

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<sup>e</sup> 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., Folting 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.