

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'enseignement Supérieure et de la Recherche Scientifique
Faculté Des Sciences Exactes Et S.N.V
Université Mohamed Khider de Biskra



Département des Science de la Matière
Filière: Chimie

Spécialité : Chimie Pharmaceutique

Mémoire de fin d'étude pour l'obtention du diplôme de Master

Analyse topologique de la liaison chimique

Soutenu le: 07/07/2021

Mémoire dirigée par:

Bendekkiche Houda

Benharzallah Imen

Devant le jury composé de:

Président: M.Djani Faiçal maître de conférences A Université de Biskra

Examineur: M. Melkemi Nadjib professeur Université de Biskra

Encadreur: M.Kenouche Samir maître de conférences A Université de Biskra

Année Universitaire: 2020/2021

Remerciements

On tient, tout d'abord, à remercier Dieu Le tout Puissant pour nous avoir donné le courage, la force et la volonté pour réaliser ce modeste travail.

Nous tenons à remercier vivement tous ceux qui, de près ou de loin, ont participé à la réalisation de ce document. Il s'agit plus particulièrement de Monsieur Kenouche Samir, pour nous tenons à exprimer toute nos reconnaissances d'avoir accepté de nous encadrer, ainsi que pour la confiance, qu'elle nous accordé. Ainsi que ces conseils avisés et constructifs. Je tiens à remercier Monsieur Djani Faiçal, Maître de conférences A à l'université de Biskra, qui m'a honoré d'avoir accepté de présider le jury de cette mémoire. Je tiens à remercier le Professeur Melkemi Nadjib à l'université de Biskra, pour m'avoir fait l'honneur d'examiner et participer au jury de ce travail.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail.

À ma mère.

Je te dois d'être ce que je suis Aujourd'hui.

À mon père.

Grace à votre soutien, j'ai pu réussir.

À mes sœurs et frères.

Merci à tous de m'avoir aidé et encouragé.

À tous les membres de ma famille.

Surtout ma grand-mère, mon grand-père et ma tante.

MERCI À TOUS.

Tables de matière

Introduction générale.....	1
Référence.....	3
Chapitre I : généralités.....	4
1- Introduction.....	5
2- Symboles de Lewis et règle de l'octet.....	5
3- Réussites et limites du modèle de Lewis.....	6
3-1-Métaux de transition.....	7
3-2-Nombre d'électrons impairs.....	7
3-3-Atome possédant moins d'un octet.....	8
3-4-Atome possédant plus d'un octet.....	10
4- Théorie de la liaison de valence et théorie des orbitales moléculaires	11
5- Energies de liaison, longueurs de liaison.....	11
6- Electronegativité.....	13
7- Polarité d'une liaison et molécules polaires.....	14
8- Liaison fortes.....	16
8-1-Liaison covalente.....	16
8-1-1-Liaison δ	16
8-1-2-Liaison π	16
8-1-3-Molécule contenant à la fois des liaisons sigma et pi.....	17
8-1-4-Existence d'orbitales moléculaires hybrides.....	17
8-2-Liaisons ioniques.....	19
8-3-Liaisons covalentes polaires.....	19
8-4-liaisons métalliques.....	20
9-Liaison faibles.....	21
9-1-Liaison hydrogène.....	21
9-2-Forces de Van der Waals.....	21
10-Mésomérie.....	22
Chapitre II: La topologie de la liaison chimique.....	24
1-Introduction.....	25
2-Propriétés des systèmes dynamiques gradients.....	25
3-L'analyse de la densité électronique.....	28

3-1- Théorie des atomes dans une molécule (AIM).....	28
3-1-1- Densité de charge ou densité électronique.....	28
3-1-2- Bassin atomique.....	30
3-1-3- Gradient de la densité électronique.....	31
3-1-4- Chemin de gradient.....	32
3-1-5- Points critiques.....	33
3-1-6- Laplacien de la densité électronique.....	35
3-1-7- Ellipticité de densité électronique.....	35
3-2- Analyse topologique de la fonction ELF	36
3-2-1- Attracteurs de la fonction ELF.....	38
3-2-2- Le bassin Disynaptique $V(X, Y)$ et la liaison chimique.....	40
3-2-3- Calcul des populations des bassins.....	40
4-Le modèle VSEPR et la fonction de localisation électronique.....	41
Chapitre III: Applications et interprétations.....	44
1 -Analyse topologique de la fonction ELF pour la molécule d'eau.....	45
2-Analyse des domaines de localisation électroniques par la fonction ELF.....	46
2.1. Interprétation des profils ELF à 1D.....	48
3. Analyses topologiques de métal-ligand.....	50
3.1. La nature dative de la liaison.....	50
3.1.1. Analyse des données topologiques AIM et ELF.....	52
3.2. Les complexes $Fe(CO)_n$ et $Ni(CO)_n$	53
3.2.1. Les complexes $Fe(CO)_n$	53
3.2.2. Les complexes $Ni(CO)_n$	54
3.3. Validité de la règle des 18 électrons.....	54
Référence.....	55
Conclusion générale.....	58

Table des figures

Chapitre1:

Figure1.1: structure de Lewis de F_2	5
Figure1.2: structure de Lewis de NO	7
Figure1.3: structure de Lewis de radical $\bullet CH_3$	8
Figure1.4: structure de Lewis de BeH_2	8
Figure1.5: structure de Lewis de BF_3	8
Figure1.6: structure de Lewis de BF_3 (cas de résonance).....	9
Figure1.7: structure de Lewis de NH_3BF_3	9
Figure1.8: structure de Lewis de N_2O_5	10
Figure1.9: structure de Lewis de SF_6	11
Figure1.10: liaison covalente.....	16
Figure1.11 : Schématisation de la formation des orbitales hybrides du carbone sp^2 et de la molécule d'éthylène C_2H_4 : (a) formation de trois orbitales hybrides planes sp^2 à partir d'une orbitale atomique $2s$ et de deux orbitales $2p$; (b) formation de la molécule d'éthylène C_2H_4 avec ses liaisons σ et π ; (c) représentation symétrique symbolique de la molécule d'éthylène C_2H_4	18
Figure1.12: liaison ionique.....	19
Figure1.13: liaison métallique.....	20
Figure1.14: liaison hydrogène.....	21
Figure1.15: benzène.....	22
Figure1.16: résonance de benzène.....	23

Chapitre2:

Figure2.1. Illustration d'une trajectoire d'un système dynamique.....	26
Figure2.2. Exemples de deux bassins partagés par une séparatrice en 2 dimensions.....	27
Figure2.3. Illustration de la diversité des points critiques selon le couple (\mathbf{r}, \mathbf{s}) pour un espace \mathbf{R}, \mathbf{R}^2 et \mathbf{R}^3	27
Figure 2.4. Répartition d'une charge volumique dans un espace élémentaire $d\vec{r}$	29
Figure 2.5. Exemple de deux bassins séparés par une séparatrice.....	30

Figure2.6. Explication de la construction de chemin du gradient. En prenant des petites longueurs ε résulte un chemin continu.....	31
Figure2.7. Le champ de gradient du méthanal superposé sur le contour de densité de charge.....	32
Figure2.8. Le champ de gradient $\nabla(\vec{r})$ du méthanal à droite et la molécule d'éthylène à gauche.....	33
Figure2.9. Schéma représentant une superposition d'une carte de contour de la densité électronique et des trajectoires associées aux points critiques de liaison. Ces trajectoires définissent les enveloppes atomiques.....	33
Figure2.10. Représentation des courbures d'une liaison chimique.....	36
Figure2.11. Domaine de localisation de la molécule de CO.....	40
Figure2.12: La théorie VSEPR est destinée à prévoir la stéréochimie des molécules AX_n , où A est un atome central entouré par n atomes X. A chaque liaison de AX_n est associé un doublet de valence noté également X. Il s'y ajoute éventuellement p doublet libres E, d'où la formule complète AX_nE_p . Selon cette théorie, c'est la condition de minimum de l'énergie de répulsion entre les doublets électroniques qui impose la stéréochimie.....	43
Figure2.13: Liaisons dans B_4H_4 à gauche, squelette supposé; au centre, visualisation ELF; à droite, squelette moléculaire résultant de l'analyse ELF.....	43
Chapitre3:	
Figure3.1: Diagramme de bifurcation de la molécule d'eau.....	45
Figure3.2 Représentation de (a) isosurface 3D (b) profile ELF à 1D du composé Ge.....	47
Figure 3.3 Représentation de (a) isosurface 3D (b) profile ELF à 1D du composé $BeCl_2$. La partie (c) est une isolation de la liaison $Be-Cl-Be$	47
Figure 3.4 Représentation de (a) isosurface 3D (b) profile ELF à 1D et (c) des attracteurs ELF du composé NaCl.....	47
Figure 3.5: Représentation de (a) isosurface 3D (b) profile ELF à 1D et (c) attracteurs ELF du composé CO_2 . Ici, les attracteurs en boules marron représente la liaison covalente, ceux de la liaison covalente dative sont éclipsés par l'isosurface en jaune.....	48
Figure.3.6 – Représentation simplifiée de l'interaction métal-ligand selon le modèle DCD (a) et selon l'approche topologique de la fonction ELF (b). En haut, la représentation classique du modèle DCD donneur-accepteur et en bas la vision topologique dans laquelle le transfert de charge net du métal vers le ligand est mis en évidence par l'analyse de population.....	51
Figure3.7– Domaines de localisation ($\eta = 0,2$) du complexe $Fe(CO)_2$	53
Figure3.8 – Domaines de localisation ($\eta = 0,7$) du complexe $Ni(CO)_3$	54

Table des tableaux

Chapitre1

Tableau1(a). Longueurs de liaison (pm) ^a	12
Tableau 1(b). Energies de liaison (KJ/mol).....	12
Tableau 1(c).Energie de dissociation.....	10
Tableau1(d). Dipôles de liaison de quelques groupes caractéristiques organiques.....	15

Chapitre2

Tableau2.1. Classification des bassins de valences selon leur ordre synaptique.....	39
Tableau 2.2. Classification de bassins d'une molécule de carbonyle CO.....	39
Tableau2.3. Code couleur selon l'ordre synaptique des basins.....	39

Chapitre3

Tableau 3.1. Volumes, charge et les valeurs de ELF et leurs positions correspondants au chaque bassin de Ge.....	49
Tableau 3.2. Volumes, charge et les valeurs de ELF et leurs positions correspondants au chaque bassin de BeCl ₂	49
Tableau 3.3.Valeurs des attracteurs ELF leurs positions, leurs volumes et charges correspondants aux bassins de NaCl.....	50
Tableau3.4. Valeurs des attracteurs ELF, leurs positions, leurs volumes et charges correspondants aux bassins de CO ₂	50

Liste des abréviations

AIM: Atoms in Molecules.

BCP: point critique de la liaison.

CCP: point critique cage.

ELF: fonction de localisation électronique.

NCP: point critique nucléaire.

QTAIM: théorie quantique des atomes dans une molécule.

RCP: point critique de cycles.

VSEPR: Valence Shell Electron Pair Repulsion.

Introduction générales

En chimie, les molécules sont traditionnellement décrites comme un assemblage d'atome joint par des liaisons. Cette description diffère de la vision de la mécanique quantique où ces même molécules sont représentées comme un ensemble de noyau et d'électrons soumis à des lois spécifique qui prenant en conte non seulement les effets classique mais aussi les effets quantiques. [1]

L'introduction de la notion de liaison chimique a pour origine les travaux de Lewis. La théorie de la valence de Lewis est basée sur le postulat que la paire d'électron constitué l'acteur principale de la liaison chimique. Le principe d'exclusion de Pauli a permis, une dizaine d'années plus tard, de rationaliser l'existence d'un appariement des électrons au sein d'une liaison. L'avènement de la mécanique quantique en 1927 ensuite fourni de preuves formulées de l'existence des liaisons sur la base des approches de type orbitale moléculaire (OM) ou «Valence Bond» (VB). Ces approches ont par la suite été modifiées de façon a élaboré une théorie productive en matière de réactivité, règles de Woodward-Hoffmann et théorie des Orbitales Frontières. Cependant, ces diverses procédure étaient dépendant de la méthode de calculé utilisée dans la mesure où elle était basé sur les différentes approximations réalisées pour calculer la fonction d'onde approchée, par exemple en développement les OM sur une base d'orbitale atomique. [2]

Dès le début des années 1970, Richard Bader a montré que dans le cadre de la théorie des systèmes dynamiques gradients, les propriétés mathématiques de la fonction de densité de charge (qui est une observable) permettent de diviser l'espace moléculaire de manière rigoureuse en volumes atomiques.¹ Cette division a introduit la notion d'atome dans une molécule (Quantum Theory of Atoms in Molecules ou théorie QTAIM) tout en restant dans un contexte purement quantique. L'atome dans la molécule possède un volume propre et des propriétés physiques comme une charge et une énergie. Cette théorie a ouvert la voie aux analyses topologiques de la liaison chimique et son formalisme a été adapté aux fonctions présentant une topologie plus complexe comme la fonction de localisation électronique ELF de Becke et Edgecombe publiée en 1990.² A l'heure actuelle, ces méthodes topologiques constituent une approche efficace et

robuste pour l'analyse des propriétés de liaisons qui est adaptée à l'étude de systèmes chimiques complexes.[3]

L'étude de la molécule en chimie quantique permet d'avoir accès, *in fine*, à l'ensemble de la densité électronique les composants. La position des atomes dans une molécule sont connus, mais leur «forme» en termes de composition électronique n'est pas définie de manière quantitatives. Le nuage entourant un atome ne permet pas de le définir en tant que tel dans la molécule. [4]

Le premier chapitre porte sur des généralités sur les liaisons chimiques et les différents et différents modes de liaisons formés.

Le second chapitre décrit la topologie de la liaison chimique, avec des formalismes de la méthodologie théorique choisie, à savoir la modélisation moléculaire par la théorie de la **Fonction de Localisation Électronique (ELF)**.

Le troisième chapitre est consacré d'appliquer et d'interpréter la fonction de localisation électronique sur des molécules choisies.

Enfin nous terminerons par une conclusion.

Référence

[1]Carlo Adamo, Elisa Rebolini, Andreas Savin., (Février-mars 2014). Développement méthodologique: Décrire la structure électronique avec des fonctionnelles de la densité. L'actualité chimique, n° 382, 383, p22

[2]Christine Frayret., (2004).Application de la théorie de la fonctionnelle de la densité à la modélisation de diffusion de l'ion oxygène dans des électrolytes solides modèles et des conducteurs mixtes. Thèse de doctorat. Ecole doctorale des sciences chimiques. Université de Bordeaux I, p127

[3]Clément Dulong.,(2019). Nanoparticule protégées d'Or et d'Argent: de la compréhension des interactions métal-ligand à l'échelle quantique vers la modélisation atomistique. Thèse de doctorat. Ecole doctorale 388: chimie physique, analytique et théorique de Paris Centre. Sorbonne Université, p58

[4]Julien Pilmé., (2003). Analyse topologique de quelques interactions métal-Ligand. Thèse doctorat. Ecole doctorale de chimie-physique et analytique de Paris centre. Université Pierre et Marie Curie, p2.

CHAPITRE1
GÉNÉRALITÉS

1. Introduction

Ce que l'on observe en chimie relève généralement du monde macroscopique. Ces observations sont ensuite transcrites sous forme de symboles. Pour comprendre le processus mis en cause, on jante de visualiser ou d'imaginer ce qui se passe au niveau submicroscopique (niveau des atomes, des ions ou des molécules) [14]. Après la découverte des particules élémentaires et de la structure atomique, mais dix ans avant l'avènement de mécanique quantique, Gilbert Newton Lewis émet l'hypothèse qu'une liaison chimique dans un composé moléculaire se fait par l'intermédiaire des électrons de la couche externe appelée **couche de valence**, par mise en commun d'un ou de plusieurs doublets d'électrons [6]. Cette théorie est encore très utilisée mais présente certain nombre de limitations; de ce fait, deux autre approches: la théorie de la liaison de valence et la théorie des orbitales moléculaires [7]. Ainsi les types de la liaison chimique sont selon la nature des éléments mis en jeu et leur position dans la classification périodique: covalente, ionique ou métallique

2. Symboles de Lewis et règle de l'octet

À ce stade, il faut rendre hommage à G. N. Lewis (1875-1946) dont les travaux sont à la base de nos connaissances de la liaison chimique. La représentation de Lewis est une manière simple et commode de représenter les électrons de valence et de suivre leur progression lors de la formation de la liaison. Elle consiste à entourer le symbole de l'élément considéré par autant de points qu'il y a d'électrons de valence (orbitales S et P). S'ils occupent la même orbitale, on groupe les points pour en faire une paire d'électron de spins opposés, parfois représenté par un trait [11]. Lewis considérait la liaison covalente comme le résultat du partage de doublets électroniques. Il a noté que les atomes partagent des électrons jusqu'à ce qu'ils atteignent une configuration de gaz noble au principe qu'il a appelé *la règle de l'octet*:



Figure1:structure de Lewis de F₂

Les cercles dessinés autour de chaque atome du fluore montre que chacun d'eux obtient un octet en partageant un doublet électronique. La valence du fluor est donc 1, comme celle de

l'hydrogène. L'atome d'hydrogène, ne satisfait pas cette règle, il tend à compléter son doublet et non son octet.

En plus de son doublet électronique de liaison, la molécule de fluor possède aussi trois «doublets libres» sur chaque atome: un doublet libre est une paire d'électrons de valence qui ne participent pas à liaison. Les doublets libres d'un atome de fluor repoussent les doublets libres de l'autre, et cette répulsion est presque suffisante pour surmonter les attractions favorables du doublet liant qui maintient les atomes ensemble. Cette répulsion est l'une des raisons qui rendent si réactif le fluor gazeux: les atomes ne sont liés ensemble sous forme de molécules F_2 que très faiblement. Parmi les molécules diatomiques courantes, seul H_2 n'a pas de doublet libre [1].

3. Réussites et limites du modèle de Lewis

La théorie de Lewis permet de décrire simplement la liaison, sans pour autant expliquer réellement ce qui se produit lors de sa formation. Cette théorie peut facilement être étendue pour prédire la forme et la géométrie des molécules. Elle a également permis de définir le concept d'indice de liaison qui permet de comptabiliser le nombre de liaison entre deux atomes. Une liaison simple a un indice de liaison qui vaut 1, une liaison double a un indice de liaison qui vaut 2 et une triple liaison a un indice de liaison qui vaut 3. Cette notion d'indice de liaison est également utilisée dans les théories plus complexes de la liaison covalente.

Bien que le modèle de Lewis permette d'expliquer avec succès la structure de nombreuses molécules, il ne fonctionne pas toujours. Il existe certaines molécules stables dans lesquelles des atomes ne respectent pas la règle de l'octet [7]. Dans la suite, nous examinons quatre cas qui font exception à cette règle :

- Métaux de transition,
- Molécules dont le nombre d'électrons de valence est impair,
- Molécules dans lesquelles un atome possède moins d'un octet dans sa couche de valence,
- Molécules dans lesquelles un atome possède plus d'un octet dans sa couche de valence.

3.1. Métaux de transition

Les configurations électroniques des métaux de transition présentent une caractéristique intéressante. Les énergies de réseau de leurs composés ioniques sont généralement suffisantes pour compenser la perte de trois électrons seulement par l'atome. Ainsi, ces éléments forment des cations de charge +1, +2 ou +3. Comme la plupart de ces métaux possèdent plus de trois électrons dans leur sous-couche d ou f, ils n'atteignent donc pas la configuration d'un gaz rare en se transformant en ions. Certains métaux de la colonne 11 (Cu, Ag), par exemple, apparaissent souvent au degré d'oxydation +1 dans leurs composés. La configuration électronique de l'argent élémentaire est $[\text{Kr}]4d^{10}5s^1$. En formant Ag^+ , l'électron 5s est perdu, laissant la sous-couche 4d complètement remplie. Ainsi, comme dans cet exemple, les métaux de transition ne forment généralement pas des ions dont la configuration électronique est celle d'un gaz rare. La règle de l'octet n'est donc pas applicable à tous les cas de figure.

3.2. Nombre d'électrons impair

Dans la vaste majorité des molécules, le nombre d'électrons de valence est pair et des paires d'électrons se forment sans peine. Cependant, quelques rares cas se présentent où le nombre d'électrons de valence est impair. Ainsi, la molécule NO contient $5 + 6 = 11$ électrons de valence. Manifestement, la création de paires d'électrons n'est pas possible, un électron doit rester célibataire et un octet autour de chaque atome de la molécule n'est pas réalisable. La structure de cette molécule :

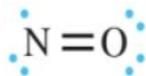


Figure 2: structure de Lewis de NO

Montre que l'atome d'azote possède cet électron célibataire, l'oxygène étant plus électronégatif. Ce type de molécules, possédant un électron célibataire, porte le nom de radicale. Le plus souvent, les radicaux sont obtenus par rupture d'une liaison lors d'une réaction. Le radical méthyle, par exemple, est créé lors de la scission de l'éthane.

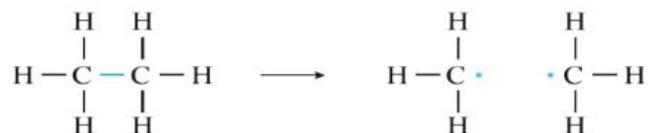


Figure 3: structure de Lewis de radical $\bullet\text{CH}_3$

Le radical méthyle est noté $\bullet\text{CH}_3$, le point représentant l'électron célibataire. Ces radicaux sont souvent chimiquement très réactifs et ne subsistent que très peu de temps dans les conditions normales. La réactivité du radical $\bullet\text{OH}$ est partiellement responsable de la réaction violente produite par la combinaison de l'hydrogène et de l'oxygène gazeux. Dans certaines conditions particulières, cependant, un radical peut survivre indéfiniment; $\bullet\text{OH}$ est en effet observé dans les gaz interstellaires, tellement détendus que les chances de collisions intermoléculaires sont extrêmement ténues.

3.3. Atome possédant moins d'un octet

Ce type d'exception à la règle de l'octet, également rare, est le plus souvent rencontré dans des composés de bore et de béryllium. Ce dernier, membre du groupe IIA, présente une configuration électronique $1s^2s^2$; il possède donc deux électrons de valence situés sur l'orbitale 2s. En phase gazeuse, l'hydrure de béryllium, BeH_2 , existe sous forme de molécule discrète dont la structure de Lewis est :



Figure4: structure de Lewis de BeH_2

L'atome de béryllium n'est donc entouré que de quatre électrons de valence et il n'y a pas moyen de satisfaire la règle de l'octet. Un autre exemple est le trifluorure de bore, BF_3 . Si l'on applique la règle de l'octet au fluor, la structure de la molécule est :



Figure5: structure de Lewis de BF_3

Laissant le bore avec seulement six électrons de valence. Si, au contraire, on applique la règle de l'octet au bore, il faut introduire une double liaison, conduisant à une résonance entre trois formes de la molécule:

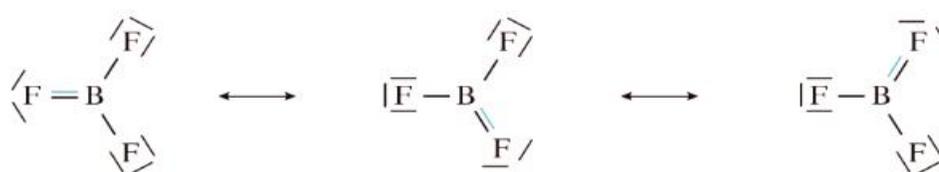


Figure6: structure de Lewis de BF_3 (cas de résonance)

Mais cette structure est inconsistante avec la forte électronégativité du fluor qui devrait partager deux électrons de plus avec le bore. Les réactions du trifluorure de bore montrent facilement que la première de ces représentations est la bonne. En effet, BF_3 réagit très énergétiquement avec des molécules possédant des doublets non partagés, qui sont alors employés pour former une liaison avec le bore.



Figure7: structure de Lewis de NH_3BF_3

Dans ce dernier composé, la règle de l'octet est à nouveau vérifiée pour tous les atomes (sauf pour l'hydrogène évidemment)

La liaison N–B dans le composé ci-dessus est quelque peu différente d'une liaison covalente habituelle, dans le sens que les deux électrons participant à la liaison ne proviennent que de

l'atome d'azote. Une telle liaison prend le nom de liaison covalente coordinative. Un autre exemple d'une telle liaison est celle du composé N_2O_5 :

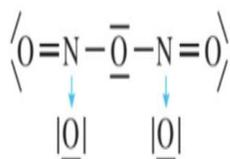


Figure8: structure de Lewis de N_2O_5

L'azote seul fournit les électrons de la liaison N–O, on parle alors de donneur, l'oxygène étant l'accepteur

3.4. Atome possédant plus d'un octet

Les exceptions à la règle de l'octet de ce quatrième type sont de loin les plus nombreuses. L'atome central d'une molécule ou d'un ion est entouré de plus de huit électrons. La règle de l'octet est basée sur l'idée que huit électrons remplissent la couche de valence consistant en une orbitale s et trois orbitales p. Cependant, si l'atome possède des orbitales d incomplète, il peut accepter plus de huit électrons pour «étendre son octet» à 10, 12, voire plus d'électrons. Cette capacité de l'atome central lui permet de former des doubles liaisons avec les atomes voisins ou des liaisons supplémentaires avec les atomes qui l'entourent. Toutefois ce phénomène ne se rencontre pas avec les éléments de la première et deuxième période puisque ceux-ci ne possèdent pas d'orbitales d disponibles.

Un autre facteur important qui décide de la faisabilité de telles liaisons est la taille de l'atome centrale. Un atome de phosphore ou de soufre, par exemple, est assez grand pour s'entourer de cinq voire six atomes alors que l'azote est trop petit et ne peut se lier qu'avec quatre atomes au maximum.

Un exemple typique de ces cas où l'atome central présente un nombre élevé de liaisons est l'hexafluorure de soufre, SF_6 , une molécule très stable dans laquelle chacun des six électrons de valences de soufre forme une liaison simple avec le fluor:

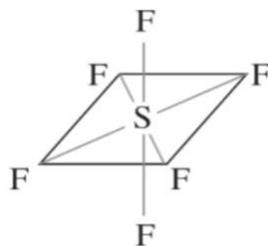


Figure9: structure de Lewis de SF₆

La valence de coordination est égale au nombre de molécules ou d'ions que l'atome centrale tend à grouper autour de lui. Dans le cas ci-dessus, le soufre présente une valence de coordination de six et rassemble donc 12 électrons autour de lui [11].

4. Théorie de la liaison de valence et théorie des orbitales moléculaires :

Une liaison est formée par recouvrement de deux orbitales atomiques (OA), d'énergie voisine et de même symétrie, de deux atomes, de façon à obtenir le recouvrement maximal. On obtient alors des orbitales moléculaires (OM), localisées entre les deux atomes liés [6].

La théorie de la liaison de valence est étroitement reliée à la liaison envisagée par Lewis, qui consiste en le partage d'une paire d'électrons entre deux atomes. La liaison naît des interactions entre les orbitales atomiques des deux atomes pour former une orbitale liante localisée entre les deux atomes et contenant deux électrons.

La théorie **des orbitales moléculaires** considère l'obtention d'orbitales moléculaires par la combinaison des orbitales atomiques des atomes de la molécule. Ces orbitales moléculaires (OM) sont réparties sur la molécule entière. Les orbitales moléculaires sont une propriété de la molécule dans son ensemble, et les électrons de la molécule sont distribués dans ces orbitales [7].

5. Energies de liaison, longueurs de liaison

Parmi les différents paramètres géométriques associés à la configuration moléculaire, la longueur de la liaison est celui qui varie le moins d'une molécule à l'autre et qui est pratiquement indépendant des effets des substituants éloignés. Les longueurs des liaisons du carbone dépendent étroitement de l'hybridation du carbone en question mais sont peut influencées par d'autres facteurs. Le tableau (A) donne les distances interatomiques des liaisons les plus courantes dans

les molécules organiques. Les longueurs de liaison pratiquement constantes d'une molécule à une autre traduisent le fait que les propriétés des liaisons prises individuellement sont pratiquement indépendantes du reste de la molécule. Certaines autres caractéristiques de la structure moléculaire étroitement liées à la force de la liaison, les constantes de forces relatives aux vibrations de valence, par exemple, sont très similaires d'une molécule à l'autre.

Tableau 1(a). Longueurs de liaison (pm)^a

sp ³	C-H	109	sp ³ -sp ³	C-C	154	sp ² -sp ²	C-C	146	C-O	142
sp ²	C-H	108,6	sp ³ -sp ²	C-C	150	sp ² -sp ²	C=C	146	C=O	122
sp	C-H	106	sp ³ -sp	C-C	147	sp-sp	C≡C	120		

Extrait des valeurs expérimentales répertoriées pour des molécules simples par M. J. S. Dewar et W. Thiel, J. Am. Chem. Soc. 99, 4907 (1977)

On trouvera dans le tableau (B) des données relatives aux énergies de liaisons. Le tableau résume quelques énergies de liaison de quelques molécules diatomiques simples et les valeurs moyennes pour quelques types de liaison les plus fréquents en chimie organique. L'hypothèse selon laquelle les énergies de liaison sont indépendantes du restant de la molécule est assez sommaire. Dans la partie B, on trouvera certaines énergies des liaisons C—H, C—C et autres.

Tableau 1(b). Energies de liaison (KJ/mol)

Energies de liaisons courantes					
H-H	431	C-H	410	C=C	607
C-C	340	N-H	380	C≡C	828
O-O	140	O-H	456	N≡N	941
Cl-Cl	240	Cl-H	427	C=O	724
Br-Br	190	Br-H	360	C-O	330
I-I	150	I-H	300	C-N	280

Tableau 1(c).Energie de dissociation

Energies de dissociation de quelques liaisons particulières					
H ₂ C-H	435	H ₃ C-CH ₃	370	H ₃ C-F	452
CH ₃ CH ₂ -H	410	H ₃ C ₂ -CH ₃	360	H ₃ C-Cl	350
H ₂ C=CH-H	435	(CH ₃) ₂ CH-CH ₃	347	H ₃ C-Br	300
H ₂ C=CHCH ₂ -H	435	PhCH ₂ -CH ₃	300	H ₃ C-I	230
PhCH ₂ -H	360	H ₅ C ₂ -C ₂ H ₅	340	H ₃ C-OH	380
H ₂ N-H	431	(CH ₃) ₂ CH-CH(CH ₃) ₂	330		
CH ₃ NH-H	380	H ₂ C=CH ₂	682°		
CH ₃ O-H	427	HC≡CH	960°		

Extrait du tableau 1,G. J. Janz, Thermodynamic Properties of Organic Compounds, Academic Press, New York 1967.

On voit que certaines valeurs sont assez éloignées des valeurs moyennes. L'énergie de dissociation de la liaison CH₂-H du propène et du toluène est de 350KJ/mol, ce qui est notablement inférieur à celle de la liaison C-H du méthane (435KJ/mol). La raison de la relative faiblesse de ces liaisons proviendrait de ce que les radicaux allyles et benzyles obtenus par dissociation de la liaison sont stabilisés par résonance. Une autre explication comparable apparaît avec l'affaiblissement de la force de la liaison carbone- carbone sp³-sp³ de l'éthylbenzène. La tendance générale à l'affaiblissement des liaisons C-C accompagnant l'augmentation de la substitution que l'on observe au tableau (C) reflète la plus grande stabilité des radicaux substitués par rapport aux radicaux primaires [8].

6. Électronégativité

L'électronégativité x est la capacité d'un atome d'une molécule à attirer à lui les électrons. Dans une molécule diatomique hétéronucléaire, les électrons partagés dans une liaison covalente sont attirés par l'atome le plus électronégatif. Il existe différentes échelles d'électronégativité qui permettent de la quantifier. La plus utilisée est celle introduite par Linus Pauling et est connue sous le nom d'électronégativité de Pauling. La différence d'électronégativité entre X et Y:

$$\Psi_{AB} = |x^p(A) - x^p(B)|$$

Où Ψ_{AB} est la différence entre les valeurs observée et calculée de l'enthalpie de dissociation de la molécule AB [7].

Lorsque la différence d'électronégativité entre partenaires est faible voire nulle, il s'agit d'atomes du même élément, la liaison chimique est formée par le partage de deux électrons au moins. Cette paire d'électrons occupe alors une orbitale moléculaire liante σ et la liaison covalente correspondante est directionnelle.

À l'opposé, si la différence d'électronégativité est élevée, l'atome le plus électronégatif capte les électrons de son partenaire et forme un ion. En se combinant, un des atomes capte des électrons que l'autre atome lui cède, on a affaire à une liaison ionique ou électrovalente. Le nombre d'électrons qu'un atome capte ou cède en passant à l'état d'ion détermine le degré d'oxydation (négatif ou positif) de cet atome.

Ces deux types de liaison représentent deux extrêmes. Le plus souvent, la liaison chimique dans un composé donné présente des caractéristiques à la fois ionique et covalente [7].

7. Polarité d'une liaison et molécules polaires

Une molécule diatomique hétéronucléaire possède un moment dipolaire électrique du fait de la différence d'électronégativité entre les deux atomes qui la constituent. Le chlore est plus électronégatif que l'hydrogène, la liaison H–Cl est par conséquent polarisée; la molécule peut être représentée comme un dipôle car Cl porte une charge partielle négative ($-\delta$) et l'hydrogène porte une charge partielle positive ($+\delta$)

Toute molécule qui possède un moment dipolaire non-nul est dite polaire. Le moment dipolaire s'exprime couramment en debye (D) [7].

Tableau1(d). Dipôles de liaison de quelques groupes caractéristiques organiques

Moments de liaison $\times 10^{-8}$		Moments de liaison $\times 10^{-8}$		Moments de groupe $\times 10^{-8}$	
CH	0,4	H	2,28	F	3,95
CF	2,75	NH ₂	3,35	Cl	3,03
CHCl ₂	2,8	+NH ₃	3,8	Br	2,80
CCl ₃	3,0	NO ₂	3,4	I	2,28
CF ₃	3,35	OH	3,7		
C ₆ H ₅	3,0				
CHCH ₂	3,0				
CCH	3,3				
CN	3,3				

Extrait de C. P. Smyth, Dielectric Behavior and Structure, McGraw-Hill Book Company, New York, 1955, p. 244, 253.

La répartition inégale de la densité électronique des liaisons covalentes produit un dipôle exprimé en unité de charge multipliée par la distance. Les liaisons ayant des dipôles non négligeables sont décrites comme étant polaires. Les moments dipolaires de liaison et de groupe de quelques substitutions courants sont répertoriés dans le tableau (D). On peut estimer le moment dipolaire d'une molécule avec un bon degré de précision comme étant la somme vectorielle des dipôles des liaisons composantes. Pour évaluer qualitativement la polarité d'une liaison on peut comparer la différence d'électronégativité des atomes ou groupes liés. Plus la différence est grande, plus le moment dipolaire de la liaison est important.

On peut considérer que la plupart des hydrocarbures sont non polaires; toutefois des petits dipôles sont associés aux liaisons C–H et aux liaisons entre carbones ayant des hybridations différentes ou un schéma de substitution différent. Par rapport à l'hydrogène, le carbone sp^3 normale est faiblement chargé négativement. L'ordre d'électronégativité pour le carbone est $sp > sp^2 > sp^3$ [8].

Les liaisons chimiques entre deux atomes différents sont généralement polarisées; l'intensité du moment dipolaire dépend de la différence d'électronégativité entre ces deux atomes. La connaissance de la géométrie d'une molécule permet de déterminer si elle est polaire ou apolaire.

Par exemple CO_2 et H_2O possèdent toutes les deux des liaisons polarisées; mais seule H_2O est une molécule polaire. Les deux liaisons O-H de la molécule d'eau sont aussi polarisées. Cependant, contrairement à CO_2 , la molécule d'eau est coudée et l'angle entre les liaisons vaut $104,5^\circ$; les deux dipôles ne s'annulent donc pas et la molécule d'eau est polaire [7].

8. Liaisons fortes

8.1. Liaison covalente

D'après la théorie de Lewis, la liaison covalente résulte de la mise en commun d'une ou de plusieurs paires d'électrons par deux atomes dont la couche électronique externe est incomplète. Cette paire devient commune aux deux atomes qui complètent ainsi leur couche électronique externe qui acquiert la configuration des gaz rare.

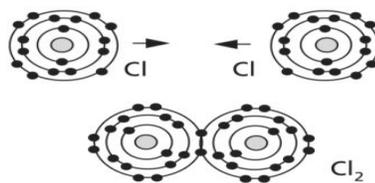


Figure 10: liaison covalente

Dans le cas de la liaison covalente, qui lie deux atomes identiques, il n'y a aucune raison d'avoir un transfert d'électrons préférentiel, car deux atomes identiques ont la même énergie d'ionisation et la même électroaffinité. Dans ce cas la liaison résulte du partage des électrons périphériques des atomes qui se déplacent sur des orbitales communes aux deux atomes [16].

8.1.1. Liaison σ

La liaison sigma, conséquence d'un recouvrement simple. Dans le cas de la molécule d'hydrogène, les orbitales moléculaires se sont formées à la suite du recouvrement de deux orbitales atomiques 1s, de forme sphérique. De la même manière, une orbitale s peut se recouvrir avec une orbitale p pour créer une région unique de superposition. Un même type de recouvrement peut tout aussi bien concerner deux orbitales p, aboutissant à nouveau à une région de chevauchement [24].

8.1.2. Liaison pi

La liaison pi conséquence d'un recouvrement double. On assiste à un recouvrement simple lorsque deux orbitales atomiques p_x , se rapprochent l'une de l'autre de manière coaxial, en l'occurrence selon l'axe des x qui est précisément l'axe joignant les centres des deux atomes. Lorsque deux orbitales p_y ou p_z , se rapprochent selon ce même axe des x le mode de recouvrement est différent. Les lobes de ces orbitales p se recouvrent de manière latéral et ce, à de niveau plutôt qu'un. Ledit recouvrement à lieu au-dessus et en dessous de l'axe joignant les centres atomiques. Ce chevauchement de deux orbitales atomiques p aboutit à la création de deux orbitales moléculaires, à savoir une orbitale moléculaire liante de basse énergie et une autre, antiliante de haute énergie.

L'orbitale moléculaire liante comprend deux lobes: l'un au-dessus et l'autre en dessous de l'axe central de la molécule ainsi formée. Quant à l'orbitale moléculaire antiliante, celle-ci est composée de quatre parties qui s'écartent toutes de la région interatomique. Il est important de garder à l'esprit que ce recouvrement double ne peut se produire qu'après que le recouvrement simple ait eu lieu.

8.1.3. Molécule contenant à la fois des liaisons sigma et pi

La molécule d'hydrogène, H_2 , contient une liaison simple σ , laquelle résulte du recouvrement de deux orbitales atomiques s . Dans la molécule d'eau, ce sont deux orbitales atomiques p de l'oxygène qui se recouvrent, chacune sa part, avec une orbitales atomiques s en provenance d'hydrogènes, pour former deux liaisons simples σ .

8.1.4. Existence d'orbitales moléculaires hybrides

La justification de la formation des liaisons au sein des molécules par le biais des orbitales moléculaires nous a permis de comprendre plusieurs propriétés des composés. Quoi qu'il en soit, certaines autres caractéristiques des molécules demeurent difficiles à interpréter. Ainsi, on sait que l'angle formé par les liaisons H–O–H dans la molécule d'eau vaut 105° . Or, la description de cette molécule suggère un angle entre les liaisons de 90° . Pour expliquer cette anomalie, ainsi que d'autre du même genre, il est nécessaire de faire appel à une extension de la théorie des orbitales moléculaires qu'on appel hybridation [8]. Dans l'hybridation des orbitales $2s$ et $2p$, on forme également des liaisons carbone-carbone double et des liaisons carbone-carbone triples. Ainsi, en

combinant une orbitale 2s avec deux orbitales 2p, on obtient trois orbitales sp^2 qui forment entre elles un angle de 120° et qui conduisent à créer trois liaisons σ . Ainsi, chaque atome de carbone de la molécule d'éthylène, qui est configuré sp^2 , est lié à l'autre de carbone et à deux atomes d'hydrogène par trois liaisons σ [16].

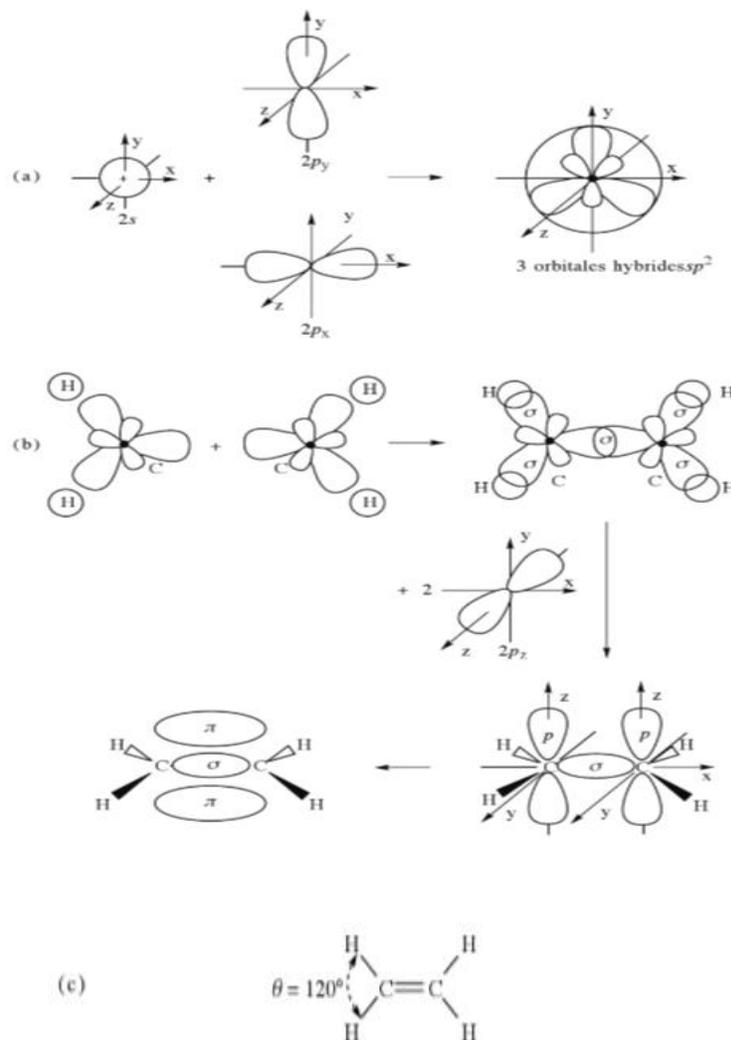


Figure 11 : Schématisation de la formation des orbitales hybrides du carbone sp^2 et de la molécule d'éthylène C_2H_4 : (a) formation de trois orbitales hybrides planes sp^2 à partir d'une orbitale atomique $2s$ et de deux orbitales $2p$; (b) formation de la molécule d'éthylène C_2H_4 avec ses liaisons σ et π ; (c) représentation symétrique symbolique de la molécule d'éthylène C_2H_4 .

8.2. Liaisons ioniques

La mise en commun pure et simple d'électrons entre deux atomes constituant une paire ou encore la répartition d'électrons au sein d'orbitales moléculaires liantes aboutit à des molécules neutres dans lesquelles les liaisons covalentes unissent les atomes l'un à l'autre. Un autre type de liaisons chimiques fortes peut apparaître à la suite d'un processus différent, en l'occurrence le transfert complet d'un ou de plusieurs électrons d'un atome vers un autre. Habituellement, l'électron est cédé par un métal et c'est un non-métal qui l'accapare. En général, le métal qui fournit les électrons n'en possède que peu dans sa couche électronique externe. Il cherche donc à transférer tous ceux-ci au non-métal que, en les recevant, parvient à saturer sa couche électronique externe déjà fort remplie d'électrons. En conséquence, le métal se retrouve pourvu d'une couche externe vide mais avec la couche sous-jacente saturée d'électrons. Quant à l'atome du non-métal, il a acquis une couche externe complètement remplie d'électrons [24].

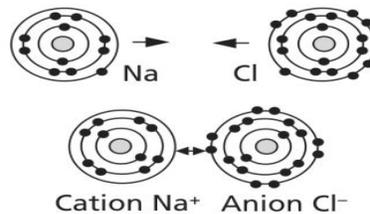


Figure 12: liaison ionique

8.3. Liaisons covalentes polaires

La formation d'une liaison chimique entre des atomes à jusqu'ici, été décrites de deux façons différentes. Lors de la formation d'une liaison covalente, une paire d'électrons est partagée symétriquement entre deux atomes. Les couches électroniques externes se recouvrent et la paire d'électrons se concentre dans la région de l'espace interatomique [24].

À l'autre extrême, lorsqu'une liaison ionique se forme, un électron est totalement transféré d'un atome vers un autre, ce qui engendre un cation positif et un anion négatif, lesquels sont fortement attirés l'un vers l'autre par des forces électrostatiques.

Ces types de liaisons semblent être très différents et l'un semble exclure l'autre. En réalité, ce n'est pas toujours le cas. Dans une liaison covalente, il arrive que les électrons mis en

commun se partagent de manière dissymétrique, c'est-à-dire qu'un atome accapare davantage de densité électronique par rapport à la moitié de la paire. De même, dans composé ionique, les électrons peuvent ne pas être transférés complètement d'un atome à l'autre. Et précisément, en examinant bon nombre de biomolécules, on constate que la plupart ne présentent pas de liaisons covalentes (ou ionique) pures. Leurs liaisons présentent au contraire un caractère intermédiaire.

8.4. Liaisons métalliques

Dans le cas des solides métalliques, les forces dispersives entre atomes neutres interviennent également. Cependant, contrairement aux molécules non polaires, ces éléments sont tous électropositifs et la nature des attractions qui lient un atome à son voisin est différente de celle décrite au paragraphe précédent.

Un modèle très simple pour expliquer les caractéristiques essentielles des métaux consiste à considérer un réseau métallique formé d'ions baignant dans une mer d'électrons comme le montre la figure14.

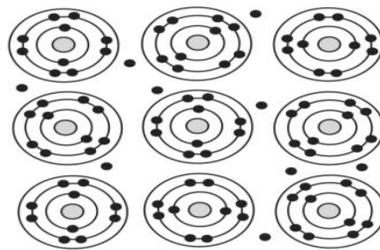


Figure13: liaison métallique

Les électrons sont soumis aux forces d'attraction électrostatique des ions. Mais contrairement à un cristal ionique, ils sont mobiles et uniformément dans le matériau, aucun électron individuel n'étant lié à un ion particulier. Lorsque le métal est soumis à un champ électrique, les électrons se déplacent librement vers le pôle positif, créant un courant électrique. On explique ainsi les conductibilités électronique et thermique des métaux. Leurs malléabilités et ductilité ont également expliquées, les atomes glissant les uns sur les autres sans que les liaisons interatomiques ne soient rompues; le changement de position des atomes lors de la déformation est accompagné d'une simple redistribution des électrons dans le matériau.

Dans certains solides, cependant, les électrons remplissent complètement les niveaux d'une bande. C'est le cas du diamant, notamment. Les orbitales atomiques 2s et 2p du carbone se combinent pour former deux bandes d'énergie, chacune d'elles pouvant accueillir quatre électrons par atome de carbone. L'une d'elles est complètement remplie, l'autre complètement vide et les deux bandes d'énergie sont séparées par une large discontinuité, empêchant le passage des électrons de l'une à l'autre [11].

9. Liaisons faibles

9.1. Liaison hydrogène

La liaison hydrogène se produit entre un atome d'hydrogène déjà lié à un atome très électronégatif, et un autre atome très électronégatif qui est, lui aussi, déjà engagé dans une molécule [17].

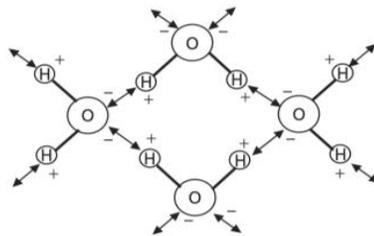


Figure 14: liaison hydrogène

La charge positive véhiculée par le petit noyau est fortement attirée par la charge négative des paires électroniques libres situées sur l'atome d'oxygène d'une molécule voisine. La force attractive qui retient les molécules entre elles s'appelle la liaison hydrogène. Il s'agit d'un cas spécial d'interaction dipôle-dipôle. En phase liquide, les molécules d'eau sont maintenues, grâce à des liaisons hydrogène, dans un réseau tridimensionnel, étant donné que chacune de ces molécules possède deux atomes d'hydrogène et deux paires électroniques libres sur leur oxygène [24].

9.2. Forces de van der Waals

Les liaisons de van der Waals sont généralement très faibles (comme: He, Ne,...), mais peuvent parfois être plus fortes (comme: iode I₂ solide). Ces liaisons proviennent de l'attraction

entre dipôles électroniques permanents (pour les molécules polaires) ou induits dans les atomes ou molécules. Les liaisons de van der Waals de trois types sont :

.Les liaisons entre molécules polaire, dues à des attractions entre dipôles permanents, on les appelle les forces de Keesom.

. Les attractions entre molécules polaires et non polaire, dues aux dipôles électriques induits dans ces dernières par les molécules polaires proches, on les appelle les forces de Debye.

. Les attractions entre molécules non polaires, dues uniquement à la polarisabilité des molécules ou des atomes, on les appelle les forces de London [17].

10. Mésonérie

L'écriture d'un schéma de Lewis pour une molécule ou pour un ion peut conduire dans certains cas à plusieurs représentations possibles qui respectent la règle de l'octet de Lewis. Cela est particulièrement vrai dans le cas des systèmes insaturés conjugués. La molécule de benzène C_6H_6 peut fixer trois molécules de H_2 ; elle est triplement insaturée. Ses propriétés chimiques sont intermédiaires entre celles des hydrocarbures saturés (alcanes) et celles des hydrocarbures éthyléniques (alcènes). L'étude de sa structure, aux rayons X par exemple, montre que la molécule de benzène est plane et qu'elle a la forme d'un hexagone régulier, toutes les distances C–C étant identiques (0,140 nm) et intermédiaires entre une simple (0,152 nm) et une double (0,134 nm) liaison carbone–carbone. Le schéma de Lewis respectant la règle de l'octet conduit à un cycle hexagonal, alternance de simples et doubles liaisons:



Figure15:benzène

C'est la **formule de Kekulé**.

Aucune de ces schémas ne représente la réalité puisqu'ils montrent des liaisons C—C différentes. La méthode de la mésonérie permet de résoudre cette contradiction ; on dit que : **«La molécule réelle est un hybride de résonance entre différentes formes limites, représentées par**

différents schémas de Lewis et appelées formes mésomères» [6]. Aucune des formes mésomères d'une molécule n'a d'existence physique. Par conséquent, la molécule réelle n'est pas un «mélange» de molécules possédant les différentes structures de Lewis; elle résonne entre les différentes formes. Ainsi pour le benzène, on écrit:

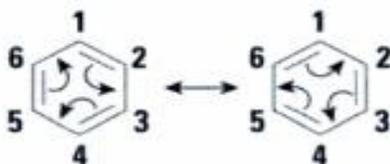


Figure16: résonance de benzène

CHAPITRE 2
LA TOPOLOGIQUE DE LA LIAISON CHIMIQUE

1. Introduction

La nature de la liaison chimique est le plus souvent interprétée à l'aide de la théorie des orbitales moléculaires. Les approches topologiques constituent un autre type d'interprétation comme la méthode des atomes dans les molécules. Une étape significative vers une définition plus rigoureuse de la liaison chimique, le professeur Richard Bader a été le premier à utiliser une approche topologique pour décrire les molécules dans le cadre de la théorie «Atoms In Molecules» (AIM) donnant ainsi une définition mathématique à la liaison chimique. L'analyse de la fonction de localisation électronique (ELF) une autre approche topologique qui s'appuie sur une description locale des propriétés électroniques. Dans le cadre de ces méthodes topologiques, il est possible d'effectuer un partage de l'espace occupé par la molécule en régions adjacentes.

2. Propriétés des systèmes dynamiques gradients

L'analyse topologique est en premier lieu une méthode de partition de l'espace moléculaire qui est basée sur l'évolution déterministe d'un point de l'espace sur *une trajectoire*. Cette trajectoire est un chemin de gradients d'une fonction potentielle locale scalaire V continue et dérivable en tout point de l'espace [15]. L'ensemble des trajectoires est le portrait de phase. La particularité des systèmes dynamiques gradient réside dans le fait que les trajectoires dérivent d'une fonction potentielle locale scalaire $V(r)$, continue et dérivable en tout point de l'espace.

$$\frac{d\mathbf{r}}{d\tau} = \nabla V(r) \quad (2.1)$$

De manière générale, le vecteur \mathbf{r} du champ est considéré comme un point de l'espace \mathbf{R}^n . Ce type de champ possède un certain nombre de propriétés particulières :

1. ∇V est dirigé selon sa plus grande pente (lignes de champ), les trajectoires étant toujours dirigées perpendiculairement aux courbes de niveau ($V(\mathbf{r}) = \text{cte}$).

2. Chacune des trajectoires passant par \mathbf{r} est unique (problème de Cauchy) et ne se coupe en aucun point de l'espace.

3. Chacune des trajectoires est bornée entre deux points extrema \mathbf{r}_c de $V(\mathbf{r}_c)$, appelés *points critiques*, c'est à dire les points où $\nabla V(\mathbf{r}_c) = \mathbf{0}$.

Chaque trajectoire s'obtient par la résolution de l'équation :

$$\mathbf{r}(\tau) = \mathbf{r}(\tau_0) + \int_{\tau_0}^{\tau} \nabla V(r) d\tau \quad (2.2)$$

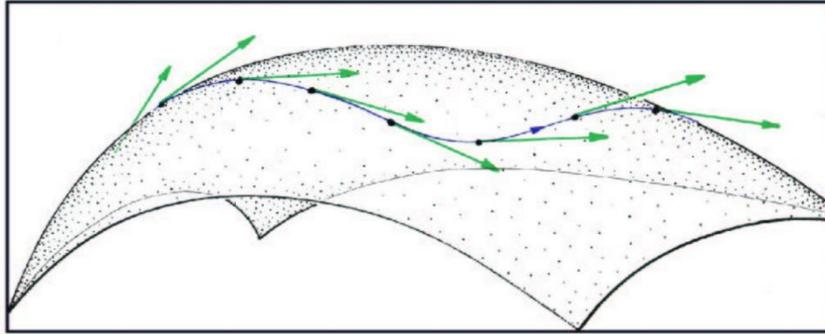


Figure2.1. Illustration d'une trajectoire d'un système dynamique.

Cependant, cette évolution déterministe suppose une connaissance idéale de l'état initial, ce qui n'est pas le cas en pratique. La détermination des trajectoires reste un problème majeur dans la théorie des systèmes dynamiques. D'autre part, les valeurs limites de τ ($-\infty$ ou $+\infty$) sont pour les systèmes gradients les *point critiques* du système.

1. La limite ω correspondante à τ tendant vers $+\infty$, est un maximum local de la trajectoire appelé *attracteur*.
2. La limite α correspondante à τ tendant vers $-\infty$, est un minimum local ou un *point selle* de la trajectoire.

Par suite, toutes les trajectoires qui finissent sur le même attracteur définissent la variété stable qui est appelée bassin et notée W . Les trajectoires qui aboutissent sur un point selle définissent la variété instable qui est une séparatrice. La séparatrice est donc une frontière entre bassins figure (2.2)

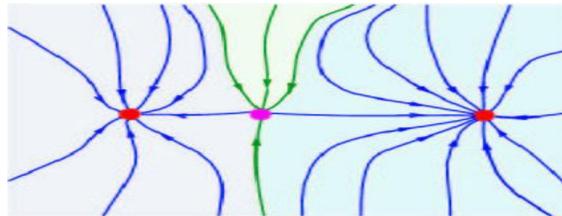


Figure2.2. Exemples de deux bassins partagés par une séparatrice en 2 dimensions.

Dans le cas de systèmes gradients, les points critiques (définient en r_c) sont les extrema de

$V(r)$ telle que $\nabla V(\mathbf{r}_c) = 0$. Chaque point critique est classifié selon la valeur de ses exposants caractéristiques qui sont les valeurs propres de la matrice hessienne de $V(r)$:

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} & \frac{\partial^2 V}{\partial x \partial y} & \frac{\partial^2 V}{\partial x \partial z} \\ \frac{\partial^2 V}{\partial y \partial x} & \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} & \frac{\partial^2 V}{\partial y \partial z} \\ \frac{\partial^2 V}{\partial z \partial x} & \frac{\partial^2 V}{\partial z \partial y} & \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \end{pmatrix} \quad (2.3)$$

Chaque point critique se distingue par un couple (\mathbf{r}, \mathbf{s}) où \mathbf{r} est le rang de la matrice hessienne et \mathbf{s} la signature de celle-ci. Le rang est le nombre de valeurs propres non nulles et la signature correspond à l'excès de valeurs propres positives par rapport aux négatives. [12]

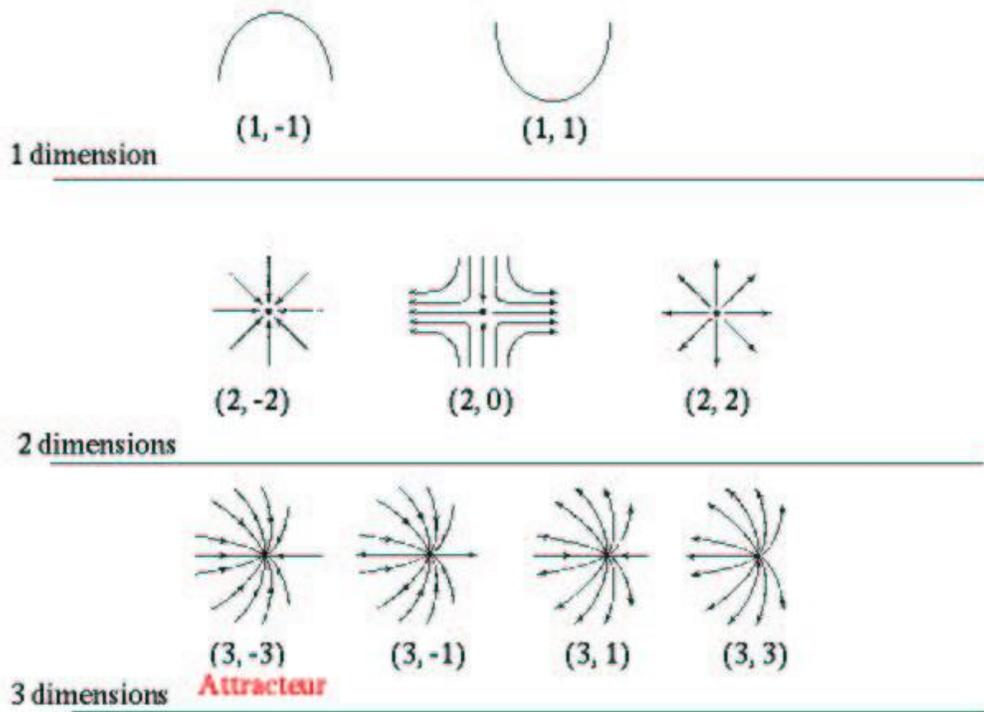


Figure2.3. Illustration de la diversité des points critiques selon le couple (\mathbf{r}, \mathbf{s}) pour un espace \mathbf{R} , \mathbf{R}^2 et \mathbf{R}^3 .

3. L'analyse de la densité électronique

3.1. Théorie des atomes dans une molécule (AIM)

L'approche atomes dans les molécules, Atoms In Molecules (AIM) ou théorie quantique des atomes dans une molécule (QTAIM) est un modèle quantique du système électronique des molécules et des matières condensés (tels que les cristaux) dans lequel les principaux objets de la structure moléculaire-les atomes et les liaisons-sont des expressions naturelles de la fonction de distribution de la densité électronique d'un système. Selon QTAIM, la structure moléculaire est révélée par les points stationnaires de la densité électronique avec les chemins de gradient de la densité électronique qui se produisent et se terminent à ces points. QTAIM récupère les concepts opérationnels centraux de l'hypothèse de la structure moléculaire, celle d'un groupement fonctionnel des atomes avec un ensemble additif et caractéristique de propriétés, ainsi qu'une définition des liaisons qui relient les atomes et communiquent la structure. Cette approche définit la liaison chimique et la structure d'un système chimique en se basant sur la topologie de la densité électronique, et permet le calcul de certaines propriétés physiques sur une base atomique. Cela se fait, en divisant l'espace en volumes atomiques contenant exactement un noyau, qui agit comme un attracteur local de la densité électronique. Un atome est défini comme un système ouvert approprié, c'est-à-dire un système que peut partager la densité d'électrons et l'énergie qui est localisée dans l'espace tridimensionnel. L'étude mathématique de ces caractéristiques est habituellement appelée dans la littérature : '*la topologie de densité de charge*'. La topologie est l'étude des propriétés géométriques et des relations spatiales non affectées par un changement continu de forme ou de taille des objets. On peut facilement décrire la topologie de densité de charge en termes de champ de gradient et ses points critiques. [5]

3.1.1. Densité de charge ou densité électronique

La densité électronique, $\rho(r)$, est le nombre d'électrons par élément de volume autour de la position r . Mathématiquement, c'est une fonction très simple, elle est toujours positive et son intégration sur tout l'espace fournit le nombre d'électrons du système, N . En pratique, la relation à la description classique des molécules se fait aisément puisque expérimentalement, c'est elle qui est mesurée, notamment par diffraction des rayons X. Elle contient en effet toute l'information nécessaire pour établir la structure atomique :

- la position des atomes : les électrons, chargés négativement, se concentrent autour des noyaux, chargés positivement, ce qui se traduit par un maximum local de la densité électronique au voisinage des noyaux ;
- le type d'atomes : la taille des maxima observés est directement reliée au type de noyau.

Il est donc possible de reconstruire complètement l'assemblage d'atomes observé uniquement à partir de la densité électronique. [9] En plus de son caractère structural ou géométrique, dans sa forme cristalline un semi-conducteur peut être défini par ces propriétés électroniques à travers sa densité de charge $\rho(\vec{r})$; qui présente la probabilité de trouver dans un volume élémentaire $d\vec{r}$ un électron parmi les N charges du système. Cette répartition est fortement influencée par le champ attrayant exercé par les noyaux en interactions. L'étude de cette répartition de densité de charge est en premier lieu sur des considérations statistiques afin d'avoir des distributions linéiques, surfaciques ou volumiques. Pour une répartition de N charges ponctuelles on peut définir:

- Les positions $\vec{r}_i = \overrightarrow{Om_i}$ de l'ensemble de charge q_i (i: 1: N)
- La charge volumique élémentaire dq dans un élément de volume $d\vec{r}$, caractérisée par une densité $\rho(\vec{r})$ est :

$$dq = \rho(\vec{r}) \cdot d\vec{r} \quad (2.4)$$

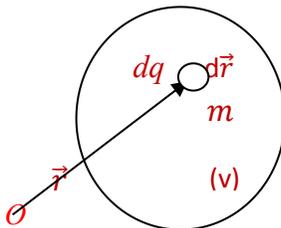


Figure 2.4. Répartition d'une charge volumique dans un espace élémentaire $d\vec{r}$

En mécanique quantique l'aspect ponctuel n'est pas suffisant pour pouvoir décrire les propriétés physiques de la matière car chaque particule possède un aspect ondulatoire basé sur une fonction d'onde $\Psi(\vec{r})$. Selon Schrödinger, un électron n'est pas un objet quasiponctuel mais il

remplit tout l'espace avec une densité locale. En générale et pour un système de N charges cette densité notée $\rho(\vec{r})$ est donnée par la relation suivante : [4]

$$\rho(\vec{r}) = N. \int \Psi^*(\vec{r}) (\vec{r})d\vec{r} \quad (2.5)$$

3.1.2. Bassin atomique

L'outil d'étude étant la densité électronique $\rho(r)$, assimilée à un espace renfermant des maximums, des minimums et des points selles. Pour déterminer la trajectoire du gradient de la densité électronique ($\nabla\rho$), on procède de la manière suivante. On part d'un point quelconque de l'espace; en ce point le gradient est calculé et un "pas" selon la trajectoire vers la densité croissante est suivi. Ce processus ainsi répété avec différents points de l'espace, nous permet de tracer les trajectoires du gradient vers tous les points critiques. Or les maxima de la densité électronique se trouvent au niveau des noyaux ; tout point de l'espace est donc relié à un des noyaux par le biais d'une trajectoire. Les noyaux sont alors appelés les attracteurs du gradient et l'ensemble des points dont la trajectoire finit sur un noyau forme le bassin atomique associé

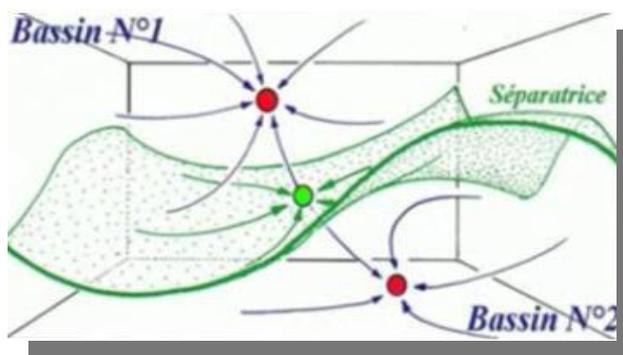


Figure 2.5. Exemple de deux bassins séparés par une séparatrice

Comme toutes les trajectoires du gradient convergent vers les noyaux, des **bassins atomiques** apparaissent dans le dessin du gradient figure2.5. Ces bassins sont délimités par des surfaces interatomiques appelés séparatrices, qui satisfont l'équation :

$$\nabla \rho(r).n(r) = 0 \quad (2.6)$$

Où $n(r)$ représente un vecteur normal à la surface.

Cette procédure permet ainsi de réaliser un découpage de l'espace moléculaire en atomes. Ces derniers sont reliés par des liaisons caractérisées au moyen de leur point critique de liaison BCP.[3]

3.1.3. Gradient de la densité électronique :

Le gradient est un vecteur tangentiel à la courbe de la densité électronique au point évalué. Puisque $\rho(\vec{r})$ est une fonction scalaire il est possible de prendre sa dérivée suivant les trois axes orthogonaux, ainsi on trouve $\nabla\rho(\vec{r})$. A partir du chemin du gradient on peut construire en évaluant $\nabla\rho(\vec{r})$ à un point une tangente à la longueur donnée ε . A ce nouveau point $\nabla(\vec{r})$ est évaluée. La procédure est répétée, donnant lieu à des petits segments de vecteur construisant des parcelles de trajectoire. En réduisant la distance entre les vecteurs de $\nabla(\vec{r}), \varepsilon \rightarrow 0$ le chemin du gradient devient une ligne continue (figure (2.6)).

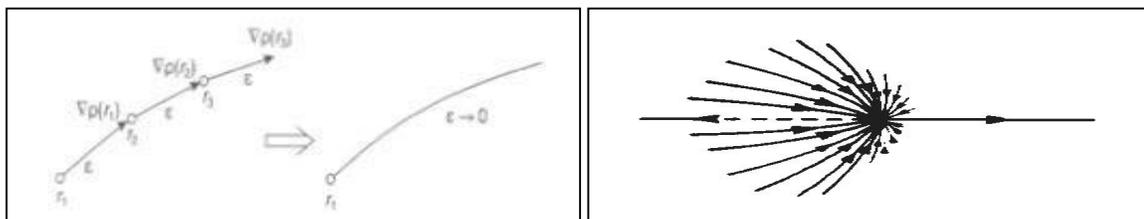


Figure2.6. Explication de la construction de chemin du gradient. En prenant des petites longueurs ε résulte un chemin continu.

La procédure pour une molécule entière est de prendre un nombre donné de points autour de noyau et appliquer la procédure précédente. En conséquence, un nombre de chemins de gradient, résultera appelé un champ. Un exemple est donné dans la figure (2.7), où le champ de gradient est superposé sur le tracé du contour de la densité de charge.

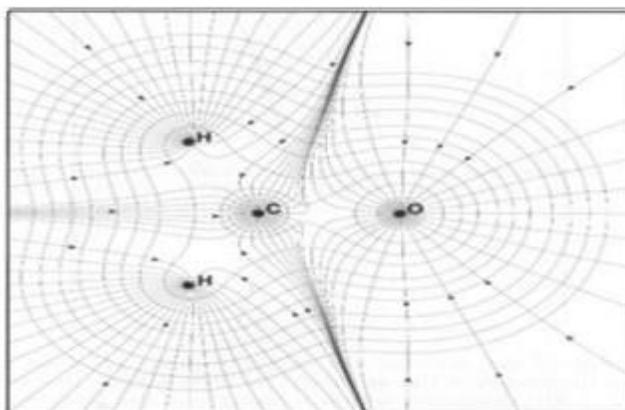


Figure2.7. Le champ de gradient du méthanal superposé sur le contour de densité de charge

3.1.4. Chemin de gradient

Le chemin du gradient peut être vu comme une théorie mathématique, qui définit des propriétés qui sont très utiles. Ces propriétés ont montré que le gradient est toujours pointé dans la direction du maximum d'accroissement dans la densité de charge. Le gradient est toujours perpendiculaire à la surface de densité d'électron. Cependant on voit dans la figure (2.2) que les lignes de champs sont tous perpendiculaires aux lignes du contour. Il y a seulement un gradient à tout point donné dans l'espace. Cependant, nous savons que deux chemins du gradient ne traverseront jamais l'un le long de l'autre ($\nabla(\vec{r}) \neq \vec{0}$). En suite une autre propriété est que chaque chemin a son début et sa fin, qui est logique en sachant qu'ils sont faits de petits segments de vecteurs, dont chacun a un point d'origine et un point de fin. Les points d'origine et les terminus auront lieu quand ($\nabla(\vec{r}) = \vec{0}$) regardons encore la figure (2.7) on voit que tous les lignes de champs visibles se terminent sur des noyaux. Puisqu'il y a un maximum de densité de charge et le gradient se dirige toujours vers le maximum d'accroissement dans la densité.

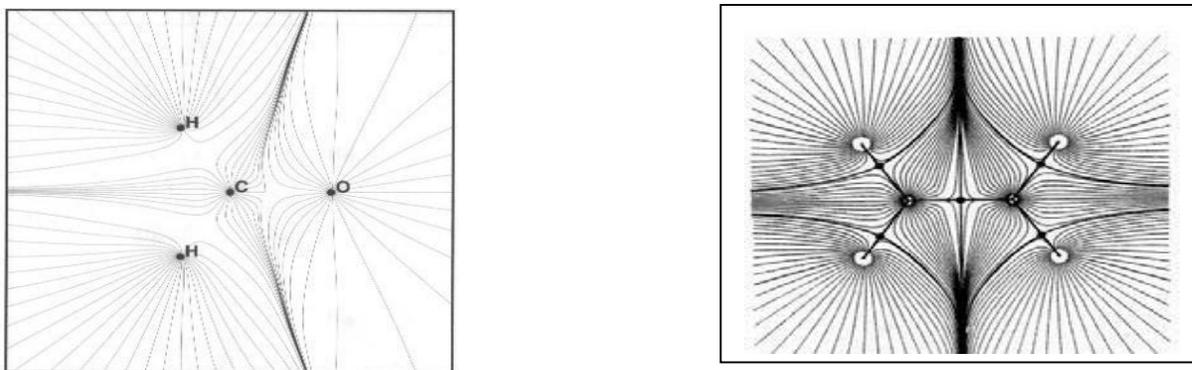


Figure2.8. Le champ de gradient $\nabla(\vec{r})$ du méthanal a droit et la molécule d'éthylène à gauche.

3.1.5. Points critiques

La topologie de la densité électronique est dominée par des forces attractives des noyaux. L'importance du maximum locale à la position de chaque noyau. La conséquence de la dominance du maximum nucléaire dans la distribution de la densité électronique est l'association d'un atome avec une région des frontières de l'espace qui est déterminée par l'équilibre des forces des noyaux voisins qui s'exerce sur les électrons.

Les point critères correspondent à des points stationnaires du vecteur de gradient du champ associe à la densité de charge, c'est-à-dire :

$$\nabla\rho(\vec{r}) = \vec{i} \frac{\partial\rho}{\partial x} + \vec{j} \frac{\partial\rho}{\partial y} + \vec{k} \frac{\partial\rho}{\partial z} \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \text{généralement} \\ \neq \vec{0} \end{array} \right. \left. \begin{array}{l} = \vec{0} \\ \text{(dans les autres points)} \end{array} \right\} \quad (2.7)$$

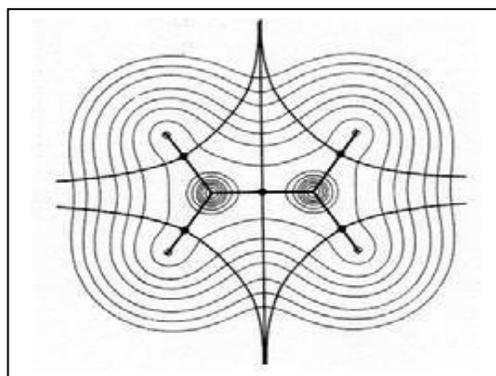


Figure2.9. Schéma représentant une superposition d'une carte de contour de la densité électronique et des trajectoires associées aux points critiques de liaison. Ces trajectoires définissent les enveloppes atomiques.

où le vecteur zéro signifie que chaque dérivée individuelle dans l'opérateur du gradient $\vec{\nabla}$ est nul et non pas seulement leurs somme. Le gradient d'une fonction scalaire telle que $\rho(\vec{r})$ dans un point de l'espace est un vecteur qui se dirige dans la direction où $\rho(\vec{r})$ subit le grand taux d'accroissement et a une quantité égale au taux d'accroissement dans cette direction. Le maximum dans la position du noyau constitue un type de point critique nucléaire (NCP).

Un point critique est caractérisé par deux grandeurs : son rang, ω , et sa signature, σ défini par le couple (ω, σ) .

–Le rang d'un point critique est égal au nombre de valeurs propres non nulles de la matrice *Hessienne* de $\rho(\vec{r}_c)$ Un point critique qui a : $\omega < 3$ est mathématiquement instable et disparaîtra sous des petites perturbations de la densité, causé par le mouvement nucléaire. La présence d'un tel point indique un changement dans la topologie de la densité, d'où un changement dans la structure de la molécule. Pour cette raison que les points critiques avec $\omega < 3$ ne se trouvent pas dans les distributions de charge à l'équilibre et on trouve presque toujours $\omega = 3$.

–La signature correspond à la somme algébrique des signes des valeurs propres, c'est-à-dire des signes des courbures de (\vec{r}) au point critique c'est-à-dire chacun des trois valeurs courbures contribuent par ± 1 . Il y a quatre types de points critiques stables qui ont des valeurs propres non nulles :

- $(\omega, \sigma) = (3, -3)$ tous les courbures sont négatives et (\vec{r}) est un maximum local, en $\vec{r}_c \rightarrow$ le point critique correspond à un maximum local de (\vec{r}) au point \vec{r}_c .
- $(\omega, \sigma) = (3, -1)$ deux courbures sont négatives : $\rho(\vec{r})$ est un maximum local en \vec{r}_c dans le plan défini par les axes correspondant à ces deux courbures; $\rho(\vec{r})$ est un minimum local en \vec{r}_c le long du troisième axe qui est perpendiculaire à ce plan \rightarrow le point critique correspond à une première catégorie de point selle de (\vec{r}) au point \vec{r}_c .
- $(\omega, \sigma) = (3, +1)$ deux courbures sont positives : $\rho(\vec{r})$ est un minimum local en \vec{r}_c plan défini par les axes correspondant à ces deux courbures; $\rho(\vec{r})$ est un maximum local en \vec{r}_c le long du troisième axe qui est perpendiculaire à ce plan \rightarrow le point critique correspond à une deuxième catégorie de point selle de (\vec{r}) au point \vec{r}_c .
- $(\omega, \sigma) = (3, +3)$ tous les courbures sont positives (\vec{r}) est un minimum local, en $\vec{r}_c \rightarrow$ le point critique correspond à un minimum local de (\vec{r}) au point \vec{r}_c . Ainsi, les différentes catégories de

points critiques peuvent être couramment qualifiées de points critiques de noyaux de liaisons de cycles et de cage dans les systèmes à plusieurs noyaux et plusieurs électrons : [23]

- (3,-3) point critique noyaux (NCP) ; (position nucléaire)
- (3,-1) point critique de liaison (BCP) ;
- (3, +1) point critique de cycles (RCP) ; (ring)
- (3, +3) point critique cage (CCP).

3.1.6. Laplacien de la densité électronique

Les matrices Hessienne générées à des points critiques est alors diagonalisable donnant trois valeurs propres 1, 2 et 3 déjà discutées. Leur somme correspondant est le Laplacien de la densité électronique.

$$\Delta\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^3 \lambda_i \quad (2.8)$$

D'après la valeur du Laplacien en un point indique si la densité est localement concentrée ($\Delta\rho(\vec{r}) > 0$) ou même diluée ($\Delta\rho(\vec{r}) < 0$) toujours par rapport au voisinage de ce point. [21]

3.1.7. Ellipticité de densité électronique

L'équation de l'ellipticité s'écrit comme suit :

$$\varepsilon = \frac{\lambda_1 - \lambda_2}{\lambda_2} \quad (2.8)$$

Elle est un indice important du type des liaisons chimiques (σ ou π). La figure (2.10) représente un type de liaison C-C (σ) du composé éthane. Plusieurs travaux ont fait l'étude pour différentes liaisons (ellipticité faible ou élevée discuté par Bader 1990). Elle a été utilisée pour caractériser les réactions électrocycliques par C. S. López *et al*, (2005) [9]

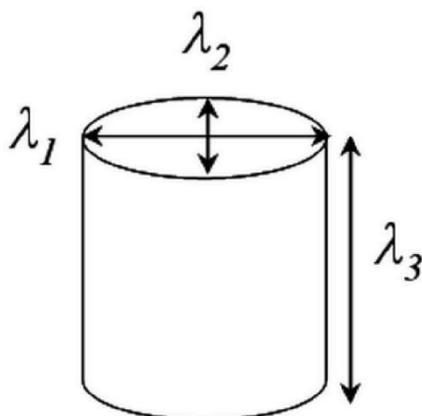


Figure2.10. Représentation des courbures d'une liaison chimique.

3.2. Analyse topologique de la fonction ELF

L'analyse topologique est l'application à la chimie de la théorie des systèmes dynamiques gradient. Cette analyse topologique permet de partitionner l'espace en se basant uniquement sur les propriétés d'une fonction de la densité qui peut être la densité électronique totale (selon la méthode Atoms in Molecules de R.Bader) ou la Fonction de Localisation Electronique : ELF, introduite par Becke et Edgecombe. Cette fonction ELF qui nous intéresse ici est une fonction construite pour permettre de quantifier la localisation de paires électroniques dans l'espace à trois dimensions.

Pour une fonction d'onde décrite par un déterminant de Slater la densité de probabilité de trouver deux électrons de même spin σ à la position 1 et à la position 2 au sein d'un système à plusieurs électrons est donnée par la fonction $P^{\sigma\sigma}(1, 2)$, appelée *probabilité de paires* d'électrons de même spin et qui a pour expression :

$$P^{\sigma\sigma}(1, 2) = |\rho_{\sigma}(1, 2)|^2 \quad (2.9)$$

où $\rho_{\sigma}(1, 2)$ représente la matrice densité à deux particules.

La probabilité conditionnelle de trouver un électron de spin σ au point 2 lorsqu'un électron de référence de même spin se trouve au point 1 est donnée par :

$$P_{cond}^{\sigma\sigma}(1,2) = \frac{P^{\sigma\sigma}(1,2)}{\rho_{\sigma}(1)} \quad (2.10)$$

Dans le cas particulier de deux électrons de même spin, le principe d'exclusion de Pauli indique qu'ils ne peuvent occuper le même état, ce qui donne :

$$P_{cond}^{\sigma\sigma}(1,1) = 0 \quad (2.11)$$

Dans le cas où la fonction d'onde est un déterminant de Slater décrit par un ensemble de spin-orbitales φ_i pour un système à couche fermée, on a :

$$P_{cond}^{\sigma\sigma}(1,1) \simeq D(r) \quad (2.12)$$

Le laplacien de cette fonction $P_{cond}^{\sigma\sigma}(1,2)$ est alors une estimation de la probabilité de trouver un électron de même spin lorsque 2 tend vers 1. Pour une fonction d'onde exprimée à l'aide d'un déterminant de Slater, le laplacien peut s'écrire comme une fonction de la densité électronique totale $\rho(r)$ et des orbitales φ_i :

$$P_{cond}^{\sigma\sigma} \simeq D(r) = \frac{1}{2} \sum_i^N |\nabla\varphi_i(r)|^2 - \frac{1}{8} \frac{|\nabla\rho(r)|^2}{\rho(r)} \quad (2.13)$$

Cette expression, comme l'ont remarqué Savin et al, peut être réinterprétée en terme d'excès d'énergie cinétique locale dû à la répulsion de Pauli pour un système à couches fermées :

$$D(r) = t(r) - \frac{1}{8} \frac{|\nabla\rho(r)|^2}{\rho(r)} \quad (2.14)$$

Avec:

- $t(r)$, la densité d'énergie cinétique locale positive du système de fermions telle qu'elle apparaît dans les équations de Kohn-Sham,

- $\frac{1}{8} \frac{|\nabla\rho(r)|^2}{\rho(r)}$, la fonctionnelle de von Weizsacker, qui est la quantité équivalente à $t(r)$ pour un système de particules de même densité en l'absence du principe de Pauli.

La fonction ELF est alors définie de manière à prendre ses valeurs dans l'intervalle $[0,1]$ et à

augmenter avec la localisation électronique :

$$\eta(r) = ELF = \frac{1}{1 + \left(\frac{D(r)}{D^0(r)}\right)^2} \quad (2.15)$$

où $D^0(r) = \frac{3}{10}(6\pi^2)^{2/3}\rho^{5/3}$, qui est la valeur de $D(r)$ correspondant à gaz uniforme d'électrons sans interaction et la densité de spin est égale à la valeur locale $\rho(r)$.

La valeur $ELF = \frac{1}{2}$ correspond au gaz homogène d'électrons. Une valeur proche de 1 indique des régions de fort appariement : régions de cœurs atomiques ou paires d'électrons. Une faible valeur correspond à une région située entre les paires.[10]

3.2.1. Attracteurs de la fonction ELF

Les attracteurs ELF identifient les domaines de répulsion de Pauli minimale, c'est à dire un maximum pour la fonction ELF, ce qui localise les zones d'appariement électronique dans l'espace. Ainsi, l'espace moléculaire est partagé en différents domaines caractérisés par un bassin. Les attracteurs sont la plupart du temps ponctuels mais une symétrie moléculaire appartenant à un groupe continu engendre une déformation de ces attracteurs. Ainsi, pour les molécules linéaires, tout attracteur en dehors de l'axe moléculaire sera déformé suivant un tore centré sur l'axe. Ce type d'attracteur est logiquement dit torique. Pour les atomes, les attracteurs sont des sphères concentriques centrées autour du noyau. Ils caractérisent les diverses couches atomiques exceptées pour la couche K où l'attracteur est ponctuel.

Les bassins se répartissent en bassins de cœur (ceux qui contiennent les noyaux) et les bassins de valence. Un bassin est protoné s'il englobe un atome d'hydrogène. Un bassin de valence est connecté à un cœur si, d'une part les deux attracteurs sont limités par une séparatrice commune et, d'autre part, si le domaine qui entoure l'attracteur de cœur entoure aussi celui de valence. D'autre part, les bassins de valence sont répartis selon leur connectivité à un attracteur de cœur défini par un ordre synaptique. Par exemple un bassin disynaptique est un bassin de valence connecté à deux attracteurs de cœur. Le tableau2.1 présente la nomenclature des bassins suivant l'ordre synaptique.

Tableau2.1. Classification des bassins de valences selon leur ordre synaptique

Ordre Synaptique	Nomenclature	Symbole du bassin
0	Asynaptique	V
1	Monosynaptique	V(Xi)
2	Disynaptique	V(Xi,Yj)
≥ 3	Polysynaptique	V(Xi,Yj,..)

Nous pouvons considérer à titre d'exemple, la molécule de carbonyle CO qui possède cinq bassins répartis de la manière suivante :

Tableau 2.2. Classification de bassins d'une molécule de carbonyle CO

Bassin	Ordre Synaptique	Signification Chimique
C(O)	-	Cœur Oxygène
C(C)	-	Cœur Carbone
V(O)	1	Paire Libre Oxygène
V(C)	1	Paire Libre Carbone
V(C,O)	2	Liaison C-O

Un code couleur est assigné à chaque point de la fonction ELF suivant le bassin auquel ce point est attribué (tableau 2.3).

Tableau2.3. Code couleur selon l'ordre synaptique des bassins

Notation du Bassin	Type du bassin	Code couleur du domaine
C(X)	Cœur	Magenta
V(X,Y)	Disynaptique	Vert
V(X,H)	Disynaptique Protoné	Bleu
V(X)	Monosynaptique	Rouge
V(H)	Monosynaptique Protoné	Jaune

À titre d'illustration, nous montrons les domaines de localisation du carbonyle sur la figure2.11. Les paires libres ainsi que la liaison C–O sont clairement mises en évidence. [21]

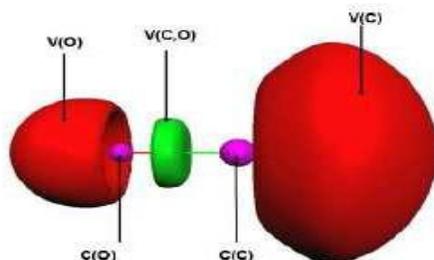


Figure2.11. Domaine de localisation de la molécule de CO

3.2.2-Le bassin Disynaptique $V(X,Y)$ et la liaison chimique

La présence ou l'absence d'un bassin di- ou polysynaptique dans une molécule est un élément fondamental puisqu'un tel bassin est un indicateur de l'existence d'une zone d'appariement entre les noyaux. Ceci correspond traditionnellement à la définition de la liaison covalente ou dative. L'absence d'un tel bassin est donc, à contrario, indicateur de liaison sans partage d'électrons (par exemple ionique). L'exploitation du laplacien de la densité au point critique de liaison (position proche d'un attracteur de la fonction ELF) couplée à l'analyse topologique de la fonction ELF est donc fondamentale pour déterminer la nature des liaisons. [21]

3.2.3. Calcul des populations des bassins

L'intégration de la densité électronique des bassins ELF (Ω), permet de connaître leur population :

$$\bar{N}(\Omega) = \int \rho(r) dr^3 \quad (2.16)$$

La somme des populations des bassins doit donner le nombre total d'électrons du système. L'analyse des populations ELF permet de définir la population de valence d'un atome comme une somme des populations des bassins de valence entourant le cœur.

$$\bar{N}_v(A) = \sum_i (V_i(A) + \sum_{B \neq A} \sum_i [V_i(A,B,..)]) \quad (2.17)$$

Le même formalisme utilisé dans le cadre de la théorie QTAIM pour la détermination des moments des bassins atomiques a été adapté à la partition ELF. L'ensemble des équations de cette partie, peut être retrouvé dans l'article de J.Pilmé et J.-P.Piquemal. Le premier moment par exemple, renseigne sur la polarisation des bassins et notamment des paires libres. La norme du moment d'ordre 2 étant indépendante du repère choisi, indique comment le volume du bassin s'étend dans l'espace moléculaire, ce qui pour les bassins de liaisons (covalentes) peut révéler l'importance du caractère σ/π . En combinant les approches ELF et QTAIM, Raub et Jansen, ont introduit l'indice de polarité, qui constitue une mesure de la polarité du bassin ELF défini comme :

$$P_{AB} = \frac{\bar{N}[V(A,B)|A] - \bar{N}[V(A,B)|B]}{\bar{N}[V(A,B)|A] + \bar{N}[V(A,B)|B]} \quad (2.18)$$

Où $\bar{N}[V(A,B)|A]$ représente la contribution du bassin QTAIM de l'atome A à la population totale du bassin de liaison V (A,B). Dans le cas d'une liaison fortement polarisée, l'indice de polarité est proche de 1. Cette indice peut également être calculé pour un bassin monosynaptique V(A) en considérant une contribution du bassin atomique de l'atome B à la population du bassin V(A) (liaison dative par exemple). [19]

4. Le modèle VSEPR et la fonction de localisation électronique

Le modèle VSEPR introduit par Nylhom et Gillespie dès les années 1960, a permis de prédire efficacement la géométrie de nombreuses molécules de manière simple en ne considérant que les paires liantes et non liantes. Ces molécules possèdent généralement une structure de ligands (noté X) distribués autour d'un atome central (noté A). Plus récemment, le modèle VSEPR a été raffiné par la prise en compte des répulsions entre les ligands par le modèle de Ligand Close Packing (LCP) pour expliquer certaines distorsions dues aux ligands (exemple avec Cl₂O). Malgré son immense succès pédagogique, la justification prédictive du modèle VSEPR basée sur la répulsion des paires d'électrons entre elles n'est apparue que très récemment avec les approches topologiques de la liaison chimique. En effet, les positions des attracteurs du laplacien de la densité et de la fonction ELF sont souvent cohérentes

avec la position des domaines VSEPR. Il a été montré que ces fonctions peuvent être considérées comme "une base physique" de la VSEPR. En effet, la fonction ELF étant une mesure directe de la répulsion de Pauli, il est compréhensible que sa topologie soit généralement en accord avec l'organisation spatiale des domaines VSEPR. Cependant, la géométrie de complexes (notamment de métaux de transition) est souvent difficilement explicable avec le simple modèle VSEPR. L'analyse ELF a cependant permis de rationaliser quelques unes de ces exceptions en restant dans un contexte VSEPR comme pour le cas des molécules de type AF_6 ($A = Xe, I$ et Te) pour lesquelles les effets relativistes scalaires ont été pris en compte. En effet, les effets relativistes, particulièrement le couplage spin-orbite, pourraient être capables de modifier la géométrie d'une molécule contenant un élément lourd. Ces effets de la relativité ne sont bien entendu pas pris en par le modèle VSEPR [19]. La représentation graphique d'une molécule dans l'espace permet de voir que la partition obtenue avec ELF respecte une géométrie VSEPR (Gillespie) (figure2.11). Par ailleurs, le schéma de représentation binaire de la liaison entre seulement deux atomes est dépassé, et il devient possible de caractériser les types de liaisons par leur ordre synaptique, à savoir le nombre de séparateurs existants avec les bassins de cœur des atomes. Un bassin monosynaptique, par exemple, possède une séparatrice avec un seul cœur, et représente chimiquement une paire libre; un bassin disynaptique possède une séparatrice avec deux cœurs différents et représente une liaison covalente; un bassin trisynaptique est connecté à trois cœurs, il s'agit d'une liaison tricentrique. La visualisation ELF de B_4H_4 permet ainsi de voir que les atomes de bore sont liés par des liaisons tricentriques disposées aux centres des faces du tétraèdre B_4 (figure2.12). [13]

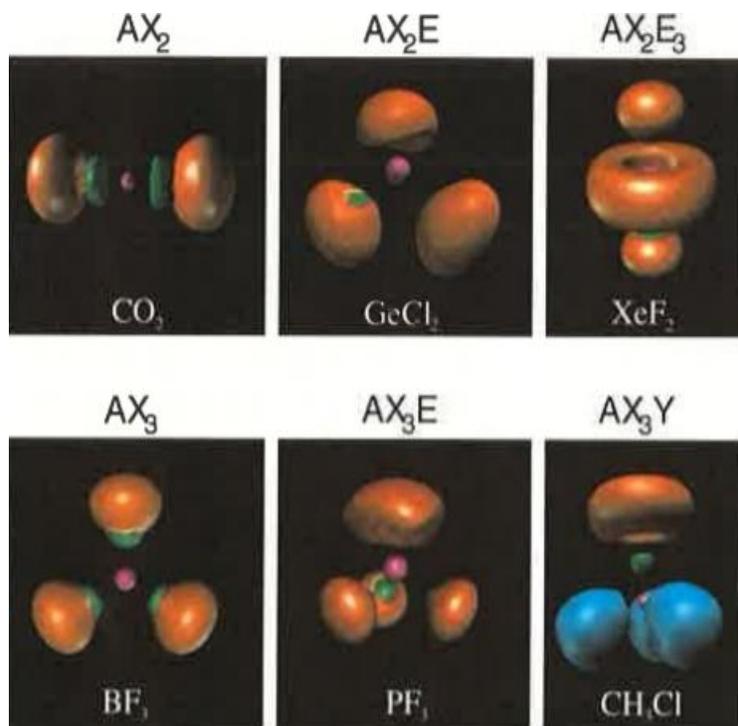


Figure 2.12: La théorie VSEPR est destinée à prévoir la stéréochimie des molécules AX_n , où A est un atome central entouré par n atomes X. A chaque liaison de AX_n est associé un doublet de valence noté également X. Il s'y ajoute éventuellement p doublet libres E, d'où la formule complète AX_nE_p . Selon cette théorie, c'est la condition de minimum de l'énergie de répulsion entre les doublets électroniques qui impose la stéréochimie.

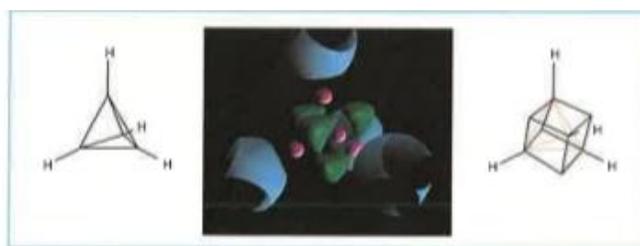


Figure 2.13: Liaisons dans B_4H_4 à gauche, squelette supposé; au centre, visualisation ELF; à droite, squelette moléculaire résultant de l'analyse ELF

CHAPITRE 3
APPLICATION ET INTERPRÉTATION

1. Analyse topologique de la fonction ELF pour la molécule d'eau

La molécule d'eau possède cinq bassins : le bassin de cœur de l'oxygène noté $C(O)$ (en magenta), deux bassins monosynaptiques $V(O)$ (en rouge) qui correspondent aux paires libres de l'oxygène et enfin deux bassins disynaptiques protoné $V(O, H)$ (en bleu) qui correspondent aux deux liaisons O-H. La position des paires libres et des liaisons est conforme au modèle VSEPR qui prédit un arrangement tétraédrique des paires d'électrons pour la molécule d'eau. [10] Domaine de localisation de la molécule H_2O , $ELF=0,91$. La figure3.2 représente l'évolution de l'isosurface et du diagramme de bifurcation correspondant pour la molécule d'eau où pour une faible valeur de la fonction ELF, le domaine de localisation englobe toute la molécule. En augmentant petit à petit la valeur ELF, cette isosurface va se diviser pour donner soit des domaines irréductibles (ne comportant qu'un seul attracteur), soit des domaines réductibles qui se diviseront pour une plus forte valeur. Il est donc possible de hiérarchiser les bifurcations suivant la valeur de la fonction ELF. [13]

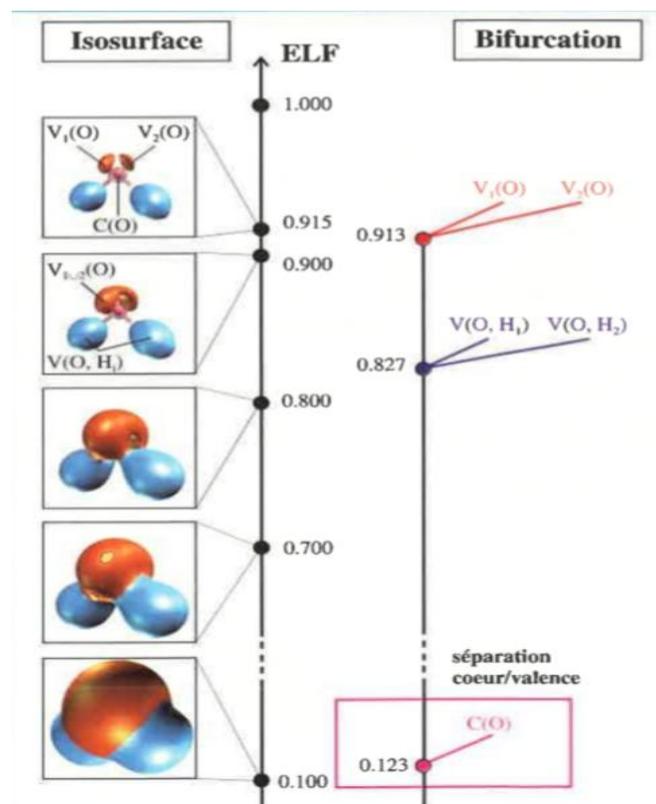


Figure3.1: Diagramme de bifurcation de la molécule d'eau

2. Analyse des domaines de localisation électroniques par la fonction ELF

Un domaine de localisation est une région de l'espace limitée par une isosurface de la fonction ELF. Il peut être connexe et contenir plusieurs attracteurs. Sur les figures (3.2 (a), 3.3 (a), 3.4(a) et 3.5(a)), on distingue des attracteurs de cœurs internes et externes naturellement sphériques et des bassins de valence entourant les liaisons que ce soit covalentes ou datives. Le type de liaison est d'abord déterminé par la présence ou l'absence du bassin mono, di ou polysynaptiques. Par exemple, les figures 3.5(a), 3.3(a) et 3.2(a) donnent un aperçu clair de bassins disynaptiques regroupant des électrons partagés dans une liaison de type covalente. Si on prend en compte la valeur de multiplicité pour chaque liaison des composés étudiés, la charge approche toujours les 2 électrons, (tableaux : 3.1, 3.2, 3.3 et 3.4). Le domaine sans partage quant à lui, décrit plutôt les liaisons type datives ionique ou de Vander Waals, (les figures : 3.5(a) et 3.3(a)). La procédure de topologie AIM peut être extrapolée dans le cas de la fonction ELF mais cette fois-ci, le noyau attracteur est le BCP plutôt que le NCP. Par exemple, la représentation des attracteurs ELF de deux composés le premier ionique (NaCl) et le deuxième covalent moléculaire (CO₂) est donnée sur les figures 3.4(c) et 3.5(c). Contrairement au portrait simple donné par la densité de charge; celle de l'isosurface ELF est compatible avec la superposition mésomérique impliquant les structures $O=C^+-O^-$ et $O^--C^+=O$ partiellement ioniques dans les liaisons de type $O=C=O$. Le manque d'interactions à courte portée est facilement déduit de l'analyse des populations du bassin de paires isolées à la région intermoléculaire. Les liaisons C-O dans la phase cristalline du dioxyde de carbone peuvent accueillir des charges pour conserver le double caractère de liaison dans le CO₂. Les tableaux indiquent par $C(A)$ et $V(A)/V(A-B)$, le volume de cœur et de valence pour l'atome A ou la liaison A-B. Les isosurfaces ELF ont été un outil efficace dans l'étude de la polarisation et l'hyperpolarisation des nuages atomiques lors des calculs des moments dipolaires. [18, 2]

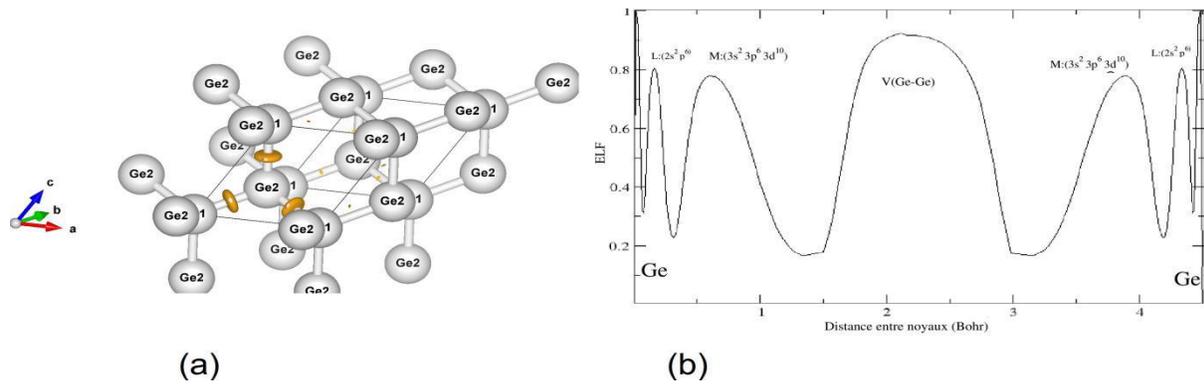


Figure 3.2 Représentation de (a) isosurface 3D (b) profile ELF à 1D du composé Ge.

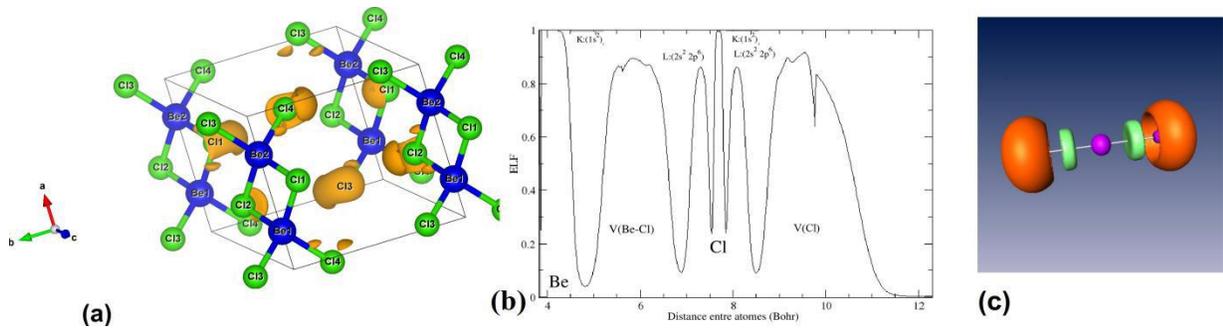


Figure 3.3 Représentation de (a) isosurface 3D (b) profile ELF à 1D du composé BeCl_2 . La partie (c) est une isolation de la liaison Be-Cl-Be

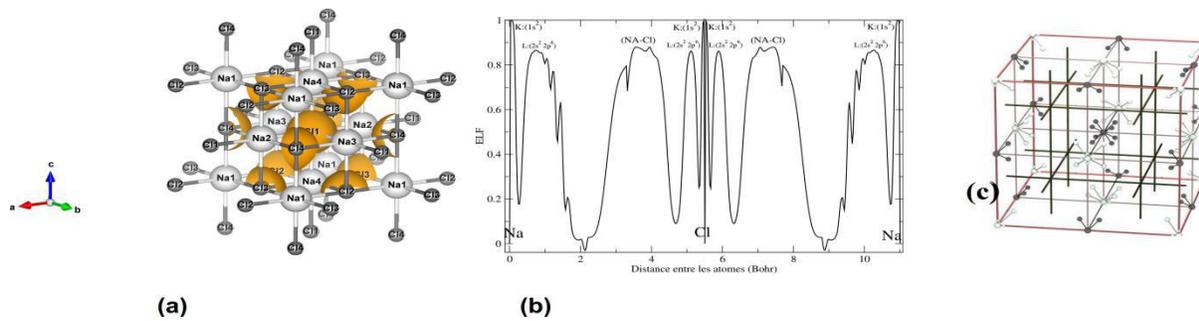


Figure 3.4 Représentation de (a) isosurface 3D (b) profile ELF à 1D et (c) des attracteurs ELF du composé NaCl

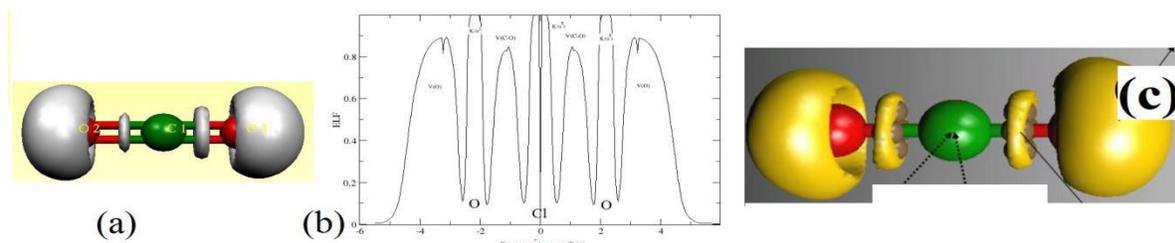


Figure 3.5: Représentation de (a) isosurface 3D (b) profil ELF à 1D et (c) attracteurs ELF du composé CO₂. Ici, les attracteurs en boules marron représente la liaison covalente, ceux de la liaison covalente dative sont éclipsés par l'isosurface en jaune

2.1. Interprétation des profils ELF à 1D

Une façon qualitative de représenter les domaines de localisation électronique dans les solides et de donner leur représentation de l'ELF à 1D, voir figures (3.2 (b), 3.3(b), 3.4(b) et 3.5(b)). On constate que dans tous ces cas étudiés que ce soit le composé ionique NaCl, covalent Ge ou moléculaire BeCl₂ et CO₂ dans leurs structure cristalline : les régions correspondantes aux bassins avec des valeurs ELF inférieures à 1, et plus spécifiquement avec la plus grande couche extérieure ou les bassins ELF sont pas négligeables. Ces profils ELF valent la peine d'être décrits en détail. Les plus hauts maxima sont donc associés aux cœurs de la couche K (électrons de la couche peuplée par 1s²). D'autres pics sont aussi descriptives de couches de cœurs externes dénotés dans le cas des atomes Na, Cl, O et Ge par L. Cette couche regroupe les électrons de la couche de configuration électronique 2s² 2p⁶. L'atome Ge étant plus lourd, il possède aussi une couche M. Entre ces pics des cœurs internes et externes, il y a des bassins de liaisons avec des électrons très localisés donnant la caractéristique chimique dans chaque composé. Par exemple, pour la figure 3.18 ; puisque la loi de Pauli empêche l'apparition de chevauchements intermoléculaires. Les ions Na⁺ et Cl⁻ dans le NaCl, forme une liaison de l'ordre de ELF= 0.8. Cependant, on remarque une sorte d'empilement entre liaisons qui est due aux électrons de polarisation Na⁺ et Cl⁻. Ces électrons forment une subvalence et son sensible au champ extérieur, ils sont aussi responsables de la dureté ou de la ductilité du composé. En outre, le cristal Ge révèle des électrons très localisées avec des liaisons Ge- Ge directionnelles de l'ordre de ELF=0.92, signature de liaisons covalentes. L'intégration des bassins ELF autour des liaisons

BCP donne un bassin de grand volume comparé aux états de cœur du Ge (en fait, le tableau 3.6 montre que le calcul est additif si les bassins disynaptiques sont semblables, donc la vraie valeur devra être partagée par la multiplicité de la liaison existante ici égale à 8). Notez que la population de charge et habituellement de 2 électrons.

D'autre part, dans le cas où la valence appartient un seul bassin monosynaptique, là où les électrons de valences ne sont pas complètement jumelés comme il est le cas des liaisons datives du Cl et O dans les composés moléculaires BeCl₂ et CO₂. Les bassins correspondants V(Cl) et V(O) prennent un domaine de localisation extérieur à la liaison, cela est dû aux fonctions d'ondes fortement orthogonalisées des électrons. Toutefois ces bassins semblent avoir un ELF proche de 0.90 semblable à la liaison covalent et cela est due au fait que contrairement à la covalente, un des deux atomes fournit les deux électrons de la liaison et se sont aussi forte que la liaison covalent d'où la ressemblance dans le domaine de localisation, sauf qu'elle est non directionnelle et plutôt demi sphérique (figures 3.6 et 3.4). [22]

Tableau 3.1–Volumes, charge et les valeurs de ELF et leurs positions correspondants au chaque bassin de Ge.

bassin attracteur	volume (<i>bohr</i> ³)	charge (e)	ELF	position
C(Ge)	8.59	27.89	0.99	7.28 3.65 2.58
C(Ge)	8.59	27.91	0.99	3.67 7.30 7.74
C(Ge)	15.83	27.89	1.00	7.30 7.30 10.32
C(Ge)	15.83	27.78	1.00	3.67 3.65 5.16
V(Ge-Ge)	500.71	17.15	0.92	1.94 0.00 8.94

Tableau 3.2–Volumes, charge et les valeurs de ELF et leurs positions correspondants au chaque bassin de BeCl₂

bassin attracteur	volume(<i>bohr</i> ³)	charge (e)	ELF	position
C(C11)	2.26	10.06	1.00	0.000 0.00 3.41
C(Be)	4.45	2.04	1.00	0.00 0.00 0.00
C(C12)	2.26	10.06	1.00	0.00 0.00 3.41
V(C11)	459.70	5.43	0.90	0.00 0.00 4.15
V(C11,Be)	157.46	2.48	0.88	0.00 0.00 1.72
V(Be,C12)	157.46	2.48	0.88	0.00 0.00 1.72
V(C12)	459.70	5.43	0.90	0.00 0.00 4.15

Tableau 3.3–Valeurs des attracteurs ELF leurs positions, leurs volumes et charges correspondants aux bassins de NaCl.

bassin attracteur	volume (<i>bohr</i> ³)	charge (e)	ELF	position
C(Cl)	0.19	10.65	1.00	8.22 8.21 7.85
C(Na)	5.30	27.83	1.00	4.11 8.21 5.890
V(Na-Cl)	60.40	17.23	0.77	0.15 0.69 7.85
V(Na-Cl)	60.49	17.23	0.78	3.49 4.10 3.60
V(Na)	198.62	8.48	0.80	0.00 3.57 0.10
V(Na)	198.66	8.48	0.80	4.11 7.67 4.03

Tableau3.4–Valeurs des attracteurs ELF, leurs positions, leurs volumes et charges correspondants aux bassins de CO2.

bassin attracteur	volume (<i>bohr</i> ³)	charge (e)	ELF	position
C(C)	0.01	0.05	1.00	12.04 8.50 20.11
C(O)	0.05	0.03	1.00	9.68 8.50 20.11
C(O)	0.07	0.03	1.00	14.17 8.50 20.11
V(O)	29.39	3.50	0.88	8.88 9.33 20.25
V(O)	50.34	5.90	0.88	9.17 8.18 19.17
V(C,O)	32.61	7.00	0.82	10.89 8.46 19.98
V(C,O)	7.74	2.12	0.82	13.18 9.04 19.98
V(O)	160.84	21.47	0.89	15.18 8.75 20.52

3. Analyses topologiques de métal-ligand

L’approche topologique (AIM et ELF) nous a permis d’établir des résultats sur la structure des complexes M– CO ainsi que sur les échanges électroniques métal-ligand.

3.1. La nature dative de la liaison

L’analyse topologique de la fonction ELF partitionne l’espace moléculaire du complexe en différents bassins de cœur et de valence selon le schéma suivant :

Cœur		Valence	
Basin	signification	Basin	Signification
C(M) :	Metal	V (M) :	paire libre metal
C(O) :	Oxygène	V (O) :	paire libre oxygène
C(C) :	Carbone	V (C, O) :	liaison carbone-oxygène
		V (M, C) :	liaison métal-ligand

La présence d'un bassin disynaptique $V(M, C)$ entre le métal et le ligand est significative d'une liaison à électrons partagés, mais au contraire de la forte liaison covalente carbone-oxygène signifiée par le bassin $V(C, O)$, l'interaction du ligand avec le métal est plutôt de nature dative. En effet, nous avons mis en évidence - par l'analyse de population - l'existence d'un transfert de charge qui assure la stabilité moléculaire du complexe. L'apport de population du au transfert de charge dans les bassins du ligand se répartit principalement dans les deux bassins $V(M,C)$ et $V(O)$. Parallèlement, l'affaiblissement de la liaison $C-O$ se traduit par un dépeuplement du bassin $V(C, O)$. Le ligand est donc dans l'approche topologique, un accepteur d'électrons tandis que le métal est oxydé par le processus du transfert de charge. Ce processus datif est assez différent du modèle datif DCD classique dans lequel le métal joue le rôle d'un accepteur σ d'électrons (alors qu'il apparaît que les contributions σ aux bassins $C(M)$ et $V(M)$ sont très faibles) et le ligand joue le rôle d'un accepteur π . Le mécanisme de rétrodonation est donc le principal acteur du processus d'interaction moléculaire métal-carbonyle, la donation σ s'avérant très faible. Pour illustrer la processus du transfert de charge nous présentons sur la figure 3.6 suivante la vision classique donneur-accepteur et la description topologique des systèmes métaux-carbonyle.

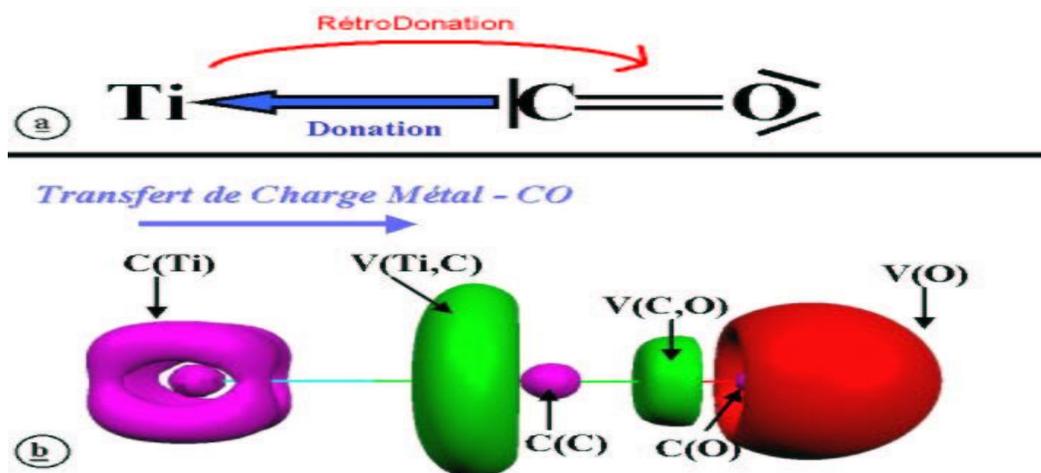


Figure.3.6 – Représentation simplifiée de l'interaction métal-ligand selon le modèle DCD (a) et selon l'approche topologique de la fonction ELF (b). En haut, la représentation classique du modèle DCD donneur-accepteur et en bas la vision topologique dans laquelle le transfert de charge net du métal vers le ligand est mis en évidence par l'analyse de population.

3.1.1. Analyse des données topologiques AIM et ELF :

Les valeurs du laplacien de la densité au point critique de liaison ainsi que la densité d'énergie nous permettent de dégager les caractéristiques AIM des complexes M-CO. La valeur du laplacien au point critique M-CO est largement positive ce qui est significatif d'une interaction à couche fermée compatible avec une nature dative de la liaison métal-ligand. De plus, la valeur faiblement négative de la densité d'énergie renforce cette idée. Le diagramme de bifurcation montre que le bassin de valence V (M, C) appartient au domaine réductible des attracteurs de valence du ligand, ce qui est indicateur du caractère ambivalent cœur-valence des électrons de la sous-couche d. Finalement, la structure topologique à la dissociation de la liaison métal-carbonyle évolue suivant un processus tautomorphe, puisque le bassin V (M, C) est corrélé avec l'unique bassin de valence V(C) du carbonyle. Ce processus est caractéristique d'une interaction dative.

La quantification du transfert de charge net métal-ligand est réalisée par l'analyse de population moyenne de chaque bassin. La structure formelle des complexes se rapproche donc d'une écriture $M^+ - CO^-$. Dans tous les cas, le transfert de charge est plus important pour l'état fondamental du complexe que pour ses états excités. Il semble donc que l'estimation du transfert de charge permette de distinguer l'état fondamental du complexe de ses différents états excités. Le transfert de charge représente le bilan d'échange électronique entre le métal et le ligand et peut être rattaché au modèle DCD pour les complexes linéaires comme étant la somme des effets dynamiques de donation et rétrodonation. Ainsi, il est possible d'estimer la donation et la rétrodonation en considérant les contributions orbitales σ pour la donation et π pour la rétrodonation aux populations des bassins atomiques AIM ou aux bassins C(C), C(O), V(C, M), V(C,O) et V(O) pour ELF. On admet que le bassin V(C, M) est rattaché au ligand conformément à la partition AIM de l'espace pour laquelle la population atomique du carbone englobe majoritairement la population du bassin V(C, M). On montre également que la donation est très faible pour les complexes M(CO), tandis que la rétrodonation reste la contribution essentielle au transfert de charge. Cette rétrodonation avoisine $1 e^-$ avec ELF et $0.7 e^-$ avec AIM.

3.2. Les complexes $\text{Fe}(\text{CO})_n$ et $\text{Ni}(\text{CO})_n$

Pour compléter l'étude précédente sur les complexes monocarbonyles, nous proposons à présent l'analyse topologique des complexes $\text{Fe}(\text{CO})_n$ et $\text{Ni}(\text{CO})_n$ avec $n \geq 2$. Le but de cette section n'est pas vraiment de s'intéresser à la chimie de coordination en tant que telle des métaux-carbonyle, mais plutôt d'étudier par l'analyse topologique le processus de liaison entre le métal central et le ligand, quand la coordination du métal augmente.

3.2.1. Les complexes $\text{Fe}(\text{CO})_n$

L'addition d'un CO sur $\text{Fe}(\text{CO})$ pour former $\text{Fe}(\text{CO})_2$ provoque une distorsion torique du bassin V Fe et sa population chute de 1.08 à 0.71 électrons. Cette diminution est corrélée avec l'augmentation de transfert de charge qui dépeuple en partie le bassin V(Fe). Parallèlement, la densité de spin reste négligeable dans le bassin de valence V(Fe). La densité de spin est presque entièrement localisée dans le cœur C(Fe), ce qui correspond à une configuration locale $[\text{Ar}]c^8$. L'addition d'un second ligand entraîne une augmentation du transfert de charge global vers les ligands (essentiellement due au dépeuplement du bassin de liaison V(Fe, C)).

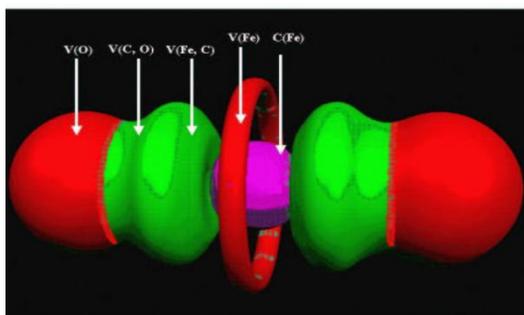


Figure3.7– Domaines de localisation ($\eta=0,2$) du complexe $\text{Fe}(\text{CO})_2$.

Avec l'addition d'un troisième ligand ($n=3$), on observe la disparition du bassin V(M) (dépeuplement complet de la valence). Le cœur C(M) participe majoritairement au transfert de charge global qui continue d'augmenter linéairement avec le nombre de ligands pour prendre une valeur maximale de 2.72 avec $\text{Fe}(\text{CO})_5$. L'addition de ce troisième ligand est consécutive à une augmentation de la densité de spin dans V(Fe, C).

3.2.2. Les complexes Ni(CO)_n

Comme pour le Fer, l'ajout d'un ligand CO au complexe Ni(CO)_n induit une déformation torique du bassin V(Ni) et sa population diminue de 0.28 à 0.07 e⁻, en corrélation avec l'augmentation du transfert de charge vers les ligands. Pour Ni(CO)₃ (domaines de localisation représentés sur la figure 3.9), le bassin V(Ni) disparaît car il est totalement dépeuplé par le transfert électronique vers les ligands. L'ajout d'un ligand à Ni(CO)₃ dépeuple brutalement le cœur C(Ni) dont la population chute à 25.59 e⁻.

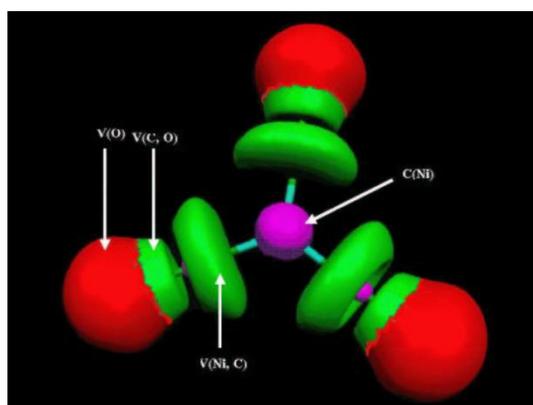


Figure 3.8 – Domaines de localisation ($\eta = 0,7$) du complexe Ni(CO)₃.

3.3. Validité de la règle des 18 électrons

La tendance à saturer la couche de valence à 18 électrons n'est pas validée au vue de l'analyse topologique ELF. Cependant, il semble que la participation des électrons de cœur se vérifie à partir d'une certaine coordination (3 pour Fe(CO)_n). Le système M(CO)_n est stable tant que les électrons de cœur ont la possibilité de s'impliquer dans le processus de liaison. Le dépeuplement du cœur s'effectue jusqu'à une certaine valeur seuil. Dans la situation de saturation du métal central (Fe(CO)₅ et Ni(CO)₄), le transfert de charge par ligand est minimal. D'autre part, l'analyse de population met en évidence l'absence de coopération entre les ligands carbonyle dans les complexes, engendrant ainsi une diminution régulière de transfert de charge. [12]

Référence

- [1] Atkins, Peter William, Loretta Jones, and Leroy Leroy Laverman. *Principles de chimie*. De Boeck Supérieure, 2017. p77.
- [2] A. Morales-Garcia B. Lasri-J. Pilmé O. Mebkhout, T. Ouahrani and A.H. Reshak. *Journal of Alloy and Compounds*, 653 :140–147, 2015. 55
- [3] Attoui Yahia, H., (2018). *Contribution De La Modélisation Moléculaire A L'étude Des Propriétés Structurales Et Electroniques Du Complexe D'inclusion Benzocaine/ β -Cyclodextrine Par Les Méthodes Quanto-Chimiques*. Faculté des sciences. Thèse de doctorat. Département de chimie. Université Badji Mokhtar-Annaba, p50, 51.
- [4] Belarouci salim.,(2019). *Etude des propriétés locales des semi-conducteurs soumis à des forces externes*. Thèse de doctorat. Faculté de technologie. Département électronique. Université Aboubaker Belkaid-Tlemcen, p33, 34.
- [5] Benaissi Hafida.,(2019). *Analyse de la densité électronique précise d'un composé organique à propriétés optiques non linéaires*. Thèse doctorat. Faculté des sciences. Département Génie des procédés. Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, p84, 85.
- [6] Bonardet, Jean-Luc, and Jacques Fraissard. *L'indispensable en liaisons chimiques*. Editions Bréal, 2003.p8, 31.
- [7] Burrows, Andrew, et al. *Chimie3: introduction à la chimie inorganique, organique et à la chimie physique*. De Boeck, 2011.p130, 134, 136, 138,195.
- [8] Carey, Francis A., and Richard J. Sundberg. *Chimie organique avancée: structures moléculaires et mécanismes réactionnels*. Vol. 1. Doeck Supérieure, 1996. P11, 16.
- [9] Carlo Adamo, Elisa Rebolini, Andreas Savin.,(Février-mars 2014). *Développement méthodologique: Décrire la structure électronique avec des fonctionnelles de la densité*. *L'actualité chimique*, n^o 382, 383, p 22, 23.
- [10] Eléonore Zicler.,(2014). *Chimie quantique et cosmologie : de la recherche de l'hélium moléculaire à la variation de la constante de structure fine*. Thèse de doctorat. Ecole doctorale de chimie- physique et analytique de Paris centre. Université Pierre et Marie Curie, p46, 47.
- [11] Friedli, Claude. *Chimie générale pour ingénieur*. PPUR presses polytechniques, 2002.p138, 149, 166, 171.

[12] Julien Pilmé.,(2003). Analyse topologique de quelques interactions métal-Ligand : MX (M= Sc, Ti,..., Cu; X= CO, N₂, CN⁻, H₂O, NH₃ et F⁻). Thèse doctorat. Ecole doctorale de chimie- physique et analytique de Paris centre. Université Pierre et Marie Curie, p50, 51, 52.

[13] Hilaire Chevreau, Franck Fuster, Bernard silivi.,(Mars 2001). La liaison chimique: mythe ou réalité? Les méthodes topologiques de description de la liaison, p18, 19.

[14] Kotz, John C., and Paul M. Treichel Jr. Chimie générale. De Boeck Supérieur, 2006. p26.

[15] Merad Boudia, I.,(2016). Analyse topologique de la densité électronique pour le calcul des propriétés locales: une étude ab-initio. Thèse de doctorat. Faculté des sciences. Département de physique. Université Abou-Bekr Belkaid-Tlemcen, p2.

[16] Mercier, Jean-Pierre Godard. Chimie organique: une initiation. PPUR presses polytechnique, 2001.p 2, 8,13.

[17] Micel Guymont. Structure de la matière atomes, liaisons chimiques et cristallographie. Editions Belin, 2003. p217, 219.

[18]M. Marqués J. Contreras-García V. G. Baonza T. Ouahrani, J. M. Menendez and J. M. Recio. Euro.Phys. Letter., 98 :56002, 2012. p55

[19] Mohamed Amaouch.,(2016). Applications des approches topologiques ELF et QTAIM dans un contexte quasi relativiste à 2 composantes. Thèse de doctorat. Ecole doctorale de chimie- physique et analytique de Paris centre. Université Pierre et Marie Curie, p56, 119.

[20] Nourddine Dadda., (2013). Composé hybrides synthèse, structure, topologie et densité électroniques des liaisons hydrogènes. Thèse de doctorat. Faculté des sciences. Département de chimie.Université de Constantine 1, p51.

[21] Rekiouk Meriem, A., (2017). Etude théorique des réactions de Diels-Alder intramoléculaire(IMDA). Thèse de doctorat. Faculté des sciences. Département de chimie. Université Aboubaker Belkaid-Tlemcen, p42, 43.

[22]R. Franco Miguel A. Salvado Pilar Pertierra M. Marqués H. Z. Guedda, T. Ouahrani and J.M. Recio. Physical Chemistry Chemical Physics. p57.

[23] Tahri khadra., (2018).Etude et analyse de la densité électronique et de sa fonction de localisation dans une transition de phased'un composé cristallin sous l'effet d'une pression

hydrostatique: étude du premier principe. Thèse de doctorat. Faculté des sciences. Département de physique. Université Aboubaker Belkaid-Tlemcen, p44, 45, 46, 47, 48, 49.

[24] Sutton, Raul, Bernard Rockett, and Peter Swindells. Chimie pour les étudiants en médecine: et pour tous ceux qui ne serant pas chimistes. De Boeck Supérieure, 2010.p29, 30, 31, 33, 39, 42, 45, 46.

Conclusion générale

L'approche topologique basée sur l'analyse de fonctions locales permet de localiser les interactions dans l'espace réel de la molécule. Selon la fonction locale choisie, nous distinguons différents types de partition de l'espace moléculaire :

- en atome topologique dans la théorie quantique des atomes dans les molécules (en anglais QTAIM: Quantum Theory Atoms In Molecules), utilisant la densité électronique,
- en bassin de liaison dans la méthode topologique ELF (Electron Localization Function) basée sur la fonction locale de l'appariement.

Ces différentes approches permettant d'analyser la liaison chimique forte et faible de quatre composés. Le traitement de la fonction électronique sous sa forme mesurable (densité de charge ρ) est le socle sur lequel reposent ces différentes méthodes. Ces méthodes topologiques permettent de rationaliser les structures et interactions en proposant des représentations à la fois instinctives et visuelles. En effet, que ce soit les méthodes AIM ou ELF, chacune propose une partition de l'espace moléculaire/cristallin facilement compréhensible par le chercheur (atomes, liaisons, paires libres). Par ailleurs de nombreuses propriétés électrostatiques et électroniques, comme les charges locales et les différents moments électrostatiques, ou physiques telles que les volumes et bulk, sont calculables et intégrables sur les volumes de l'espace définis par l'analyse topologique. Il est important de noter que l'utilisation d'une seule de ces méthodes ne permet pas, a priori, de résoudre et d'analyser parfaitement un système modèle: l'utilisation couplée et croisée de l'ensemble des méthodes apparaissent nécessaires pour aider à sa compréhension.

Résumé

Afin de parvenir à une meilleure compréhension des liaisons et interactions dans les solides. Nous proposons dans ce mémoire une introduction à la topologie de la densité électronique qui peut fournir un appui de vue microscopique et donner un niveau d'accès sur les propriétés locale du système étudié. Les approches introduites sont respectivement la théorie d'un atome dans une molécule AIM, la fonction de localisation électronique ELF. Le fait que la procédure étudiée permet de faire une décomposition des unités cellulaires en domaines qualitatifs dites bassins atomiques, on a pu discuter successivement la nature de la liaison chimique dans quelques composés. Il apparaît que l'utilisation couplée et croisée de l'ensemble des trois méthodes est nécessaire pour une analyse idéale de nos composés.

Abstract

To achieve a better understanding of the bonds and interactions in solids. We propose in this master an introduction to the topology of the electron density which can provides microscopic sight support and give a level of access on the local properties of the studied system. The introduced approaches are respectively the theory of an atom inside a molecule AIM, the electronic localization function ELF. The fact that the studied procedure makes it possible to decompose cellular units into qualitative fields called atomic basins, the nature of the chemical bond in four different compounds has been successively discussed. It appears that the coupled and crossed use of all three methods is necessary for an ideal analysis of investigated compounds.

