendiculaire à $H-H$). On voit que l'interaction métal- H_2 est une liaison de type Dewar-Chatt-Duncanson.

Les deux interactions affaiblissent la liaison $H-H$ soit par perte d'électrons d'une orbitale liante soit par gain d'électrons dans une orbitale antiliante. L'examen des résultats expérimentaux indiquent que l'importance de la rétrodonation détermine la rupture de la liaison $H-H$. En effet, lorsqu'on se déplace en descendant à l'intérieur d'une colonne du tableau périodique les orbitales d , l'énergie des orbitales augmente, ce qui diminue l'écart énergétique entre l'orbitale occupée du métal et l'orbitale vacante σ_u^* du ligand. Il est donc clair que la rupture de la liaison $H-H$ est plus facile pour Os que pour Ru et pour Ru que Fe . La présence de substituants π accepteurs (CO , phosphines...) favorise le complexe de l'hydrogène moléculaire par rapport au dihydruure puisque ces substituants stabilisent les orbitales occupées du métal [10].

Pour des raisons analogues, le remplacement du ligand H , en position *trans* par rapport à H_2 , par un chlore facilite la rupture de la liaison $H-H$ [12]. Deux effets sont responsables de ce résultat. Tout d'abord la LUMO $d^6 ML_5$ est plus basse lorsque Cl est situé à l'opposé du site vacant. En effet cette orbitale est antiliante entre le métal et ce ligand et elle est donc d'autant plus haute en énergie que le ligand est plus donneur σ (moins électronégatif). D'autre part la présence de paires libres sur Cl déstabilise les orbitales d occupées du fragment métallique puisqu'elles sont les combinaisons antiliantes entre le métal et Cl . Le métal est donc plus réducteur. Dans ce cas aussi, il est impossible de prédire si la rupture de $H-H$ a vraiment lieu.

Un autre exemple particulièrement remarquable est celui qui interprète la structure non plane des complexes $d^8 ML_4$. Hoffmann *et al* avaient montré que la présence de ligands π accepteurs facilite la déformation du système plan carré vers une forme non plane [13]. Cela venait du fait que dans une géométrie non plane, l'orbitale z^2 (z perpendiculaire au plan moléculaire) peut être stabilisée par les orbitales vacantes des ligands. $Os(CO)_4$ a en effet une structure non plane mais $Pt(CO)_4^{2+}$ une structure plane [14]. RuL_4 (L = phosphine) est plan [15] mais pas $Ru(CO)_2L_2$ [16], alors que $Rh(CO)_2L_2^+$ est plan. On peut montrer que dans ce cas aussi le degré de capacité réductrice du métal détermine la géométrie. Plus le métal est donneur, plus la stabilisation par rétrodonation de z^2 devient importante. Il est raisonnable d'admettre que $Rh(I)$ est moins réducteur que $Ru(0)$ mais les calculs EHT ne peuvent déterminer si ces complexes préfèrent ou non une structure plane. Ils pourront seulement montrer que $Os(CO)_4$ a davantage tendance à ne pas être plan que $Pt(CO)_4^{2+}$. Il en est de même pour $Ru(CO)_2L_2$ par rapport à $Rh(CO)_2L_2^+$.

Conclusions

On voit que la méthode EHT peut être utile pour transcrire en langage de chimiste les résultats de calculs et pour établir un dialogue avec le monde expérimental. Tant que l'on se limite à

ces applications, on ne sera pas déçu par l'utilisation de cette méthode qui ne demande pratiquement aucun temps de calcul. Dans cette courte présentation, on n'a donné que trois exemples du très grand nombre de systèmes qui ont pu être étudiés. On ne trouve plus désormais, en chimie moléculaire, beaucoup d'articles où l'étude de la structure électronique de systèmes chimiques est faite uniquement à l'aide de cette méthode. Par ailleurs on ne devrait trouver pratiquement aucune étude de réactivité utilisant cette technique. Cependant, entre les années soixante-dix et quatre-vingts, c'est bien grâce à cette méthode que les chimistes ont mieux compris les facteurs qui déterminent les propriétés des molécules contenant des métaux de transition. Il est particulièrement enrichissant d'avoir une connaissance de la littérature dans ce domaine pour une bonne compréhension de ces systèmes [17].

Bibliographie

- [1] Hoffmann R., *J. Chem. Phys.*, **1963**, *39*, 1397. Pour une modification adaptée aux métaux de transition, Ammeter J. H., Bürgi H.-B., Thibeault J. C., Hoffmann R. J., *Am. Chem. Soc.*, **1978**, *100*, p. 3686.
- [2] Pople J. A., *Approximate Molecular Orbital Theory*, Beveridge McGraw Hill, New York, **1970**.
- [3] Rivail J. L., *Eléments de Chimie Quantique à l'Usage des Chimistes*, 2^e éd., InterEditions/CNRS Editions, Paris, **1994**.
- [4] Tatsumi K., Hoffmann R., Yamamoto A., Stille J. K., *Bull Chem. Soc. Jpn*, **1981**, *54*, p. 1857.
- [5] Woodward R. B., Hoffmann R., *The Conservation of Orbital Symmetry*, Verlag Chemie Academic, Weinheim, **1971**.
- [6] Hoffmann R., *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **1982**, *21*, p. 711.
- [7] Hoffmann R., *Solids and Surfaces. A Chemist's View of Bonding in Extended Structures*, Verlag Chemie, New York, **1988**. Canadell E., Whangbo M. -H., *Chem. Rev.*, **1991**, *91*, p. 965.
- [8] Jean Y., Volatron F., *Structure Electronique des Molécules*, Vol. 1 et 2, Ediscience, Paris, **1994**.
- [9] Maseras F., Lledos A., Costas M., Poblet J. M., *Organometallics*, **1996**, *15*, p. 2947. Lin Z., Hall M. B., *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, p. 2928. Lin Z., Hall M. B., *Coord. Chem. Rev.*, **1994**, *135*, p. 845.
- [10] Jean Y., Eisenstein O., Volatron F., Maouche B., Sefta F., *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108*, p. 6587.
- [11] Cette technique n'a pas été présentée dans une publication particulière. Elle est utilisée dans toute la littérature de R. Hoffmann.
- [12] Chin B., Lough A. J., Morris R. H., Scheitzer C. T., D'Agostino C., *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, p. 6278.
- [13] Elian M., Hoffmann R., *Inorg. Chem.*, **1975**, *14*, p. 1058.
- [14] Li O., Schreckenbach G., Ziegler T., *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, p. 486. Hwang G., Hang C., Aubke F., Willner H., Bodenbinder M., *Can. J. Chem.*, **1993**, *71*, p. 1532.
- [15] Cronin L., Nicasio M. C., Perutz R. N., Peters R. G., Roddick D. M., Whittlesey M. K., *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, p. 10047.
- [16] Ogazawara M., Macgregor S. A., Streib W. E., Foltling K., Eisenstein O., Caulton K. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, p. 8869.
- [17] Albright T.A., Burdett J.K., Whangbo M.H., Wiley, *Orbital Interactions in Chemistry*, New York **1985**.

Méthodes *ab initio* appliquées à la chimie de coordination

Jean-Pierre Daudey* *directeur de recherche*

Dans son exposé, Jean-Paul Daudey souligne que le métal de transition à couche incomplète est depuis longtemps le cauchemar des chimistes spécialistes de la chimie quantique.

Les principaux problèmes naissent (i) de l'existence d'une ou plusieurs couches ouvertes ; (ii) de la dégénérescence ou quasi-dégénérescence des configurations électroniques ; (iii) de l'importance des effets relativistes.

A l'aide d'exemples récents, Jean-Paul Daudey répond ensuite à la question « quelle méthode *ab initio* pour les

complexes de coordination » (Quel hamiltonien ? Quelle fonction d'onde ? Que peut-on calculer aujourd'hui ?). Il montre les progrès considérables accomplis dans les 20 dernières années, grâce aux progrès dans la méthodologie et dans les performances des ordinateurs, en mémoire et en vitesse, et les difficultés qui demeurent.

Il dégage enfin quelques perspectives concernant les calculs impliquant des atomes lourds, les états excités, les phénomènes de transfert électronique, la reproduction des observations expérimentales dans des domaines variés.

Nous n'avons pu éditer son texte pour des raisons techniques. Nos lecteurs le trouveront dans un des prochains numéros de *L'Actualité Chimique*.

* Laboratoire de physique quantique, IRSAMC, Université Paul Sabatier, Toulouse.
Tél. : 05.61.55.65.48. Fax : 05.61.55.60.65.