



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté des Sciences Exactes et Sciences de la Nature et de la vie
Département des sciences de la matière

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine : Sciences de la matière
Filière : Chimie
Spécialité : Chimie Pharmaceutique

Réf. : /

Présenté et soutenu par :
Achour Malak et Achiba Sabrina

Le : 26 /06/2022

Théorie quantique de la liaison chimique

Jury :

BOUMEDJANE Youcef	Pr	Université Med Khider de Biskra	Président
Nebbache Nadia	Pr	Université Med Khider de Biskra	Examinatrice
KENOUCHE Samir	MCA	Université Med Khider de Biskra	Rapporteur

Année universitaire : 2021—2022

Remerciement :

Après avoir terminé le mémoire de fin d'étude, nous voudrions exprimer nos sincères remerciements, notre reconnaissance et notre entière gratitude au : **Pr. KENOUCHE Samir**, qui nous a prodigué ses précieux conseils tout au long de la période de préparation de ce mémoire. Je remercie profondément les membres de jury ayant accepté de juger ce travail de Master, en l'occurrence Pr. BOUMEDJANE Youcef et Pr. NEBBACHE Nadia du département des sciences de la matière – Université de Biskra.

Nous tenons également à adresser nos chaleureux remerciements à tous les ingénieurs d'ISOPHARM, notamment à **Mme. RAMOUL Zineb**.

Nous voudrions également remercier vivement et infiniment nos parents pour leur soutien permanent et indéfectible, sans oublier aussi tous ceux et celles ayant contribué de près ou de loin au succès de ce mémoire.



Sommaire



Chapitre 1 : Généralités sur la liaison chimique

I.	Introduction.....	1
II.	Généralités sur la liaison chimique.....	3
1.	La liaison covalente.....	5
a.	La liaison covalente polaire.....	5
b.	La liaison covalente apolaire.....	5
2.	La liaison ionique (ou heterpolaires).....	6
3.	La liaison intermoléculaire.....	7
a.	La liaison de van der waals.....	7
•	La liaison hydrogène, cas particulier des liaisons de Van der Waals	8
•	Force de keesom.....	10
•	Force de Debye.....	10
•	Force de London.....	11
4.	La liaison halogènes.....	12
5.	La liaison métallique.....	13
	Références.....	13

Chapitre 2 : Approche topologique de la liaison chimique

I.	Introduction.....	15
II.	Topologie de la densité électronique.....	16
III.	La topologie de la densité électronique dicte la forme des atomes dans les molécules	21
IV.	Les chemins de liaison et viriles, et les graphes moléculaires et viraux.....	26
V.	Le partitionnement atomique des propriétés moléculaires	27
VI.	Propriétés de liaison	30
VII.	L'ellipticité de la liaison (ϵ).....	32
VIII.	Densités d'énergie au BCP.....	32
IX.	Propriétés atomiques.....	35
X.	Volume atomique [Vol (Ω)].....	37
XI.	Énergie cinétique [T(Ω)].....	37
XII.	Laplacien [L(Ω)].....	38
	Références.....	38

Chapitre 3 : résultats, interprétation et conclusion

I.	Introduction.....	43
II.	Résultats issus de l'analyse QTAIM.....	45
III.	Conclusion.....	64
	Résumé.....	65



CHAPITRE 1:

**Généralités sur la
liaison chimique**



I. Introduction

La liaison chimique, responsable de la cohésion des atomes dans tous les édifices moléculaires, occupe une place centrale et fondamentale dans la description à des échelles microscopiques de la matière aussi bien organique qu'inorganique.

Les chimistes qu'ils soient expérimentateurs ou théoriciens en distinguent plusieurs types : les liaisons covalentes qui sont à l'origine de la dureté de diamant, les liaisons métalliques responsables de la conductivité électrique, les liaisons ioniques (d'origine électrostatique) sont responsables notamment de la solubilité des sels. En revanche, les liaisons hydrogènes ainsi que les interactions de Van der Waals sont majoritairement impliquées dans les interactions dites intermoléculaires (entre molécules). Cette classification simple mais efficace repose en réalité sur une conception ou description atomistique de la matière où chaque atome établit avec ces voisins immédiats un lien privilégié, c'est le concept de la liaison chimique au sens de Lewis.

La définition formelle de la liaison chimique indispensable en chimie demeure cependant loin d'être totalement explicitée et constitue un sujet de recherche très actif. Par voie de conséquence, il semble important d'examiner qu'elles sont les problèmes que pose cette définition et comment tenter d'y répondre avec des arguments rigoureux. Ainsi, dans un premier temps, quelques rappels historiques, forcément brefs, permettront de situer le cadre conceptuelle de la discussion pour pouvoir ensuite présenter des méthodes plus récentes permettant d'appréhender le concept de la liaison chimique.

En effet, comme il a été mentionné précédemment, la liaison chimique joue un rôle déterminant dans l'étude de la matière. La constatation que les réactions se produisent de manière cohérente provoque un besoin de représentation liée à l'écriture des molécules chimiques selon des formules standards. Cela constitue véritablement une tentative de rationalisation de la géométrie des composées suivant des formules développées et donc des arrangements spatiaux bien établis. Ces formules (appliquées à partir de 1850 par

Chapitre 1: —————Généralité sur La Liaison Chimique

Frankland, Kekulé Von Stradonitz et Cooper) ont ainsi permis le développement de travaux de recherche portant sur la stéréochimie. Dans ce modèle, une liaison entre atome est symbolisée par un trait. Une telle écriture implique entre les atomes des relations, en nombre limité, et selon un mode d'interaction binaire.

Dans les années soixante, Gillespie mis en œuvre les règles VSEPR (Valence Shell Electron Pair Repulsion) permettant de rationaliser la structure moléculaire d'un certain nombre de fragments moléculaires. Selon ce modèle, la géométrie spatiale la plus stable énergétiquement, doit impérativement minimiser les répulsions électrostatiques entre les paires électroniques.

Les modèles de Lewis et Gillespie ont permis l'introduction d'un nouveau vocabulaire spécifique inhérent à la liaison chimique, à l'instar des interactions covalentes, ioniques ainsi que la notion de pair libre. Ces représentations sont couramment utilisées afin d'expliquer et de décrire les différents aspects structuraux des molécules. Cependant, il convient de souligner que ces concepts sont principalement basés sur des approches purement qualitatives. D'un point de vue conceptuel, ces approches échouent à décrire quantitativement et rigoureusement ces liens atomiques car l'électron y est traité uniquement en tant que corpuscule.

En effet, plusieurs questions sont soulevées par l'avènement de la mécanique quantique qui mis en lumière le caractère dual (dualité onde-corpuscule) de l'électron. Il n'est plus concevable de localiser spatialement l'électron dans une région spécifique de l'espace comme en mécanique classique. De ce fait la description de la liaison dans une molécule est devenue beaucoup plus complexe, car les électrons désormais assimilés à un nuage électronique, sont totalement délocalisés sans relation directe avec le concept de la liaison chimique qui est par essence localisée.

Enfin dans un formalisme issu totalement de la théorie quantique, où seules les quantités associées à des opérateurs mathématiques peuvent être des observables (donc mesurable), la liaison chimique n'existe pas. Selon cette nouvelle conception, la molécule n'est plus considérée comme un ensemble d'atomes, mais plutôt une quantité de particules en interactions [1].

II. Généralités sur la liaison chimique

1. Liaison covalente

La liaison covalente est obtenue par le recouvrement des orbitales atomiques associées aux électrons de valence des atomes en interaction. Ce recouvrement donne lieu à des états électroniques communs dans lesquels l'énergie potentielle et cinétique des électrons est minimisée.

La densité de probabilité de présence des électrons dans les états liés est maximale entre les atomes en interaction. Ainsi, la liaison covalente peut être vue comme le partage de deux électrons par les atomes liés, chaque atome apportant un électron. Les liaisons covalentes sont directionnelles. La géométrie des liaisons est déterminée par la dépendance angulaire des orbitales atomiques, qu'elles soient pures ou hybridées (Figure 1).

Il est à noter que le recouvrement concerne les orbitales dirigées dans l'axe de la liaison aussi bien que les orbitales dirigées perpendiculairement à l'axe de la liaison. Ces liaisons sont appelées respectivement liaisons de type σ et π .

Les deux types de liaisons peuvent coexister le long d'un même axe, permettant l'établissement de liaisons doubles [$\sigma\pi$] ou triples [$\sigma\pi\pi$] (Figure 2). Par ailleurs, la rotation des groupements atomiques autour de leur axe de liaison n'est possible que dans le cas d'une liaison simple de type σ . Les liaisons covalentes sont des liaisons fortes: le gain en énergie des électrons est généralement supérieur à 5 eV par paire liée [2].

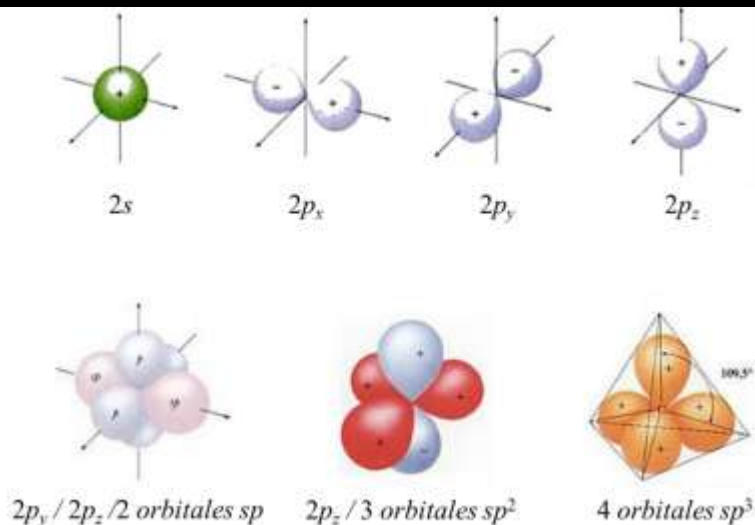


Figure 1 : Orbitales atomiques de nombre quantique principal $n = 2$. (Bas) Configuration des orbitales après hybridation sp , sp^2 et sp^3 . Figure réalisée à partir de l'ouvrage « Chimie générale », par C. McQuarrie, D. A. McQuarrie et P. A. Rock.

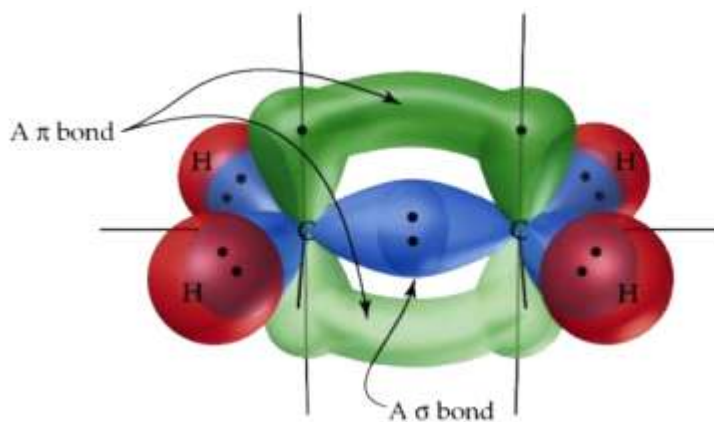


Figure 2 : Construction de la molécule d'éthylène ($H_2C=CH_2$) par recouvrement des orbitales $2p_z$ (liaison π) et deux orbitales sp^2 des carbones (liaison σ). Les orbitales hybrides sp^2 restantes se combinent avec les orbitales $1s$ des hydrogènes pour former les 4 liaisons C-H. © Sabali Communications, About the MCAT.

a. Liaison covalente polaire :

Cette liaison, partiellement électrostatique, assure la cohésion entre deux atomes ayant des électronégativités légèrement différentes. De plus, la taille différente des deux atomes peut en être une raison également. Ainsi, les deux atomes n'attirent pas les électrons avec la même force [3].

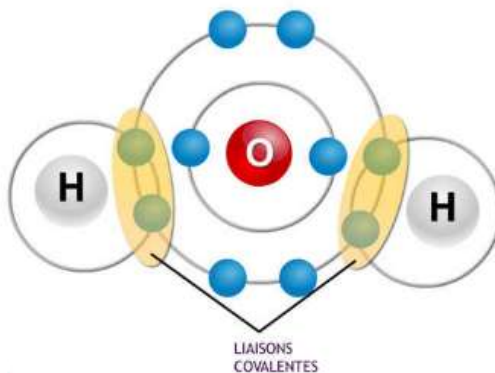


Figure 3 : formation de la liaison covalente polaire entre l'atome d'hydrogène et d'oxygène dans la molécule d'eau

b. Liaison covalente apolaire :

Cette liaison relie deux atomes dont l'attraction des électrons de la part des deux atomes est parfaitement égale. Les deux atomes présentent une électronégativité semblable [4].

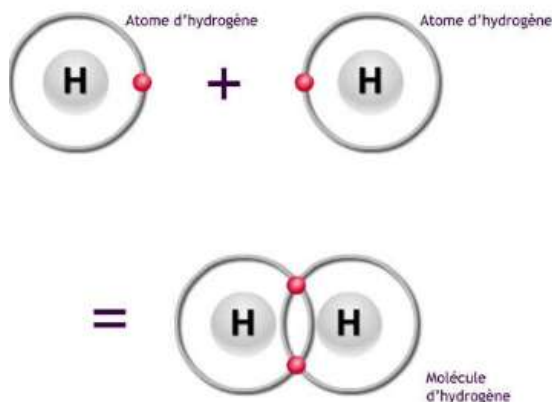


Figure 4 : formation de la liaison covalente apolaire entre deux atomes dans le gaz de Dihydrogène

2. Liaison ionique

Lorsque les atomes qui interagissent sont caractérisés par des électrons ayant des électronégativités très différentes, l'interaction en question aboutit à la formation d'une liaison ionique.

Ce type de liaison résulte donc uniquement des interactions électrostatiques entre ions de signes différents. On pourrait dire que, contrairement à la formation d'une liaison covalente (ou polaire), la liaison ionique est un phénomène purement physique[5].

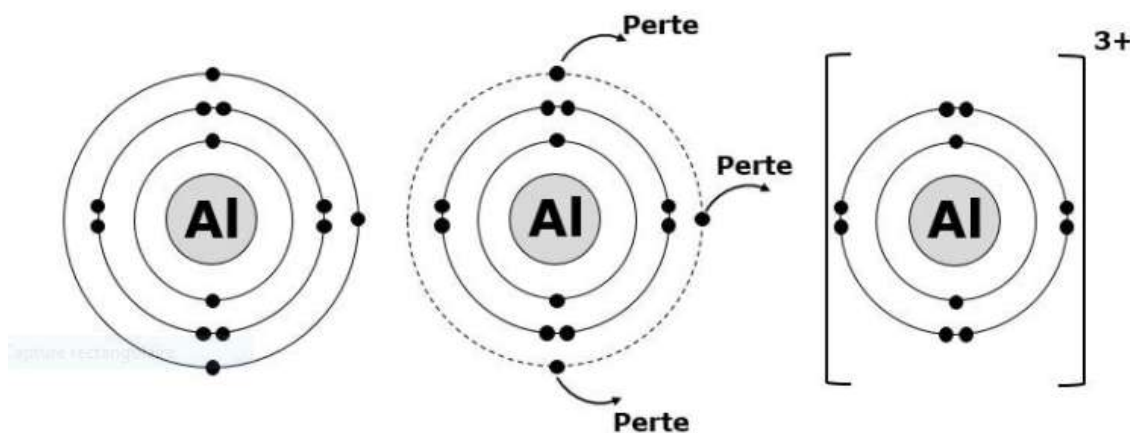


Figure 5 : formation de la liaison ionique dans l'atomes d'aluminium

3. Liaisons intermoléculaires

a. Liaison de van der waals

Les forces de Van der Waals trouvent leurs origines dans des effets très divers liés à la présence de dipôles électriques permanents ou induits. Très souvent ces effets se produisent simultanément, ce qui rend leurs analyses plus difficiles.

La contribution essentielle aux forces de Van der Waals, est connue sous le nom de la force de dispersion de London, résultant de la combinaison du mouvement orbital des électrons et de leur répulsion mutuelle.

Chapitre 1: ————— Généralité sur La Liaison Chimique

La répulsion entre électrons d'atomes différents agit sur leur mouvement et crée, de ce fait, des dissymétries électriques permanentes. Les dipôles fluctuent très rapidement avec le mouvement orbital des électrons et l'effet résultant est une attraction entre les dipôles induits.

Le barycentre des charges positives d'un dipôle (qu'il soit instantané, induit ou permanent) ne correspond pas au barycentre des charges négatives. Par conséquent, le système chimique (molécule, atome ... etc) est donc équivalente à un dipôle électrique, c'est-à-dire à un système de deux charges $-\delta$ et $+\delta$ séparées par une distance, notée d .

On caractérise alors ce dipôle électrique par son vecteur moment dipolaire orienté de la charge négative vers la charge positive dont la norme [6] :

$$\mu = \delta \cdot d$$

b. La liaison hydrogène

La liaison hydrogène peut être vue comme un cas particulier des interactions de Van der Waals. La liaison hydrogène intervient lorsque dans une molécule l'atome d'hydrogène est lié à un atome très électronégatif (comme l'oxygène ou le fluor). Il en résulte que l'unique électron de l'hydrogène se déplace vers l'atome électronégatif, ce qui fait de l'hydrogène un pôle positif capable d'attirer le doublet libre d'un autre atome électronégatif d'une molécule voisine.

Cette attraction est purement électrostatique, comme on va le voir plus loin dans la section suivante. L'atome d'hydrogène forme une sorte de pont. Cette liaison intervient à la fois dans les interactions intramoléculaires et intermoléculaires.

Les molécules contenant un atome d'hydrogène capable d'assurer une liaison de ce type avec une autre molécule sont à titre d'exemple : NH_3 , H_2O et HF . A la température de 0°C , pour l'eau, la liaison Hydrogène s'établit entre toutes les molécules d'eau, ce qui donne la glace.

Chapitre 1: ————— Généralité sur La Liaison Chimique

La liaison hydrogène joue un rôle important dans les solvants, et possède une énergie intermédiaire entre celle des liaisons dipôle-dipôle de Keesom, et celle des liaisons covalentes. Le tableau suivant donne quelques valeurs de cette énergie pour les molécules dont un atome d'oxygène, d'azote ou de fluor interagit avec l'hydrogène :

Tableau 1 : Quelques énergies des liaisons hydrogène

liaison	Énergie (kJ/mol)
OH...O	24
CH...O	11
NH...O	10
OH...N	20
NH...N	25
NH...F	21

D'un point de vue expérimentale, les liaisons hydrogène ont été observées par diffraction des rayons X ainsi que par les spectres d'absorption infrarouge. Ces liaisons existent dans les trois états standards de la matière : solide, liquide et gazeux, principalement pour les cristaux moléculaires ou les liquides organiques. Dans les composés organiques, la liaison hydrogène intervient de façon très marquée entre les monoacides carboxyliques, l'acide formique H-COOH , l'acide acétique $\text{CH}_3\text{-COOH}$, l'acide benzoïque $\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH}$, l'acide oxalique HOOC-COOH , etc., pour former des dimères stables aux états solides, liquides ou même gazeux. Il en est de même pour les alcools. On rencontre également les liaisons hydrogène à l'intérieur même de certaines molécules, entre deux groupements en position ortho l'un par rapport à l'autre (cas de dérivés substitués du benzène), propriété appelée la chélation.

Les liaisons hydrogène conduisent à une élévation des points de fusion et d'ébullition, ainsi que des chaleurs de vaporisation, en comparaison des valeurs auxquelles on s'attendrait compte tenu des masses moléculaires des hydrures non métalliques. Ceci est dû au fait que, à la fusion, les liaisons hydrogène ne sont rompues que partiellement et qu'une partie subsiste à l'état liquide; à la vaporisation elles finissent par être toutes rompues au prix d'un apport de chaleur et d'une température plus élevés [7].

- **Force de keesom**

Le premier type d'interactions de Van der Waals que l'on considère est la force dite de **Keesom (illustré par le schéma ci-dessous)**. Elle résulte de l'interaction entre dipôles électriques permanents et n'a donc lieu qu'entre molécules polaires.



$$E_{Keesom} \propto -\frac{\mu_1^2 \cdot \mu_2^2}{T \cdot r^6}$$

Figure 6 : interaction de deux dipôles polaires

L'expression de l'énergie de Keesom nous montre que cette dernière dépend bien de l'interaction entre les dipôles électriques permanents mais également de la température. La force de Keesom est d'autant plus forte, que les dipôles permanents sont grands et alignés, et que la température est basse. Cette interaction est assez faible car elle dépend de l'orientation des dipôles et possède une énergie assez basse allant de 0,5 à 3 kJ/mol (sachant que l'énergie d'une liaison chimique est de l'ordre de plus de 100 kJ/mol) [8].

- **Force de Debye**

Les forces de Debye sont une autre contribution des forces de Van der Waals. Cette force résulte de l'interaction entre les dipôles permanents de molécules polaires et les dipôles qu'elles peuvent induire dans les molécules semblables et les molécules initialement apolaires. Ces forces intermoléculaires se manifestent également à l'état liquide et dans une moindre mesure à l'état gazeux. Les températures d'ébullition de ces composés sont donc faibles et augmentent avec la masse molaire [9].

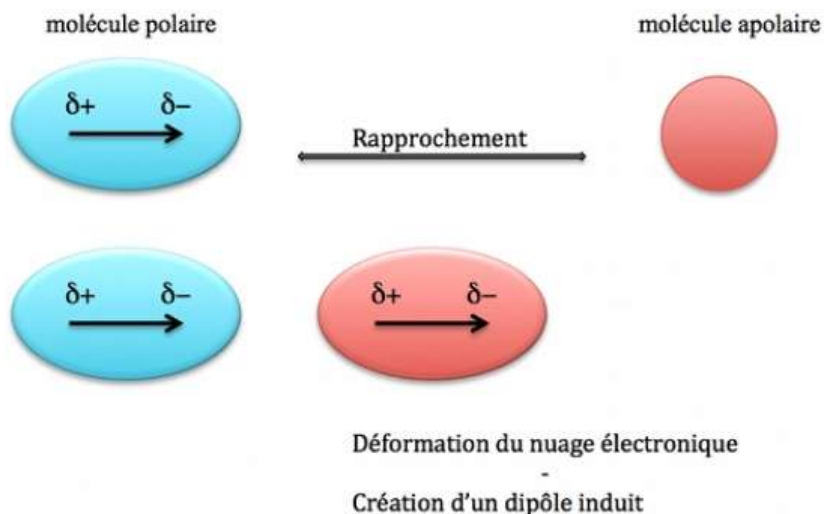


Figure 7 : interaction de deux dipôles l'un polaire et l'autre apolaire

- **Force de London**

La force de London se manifeste entre tous les types de molécules, mais elle est la seule existant entre les molécules ne présentant pas de moment dipolaire permanent comme les molécules monoatomiques (gaz rares), diatomiques homonucléaires (O_2 , N_2 , I_2 ...) ou polyatomiques symétriques (CO_2 , CCl_4 ...). Bien que leur moment dipolaire soit nul n'en moyenne, les fluctuations de la densité électrique engendrent des dipôles instantanés non nuls qui induisent des dipôles dans les molécules voisines [8].

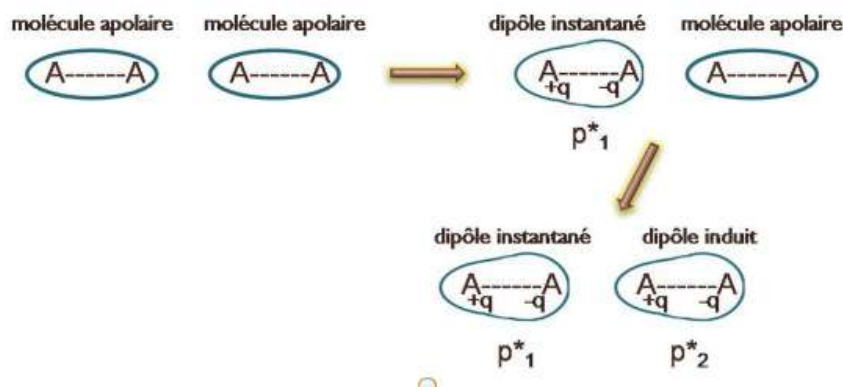


Figure 8 : interaction de deux dipôles apolaires

4. La liaison halogènes

Il existe une liaison très semblable à celle de la liaison hydrogène (HB), qui est la liaison halogène (XB)

qui s'établit entre les atomes d'halogènes électrodéficients (appauvris en densité électronique), facilement polarisables tels que l'iode (I) et le brome (Br), et les entités riches en densité électronique comme les dérivés azotés et oxygénés (amines, éthers, amides, etc). Les applications pratiques et potentielles de la liaison halogène sont aussi vastes que celles de son analogue (liaison hydrogène) [9]

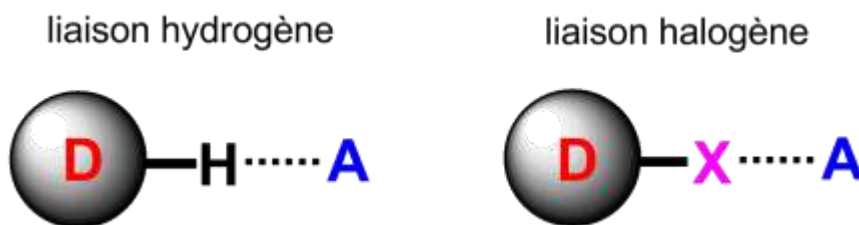


Figure 9 : différence entre une liaison halogène et liaison hydrogène

5. La liaison métallique

La liaison qui permet la cohésion des atomes métalliques (voir le schéma ci-dessous). Une liaison métallique concerne un très grand nombre d'atomes (typiquement plusieurs millions voire plus). Ces atomes mettent en commun un ou plusieurs électrons, appelés " électrons libres " — ce sont ces

Chapitre 1: ————— Généralité sur La Liaison Chimique

électrons qui permettent notamment la conduction électrique. Par rapport à la liaison covalente, on peut voir les électrons libres comme des électrons délocalisés sur toute la surface métallique. On peut décrire les niveaux d'énergie des atomes par la théorie des bandes.

La nature de la liaison métallique est très étudiée par la physique du solide. Les caractéristiques physiques des métaux tels que la malléabilité, la ductilité, la conductivité de la chaleur s'expliquent par la nature de cette liaison [10].

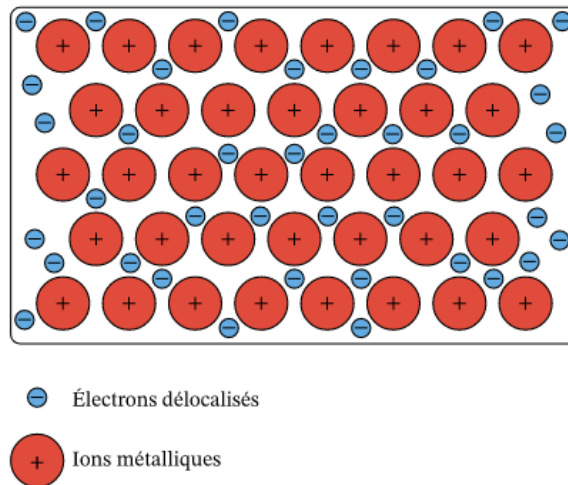


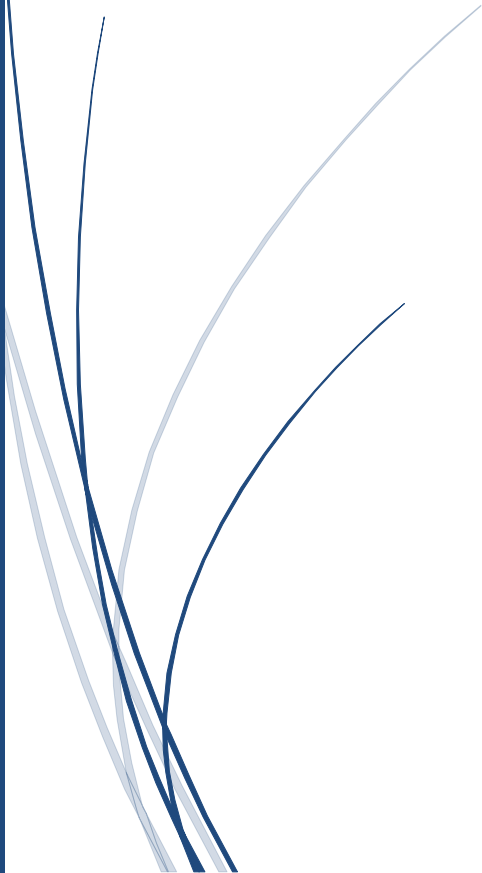
Figure 8 : la liaison métallique

Références :

- [1] : Claire Laulhé. L3 Physique et Applications - Structure de la matière. – Chapitre II – Les différents types de liaisons et leur influence sur les structures. hebergement.universite-paris.2020.
- [2] : Équipe pédagogique MEDI Formation.Cours ifsi - Biologie fondamentale - les liaisons chimiques.2013
- [3] : « Eléments de chimie physique » rédigée par Prof. A. DE HAAN Dr A. DECROL .2006.
- [4] : Frédéric Elié.Article de « Liaison hydrogène et autres liaisons chimiques » - researchgate.2004.
- [5] : JumienBoutier .Article de « Les Forces de Van der Waals et Gecho » - Culture Sciences chimie.2014.
- [6] :P. Metrangolo et G. Resnati,« Halogen Bonding: A Paradigm in Supramolecular Chemistry », dans *Chem. Eur. J.*, vol. 7, n° 12, 2001, p. 2511 - 2519
- [7] : <https://www.techno-science.net/definition/4591.html#:~:text=La%20liaison%20m%C3%A9tallique%20est%20un,typiquement%20plusieurs%20millions%20voire%20plus>).

CHAPITRE 2:

Approche topologique de la liaison chimique



I. Introduction

L'observation que certaines propriétés attribuées aux atomes et aux groupes d'atomes sont transférables d'une molécule à une autre, a joué un rôle déterminant dans le l'essor conceptuel de la chimie moderne.

Cette constatation consolide la notion l'additivité de groupes fonctionnels et est rationalisée par la constance des contributions des groupes aux propriétés thermodynamiques et spectroscopiques de la matière. Mais quelle est le fondement électronique de cette transférabilité empirique ? La théorie quantique des atomes dans les molécules (QTAIM) [développée par le professeur Richard F. W et Bader et ses collègues], repose sur le quantum observable telle que la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ et les densités d'énergie pour répondre à une telle problématique.

D'autres questions connexes abordées par cette théorie sont énumérées comme suit :

- Qu'est-ce qu'un atome dans une molécule ou un cristal ?
- Comment un atome ou un groupe d'atomes peut-il être transférable? Parfois dans des potentiels externes très différents ?
- Peut-on définir sans ambiguïté la liaison dans les molécules surtout dans les cas limites ?

Ce chapitre contient un résumé de certains des principaux concepts de QTAIM. Un traitement plus complet et mathématiquement élégant peut être trouvé dans Le livre de Bader [1].

Il convient de rappeler que très souvent dans ce chapitre, le mot "molécule" inclut des systèmes chimiques étendus tels que des polymères, complexes moléculaires faiblement liés, et cristaux moléculaires et ioniques. Il ressort clairement du contexte lorsque ce terme est utilisé dans son sens traditionnel ou dans son sens large.

II. Topologie de la densité électronique

La topologie de la densité électronique est dominée par les forces attractives des noyaux lui conférant sa caractéristique topologique principale qui est la présence d'un maximum local substantiel à la position de chaque noyau. Une conséquence de la prédominance des maxima nucléaires dans la distribution de la densité électronique est l'association d'un atome avec une région de l'espace dont les limites sont déterminées par l'équilibre dans les forces que les noyaux voisins exercent sur les électrons.

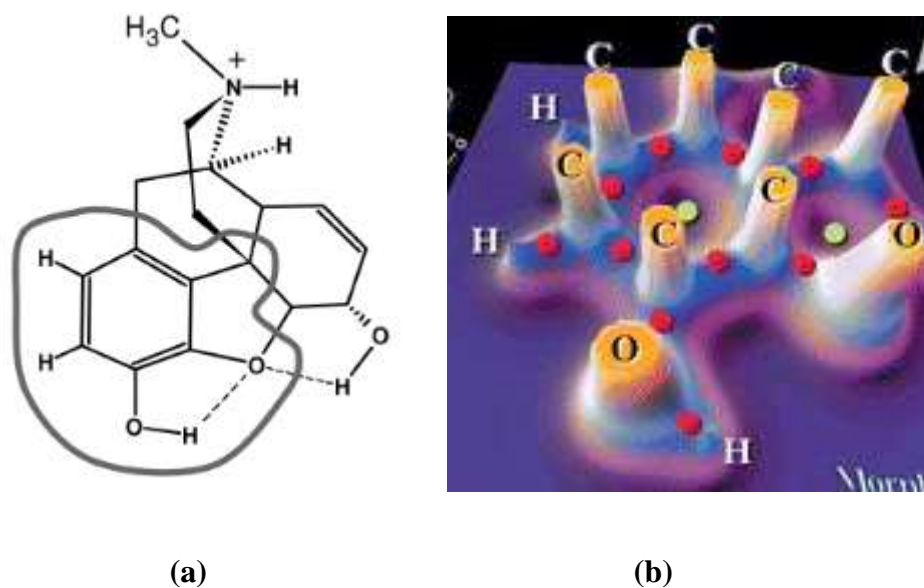


Fig. 1.1 (a) La structure moléculaire de la molécule de morphine. (b) Une carte en relief représentant la densité électronique dans le plan du cycle aromatique montrant des maxima marqués aux positions du carbone et de l'oxygène (tronqués à $\rho(r) = 1.0$ au) et des pics beaucoup plus petits à la position des noyaux d'hydrogène.

La figure 1.1 b est un relief de la carte de la densité électronique de la région phénolique de la molécule de morphine, sur le plan du cycle aromatique, montrant les maxima aux noyaux C, O et H. Un "point critique" (CP) dans la densité électronique est un point de l'espace où les dérivées premières de la densité s'annulent, c'est-à-dire :

$$\nabla\rho = i\frac{d\rho}{dx} + j\frac{d\rho}{dy} + k\frac{d\rho}{dz} \begin{cases} = \vec{0} & (\text{aux points critique et à } \infty) \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \neq \vec{0} & (\text{à tous les autres points}) \end{cases}$$

(1)

Où le vecteur zéro signifie que chaque dérivée individuelle dans l'opérateur gradient ∇ est nulle et pas seulement leur somme. Le gradient d'une fonction scalaire telle que $\rho(r)$ (Eq. 1) en un point de l'espace est un vecteur pointant dans la direction dans laquelle la densité électronique subit le taux d'augmentation le plus élevé et ayant une amplitude égale au taux d'augmentation dans cette direction.

Le maximum à la position d'un noyau constitue un type de CP, à savoir un point critique nucléaire (NCP). La négligence de la taille finie des noyaux atomiques dans les calculs de chimie quantique, une solution exceptionnellement cohérente, se traduit par des pointes dans le potentiel et dans la densité électronique $\rho(r)$ à la position des noyaux.

Les dérivées de la densité électronique à la position d'un noyau ne sont pas définies et donc, dans un sens mathématique formel, cette position n'est pas un véritable point critique. Cependant, les maxima nucléaires se comportent topologiquement comme des points critiques.

On peut discriminer entre un minimum local, un maximum local, ou un point selle en considérant les dérivées secondes, les éléments du tenseur $\nabla\nabla\rho$. Il existe neuf dérivées secondes de la densité électronique qui peuvent être arrangées dans ce qu'on appelle la "Matrice Hessienne", qui lorsqu'elle est évaluée à un CP situé en r , s'écrit :

$$A(r_c) = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial x \partial y} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial x \partial z} \\ \frac{\partial^2 \rho}{\partial y \partial x} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial y \partial z} \\ \frac{\partial^2 \rho}{\partial z \partial x} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial z \partial y} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2} \end{pmatrix} (r=r_c) \quad (2)$$

La matrice Hessienne peut être diagonalisée car elle est réelle et symétrique. La diagonalisation de $A(r_c)$ équivalent à une rotation du système de coordonnées superposant les nouveaux axes x' , y' , z' avec le principal axe de courbure du point critique.

La rotation du système de coordonnées est accompli via une transformation unitaire, $r' = rU$, où U est une matrice unitaire construite à partir d'un ensemble de trois équations aux valeurs propres $Au_i = A_i \lambda_i$ ($i = 1, 2, 3$) dans lequel u_i est le i ème vecteur colonne (vecteur propre) dans U . C'est une transformation de similarité $U^{-1}AU = \Lambda$ transforme la Hessienne en sa forme diagonale, qui s'écrit explicitement :

$$A = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 \rho}{\partial x'^2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\partial^2 \rho}{\partial y'^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\partial^2 \rho}{\partial z'^2} \end{pmatrix} (r' = r_c) = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{pmatrix} \quad (3)$$

Dans lequel λ_1 , λ_2 et λ_3 sont les courbures de la densité par rapport aux trois axes principaux x' , y' , z' .

Une propriété importante de la Hessienne est que sa trace est invariante par rapport à la rotation du système de coordonnées. La trace de la Hessienne de la densité est connue sous le nom de Laplacien de la densité $[\nabla^2 \rho(r)]$ et, lorsque $x = x'$, $y = y'$ et $z = z'$, est donné par :

$$\nabla^2 \rho(r) = \nabla \cdot \nabla \rho(r) = \underbrace{\frac{\partial^2 \rho(r)}{\partial x^2}} + \underbrace{\frac{\partial^2 \rho(r)}{\partial y^2}} + \underbrace{\frac{\partial^2 \rho(r)}{\partial z^2}} \quad (4)$$

Chapitre 2 : ———— Approche topologique de la liaison chimique

Les points critiques sont classés selon leur rang (w) et leur signature (a) et sont symbolisés par (w, a) . Le rang est le nombre de courbures non nulles au point critique. Un point critique qui a $w < 3$ est mathématiquement instable et disparaîtra ou bifurquera sous de petites perturbations de la densité causées par le mouvement nucléaire. La présence d'un tel PC (avec un rang inférieur à trois) indique un changement dans la topologie de la densité et, par conséquent, un changement dans la structure moléculaire.

Pour cette raison, les points critiques avec $w < 3$ ne se trouvent généralement pas dans les distributions de charge à l'équilibre et on trouve presque toujours $w = 3$.

La signature est la somme algébrique des signes des courbures, soit chacune des trois courbures ± 1 selon qu'il s'agit d'une courbure positive ou négative.

Il existe quatre types de points critiques stables ayant trois valeurs propres non nulles :

- $(3, -3)$ Trois courbures négatives : ρ est au maximum local.
- $(3, -1)$ Deux courbures négatives : ρ est un maximum dans le plan défini par les vecteurs propres correspondants mais elle a un minimum le long du troisième axe qui est perpendiculaire à ce plan.
- $(3, +1)$ Deux courbures positives : ρ est un minimum dans le plan défini par les vecteurs propres correspondants et un maximum selon le troisième axe qui est perpendiculaire à ce plan.
- $(3, +3)$ Trois courbures sont positives : ρ est un minimum local.

Chaque type de point critique décrit ci-dessus est identifié par un élément de structure chimique : $(3, -3)$ point critique nucléaire (NCP) ; $(3, -1)$ point critique de liaison (BCP) ; $(3, +1)$ point critique de l'anneau (RCP) ; et $(3, +3)$ point critique de la cage (CCP).

Chapitre 2 : ————— Approche topologique de la liaison chimique

Le nombre et le type de points critiques qui peuvent coexister dans une molécule suivant une relation topologique stricte qui stipule que :

$$n_{NCP} - n_{BCP} + n_{RCP} - n_{CCP} = 1 \quad (5)$$

Où n désigne le nombre de points critiques pour chaque catégorie. Cette égalité est connue sous le nom de relation de Poincaré-Hopf (PH) [1] et s'applique à des systèmes finis tels qu'une molécule. L'ensemble $\{n_{NCP}, n_{SCP}, n_{RCP}, n_{CCP}\}$ pour un système donné est appelé "ensemble de caractéristiques". La violation de l'éq. (5) implique un ensemble de caractéristiques incohérent, qu'un point a été oublié, et qu'une nouvelle recherche du ou des points critiques manquants est nécessaire.

Par contre, la satisfaction de cette équation ne prouve pas sa complétude. Par exemple, si nous manquons à la fois un BCP et un RCP pour une molécule, l'éq. (5) devient : $n_{NCP} - (n_{BCP} - 1) + (n_{RCP} - 1) - n_{CCP} = 1$ qui est clairement invalide [3]. La probabilité de manquer à la fois un BCP et un RCP est faible, cependant, et en pratique, la satisfaction de l'Eq. (5) est considérée comme une preuve de la cohérence et de l'exhaustivité du jeu de caractéristiques. Un point critique d'anneau se trouvera toujours à l'intérieur d'un anneau.

Lorsque plusieurs anneaux sont reliés d'une manière qui enferme un espace interstitiel, un point critique de la cage apparaît dans l'espace clos. L'illustration 1.2 montre le graphique moléculaire (l'ensemble des chemins de liaison et des points critiques) de deux molécules : (a) cubane, et (b) 4-méthyl-1,12-difluoro[4]helicène. Le chemin de liaison est une seule ligne de densité électronique maximale reliant les noyaux de deux atomes chimiquement liés. Le chemin de liaison est discuté plus en détail plus loin dans ce chapitre. Dans la molécule de cubane, les chemins de liaison sont disposés entre les sommets d'un cube formant six anneaux avec l'apparition d'un point critique sur un anneau au centre de chaque face du cube. Ces six

Chapitre 2 : ————— Approche topologique de la liaison chimique

surfaces annulaires enferment complètement le volume du cube et, par conséquent, un point critique de la cage se forme au centre du cube.

Sur la Fig. 1.2a, le lecteur peut également noter la courbure marquée du chemin de liaison dans le cubane, indicatif d'une couche significative du cycle dans cette molécule instable.

Tous les points critiques des cages rapportés dans la littérature jusqu'en 2005 se sont révélés être entourés d'au moins trois surfaces annulaires, comme l'a déclaré Bader en 1990 [11] : « Alors qu'il est mathématiquement possible pour une cage d'être délimitée par seulement deux surfaces annulaires, le nombre minimum trouvé dans une molécule réelle jusqu'à présent est de trois, le pentane, par exemple », affirmation réitérée en 2000 [3].

Dans la Fig. 1.2b, il n'y a rien d'inhabituel dans le système aromatique, mais les noyaux des deux atomes de fluor dans Les "régions du fjord" sont liés par un chemin de liaison [4] fermant un cycle à sept chaînons qui a une topologie assez inhabituelle, il donne lieu à deux points critiques d'anneau et un point critique de la cage [5]. Nous avons ainsi rapporté récemment le premier exemple d'un système moléculaire réel dans lequel une cage est délimitée par seulement deux surfaces annulaires [5].

Un tel CCP (enfermé par deux surfaces annulaires) apparaît dans tous les dérivés étudiés de 1,12-difluoro [4] hélicènes. Dans ces molécules, les sept chaînons de l'anneau dans la région du Fjord est tellement déformé par rapport à la planéité que sa surface annulaire se divise en deux, donnant lieu à ce CCP. Dans tous les cas, la relation Poincaré-Hopf est satisfaite [5].

III. La topologie de la densité électronique dicte la forme des atomes dans les molécules

Les maxima prononcés de la densité électronique aux positions des noyaux donnent une topologie très riche. Cette topologie incarne une partition naturelle de l'espace moléculaire en régions mononucléaires

Chapitre 2 : ———— Approche topologique de la liaison chimique

séparées, identifiées comme des atomes dans les molécules. La surface délimitant un atome dans une molécule est de flux nul dans le champ vectoriel de gradient de la densité électronique, c'est-à-dire qu'elle n'est traversée par aucun des vecteurs de gradient $[\nabla\rho(r)]$ en tout point, une déclaration qui équivaut à satisfaire la condition :

$$\nabla\rho(r) \cdot n(r) = 0, \quad \text{pour tout } r \text{ appartenant à la surface } S(\Omega) \quad (6)$$

Où r est le vecteur position et $n(r)$ le vecteur unitaire normal à la surface S . Le graphique de la Fig. 1.3a représente la densité électronique et son champ vectoriel de gradient dans le plan moléculaire de BF_3 . La figure met en contraste les surfaces à flux nul qui divise l'espace moléculaire en "bassins atomiques" mononucléaires séparés et une coupe de surface arbitraire à travers la densité. Le côté gauche de la Fig. 1.3a est un tracé contour de la densité électronique, les contours décroissant en valeur depuis les noyaux vers l'extérieur.

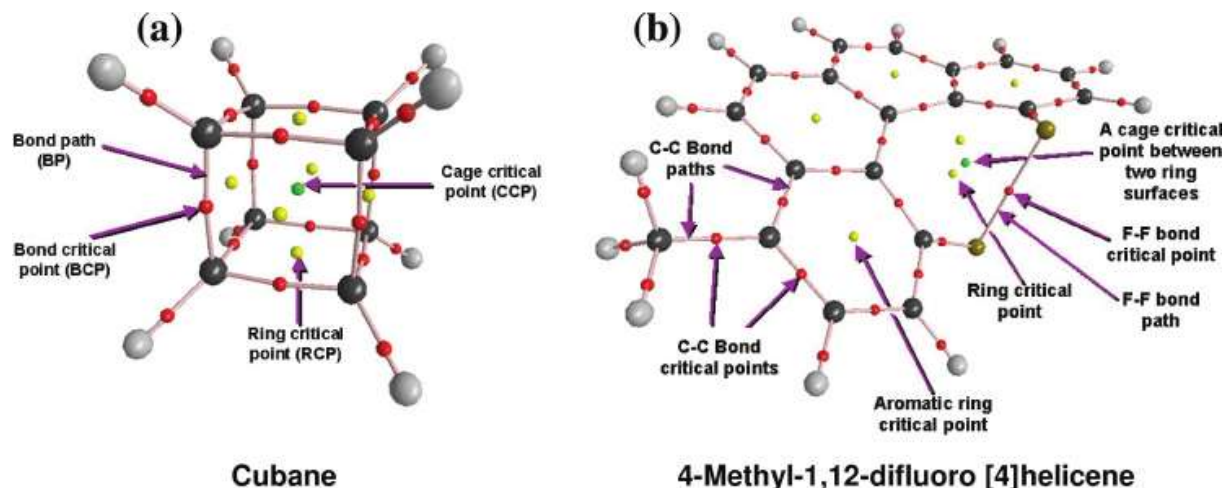


Fig. 1.2 Le graphe moléculaire de (a) cubane et de (b) 4-méthyl-1, 12- difluoro (4) hélicène montrant les chemins de liaison (lignes) et les différents points critiques : nucléaire (code couleur par élément : C = noir, H = gris, F = doré), lien (petits points rouges), anneau (points jaunes) et cage (vert) points critiques.

À la place de tracer $\rho(r)$ dans la moitié droite de la Fig. 1.3a (qui est une image miroir du côté gauche en raison de la symétrie moléculaire), nous avons représenté à la place le champ de vecteurs gradient de la densité électronique correspondant. Les lignes de champ de vecteurs de gradient partitionnent naturellement l'espace moléculaire en trois bassins de fluor et un bassin central de bore (Fig.1.3a).

Les lignes de champ vectoriel gradient appartenant à un bassin atomique convergent toutes vers un noyau qui agit comme un attracteur pour ces lignes de champ vectoriel. Ce faisant, ces lignes de champ de gradient vectoriel balayent une partie de l'espace physique associé à un noyau et qui est identifié comme le bassin d'un atome dans une molécule. Les volumiques tridimensionnels des atomes et des groupes d'atomes à l'intérieur de la molécule BF_3 sont présentées à la Fig. 1.3b.

Chapitre 2 : ———— Approche topologique de la liaison chimique

Un atome dans une molécule est défini comme l'union d'un noyau et de son bassin associé. Chaque bassin est délimité par un (ou par l'union d'un certain nombre de surface(s) à flux nul dont l'une peut se produire à l'infini. Un atome dans une molécule peut être défini, alternativement et de manière équivalente, comme une région d'espace délimitée par une ou plusieurs surface(s) à flux nul.

Occasionnellement, des maxima locaux de la densité électronique peuvent se produire à des positions autres que celles des noyaux atomiques, notamment dans les métaux [6, 7] et les semi-conducteurs [8, 9]. Les maxima non nucléaires, également appelés les attracteurs non nucléaires (NNA) sont topologiquement indiscernables des maxima nucléaires. Tout comme un noyau, un NNA est associé à un bassin balayé par des lignes de champ de vecteurs de gradient et est délimité par une surface à flux nul. Par conséquent, NNA

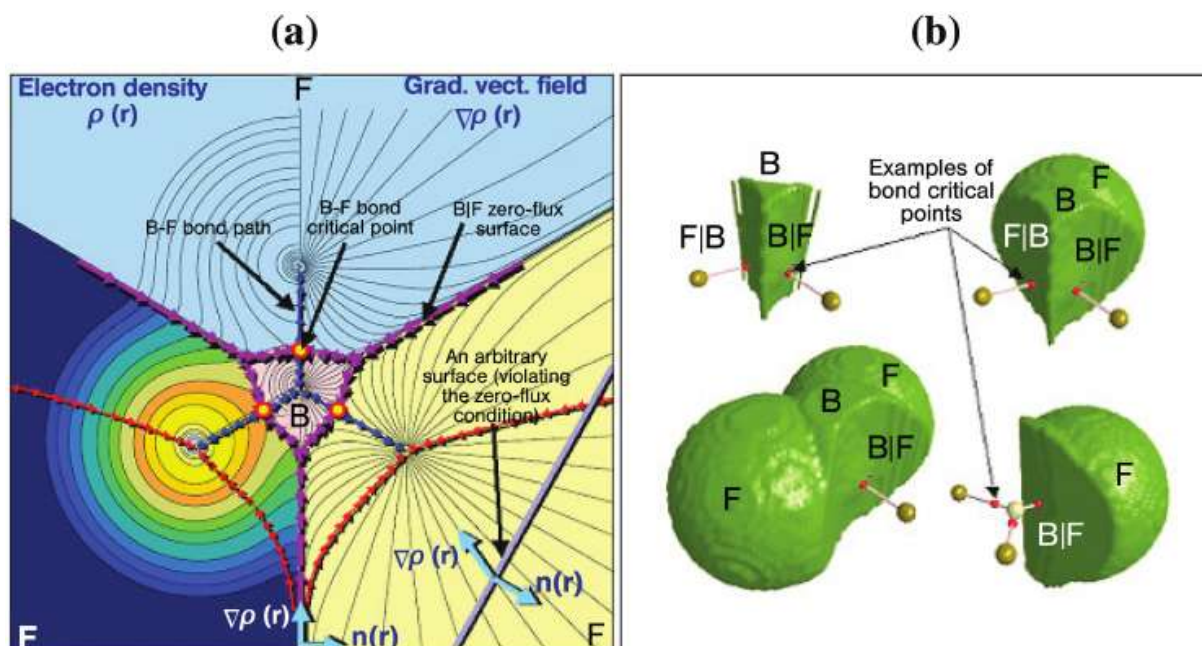


Fig. 1.3 (a) La densité électronique (à gauche) et le champ vectoriel de gradient (à droite) de la densité dans le plan moléculaire de BF_3 . Les flèches bleues reliant les noyaux tracent le chemin de liaison. Les flèches magenta délimitant les atomes(les bassins) tracent les intersections du flux nul avec le plan. Les contours augmentent à partir de 0,001 au le plus externe contour suivi de 2×10^{-2} , 4×10^{-2} , et 8×10^{-2} au avec n commençant à -3 et croissant par pas d'unité. Les petits cercles dessinés sur les trois chemins de liaison sont les B-F et les points critiques de liaison (BCP). Le carrefour d'une

Chapitre 2 : ———— Approche topologique de la liaison chimique

surface arbitraire avec le plan de la figure, la ligne en bas à droite de (a), est représentée comme traversée par un gradient vecteur et s'oppose à un flux nul surface.. Les lignes reliant les noyaux représentent les chemins de liaison. Les PCA sont désignés par les petits points rouges. Un BCP repose toujours sur la surface à flux nul partagée par les deux atomes.

Les bassins constituent de véritables systèmes quantiques ouverts et sont donc appelés "pseudo-atomes". Les atomes peuvent être liés (c'est-à-dire partager un flux zéro interatomique ayant une surface commune, un point critique de liaison et un chemin de liaison) aux atomes et autres pseudo-atomes dans une molécule.

Les attracteurs non nucléaires et leurs bassins sont d'une grande importance pour caractériser la liaison métallique et présentent un intérêt théorique substantiel. Il existe un ensemble unique de lignes de vecteurs de gradient qui proviennent de l'infini et se terminent en un point entre deux atomes liés, les lignes de cet ensemble tombent par définition sur la surface à flux nul car elles satisfont l'Eq. (6) localement. Les trois surfaces à flux nul représentées à la Fig. 1.3 se situent entre le bore et des atomes de fluor, l'atome de bore étant délimité par trois surfaces à flux nul qui fusionnent par paires à l'infini entre bassins fluorés. Il n'y a pas de surfaces zéro-fluxentre n'importe quelle paire d'atomes de fluor dans cette molécule, ces surfaces n'existent qu'entre atomes liés et sont caractéristiques des interactions de liaison. La définition topologique d'un atome découle de la condition aux limites exprimée dans l'Eq. (6) et qui s'applique à tout point de la surface.

La partition de la densité électronique s'est avérée être enracinée dans la mécanique quantique faisant coïncider la définition topologique d'un atome dans une molécule avec celle d'un système quantique ouvert approprié.

IV. Les chemins de liaison et viriles, et les graphes moléculaires et viraux

La présence d'une surface interatomique à flux nul entre deux atomes liés dans une molécule est toujours accompagnée d'une autre caractéristique topologique clé, une seule ligne de densité électronique localement maximale, appelée "bond path (BP) », reliant leurs noyaux. Le chemin de liaison est un indicateur universel de la présence d'une interaction entre deux atomes ; interactions faibles, fortes, à coque fermée et à coque ouverte [14]. Le point sur le chemin de liaison avec la valeur la plus faible de la densité électronique (minimum le long du chemin) est le point critique de liaison (BCP) et c'est à ce point que le chemin de liaison croise la surface à flux nul séparant les deux atomes liés.

L'ensemble des chemins de liaison reliant les noyaux d'atomes liés dans une géométrie d'équilibre, avec les points critiques associés, est connu sous le nom de graphe moléculaire. Dans une géométrie hors équilibre, les lignes de densité électronique maximale reliant les noyaux sont appelées "lignes d'interaction atomique", car elles peuvent ne pas persister lorsque la géométrie est minimisée en énergie, c'est-à-dire optimisée.

Le graphe moléculaire fournit une définition sans ambiguïté de la "structure moléculaire" et peut donc être utilisé pour localiser les changements de structure le long d'un chemin de réaction. En d'autres termes, il existe une seule ligne de potentiel négatif maximal densité d'énergie reliant les mêmes attracteurs qui partagent un chemin de liaison [15].

Cette ligne de "stabilité maximale" dans l'espace réel est appelé "chemin viriel". La collecte des chemins viriels et les points critiques associés constituent le graphe de viriel. Ce graphe définit la même structure moléculaire que le graphe moléculaire, et ainsi la densité électronique étant homéomorphe [15].

La figure 1.4 montre la structure chimique et les graphes moléculaires et viriels de la molécule de phénanthrène. Cette molécule d'hydrocarbure aromatique polycyclique a un chemin de liaison entre les deux atomes d'hydrogène, un mode de liaison en coque fermée qui a été récemment caractérisée en détail et appelée liaison hydrogène-hydrogène (à opposer à la liaison dihydrogène) [16, 17]. Le graphe de viriel est montré pour cartographier fidèlement chaque chemin de liaison avec un chemin virial comprenant le chemin de liaison d'une interaction de liaison à coque fermée faible, comme l'interaction de liaison hydrogène-hydrogène (Fig. 1.4).

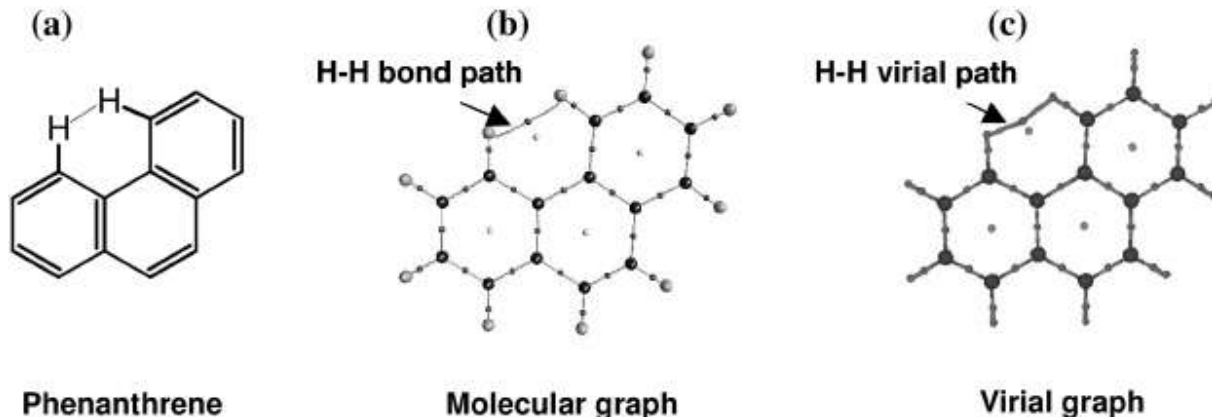


Fig. 1.4 (a) La structure chimique du phénanthrène. (b) Le graphe moléculaire de phénanthrène montrant la collection de chemins de liaison et points critiques associés. (c) Le graphe de viriel correspondant.

V. Le partitionnement atomique des propriétés moléculaires

La théorie quantique des atomes dans les molécules est une généralisation de la théorie de la mécanique quantique. R.F. Bader a montré que le découpage topologique des molécules en bassins atomiques est essentiel pour le développement de la mécanique quantique des systèmes ouverts [12]. La condition de flux nul, Eq. (6), est la contrainte nécessaire à l'application du principe de d'action de Schwinger [13].

Chapitre 2 : ———— Approche topologique de la liaison chimique

La partition de l'espace moléculaire en bassins atomiques permet de partitionner les propriétés électroniques en contributions atomiques dans un cadre théorique cohérent. Parmi les propriétés souvent discutées figurent les charges atomiques et les polarisations électriques multipolaires supérieures, les volumes atomiques, les énergies atomiques totales (et les différentes contributions aux énergies atomiques), et la localisation des électrons dans un bassin ou la délocalisation entre deux bassins [1,18].

La valeur moyenne d'un opérateur moyennée sur tout l'espace est donnée par la somme des valeurs moyennes de cet opérateur moyennées sur tous les atomes de la molécule ou du cristal, en unités atomiques :

$$\langle \hat{O} \rangle_{\text{Molécule}} = \sum_i^{\substack{\text{toutes} \\ \text{les atomes} \\ \text{dans} \\ \text{la molécule}}} \left(N \int_{\Omega_i} \left\{ \frac{1}{2} [\Psi^* \hat{O} \Psi + (\hat{O} \Psi)^* \Psi] d\tau \right\} dr \right) \quad (7a)$$

$$= \sum_i^{\substack{\text{toutes} \\ \text{les atomes} \\ \text{dans} \\ \text{la molécule}}} \left(\int_{\Omega_i} \rho_O dx \right) = \sum_i^{\substack{\text{toutes} \\ \text{les atomes} \\ \text{dans} \\ \text{la molécule}}} O(\Omega_i) \quad (7b)$$

Où $\langle \hat{O} \rangle_{\text{molécule}}$ est la valeur de l'espérance moléculaire de l'opérateur \hat{O} , et $O(\Omega_i)$ est la moyenne de cet opérateur sur un atome Ω_i , où la somme s'étend sur tous les atomes de la molécule ou du cristal. L'intégration sur les coordonnées de tous les électrons sauf un et la sommation sur tous les spins sont symbolisées par $\int d\tau'$.

L'équation (7b) implique que toute propriété moléculaire O qui peut être exprimée en termes de densité de propriété correspondante dans l'espace $\rho_O(r)$ peut être écrite comme une somme de contributions obtenues en faisant la moyenne de l'opérateur approprié sur le volume de l'atome, c'est-à-dire qu'il présente une additivité atomique.

La surface nodale dans le laplacien comme surface réactive d'une molécule, car le laplacien est essentiellement une dérivée seconde, son signe indique les régions de concentration ou d'épuisement de la

Chapitre 2 : ———— Approche topologique de la liaison chimique

charge électronique locale par rapport au voisinage immédiat. Ainsi, pour $\nabla^2\rho(r) > 0$ la densité est localement appauvrie et élargie par rapport à sa distribution moyenne, en revanche, $\nabla^2\rho(r) < 0$ la densité est localement concentrée, étroitement liée et comprimée par rapport à sa distribution moyenne.

La concentration locale de la densité de charge se comporte comme une base de Lewis (donneur d'électrons) tandis qu'une déplétion de charge locale agit comme un acide de Lewis (accepteur d'électrons). Le Laplacien reproduit la structure en coquille sphérique d'atomes isolés en termes d'alternance de régions de concentration de charge suivies de régions d'appauvrissement de la charge électronique [19, 20]. Les nœuds sphériques du Laplacien sont des enveloppes délimitant des régions d'appauvrissement par rapport à celles de concentration de la densité de charge. La couche externe de concentration de charge, qui est suivie d'une couche d'appauvrissement de charge s'étendant jusqu'à l'infini, est appelée concentration de charge de coquille de valence (VSCC). Quand un atome est impliqué lors de la liaison, la symétrie sphérique du VSCC est rompue.

Les atomes liés par covalence ont une charge de liaison concentrée dans la région située entre leurs noyaux. En plus des concentrations de charge de liaison, les paires isolées sont associées à des concentrations de charges non liantes. Ces observations reflètent une cartographie sous-jacente entre le Laplacien de la densité électronique et celui de la densité conditionnelle de paires lorsque les électrons tendent à être localisés [21].

Le Laplacien de la densité électronique est caractérisé par une topologie riche qui fournit une base pour le modèle VSEPR [22-24] de géométrie moléculaire [1, 25-27].

VI. Propriétés de liaison

Une surface à flux nul est définie par un ensemble particulier de trajectoires $\nabla\rho(r)$ dont toutes les lignes du champ de gradient se terminent en un seul point, le point critique de la liaison, où $\nabla\rho(r) = 0$. Il y a un BCP entre chaque paire d'atomes liés, c'est-à-dire deux atmosphères liées par un chemin de liaison et partageant une surface interatomique commune à flux nul. En plus de l'ensemble de trajectoires partant du BCP et défini dans la surface interatomique, une paire de trajectoires prend naissance au BCP, chaque paire se terminant à l'un des noyaux des atomes chimiquement liés. Cette dernière paire de trajectoires définit le chemin de liaison [14].

Les interactions de liaison chimique sont caractérisées et classées en fonction des propriétés des densités d'électrons et d'énergie au BCP, appelées collectivement "propriétés de liaison".

La force de la liaison chimique et l'ordre de liaison (BO), se reflète dans la densité électronique au BCP (ρ_b) [1] :

$$BO = \exp[A(\rho_b - B)] \quad (8)$$

Où A et B sont des constantes qui dépendent de la nature des atomes liés. En général, ρ_b est supérieur à 0,20 au pour une liaison partagée (covalente) et inférieur à 0,10 dans le cas d'une interaction à coque fermée (par exemple ionique, van der Waals, hydrogène, dihydrogène, ... etc.). Il a été démontré que la ρ_b est fortement corrélé avec l'énergie de liaison pour plusieurs types d'interaction de liaison [30-36] et avec la longueur de liaison des interactions de liaison S-S [37]. Des propositions de généralisation de Éq. (8) en incluant plus de deux éléments dans un même raccord sont apparues récemment dans la littérature [38, 39].

Le rayon lié d'un atome (r_b) et la longueur du chemin de liaison. La distance d'un BCP du noyau A détermine le « rayon lié » de l'atome A par rapport à l'interaction définie par le BCP, et est noté $r_b(A)$. Si le

Chapitre 2 : ———— Approche topologique de la liaison chimique

chemin est confondu avec l'axe internucléaire, alors la somme des deux associés des rayons de liaison, appelés longueur du trajet de la liaison, sont égaux à la longueur de la liaison.

Si toutefois le chemin de liaison est incurvé ou tendu chimiquement, la longueur du chemin de liaison dépassera la longueur de la liaison. Des exemples de ce dernier comportement sont trouvés pour les liaisons hydrogène et pour la liaison au sein de molécules cycliques contraintes. (Chemins de liaison C-C dans la molécule de cubane, Fig. 1.2a).

Le Laplacien au BCP est la somme des trois courbures de la densité au point critique (Eq. 4), les deux perpendiculaires au chemin de la liaison, λ_1 et λ_2 , étant négatives (par convention, $|\lambda_1| > |\lambda_2|$) tandis que la troisième, λ_3 , située le long du chemin de la liaison, est positive. Les courbures négatives mesurent dans quelle mesure la densité est concentrée le long du trajet de la liaison et la courbure positive mesure l'étendue dans laquelle elle est appauvrie dans la région de la surface interatomique et concentrée dans les bassins atomiques individuels. Pour une liaison covalente les deux courbures négatives sont dominantes et $\nabla^2 \rho_b < 0$, par exemple, $\nabla^2 r_b = -1.1$ au pour une liaison C-H typique.

En revanche, en coque fermée, par exemple des interactions ioniques, liaison hydrogène ou de van der Waals, l'interaction est caractérisée par un appauvrissement de la densité dans la région de contact entre les deux atomes et par conséquent $\nabla^2 r_b > 0$. Une liaison hydrogène N-(H...O)=C, par exemple, est caractérisée par $\nabla^2 r_b = +0,03$ au. Dans une liaison fortement polaire, (par exemple C-X, où X = O, N, F), il y a une accumulation importante de densité électronique entre les noyaux, comme dans toutes les interactions partagées, mais le Laplacien dans ce type de liaison peut avoir les deux signes.

VII. L'ellipticité de la liaison (ε)

L'ellipticité mesure dans quelle mesure la densité est préférentiellement accumulée dans un plan donné contenant le chemin de liaison. L'ellipticité est définie par la relation :

$$\varepsilon = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} - 1 \quad (\text{avec } |\lambda_1| \geq |\lambda_2|) \quad (9)$$

Si l'ellipticité est nulle donc la liaison est à symétrie cylindrique ; des exemples sont la liaison simple C-C dans l'éthane ou la triple liaison dans l'acétylène. Ainsi, cette grandeur est une mesure du caractère de la liaison jusqu'à la limite de la "double liaison" où l'ellipticité atteint un maximum. En passant d'une double à une triple liaison, la tendance s'inverse et l'ellipticité diminue avec l'augmentation de liaison, car à la limite de $BO = 3$ la liaison retrouve sa symétrie cylindrique. A titre informatif, l'ellipticité d'une liaison aromatique est d'environ 0.23 dans le benzène et celle d'une double liaison formelle est d'environ 0.45 dans l'éthylène.

VIII. Densités d'énergie au BCP

Les densités d'énergie nécessitent des informations contenues dans la matrice de densité à un électron (et pas seulement la densité, ses éléments diagonaux). Les densités d'énergie (potentielle, cinétique et totale) sont utilisées pour résumer la mécanique d'une interaction de liaison. La densité d'énergie potentielle, également connue sous le nom de champ de Viriel, est le champ de potentiel effectif moyen subi par un seul électron au point r dans un système à plusieurs particules. Le champ de Viriel évalué en tout point de l'espace est toujours négatif et son intégrale sur tout l'espace donne l'énergie potentielle totale de la molécule.

L'énoncé local du théorème de Viriel exprime la relation entre le champ Viriel, la densité d'énergie cinétique et le Laplacien, qui, lorsqu'il est écrit pour un état stationnaire [1, 12, 40] :

$$\left(\frac{\hbar^2}{4m}\right) \nabla^2 \rho(r) = 2G(r) + V(r) \quad (10)$$

$$G(r) = \frac{\hbar^2}{4m} N \int d\tau' \nabla\Psi^* \cdot \nabla\Psi \quad (11)$$

Où $G(r)$ est la densité d'énergie cinétique du gradient et Ψ est une fonction d'onde antisymétrique à plusieurs électrons. Parce que nous avons toujours $G(r) > 0$ et $V(r) < 0$, ce théorème local lorsqu'il est appliqué à un BCP implique que les interactions pour lesquelles $\nabla^2 \rho_b < 0$ sont dominées par une réduction locale de l'énergie potentielle. À l'inverse, les interactions pour lesquelles $\nabla^2 \rho_b > 0$ sont dominées par un excès local de l'énergie cinétique. Pour comparer les densités d'énergie cinétique et potentielle sur un pied d'égalité (au lieu du rapport Viriel de 2:1), Cremer et Kraka [41] ont proposé d'évaluer la densité d'énergie électronique totale par $H(r)=G(r) +V(r)$ au BCP :

La densité d'énergie totale donne l'énergie électronique totale lorsqu'elle est intégrée dans tout l'espace. Cette énergie totale est négative pour les interactions avec partage significatif d'électrons, sa magnitude reflétant la "covalence" des interactions [41].

Par ailleurs, QTAIM fournit une comptabilité du nombre de paires partagées entre deux atomes en intégrant une fois la densité d'échange sur chacun des deux bassins atomiques. Cette propriété peut aussi bien être classée dans les "propriétés atomiques" parce qu'elle implique la double intégration de la densité d'échange sur les bassins de deux atomes, mais, parce qu'elle "compte" le nombre de paires d'électrons partagés entre deux atomes, lorsqu'elle est rapportée pour les liaisons atomes, il peut être considéré comme une propriété de liaison.

L'amplitude de l'échange des électrons dans le bassin des atomes avec ceux du bassin de l'atome B est appelée l'indice de délocalisation entre (A, B), et est défini pour un système à coque fermée comme [42] :

$$\delta(A, B) = 2|F^\alpha(A, B)| + 2|F^\alpha(A, B)| \quad (13)$$

Où la corrélation de Fermi est définie comme :

$$F^\alpha(A, B) = - \sum_i \sum_j \int_A dr_1 \int_B dr_2 \{ \phi_i^*(r_1) \phi_j(r_1) \phi_j^*(r_2) \phi_i(r_2) \}$$

$$= - \sum_i \sum_j S_{ij}(A) S_{ij}(B) \quad (14)$$

La matrice de densité du second ordre obtenue à partir d'une interaction de configuration (CI) et le calcul peut également être exprimée en termes de produits de fonctions de base multipliés par les coefficients appropriés permettant d'exprimer le couple intégré de densité en termes de contributions de chevauchement. Ainsi, des termes similaires à ceux de l'Eq.(14) multiplié par les coefficients appropriés apparaissent dans l'expression CI pour $F^\sigma(A, B)$ et la délocalisation des électrons est toujours décrite en termes d'échange d'électrons entre les orbitales moléculaires, mais cette fois dans une fonction d'onde incorporant les interactions de Coulomb en plus de la corrélation de Fermi [42] .Si la double intégration dans Eq. (14) s'effectue sur un seul bassin atomique, disons l'atome A, cela donnerait la corrélation de Fermi totale pour les électrons dans la région A [43] :

$$F^\sigma(A, A) = \int_A dr_1 \int_A dr_2 \rho^\sigma(r_1) h^\sigma(r_1, r_2) \quad (15)$$

Où sa valeur limite est $-N^\sigma(A)$, le négatif de la population de spin σ de l'atome A, c'est-à-dire que le nombre σ d'électrons dans A étant totalement localisés dans cet atome car tous les densités de spin σ restants seraient alors exclus de A. Autrement dit, si cette valeur limite est atteinte, cela implique que les électrons de A échange avec des électrons extérieurs à A. Ainsi un indice de localisation $[\lambda(A)]$ est défini par :

$$\lambda(A, A) = |F^\alpha(A, A)| + |F^\beta(A, A)| \quad (16)$$

La limite de localisation totale, bien qu'approchée d'assez près ($\geq 95\%$) pour des systèmes ioniques, ne peut généralement pas être atteint et on trouve que $|F^\sigma(A, A)| < N^\sigma(A)$, indiquant que les électrons de la région A échangent toujours, dans une certaine mesure, avec des électrons en dehors des limites de A, c'est-à-dire qu'ils sont délocalisés.

Parce que la corrélation de Fermi compte tous les électrons, la somme des indices de localisation et la moitié de tous les indices de délocalisation est N , le nombre total d'électrons dans la molécule. Ceci, à son tour, fournit une mesure de la façon dont ces électrons sont localisés dans les bassins atomiques individuels et délocalisés entre eux, entraînant en effet la comptabilité des électrons dans la molécule :

$$N(A) = \lambda(A) + \frac{1}{2} \sum_{B \neq A} \delta(A, B) \quad (17)$$

Dans quelle mesure la somme des indices de localisation et de délocalisation (Eq. 17) récupère la population totale d'électrons moléculaires est une mesure globale de la qualité des intégrations atomiques.

Les indices de localisation et de délocalisation peuvent être calculés à partir des matrices de recouvrement à l'aide de logiciels facilement disponibles tels que AIMDELOC [44] ou LIDICALC [45, 46].

Il est important de réaliser qu'un indice de délocalisation peut être calculé entre toute paire d'atomes liés ou non. Lorsque $\delta(A, B)$ est calculé entre atomes liés, il donne une mesure de l'ordre des liaisons entre eux si les paires d'électrons sont également partagées (c'est-à-dire qu'il n'y a pas de transfert de charge appréciable) [42, 47].

Parce que ρ_b et l'ordre des liaisons sont fortement corrélés (Eq. 8), Matta et Hernandez-Trujillo [48] ont suggéré de calibrer cette corrélation en utilisant l'indice de délocalisation plutôt que des ordres de liaison attribués arbitrairement.

$$\delta(A, B) = \exp[A(\rho_b - B)] \quad (18)$$

L'équation (18) permet de calibrer la ρ_b expérimentale avec des indices de délocalisation obtenus par calcul. L'équation ajustée peut ensuite être utilisée pour obtenir des estimations expérimentales des informations sur le partage d'électrons contenues dans une densité totale.

IX. Propriétés atomiques

La moyenne d'une propriété O sur un bassin atomique Ω , $\Omega(O)$, est calculée à partir de :

$$O(\Omega) = \langle \hat{O} \rangle_{\Omega} = \frac{N}{2} \int_{\Omega} dr \int dr' [\Psi * \hat{O}\Psi + (\hat{O}\Psi) * \Psi] \quad (20)$$

Où \hat{O} est un opérateur à un électron ou une somme d'opérateurs à un électron. Quelques exemples de propriétés atomiques couramment calculées sont discutés dans les sous-sections ci-dessous. La population totale d'électrons d'un atome dans une molécule est obtenue en fixant $\hat{O} = i$ dans l'éq. (20). Cela donne :

$$N(\Omega) = \int_{\Omega} \rho(r) dr \quad (21)$$

Qui peut également être exprimé explicitement en termes de populations de spins séparés comme la valeur moyenne de l'opérateur numérique, un opérateur intégral, moyennée sur un sous-système quantique ouvert approprié :

$$N(\Omega) = \sum_i \left[\langle \Psi_i(r) | \Psi_i(r) \rangle_{\Omega}^{\alpha} + \langle \Psi_i(r) | \Psi_i(r) \rangle_{\Omega}^{\beta} \right] \quad (22)$$

Dans laquelle les populations de spins séparés sont données par :

$$\langle \Psi_i(r) | \Psi_i(r) \rangle_{\Omega}^{\sigma} = \int_{\Omega} \Psi_i^{\sigma*}(r) \Psi_i^{\sigma}(r) dr \equiv S_{ii}^{\sigma}(\Omega) \quad (23)$$

Où $S_{ii}^{\sigma}(\Omega)$ est l' i -ième élément diagonal de la matrice de recouvrement atomique. La charge atomique est obtenue en soustrayant $N(\Omega)$ de la charge nucléaire Z_{Ω} :

$$q(\Omega) = Z_{\Omega} - N(\Omega) \quad (24)$$

En raison de la manière dont les populations atomiques sont définies, les équations (22) et (23), les populations et les charges QTAIM sont de vraies valeurs d'espérance quantique. C'est-à-dire qu'ils sont des "observables" au sens de la mécanique quantique [18, 50]. Observables ne sont pas nécessairement mesurables en pratique, mais toute quantité mesurable est une observable ou peut être exprimée en termes d'un ou de plusieurs observables. Des preuves expérimentales indirectes appuient fortement la nature physique de l'atome atomique QTAIM. L'écart de la somme des populations atomiques (ou charges) par rapport à la valeur moléculaire correspondante est un indicateur de la qualité des intégrations numériques. Des écarts inférieurs à environ 0.001—0.002 électrons sont considérés comme acceptables pour les molécules de taille moyenne (jusqu'à ~100 atomes).

X. Volume atomique [Vol (Ω)]

Le volume atomique est défini comme l'espace délimité par l'intersection des surface à flux nul délimitant l'atome dans l'espace moléculaire et une isodensité externe choisie (si un côté de ces bassins d'atome s'étend à l'infini), alors que une molécule

s'étend en principe à l'infini, une densité externe de $p(r)=0.001$ a.u. est généralement choisi comme sa surface de délimitation extérieure pour deux raisons [1] :

1. Cette iso surface recouvre étroitement les volumes expérimentaux de van der Waals en phase gazeuse.

2. Il renferme généralement plus de 99 % de la population d'électrons de la molécule

La surface de van der Waals en phases condensées est plus proche de l'enveloppe d'isodensité à 0.002 a.u. [1].

XI. Énergie cinétique [T(Ω)]

Il existe au moins deux formes de l'opérateur d'énergie cinétique [52] avec deux expressions correspondantes pour la moyenne atomique de l'énergie cinétique de Schrödinger :

$$K(\Omega) = -\frac{\hbar^2}{4m} N \int_{\Omega} dr \int d\tau [\Psi \nabla^2 \Psi^* + \Psi^* \nabla^2 \Psi] \quad (25)$$

Et le gradient d'énergie cinétique est :

$$G(\Omega) = \frac{\hbar^2}{2m} N \int_{\Omega} dr \int d\tau \nabla_i \Psi^* \cdot \nabla_i \Psi \quad (26)$$

Pour un système quantique ouvert approprié, les équations (25) et (26) doivent donner une valeur identique pour l'énergie cinétique, bien sûr, c'est-à-dire $K(\Omega) + G(\Omega) = T(\Omega)$, parce que la différence entre $K(\Omega)$ et $G(\Omega)$ devrait disparaître pour un atome dans une molécule. Le petit écart par rapport à zéro de cette différence est une mesure de la précision numérique des intégrations atomiques.

XII. Laplacien [L(Ω)]

La fonction laplacienne a les dimensions des électrons x (longueur)⁻⁵. En raison de la condition aux limites de flux nul, Eq. (6), le Laplacien de la densité électronique s'annule lorsqu'il est intégré sur un bassin atomique, comme on peut le voir dans :

$$\begin{aligned} L(\Omega) &= K(\Omega) - G(\Omega) = -\frac{\hbar^2}{4m} \int_{\Omega} dr [\nabla^2 \rho(r)] \\ &= \frac{\hbar^2}{4m} \int dS(\Omega, r) \nabla \rho(r) \cdot n(r) = 0 \end{aligned} \quad (27)$$

La dernière égalité n'est valable que pour le système total ou si l'intégration est effectuée sur un système quantique ouvert approprié délimité par des surfaces à flux nul. La proximité du Laplacien intégré vers zéro est souvent utilisée comme indicateur de la précision numérique des intégrations atomiques. Les écarts par rapport à zéro sont une mesure de l'erreur d'intégration. Plus $L(\Omega)$ est petit, meilleure est la qualité de l'intégration de l'élément atomique.

Référence :

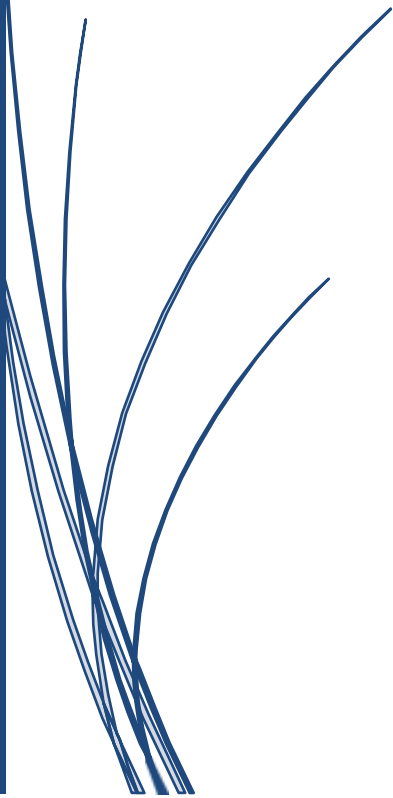
1. R.F.W. Bader, Atoms in molecules : a quantum theory , journal d'université d'Oxford, U.K, 1990.
2. P.Coppens, X-ray charge densities and chemical bonding, journal d'Université d'Oxford, Inc : New York, 1997
3. P.L.A. Popeiler, Atoms in molecules : An introduction, Prentice Hall : London, 2000.
4. C. F. Matta, N. Castillo, R. J. Boyd,], J.Phys. Chem. A 2005, 109, 3669-3681.
5. N. Castillo, C. F. Matta, R. J. Boyd, Chem. Phys. Lett. 2005, 409, 265-269.
6. C. Gatti ; P. Fantucci, G. Pacchioni, Theor. Chem. Acc. (Fonnerly, Theoret. Chim. Acta) 1987, 72, 433-458.
7. W. L. Cao, C. Gatti, P. J. MacDougall, R. F. W Bader, Chem. Phys. Lett. 1987, 141, 380-385.
8. M. Sakata, Acta Cryst. A 1990, 46, 263-270. 9 R. Y. de Vries, W. J. Briels, D. Feil. G. te Velde, E. J. Baerends, Can.]. Chem. 1996, 74, 1054-1058.
9. R. Y. de Vries, W. J. Briels, D. Feil, G. Te Velde, E. J. Baerends, Can. J. Chem. 1996, 74, 1054-1058.
10. A. Taylor, C. F. Matta, R. J. Boyd, submitted for publication 2006.
11. R. F. W. Bader, J. A. Platts, j. Chem. Phys. 1997, 107, 8545-8553.
12. R. F. W. Bader, Phys. Rev. B 1994, 49, 13348-13356.
13. J. Schwinger, Phys. Rev. 1951, 82, 914-927. 14 R. F. W. Bader, J. Phys. Chem. A 1998, 102, 7314-7323.
14. R. F. W. Bader, J. phys. Chem . A 1998, 102, 7314-7323.
15. T. A. Keith, R. F. W. Bader, Y. Aray, Int. J. Quantum Chem. 1996, 57, 183-198.
16. C. F. Matta. J. Hernandez-Trujillo. T. H. Tang, R. F. W. Bader, ChemEur.). 2003 1 9, 1940-1951.
17. C. F. Matta, Chapter 9 in :Hydrogenbonding-New insight, (S. J. Grabowski , Ed), Springer :2006, PP 337-376.

18. R. F. W. Bader, C. F. Matta, *J. Phys. Chem. A* 2004, 108, 8385-8394 .
19. R. P. Sagar, A. C. T. Ku, V, H. Jr. Smith, A. M. Simas. *J. Chem. Phys* 1988, 88, 4 367-4374
20. Z. Shi, R. J. Boyd, *J. Chem. Phys.* 1988, 88, 4375-4377.
21. R. W. F. Bader, G. L. Heard, *J. Chem. Phys.* 1999, 111, 8789-8797.
22. R. J. Gillespie, R. S. Nyholm, *Quart. Rev. Chem. Soc.* 1957, 11, 339.
23. R. J. Gillespie, R. S. Nyholm, in : *Progress in Stereochemistry* (W. Klyne, P. B. D. de la Mare, Eds.), Butterworths : London, 1958.
24. R. J. Gillespie, I. Hargittai, *The VSEPR Model of Molecular Geometry*, Allyn and Bacon : Boston, 1991.
25. R. F. W. Bader, P. J. MacDougall, C. D. H. Lau, *J. Am. Chem. Soc.* 1984, 106, 1594-1605.
26. R. F. W. Bader, R. J. Gillespie, P. J. MacDougall, *J. Am. Chem. Soc.* 1988, 110, 7329-7336.
27. R. J. Gillespie, I. Bytheway, T. a. H. Tang, R. F. W. Bader, *Inorg. Chem.* 1996, 35, 3954-3963.
28. M. T. Carroll, C. Chang, R. F. W. Bader, *Mol. Phys.* 1988, 63, 387-405.
29. M. T. Carroll, J. R. Cheeseman, R. Osman, H. Weinstein. *J. Phys. Chem* 1989, 93, 5120-5123
30. R. J. Boyd, S. C. Choi, *Chem. Phys. Lett.* 1986, 129, 62-65.
31. M. T. Carroll, R. F. W. Bader, *Mol. Phys.* 1988, 65, 695-722.
32. E. Espiriosa, E. Molins, C. Lecomte, *Chem. Phys. Lett.* 1998, 285, 170-173.
33. S. J. Grabowski, *J. Phys. Chem. A* 2001, 105, 10739-10746.
34. M. Domagala S. Grabowski, K. Urbaniak, G. Mloston, *J. Phys. Chem. A* 2003, 107, 2730-2736.
35. S. Grabowski, W. A. Sokalski, J. Leszczynski, *J. Phys. Chem. A* 2005, 109, 4331-4341.
36. M. Domagala, S. Grabowski, *J. Phys. Chem. A* 2005. 109. 5683-5688.
37. O. Knop, R. J. Boyd, S. C. Choi *J. Am. Chem. Soc.* 1988, 110, 7299-7301.
38. J. L. Jules, J. R. Lombardi, *J. Mol. Struct. (Theochem)* 66'-665, 200J, 255-271.

39. S. T. Howard, O. Lamarche, *J. Phys. Org. Chem.* 2003, 16, 133-141
40. R. F. W. Bader, T. T. Nguyen-Dang, *Adv Quantum Chem.* 1981, 14, 63-124.
41. D. Cremer, Kraka, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl* 1984, 23, 627-628.
42. X. Fradera M. A. Austen, R, F. W. Bader, *J. PhysChem. A* 1999, 103, 304-314.
43. R. F. W. Bader, M. E. Stephens, *J. Am. Chem Soc.* 1975, 97, 7391-7399.
44. C. F. Matta, AIMDELOC (QCPE 0802) Quantum Chemistry Program Exchange, Indiana University, 2001. (<http://qcpe.chem.indiana.edu/>).
45. G. Wang, C. F. Matta, N. H. Werstiuk, *J. Comput. Chem.* 2003, 24, 1720-1729.
46. Y. G. Wang, N. H. Werstiuk, *J. Comput. Chem.* 2003, 24, 379-385.
47. M. A. Austen, A New Procedure for Determining Bond Orders in Polar Molecules: with Applications to Phosphorus and Nitrogen Containing Systems., Ph.D. Thesis, McMaster University: Hamilton, Canada, 2003.
48. C. F. Matta, J. Hernandez-Trujillo, *J. Phys. Chem. A* 2003, 107, 7496-7504 (Correction: *J. Phys. Chem. A* 2005, 109, 10798).
49. E. A. Zhurav, C. F. Matta, N. Wu, V. V. Zhurov, A. A. Pinkerton, *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 8849-8861.
50. R. F. W. Bader, P. F. Zou, *Chem. Phys. Lett.* 1992, 80, 4277-4279.
51. C. F. Matta, F. W. Bader, *J. Phys. Chem. A* 2006, 110, 6365-6371.
52. (a) L. Cohen, *J. Chem. Phys.* 1979, 70, 788-789 ; (b) L. Cohen, *J. Chem. Phys.* 1984, 80, 4277-4279.

CHAPITRE 3:

Résultats, Interprétation Et Conclusion



I. Introduction

L'approche topologique basée sur la méthode QTAIM (Quantum Theory Atoms in Molecule) [4, 5] fournit un formalisme théorique largement utilisé pour étudier en détail les caractéristiques des liaisons chimiques [6, 7, 8, 9, 10, 11]. Dans cette théorie, la densité électronique $\rho(r)$ est utilisée comme fonction locale pour sonder la structure électronique des systèmes moléculaires. L'analyse topologique de cette fonction permet de scinder l'espace moléculaire en bassins atomiques, qui sont séparés par des surfaces de flux nul vérifiant l'équation suivante : $\nabla\rho(r) \cdot n(r) = 0$, où $n(r)$ est un vecteur unitaire normal à la surface.

Par conséquent, les propriétés atomiques telles que la charge atomique, le moment dipolaire et les énergies peuvent être calculées en intégrant les opérateurs correspondants sur le volume atomique. L'analyse des caractéristiques des liaisons chimiques nécessite l'identification des points critiques de liaison (ou Bond Critical Points, BCPs) de $\rho(r)$, qui vérifient $\nabla\rho(r_B) = 0$ au point de l'espace moléculaire repéré par le vecteur r_B . Chaque point critique est classé selon les valeurs propres de la matrice Hessienne de $\rho(r)$. Le nombre et le type de points critiques qui peuvent coexister dans une molécule vérifient la relation de Poincaré-Hopf [12].

Les points selles (3,-1) sont les BCP jouant un rôle fondamental dans cette théorie. Le Laplacien de la densité électronique (noté $\nabla^2\rho(r)$) révèle la structure en couches des atomes et permet de distinguer clairement les régions de liaison. Ainsi, $\nabla^2\rho(r)$ peut être vu comme mesure locale de l'appauvrissement ou de l'accumulation de charge électronique. Dans le cadre du formalisme QTAIM, le signe de $\nabla^2\rho(r_B) = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3$ aux points critiques de liaison (3,-1) est utilisé comme critère pour discerner

La nature des liaisons.

Les valeurs propres négatives λ_1 et λ_2 forment un plan perpendiculaire à la valeur propre positive λ_3 dirigé selon le chemin de l'axe internucléaire. La distribution de la densité électronique aux BCP est la conséquence de la compétition directe entre la compression perpendiculaire (accumulation locale) de $\rho(r_B)$ vers le chemin de liaison, matérialisé par les deux courbures négatives (λ_1 et λ_2), et l'expansion (déplétion

Chapitre 3 : ————— Résultats interprétation et conclusion

locale) de $\rho(r_B)$ le long du chemin de liaison, matérialisé par la courbure positive de la valeur propre λ_3 . Ainsi, les interactions à coque fermée (telles que les liaisons hydrogène, les liaisons ioniques et les interactions de van der Waals) sont identifiées par $\nabla^2\rho(r_B) > 0$. Les interactions à coque partagée sont repérées par $\nabla^2\rho(r_B) < 0$ [13]. De plus, le Laplacien est lié aux propriétés topologiques énergétiques par le biais de théorème de Viriel : $(1/4)\nabla^2\rho(r) = 2G(r) + V(r)$, exprimé en unités atomiques [14]. Dans cette dernière équation, $G(r)$ et $V(r)$ désignent respectivement les densités d'énergie cinétique et potentielle.

Afin d'assurer une compréhension beaucoup plus profonde de la liaison, nous avons mené une analyse topologique en calculant des descripteurs très utiles pour déterminer le caractère des interactions mises en évidence. L'idée consiste à analyser en détail les propriétés topologiques et énergétiques calculés aux points critiques de liaison afin de rechercher des informations pertinentes sur les interactions covalentes et non-covalentes des systèmes chimiques étudiés dans le cadre de ce travail.

En effet, la compréhension des processus de l'interaction entre monomères exige une compréhension approfondie des changements des propriétés topologiques au cours de la réaction chimique. La valeur de densité électronique elle-même est une indication du nombre d'électrons participant à la liaison. Ainsi, localement, la valeur de la densité électronique au BCP est un indicateur de la force d'interaction [19]. Une valeur de $\rho(r_B)$ proche ou supérieure à 0,20 est caractéristique d'une liaison covalente, celle-ci augmente avec l'ordre de liaison [20, 21].

En plus de $\rho(r_B)$ et de son Laplacien, d'autres propriétés locales de la densité aux points critiques de liaison sont étudiés pour fournir des informations pertinentes sur la formation/rupture des liaisons chimiques. La densité énergétique totale (somme des densités d'énergie potentielle et cinétique) reflète le degré de covalence de la liaison. Cette propriété est négative lorsqu'il y a partage d'électrons et sa valeur augmente avec le caractère covalent de la liaison. En conséquence, une valeur négative de $H(r_B)$ aux BCP implique une concentration électronique stabilisante.

Chapitre 3 : ————— Résultats interprétation et conclusion

Conformément au critère proposé par Espinoza et al. [22], une interaction en coque fermée est observée pour un rapport $|V(r_B)|/G(r_B) < 1$. Pour une telle situation, la densité d'énergie cinétique des électrons $G(r_B)$ est localement dominante. D'autre part, une interaction à coque partagée est comptée pour $|V(r_B)|/G(r_B) > 2$, où la densité d'énergie potentielle des électrons $V(r_B)$ devient localement dominante. L'interaction est considérée comme mixte si $|V(r_B)|/G(r_B)$ est entre ces deux seuils.

II. Résultats issus de l'analyse QTAIM

Les molécules (monomères et complexes) ont été dessinées en utilisant le logiciel *GaussView 5.0*. Les optimisations moléculaires ont été réalisées par le biais du logiciel *Gaussian 09W*. Les différents paramètres d'optimisation sont implémentés comme suit : job type= optimization, method=DFT (Ground state), spin= Default Functional=B3LYP, basis set=6-311G ++(p,d), charge =0, Multiplicity= singlet). Le logiciel VMD (Visual Molecular Dynamic) a été utilisé pour visualiser les graphes moléculaires ainsi que les points critiques pour chaque système chimique étudié.

Tableau 1 : Paramètres topologique obtenus pour l'interaction entre de deux molécules de Méthanol. Toutes ces propriétés sont en unité atomique.

Liaison	$\rho(r_B)$	$\nabla^2(r_B)$	H (r_B)	V (r_B)	G (r_B)	K (r_B)	$\frac{ V(r_B) }{G(r_B)}$
O-H (O d'un méthanol et l'H de l'autre méthanol)	$0.9767 \cdot 10^{-2}$	$0.3248 \cdot 10^{-1}$	$0.1025 \cdot 10^{-2}$	$-0.6070 \cdot 10^{-2}$	$0.7096 \cdot 10^{-2}$	$-0.1025 \cdot 10^{-2}$	$8.5541 \cdot 10^{-5}$
C-C	$0.5818 \cdot 10^{-2}$	$0.2552 \cdot 10^{-1}$	$0.1296 \cdot 10^{-2}$	$-0.3788 \cdot 10^{-2}$	$0.5084 \cdot 10^{-2}$	$-0.1296 \cdot 10^{-2}$	0.7450
O-C	0.2515	-0.3901	-0.3363	-0.5751	0.2388	0.3363	2.4083
O-H	0.3747	$-0.2586 \cdot 10^1$	-0.7235	-0.8003	$0.7682 \cdot 10^{-1}$	0.7234	10.4178
C-H	0.2764	-0.9323	-0.2721	-0.3111	$0.3903 \cdot 10^{-1}$	0.2721	7.9707

Chapitre 3 : ————— Résultats interprétation et conclusion

La liaison O-H : CP 24 = 23+1 ; type (3 ; -1)

- La matrice Hessienne :

$$\begin{array}{ccc} 0.05034 & -0.0045 & 0.0028 \\ -0.0045 & -0.0090 & -0.0005 \\ 0.2817 & -0.0005 & -0.0088 \end{array}$$

- Interprétation :

Selon les résultats énumérés dans le tableau ci-dessus et la classification énoncée précédemment, nous avons : $\frac{|V(r_B)|}{G(r_B)} < 1$, $\nabla^2(r_B) > 0$ et $H(r_B) > 0$, par conséquent la liaison est non-covalente. D'après la matrice Hessienne affichée ci-dessus nous pouvons constater deux courbures négatives. Ainsi, la densité électronique présente un maximum dans le plan défini par les vecteurs propres correspondants avec également un minimum le long du troisième axe qui est perpendiculaire à ce plan. De plus, la densité d'énergie cinétique des électrons $G(r_B)$ est localement dominante.

La liaison C-C : CP 20 = 19+1 ; type (3 ; -1)

- Matrice Hessienne :

$$\begin{array}{ccc} 0.0156 & -0.0142 & -0.0002 \\ -0.0142 & 0.0147 & 0.0003 \\ -0.0002 & 0.0003 & -0.0048 \end{array}$$

- Interprétation :

Selon les résultats obtenus : $\frac{|V(r_B)|}{G(r_B)} < 1$, $\nabla^2(r_B) > 0$ et $H(r_B) > 0$ donc : la liaison est non-covalente, liaison H faible, (3 ; -1) deux courbures positives : ρ est un maximum dans le plan défini par les vecteurs propres correspondants mais est un minimum le long du troisième axe qui est perpendiculaire à ce plan et l'énergie cinétique des électrons $G(r_B)$ est localement dominante.

Chapitre 3 : ————— Résultats interprétation et conclusion

La liaison O-C : CP 19 = 18+1 ; type (3 ; -1)

- **Matrice Hessienne :**

$$\begin{array}{ccc} -0.4311 & 0.0895 & 0.0154 \\ 0.08958 & 0.4500 & 0.1724 \\ 0.0154 & 0.1724 & -0.4091 \end{array}$$

- **Interprétation :**

Selon les résultats obtenus, nous avons ce qui suit : $\frac{|V(r_B)|}{G(r_B)} > 2$, $\nabla^2(r_B) < 0$ et $H(r_B) < 0$. En effet, la liaison est covalente selon la classification préalablement établie. Par ailleurs, l'énergie potentielle des électrons $V(r_B)$ est localement dominante, confirmant encore une fois le caractère fortement covalent de cette liaison.

La liaison O-H : CP 25 = 24+1 ; type (3 ; -1)

- **Matrice Hessienne :**

$$\begin{array}{ccc} 0.2601 & 0.8343 & 0.9662 \\ 0.8343 & -0.0150 & 0.4044 \\ 0.9662 & 0.4044 & -0.1342 \end{array}$$

- **Interprétation :**

Compte tenu des résultats affichés dans le tableau, il en ressort que : $\frac{|V(r_B)|}{G(r_B)} > 2$, $\nabla^2(r_B) < 0$ et $H(r_B) < 0$. Par conséquent, cette liaison présente un caractère covalente, (3 ; -1). Comme dans le cas précédent, la densité d'énergie potentielle des électrons $V(r_B)$ est localement dominante des deux atomes en interaction

La liaison C-H : CP 23 = 22+1 ; type (3 ; -1)

- **Matrice Hessienne :**

$$\begin{array}{ccc} -0.1060 & -0.4854 & 0.3570 \\ -0.4854 & -0.3420 & -0.3011 \\ 0.3570 & -0.3011 & -0.4842 \end{array}$$

- **Interprétation :**

Les propriétés topologiques obtenues sont : $\frac{|V(r_B)|}{G(r_B)} > 2$, $\nabla^2(r_B) < 0$ et $H(r_B) < 0$. Ces valeurs sont typiques d'une interaction covalente. Les mêmes observations ont été formulées pour les cas précédents.

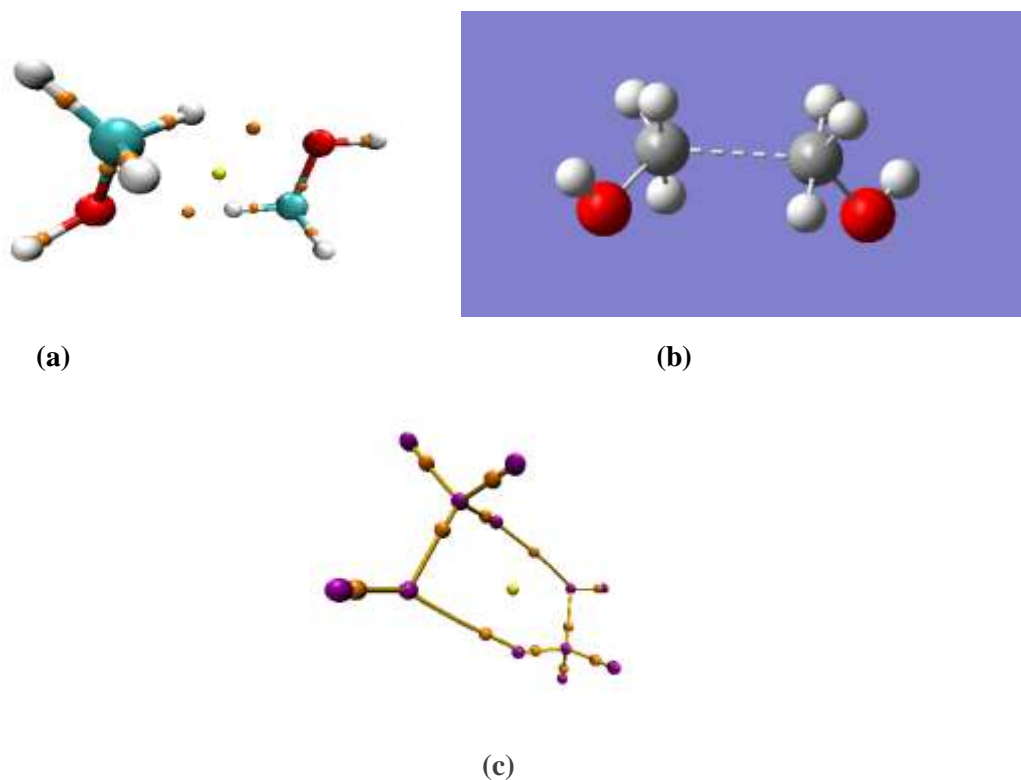


Figure 1 : (a) - Un dimère formé de deux molécules optimisées de méthanol (b) -structure chimique optimisée (c) - graphe moléculaire (les points mauve : PCN (positon atomique))

Tableau 2 : Paramètres topologiques obtenus pour l'interaction de deux molécules d'eau (un dimère). Les valeurs sont exprimées en unité atomique.

Liaison	$\rho(r_B)$	$\nabla(r_B)$	$H(r_B)$	$V(r_B)$	$G(r_B)$	$K(r_B)$	$\frac{ V(r_B) }{G(r_B)}$
O-H (O 1 ^{ère} molécule et H de 2 ^{ème} molécule)	$0.2553 \cdot 10^{-1}$	$0.9687 \cdot 10^{-1}$	$0.2296 \cdot 10^{-2}$	$-0.1962 \cdot 10^{-1}$	$0.2192 \cdot 10^{-1}$	$-0.2296 \cdot 10^{-2}$	0.8950
O-H	0.3719	$-0.2548 \cdot 10^{-1}$	-0.7150	-0.7298	$0.7783 \cdot 10^{-1}$	0.7150	9.3768

Chapitre 3 : ————— Résultats interprétation et conclusion

La liaison O-H : CP 8 =7+1 ; type (3 ; -1)

- **Matrice Hessienne :**

$$\begin{array}{ccc} 0.1664 & -0.0081 & 0.0102 \\ 0.7432 & -0.0177 & -0.0185 \\ -0.0071 & 0 & 0.5967 \end{array}$$

- **Interprétation :**

Selon les résultats obtenus : $\frac{|V(r_B)|}{G(r_B)} < 1$, $\nabla^2(r_B) > 0$ et $H(r_B) > 0$. Comme attendue, la liaison est non-covalente. C'est une liaison purement électrostatique.

La liaison O-H : CP 9 =8+1 ; type (3 ; -1)

- **Matrice Hessienne :**

$$\begin{array}{ccc} -0.0138 & -0.0081 & 1.0230 \\ -0.0081 & -1.7690 & -0.0185 \\ 1.0230 & -0.0185 & 0.5967 \end{array}$$

- **Interprétation :**

Selon les résultats obtenus, nous avons : $\frac{|V(r_B)|}{G(r_B)} > 2$, $\nabla^2(r_B) < 0$ et $H(r_B) < 0$. Ces résultats sont en accord avec le caractère covalent de la liaison en question.

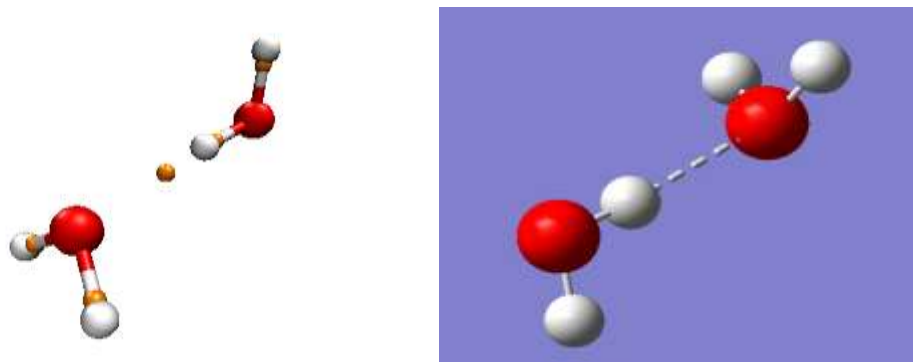


Figure 2 : à gauche, deux molécules d'eau « dimère » optimisées, à droite, structure chimique du dimère optimisée.

Chapitre 3 : ————— Résultats interprétation et conclusion

Tableau 3 : Paramètres topologiques obtenus pour les différentes interactions impliquées dans la molécule de toluène. Les valeurs sont exprimées en unité atomique

Liaison	$\rho(r_B)$	$\nabla(r_B)$	$H(r_B)$	$V(r_B)$	$G(r_B)$	$\frac{ V(r_B) }{G(r_B)}$
C=C	$0.2174 \cdot 10^{-1}$	0.1638	$0.7814 \cdot 10^{-2}$	$-0.2534 \cdot 10^{-1}$	$0.3315 \cdot 10^{-1}$	0.7644
NCP	0.3095	-0.8687	-0.3192	-0.4213	0.1020	4.1303
C-H	0.2813	-0.9722	-0.2809	-0.3189	$0.3792 \cdot 10^{-1}$	8.4098
C-O	0.2765	-0.4158	-0.3893	-0.6747	0.2853	2.3648
O-H	0.3689	$-0.2573 \cdot 10^1$	-0.7176	-0.7920	$0.7437 \cdot 10^{-1}$	1.0649

NCP : CP 21 = 20+1 ; type (3 ; +1)

- **Matrice Hessienne :**

$$\begin{array}{ccc} 0.0874 & 0 & 0.0014 \\ 0 & 0.0931 & 0 \\ 0.0014 & 0 & -0.0166 \end{array}$$

- **Interprétation**

Les paramètres topologiques obtenus se déclinent comme suit : $\frac{|V(r_B)|}{G(r_B)} < 1$, $\nabla^2(r_B) > 0$ et $H(r_B) > 0$.

Tenant compte de la classification précédente, cette liaison est de nature non-covalente se produisant sans transfert de charge. De la même façon, la densité d'énergie cinétique des électrons $G(r_B)$ est localement dominante dans la région interatomique.

La liaison C-C : CP 25 = 24+1 ; type (3 ; -1)

- **Matrice Hessienne :**

$$\begin{array}{ccc} 0.3055 & -0.0026 & 0.0123 \\ -0.0026 & -0.6425 & 0.0008 \\ 0.0123 & 0.0008 & -0.5318 \end{array}$$

Chapitre 3 : ————— Résultats interprétation et conclusion

- **Interprétation**

Comme attendue, les valeurs des paramètres topologiques ($\frac{|V(r_B)|}{G(r_B)} > 2$, $\nabla^2(r_B) < 0$ et $H(r_B) < 0$) sont pleinement en accord avec une interaction covalente. Dans une telle situation, la densité d'énergie potentielle devient naturellement dominante par rapport à la composante cinétique.

La liaison C-H : CP 27 = 26+1 ; type (3 ; -1)

- **Matrice Hessienne :**

$$\begin{array}{ccc} -0.4367 & 0.5379 & 0.0002 \\ 0.5379 & 0.1971 & 0.0008 \\ 0.0002 & 0.0008 & -0.7326 \end{array}$$

- **Interprétation :**

Compte tenu des paramètres topologiques obtenus ($\frac{|V(r_B)|}{G(r_B)} > 2$, $\nabla^2(r_B) < 0$ et $H(r_B) < 0$). Cette liaison est compatible avec une interaction purement covalente.

La liaison C-O : CP 20 = 19+1 ; type (3 ; -1)

- **Matrice Hessienne :**

$$\begin{array}{ccc} 0.6709 & 0 & 0.0627 \\ 0 & -0.5245 & 0 \\ 0.0627 & 0 & -0.5621 \end{array}$$

- **Interprétation :**

Selon les résultats obtenus : $\frac{|V(r_B)|}{G(r_B)} > 2$, $\nabla^2(r_B) < 0$ et $H(r_B) < 0$ donc, la liaison est purement covalente.

La liaison O-H : CP 18 = 17+1 ; type (3 ; -1)

- **Matrice Hessienne :**

$$\begin{array}{ccc} -0.0138 & 0.0001 & -1.0470 \\ 0.0001 & -1.7880 & 0 \\ -1.0470 & 0.0001 & 0.6020 \end{array}$$

Chapitre 3 : ————— Résultats interprétation et conclusion

- **Interprétation :**

D'après les propriétés topologiques calculées au point critique de liaison, il en ressort ce qui suit:

$1 < \frac{|V(r_B)|}{G(r_B)} < 2$, $\nabla^2(r_B) < 0$ et $H(r_B) < 0$ par voie de conséquence la liaison est non-covalente selon la

classification préalablement établie.

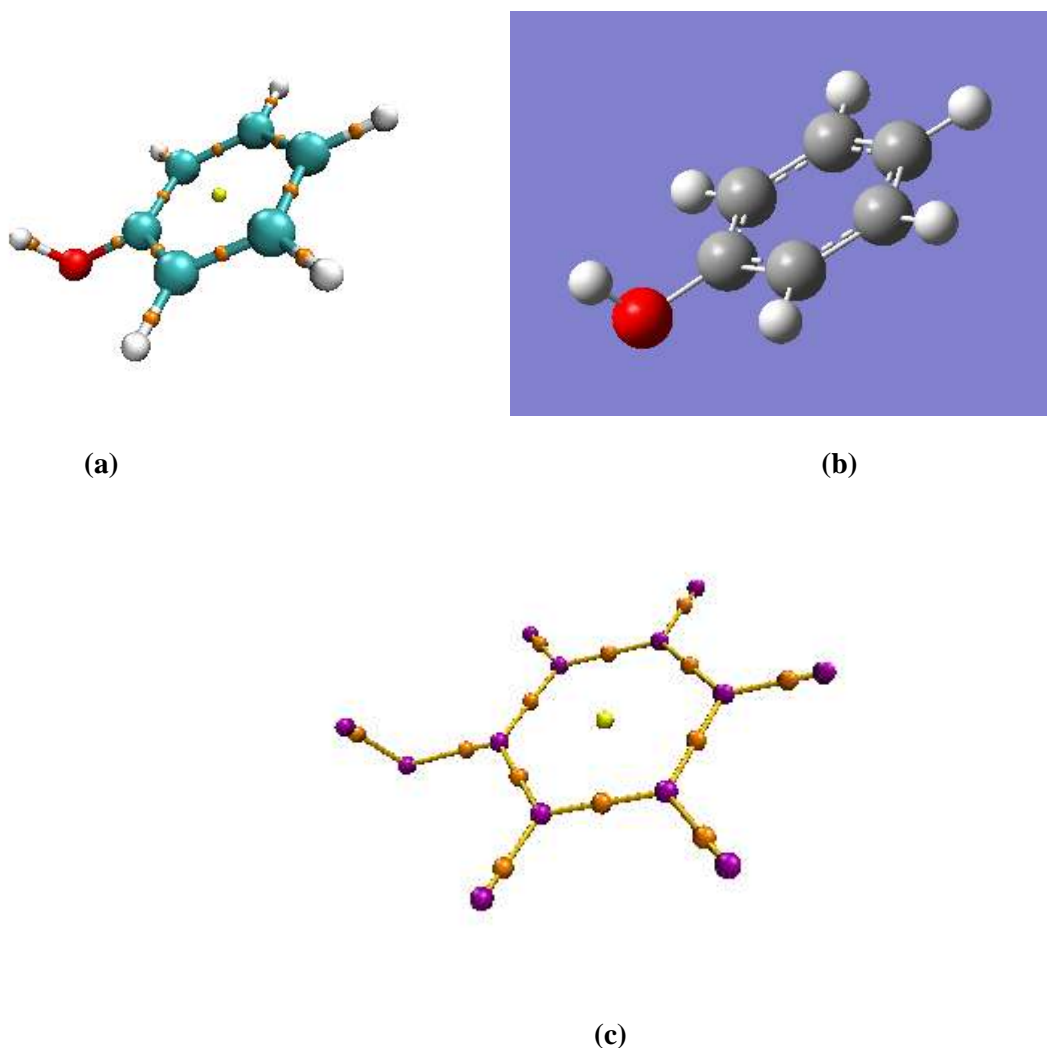


Figure 3 : (a) molécule de toluène optimisée (b) structure chimique optimisée visualisée avec VMD (c) graphe moléculaire (les points mauve PCN, position atomique).

Chapitre 3 : ————— Résultats interprétation et conclusion

Tableau 4 : Paramètres topologiques des interactions entre du complexe Ammonium-Borane. Les valeurs sont données en unité atomique.

Liaison	$\rho(r_B)$	$\nabla \rho(r_B)$	$H(r_B)$	$V(r_B)$	$G(r_B)$	$\frac{ V(r_B) }{G(r_B)}$
N-H (H de borane)	$0.5057 \cdot 10^{-2}$	$0.1241 \cdot 10^{-1}$	$0.3293 \cdot 10^{-3}$	$-0.2445 \cdot 10^{-2}$	$0.2776 \cdot 10^{-2}$	0.8807
N-H	-0.3363	$-0.1511 \cdot 10^1$	-0.4389	-0.4998	$0.6096 \cdot 10^{-1}$	8.1988
B-H	0.1859	-0.3487	-0.2009	-0.1346	0.1137	1.1838

La liaison N-H (H de borane) : CP 12 = 11+1 ; type (3 ; -1)

- La matrice Hessienne :

$$\begin{array}{ccc} \mathbf{0.020} & \mathbf{0.0001} & \mathbf{-0.0017} \\ \mathbf{0.0001} & \mathbf{-0.0038} & \mathbf{0.0005} \\ \mathbf{-0.0017} & \mathbf{0} & \mathbf{-0.0037} \end{array}$$

- L'interprétation :

D'après les résultats obtenus ($\frac{|V(r_B)|}{G(r_B)} < 1$, $\nabla^2(r_B) > 0$ et $H(r_B) > 0$) nous constatons que ces valeurs sont accord avec une interaction non-covalente, se produisant sans transfert de charge.

La liaison N-H : CP 9 = 8+1 ; type (3 ; -1)

- Matrice Hessienne :

$$\begin{array}{ccc} \mathbf{-0.8909} & \mathbf{0.6004} & \mathbf{0.3653} \\ \mathbf{0.6004} & \mathbf{0.1010} & \mathbf{0.8133} \\ \mathbf{0.3653} & \mathbf{0.8133} & \mathbf{0.7219} \end{array}$$

- Interprétation :

Selon les résultats obtenus : $\frac{|V(r_B)|}{G(r_B)} > 2$, $\nabla^2(r_B) < 0$ et $H(r_B) < 0$ la liaison est purement covalente, pour laquelle la densité d'énergie potentiel des électrons $V(r_B)$ localement dominante dans la région interatomique.

Chapitre 3 : ————— Résultats interprétation et conclusion

La liaison B-H : CP 13 =12+1 ; type (3 ; -1)

- Matrice Hessienne :

$$\begin{array}{ccc} 0.4086 & -0.0098 & 0.1630 \\ -0.0098 & -0.3326 & -0.0018 \\ 0.1630 & -0.0019 & -0.4247 \end{array}$$

- Interprétation :

Cette interaction ($1 < \frac{|V(r_B)|}{G(r_B)} < 2$, $\nabla^2(r_B) < 0$ et $H(r_B) < 0$) corrobore le caractère non-covalent de

cette liaison.

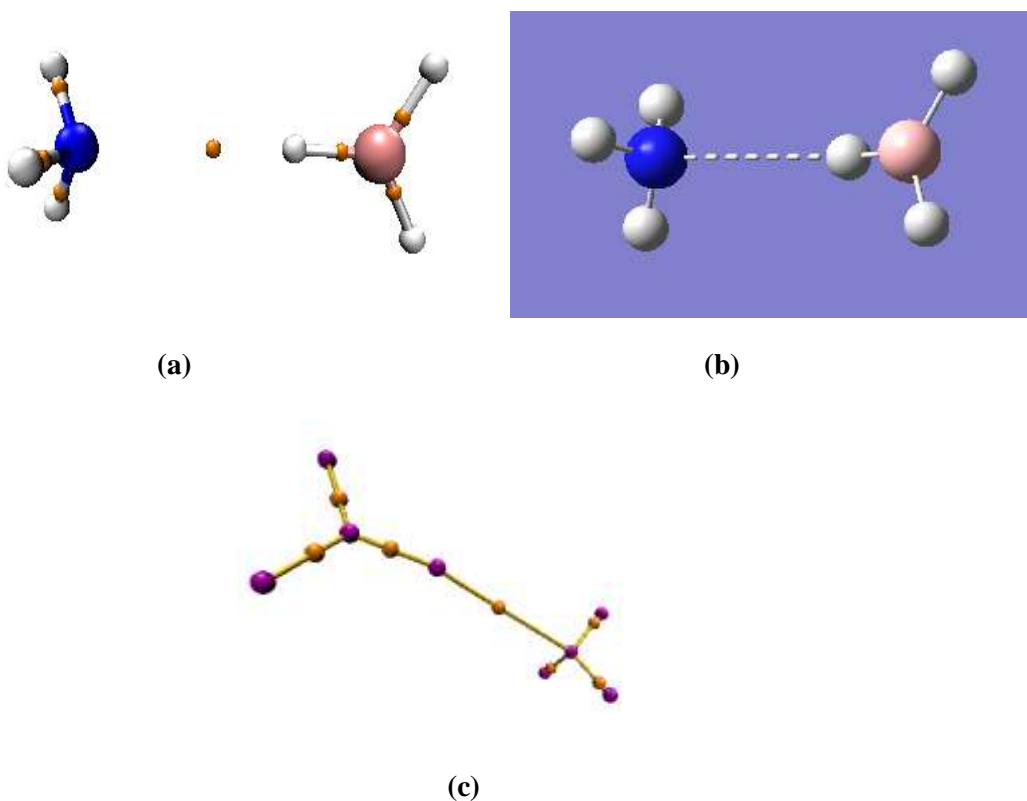


Figure 4 : (a) optimisation du complexe borane--ammonium (b) structure chimique optimisée visualisée avec VMD (c) graphe moléculaire (les points mauve PCN, position atomique).

Chapitre 3 : ————— Résultats interprétation et conclusion

Tableau 5 : Paramètres topologiques des interactions du complexe formé par les molécules d'ammonium et l'acide chlorhydrique. Les valeurs en données en unité atomique.

Liaison	$\rho(r_B)$	$\nabla \rho(r_B)$	$H(r_B)$	$V(r_B)$	$G(r_B)$	$\frac{ V(r_B) }{G(r_B)}$
N-H (H de Cl)	$0.5890 \cdot 10^{-1}$	$0.9949 \cdot 10^{-1}$	$0.1365 \cdot 10^{-1}$	$0.5218 \cdot 10^{-1}$	$0.3853 \cdot 10^{-1}$	1.3542
N-H	0.3324	$-0.1534 \cdot 10^1$	-0.4337	-0.4838	$0.5013 \cdot 10^{-1}$	9.6509

La liaison N-H (H de Cl) : CP 9=8+1 ; type (3 ; -1)

- **Matrice Hessienne :**

$$\begin{matrix} \mathbf{0.3003} & \mathbf{0.0025} & \mathbf{0.0008} \\ \mathbf{0.0025} & \mathbf{-0.1004} & \mathbf{0.0063} \\ \mathbf{0.0008} & \mathbf{0} & \mathbf{0.0020} \end{matrix}$$

- **Interprétation :**

D'après les résultats obtenus : $1 < \frac{|V(r_B)|}{G(r_B)} < 2$, $\nabla^2(r_B) > 0$ et $H(r_B) > 0$ la liaison en question est en accord avec un caractère purement covalent.

La liaison N-H : CP 7=6+1 ; type (3 ; -1)

- **la matrice Hessienne :**

$$\begin{matrix} \mathbf{0.3003} & \mathbf{0.0002} & \mathbf{0.0001} \\ \mathbf{0.0002} & \mathbf{-0.1004} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0.0001} & \mathbf{0} & \mathbf{-0.1004} \end{matrix}$$

- **Interprétation :**

Ces résultats : $\frac{|V(r_B)|}{G(r_B)} > 2$, $\nabla^2(r_B) < 0$ et $H(r_B) < 0$ corroborent la nature covalente de cette liaison.

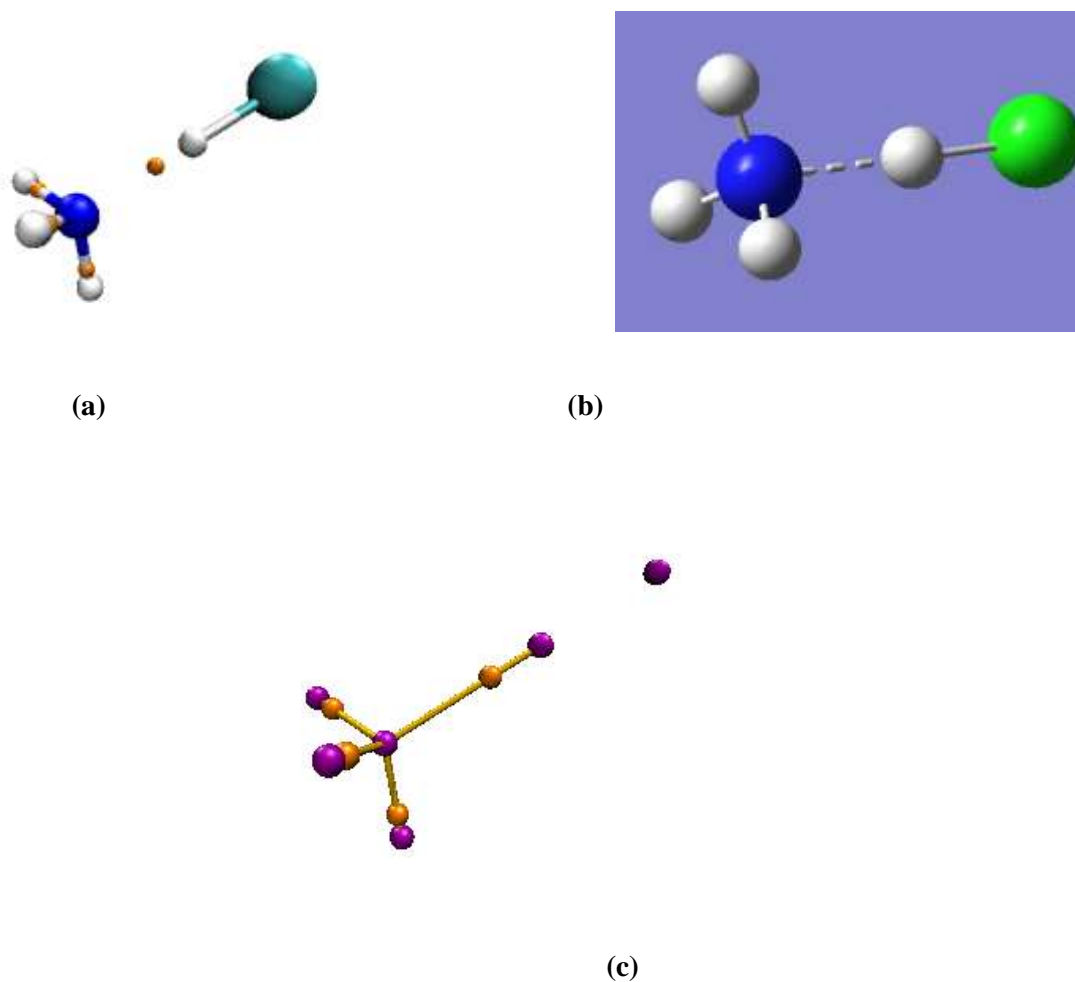


Figure 5: (a) optimisation du complexe acide chlorhydrique-- ammonium (b) : structure chimique optimisée (c) : graphe moléculaire correspondant.

Tableau 6 : Paramètres topologiques des interactions en question. Les valeurs sont données en unité atomique.

liaison	$\rho(r_B)$	$\nabla^2(r_B)$	$H(r_B)$	$V(r_B)$	$G(r_B)$	$\frac{ V(r_B) }{G(r_B)}$
O=C	0.4227	$-0.8038 \cdot 10^{-1}$	-0.7238	$-0.1427 \cdot 10^1$	0.7037	2.0175
O-C	0.3121	-0.4192	-0.4650	-0.8252	0.3601	2.2915
C-C	0.24869	-0.5883	-0.2019	-0.2568	$0.5489 \cdot 10^{-1}$	4.6784
C-N	-0.2610	0.1142	-0.2865	-0.4007	0.1142	3.5087
N-H	0.3392	$-0.1567 \cdot 10^1$	-0.4650	-0.5093	$0.5875 \cdot 10^{-1}$	8.6689

Chapitre 3 : ————— Résultats interprétation et conclusion

N-H (H liée à l'oxygène)	0.3683.10 ⁻¹	0.1105	-0.1846.10 ⁻²	-0.3133.10 ⁻¹	0.2949.10 ⁻¹	1.0623
C-H	0.2770	-0.9356	-0.2739	-0.3139	0.4004.10 ⁻¹	7.8396
NCP	0.2837.10 ⁻¹	0.1686	0.6116.10 ⁻²	-0.2992.10 ⁻¹	0.3603.10 ⁻¹	0.8304

La liaison O=C : CP 17 =16+1 ; type (3 ; -1)

- **Matrice Hessienne :**

$$\begin{array}{ccc}
 -0.3558 & 1.3776 & -0.0459 \\
 1.3776 & 1.3242 & -0.0392 \\
 -0.0459 & -1.0488 & -1.0488
 \end{array}$$

- **Interprétation :**

Selon les résultats obtenus : $\frac{|V(r_B)|}{G(r_B)} > 2$, $\nabla^2(r_B) < 0$ et $H(r_B) < 0$ la liaison est covalente, (3 ; -1) deux courbures négatives : ρ est un maximum dans le plan défini par les vecteurs propres correspondants avec un minimum le long du troisième axe qui est perpendiculaire à ce plan. L'énergie potentielle des électrons $V(r_B)$ est localement dominante (les interactions à coque partagée incluant les liaisons non-covalentes polaires).

La liaison O-C : CP 21 =20+1 ; type (3 ; -1)

- **Matrice Hessienne :**

$$\begin{array}{ccc}
 -0.3413 & -0.6364 & 0.1511 \\
 -0.6364 & 0.5511 & -0.2861 \\
 0.1511 & -0.2861 & -0.6291
 \end{array}$$

- **Interprétation :**

Il en ressort, d'après les résultats obtenus ce qui suit : $\frac{|V(r_B)|}{G(r_B)} > 2$, $\nabla^2(r_B) < 0$ et $H(r_B) < 0$ la liaison est covalente, (3 ; -1) deux courbures négatives : ρ est un maximum dans le plan défini par les vecteurs propres correspondants avec un minimum le long du troisième axe qui est perpendiculaire à ce plan. De plus, l'énergie potentiel des électrons $V(r_B)$ est localement dominante (les interactions à coque partagée incluant les liaisons non-covalentes polaires).

Chapitre 3 : ————— Résultats interprétation et conclusion

La liaison C-C : CP 20=19+1 ; type (3 ; -1)

- **Matrice Hessienne :**

$$\begin{array}{ccc} 0.3342 & 0.0627 & 0.1692 \\ 0.0627 & -0.4963 & 0.0199 \\ 0.1629 & 0.0199 & -0.4262 \end{array}$$

- **Interprétation :**

Selon les résultats obtenus : $\frac{|V(r_B)|}{G(r_B)} > 2$, $\nabla^2(r_B) < 0$ et $H(r_B) < 0$ la liaison est covalente, (3 ; -1) deux courbures négatives : ρ est un maximum dans le plan défini par les vecteurs propres correspondants avec un minimum le long du troisième axe qui est perpendiculaire à ce plan. L'énergie potentielle des électrons $V(r_B)$ est localement dominante (les interactions à coque partagée incluant les liaisons non-covalentes polaires).

La liaison C-N : CP 22=21+1 ; type (3 ; -1)

- **Matrice Hessienne :**

$$\begin{array}{ccc} -0.3995 & 0.2366 & -0.0634 \\ 0.2366 & 0.1634 & -0.1821 \\ -0.0634 & -0.1821 & -0.4533 \end{array}$$

- **Interprétation :**

D'après ces résultats $\frac{|V(r_B)|}{G(r_B)} > 2$, $\nabla^2(r_B) > 0$ et $H(r_B) < 0$ nous constatons que cette liaison est non-covalente.

La liaison N-H : CP 26 =25+1 ; type (3 ; -1)

- **Matrice Hessienne :**

$$\begin{array}{ccc} -0.2920 & 0.4949 & 0.9152 \\ 0.4949 & -0.9315 & 0.5223 \\ 0.9152 & 0.5223 & -0.3438 \end{array}$$

Chapitre 3 : ————— Résultats interprétation et conclusion

- **Interprétation :**

Selon les résultats obtenus : $\frac{|V(r_B)|}{G(r_B)} > 2$, $\nabla^2(r_B) < 0$ et $H(r_B) < 0$ la liaison est covalente, avec les mêmes constatations préalablement établies.

La liaison N-H (H liée à l'oxygène) : CP 25=24+1 ; type (3 ; -1)

- **Matrice Hessienne :**

$$\begin{array}{ccc} 0.2030 & -0.0187 & 0.0263 \\ -0.0187 & -0.0441 & -0.0028 \\ 0.0264 & -0.028 & -0.0485 \end{array}$$

- **Interprétation :**

Selon les résultats obtenus : $1 < \frac{|V(r_B)|}{G(r_B)} < 2$, $\nabla^2(r_B) > 0$ et $H(r_B) < 0$ donc la liaison est non-covalente avec un caractère covalent. Nous avons deux courbures négatives : ρ est un maximum dans le plan défini par les vecteurs propres correspondants avec un minimum le long du troisième axe qui est perpendiculaire à ce plan.

La liaison C-H : CP 15 = 14+1 ; type (3 ; -1)

- **Matrice Hessienne :**

$$\begin{array}{ccc} -0.5223 & 0.4361 & -0.1240 \\ 0.4361 & 0.2266 & -0.2750 \\ -0.1240 & -0.2750 & -0.6399 \end{array}$$

- **Interprétation :**

D'après la classification énoncée précédemment, ces résultats : $\frac{|V(r_B)|}{G(r_B)} > 2$, $\nabla^2(r_B) < 0$ et $H(r_B) < 0$ indiquent une liaison ayant un caractère covalent. De la même façon que précédemment, l'énergie potentielle des électrons est localement dominante.

Chapitre 3 : ————— Résultats interprétation et conclusion

NCP : CP 23 =22+1 ; type (3 ; +1)

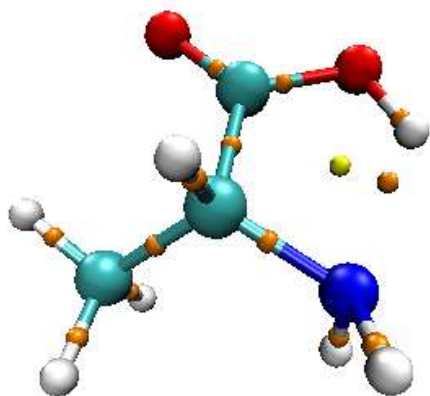
- Matrice Hessienne :

$$\begin{array}{ccc} 0.1347 & -0.0096 & 0.0220 \\ -0.0096 & 0.0596 & -0.0176 \\ 0.0220 & -0.0176 & -0.0257 \end{array}$$

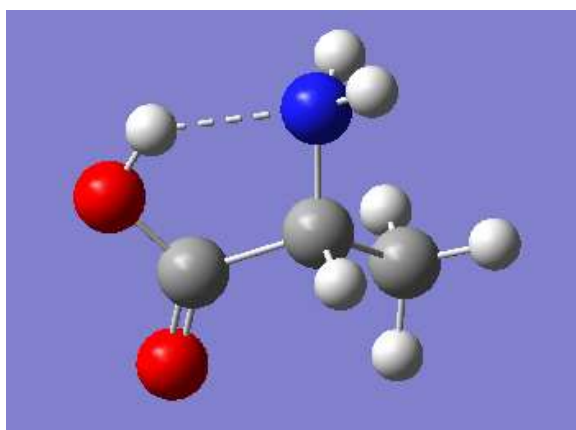
- Interprétation :

Selon les résultats obtenus : $\frac{|V(r_B)|}{G(r_B)} < 1$, $\nabla^2(r_B) > 0$ et $H(r_B) > 0$ la liaison est non-covalente.

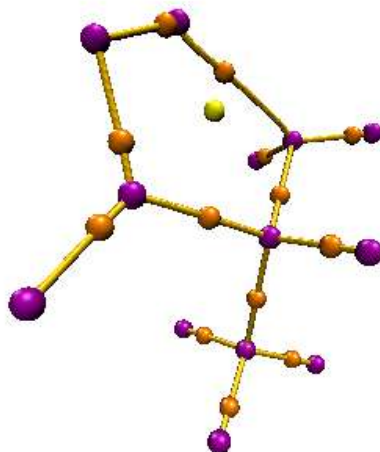
Typiquement, l'énergie cinétique des électrons $G(r_B)$ est localement dominante.



(a)



(b)



(c)

Figure 5 : (a) molécule optimisée de zwitterien (b) : structure chimique optimisée (c) : graphe moléculaire (les points mauve : PCN (positon atomique)).

- **Tableau 7 : Paramètres topologiques des interactions dans la molécule de NaCl. Les valeurs sont données en unité atomique.**

Liaison	$\rho(r_B)$	$\nabla^2(r_B)$	H (r_B)	V (r_B)	G (r_B)	$\frac{ V(r_B) }{G(r_B)}$
NaCl	$0.3308 \cdot 10^{-1}$	0.1808	$0.4301 \cdot 10^{-2}$	$-0.3661 \cdot 10^{-1}$	$0.4091 \cdot 10^{-1}$	0.8948

La liaison Na-Cl : CP 3 = 2+1 ; type (3 ; -1)

- **Matrice Hessienne :**

$$\begin{matrix} -0.0348 & 0 & 0 \\ 0 & -0.0348 & 0 \\ 0 & 0 & 0.2506 \end{matrix}$$

- **Interprétation :**

Selon les résultats obtenus : $\frac{|V(r_B)|}{G(r_B)} < 1$, $\nabla^2(r_B) > 0$ et $H(r_B) > 0$ donc la liaison est non-covalente. Nous avons deux courbures négatives : ρ est un maximum dans le plan défini par les vecteurs propres correspondants avec un minimum le long du troisième axe qui est perpendiculaire à ce plan. Comme précédemment, l'énergie cinétique des électrons est localement dominante.

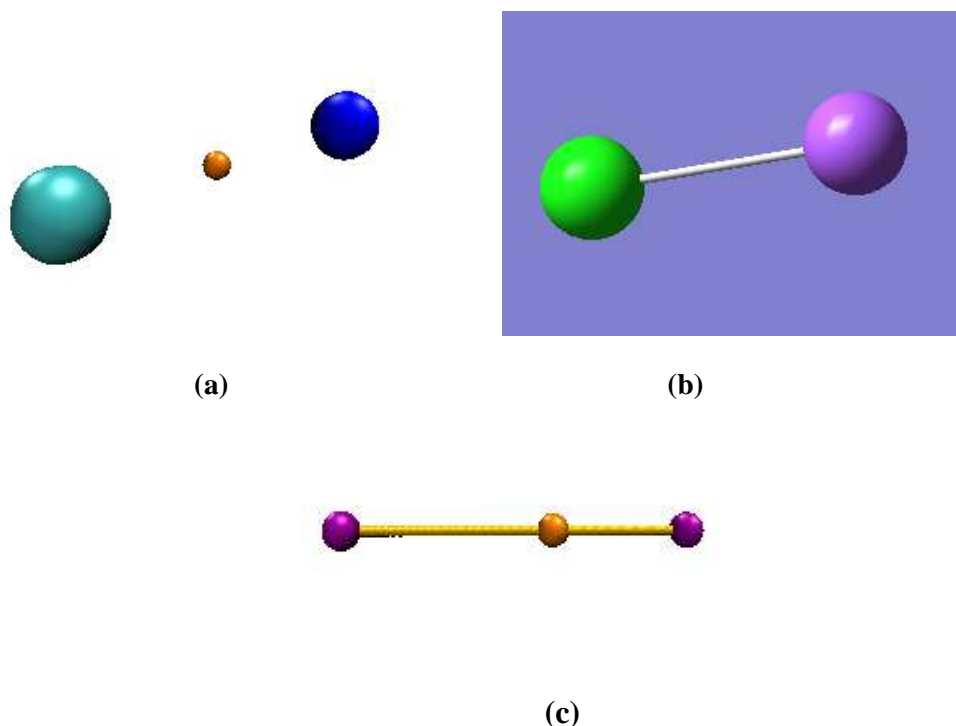


Figure 6 : (a) : molécule optimisée de chlorure de sodium ; (b) : structure chimique optimisée ; (c) : graphe moléculaire (les points mauve : PCN (positon atomique)).

- **Tableau 8 : Paramètres topologiques des interactions dans la molécule de MgBr_2 . Les valeurs sont données en unité atomique.**

Liaison	$\rho(r_B)$	$\nabla^2(r_B)$	$H(r_B)$	$V(r_B)$	$G(r_B)$	$\frac{ V(r_B) }{G(r_B)}$
MgBr	$0.4787 \cdot 10^{-1}$	0.2249	$-0.1274 \cdot 10^{-2}$	$-0.5878 \cdot 10^{-1}$	$-0.5751 \cdot 10^{-1}$	1.0220

La liaison Mg-Br : CP 4=3+1 ; type (3 ; -1)

- **La matrice Hessienne :**

$$\begin{matrix} -0.4968 & 0 & 0 \\ 0 & -0.4965 & 0 \\ 0.4295 & 0 & 0.3243 \end{matrix}$$

- **L'interprétation :**

D'après les résultats obtenus : $1 < \frac{|V(r_B)|}{G(r_B)} < 2$, $\nabla^2(r_B) > 0$ et $H(r_B) < 0$ par conséquent la liaison est

de nature non-covalente.

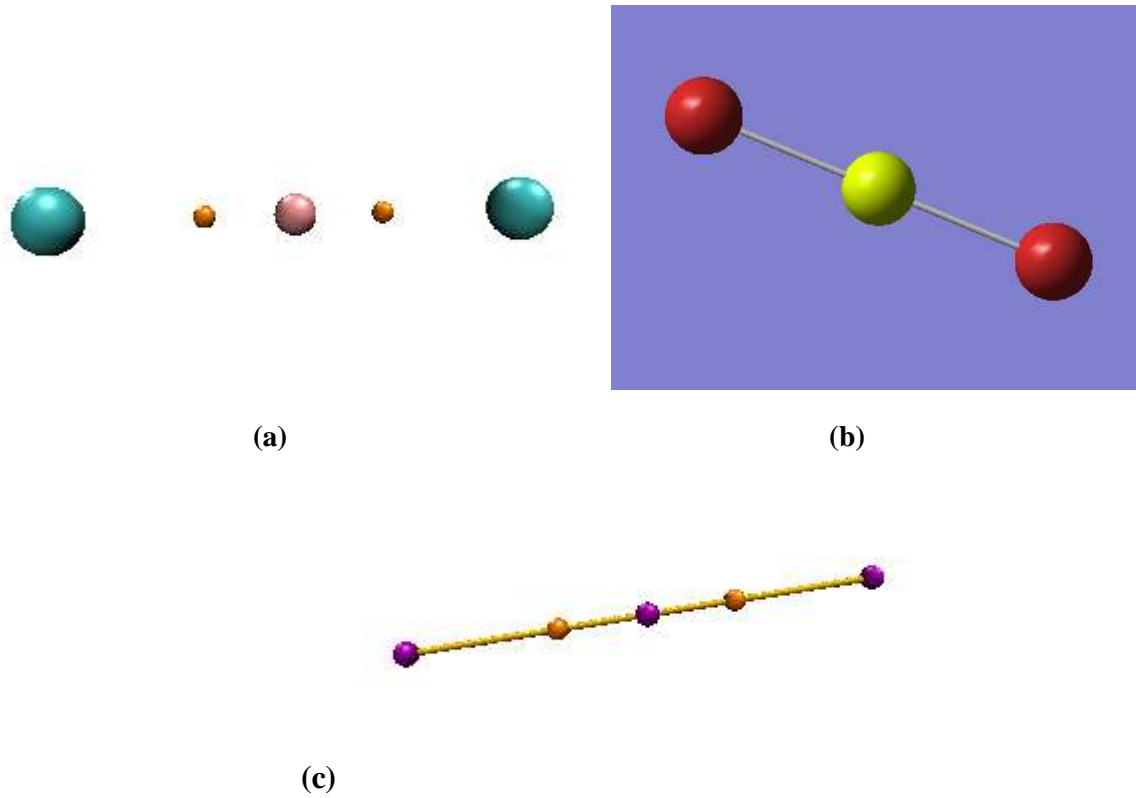


Figure 7 : (a) molécule optimisée de dibromo de magnésium (b) : structure chimique optimisée (c) : graphe moléculaire (les points mauve : PCN (positon atomique)).

III. Conclusion

Ce manuscrit présente notre contribution au regard de l'analyse topologique des liaisons chimiques de quelques systèmes chimiques simples. Nous espérons que cette modeste contribution puisse enrichir la connaissance de ce domaine de recherche très prolifique, pour lequel la communauté scientifique est très active notamment cette dernière décennie. Les champs d'application de l'analyse topologique se sont fortement diversifiés depuis la chimie organique jusqu'aux systèmes complexes issus de la biochimie des macromolécules. A cet égard, il convient de souligner que le nombre de groupes de recherche impliqués dans ces thématiques est en constante croissance. En effet, la liaison chimique demeure un véritable mystère pour les chimistes depuis l'avènement des travaux de Lewis. Cette approche a permis des études sur le plan qualitatif, mais ne donnant aucun argument rigoureux quant à la véritable nature de la liaison chimique.

Récemment, les travaux théoriques de Richard Bader ont donné lieu à une théorie de la liaison chimique plus rigoureuse car reposant sur un formalisme mathématique validé par la théorie quantique. D'après cette théorie, l'établissement d'un chemin de liaison associé à un point critique de liaison est une condition suffisante pour affirmer l'existence d'une interaction entre deux atomes voisins. Cette théorie est très élégante car elle permet non seulement de caractériser la nature d'une liaison mais aussi de quantifier l'intensité de ces liaisons à travers la quantification d'un certain nombre de descripteurs topologiques et énergétiques. Dans ce travail de master, nous avons testé cette théorie sur des systèmes chimiques simples. Les résultats obtenus ont clairement mis en évidence en adéquation nette entre les valeurs théoriques issues du formalisme QTAIM et les concepts chimiques communément admis.

Résumé:

Dans le monde de la chimie, il existe plusieurs types de liaisons chimiques, chacune ayant certaines caractéristiques qui la distinguent. La science a récemment atteint des méthodes mathématiques efficaces pour faire ça, dont la plus importante est l'approche topologique d'une liaison chimique C'est le domaine des principes et méthodes appropriés pour décrire et prédire la structure moléculaire dans les contraintes de l'espace tridimensionnel (3-D). Considérez les déterminants de la liaison chimique, les propriétés chimiques des atomes et les paramètres topologiques Ce dernier est le produit d'un ensemble d'équations et de matrices réalisés par un groupe de scientifiques au fil des années.

Abstract:

In the world of chemistry, there are several types of chemical bonds, each of which has certain characteristics that distinguish it between them. Science has recently reached effective mathematical methods to do that, the most important of which is the field of appropriate principles and methods for describing and predicting molecular structure within the constraints of three-dimensional (3-D) space. Consider the determinants of chemical bonding, the chemical properties of atoms and topological parameters The latter is the product of a set of equations and matrices made by a group of scientists over the years.