

Recensiones

R. Daudel, B. Pullman: The World of Quantum Chemistry. Proceedings of the First International Congress of Quantum Chemistry, Menton, France, 1973. Dordrecht, Holland, and Boston, USA: Reidel Publishing Co. 1974, 316 pp.

Malgré son titre, l'ouvrage ne contient en fait que le texte des conférences magistrales du Congrès qui s'est tenu en juillet 1973 à Menton, à l'occasion du cinquantenaire des travaux de Louis de Broglie associant une onde à toute particule.

Les exposés sont classés en cinq groupes:

1. Méthodes de la Chimie Quantique:

- exposé historique de la méthode $X\alpha$ et ses possibilités actuelles (J. Slater)
- l'interaction de configuration extensive, moyen pratique pour évaluer l'énergie de corrélation, discussion des divers types de fonctions (double zêta, orbitales naturelles, . . .) (E. Davidson)
- théorie des interactions intermoléculaires, les deux voies d'approches actuelles: théorie des perturbations, calcul du supersystème (utilisable pour les petits édifices seulement) (W. Kotos)

2. Structure électronique et configuration des molécules:

- comparaison des méthodes et temps de calcul, application au problème de la rotation gênée dans les petites molécules organique (J. Pople)
- mise au point très complète des résultats remarquables obtenus par la méthode PCILO pour la conformation des molécules biologiques (B. Pullman)

3. Théorie de la réactivité:

- les approximations classiques (mouvement des atomes sur une hypersurface de potentiel) sont comparées au calcul quantique exact pour la réaction $H + H_2$, la différence est sensible. Probablement celle-ci est moins importante pour des réactions entre systèmes plus volumineux (M. Karplus)
- méthode d'étude des perturbations réciproques de deux systèmes, application aux modifications des propriétés des molécules lors des réactions (écoulement des charges, distribution des spins), plusieurs diagrammes illustrent la modification de la densité électronique (K. Fukui)

4. Etats excités:

- excellente et très complète mise au point théorique sur la préparation et le déclin des états excités des molécules (J. Jortner et S. Mukamel)
- spectroscopie photoélectrique, relations linéaires entre l'énergie d'ionisation observée et celle calculée par le théorème de Koopmans, modification des charges électroniques par suite de l'arrachement d'un électron, discussion des résultats obtenus par diverses méthodes de calcul (E. Heilbronner)

5. Effets d'environnement sur les molécules:

- importance du phénomène, exemple de stabilisation des molécules biologiques par l'eau, de modification des propriétés par molécules voisines, . . . (A. Pullman)
- effet des champs électrique et magnétique, diverses méthodes de calcul de la polarisabilité et de la susceptibilité magnétique (A. Buckingham)
- présentation d'une théorie thermodynamique permettant d'obtenir le potentiel agissant sur une molécule en solution utilisable pour l'étude des conformations (O. Sinanoğlu)
- la méthode "Electron-Hole Potential" moyen d'étude des interactions moléculaires dans l'état

fondamental ou excité, rappel de la méthode, application aux liaisons hydrogène $OH_2 \dots O=C$

(énergie, déplacement des bandes d'absorption), étude de dimères, liaison hydrogène symétrique, transfert des charges (K. Morokuma, S. Iwata, W. Lathan)

Ouvrage de haut niveau, recouvrant les domaines de pointe de la Chimie Quantique. Présentation excellente, agrémentée de quelques photographies de l'assistance prises pendant le Congrès.

A. Julg

Received October 14, 1975

Localization and Delocalization in Quantum Chemistry, Vol. I. Atoms and Molecules in the Ground State. O. Chalvet, R. Daudel, S. Diner, J. P. Malrieu, Eds. Dordrecht, Holland, and Boston, USA: D. Reidel Publishing Co. 1975, VIII + 360 pp., price US-\$49.00

This book is the first volume in a series of two which are dealing with the localized description of molecular electronic structure. It treats atoms and molecules in their ground state, whereas the second volume will be devoted to excited states. Papers presented at an "inter"-national seminar during the academic year 1973/74 in Paris form the contents of the first volume. Summarized discussions to some articles are given as well. The book is divided into four parts. Part I deals with the statistical analysis of the spatial localizability of molecular electrons. Daudel discusses the loge theory, its definitions and the methods to obtain the loges. Bader presents the virial partitioning of charge distributions and relates it to the loges. Both methods are analytical tools which directly deal with the electronic distribution. Part II of the book bears the title "Separability and Analysis of Wave Functions in Local Elements". Constanciel treats some more formal problems of localizability. A very nice review of orbital localization methods including a good literature survey is given by Millié, Lévy and Berthier. Different localization methods are described, computational considerations given and applications to a wide range of problems presented. The localizing theories of Gilbert, Adams, Schlosser and Anderson are discussed as well. Peters describes the application of a method to directly calculate localized orbitals. Part III deals with the expression of the energy in terms of local contributions. March discusses the blob model of electronic charge for molecules and solids and the corresponding energy density functionals. Prat deals with symmetry breaking in Hartree-Fock theory. Kutzelnigg presents the important topic of localization and electronic correlation; in particular transferable correlation contributions are discussed. It is stressed that localized orbitals can serve an interpretational purpose or provide technical advantages. Daudey, Malrieu and Rojas give a valuable presentation of empirical and theoretical partitionings of the molecular energy into local contributions. A survey of various attempts in this field is given, which should prove useful also to the non-quantum chemist. The intrinsic problems of atomic and bond additive systematics are treated and applications discussed. Transferability of localized orbitals and Hartree-Fock matrix elements in this basis is dealt with by Leroy and Peeters. The nature of the chemical bond from an energetic viewpoint is treated by Ruedenberg on the example of the H_2^+ molecule. It is a detailed, careful, and lucid analysis and is the basis of a deeper understanding of chemical bonding. The last part of the book deals with the additive systematics of molecular properties. The additive schemes for the dipole moment are presented in two communications by Lumbroso and Liégeois and by Malrieu. Hoarau deals with the diamagnetic susceptibility, the atomic and bond additive systematics. Ellinger, Lévy, Millié and Subra treat NMR and EPR coupling constants using localized orbitals, analyze different coupling mechanisms and interpret the terms in a perturbation expansion. *Ab initio* and PCIO results and interpretations are compared.

The book primarily deals with quantum chemical problems but there are a number of articles which should directly appeal to other chemists. It is regrettable that a number of topics are not dealt with, for which the reviews can only be a partial replacement. In particular the experimental and theoretical work on Compton profiles which appears at present to be the best means to "observe" bonds is missing, as well as the work of Lipscomb and coworkers and of Amos *et al.* and Moccia *et al.* on molecular properties. The advantage of the book is that it deals with one logically consistent topic which deserves considerable interest: the interpretation of wave functions and properties with the help of the concept of localization. It is thus hoped that the book will find a wider audience.

Wolfgang von Niessen

Received October 6, 1975