
**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**



**UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID-TLEMCEM
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE**



**DIVISION ETUDE ET PREDICTION DES MATERIAUX
UNITE DE RECHERCHE MATERIAUX ET ENERGIES RENOUVELABLES**

MEMOIRE DE MASTER

**EN
PHYSIQUE DE LA MATIÈRE CONDENSÉE**

Présenté par :

Mr BENAÏSSA Mohammed

THÈME

**INTRODUCTION À LA CARACTÉRISATION DES LIAISONS
FORTES ET FAIBLES DANS UN SOLIDE CRISTALLIN VIA LA
TOPOLOGIE DE LA DENSITÉ ÉLECTRONIQUE**

Soutenue le : 18 /06/2017 devant le jury :

Mr. BOUCHAOUR Tewfik	Professeur	Président	Université de Tlemcen
Mr. MERAD Ghouti	Professeur	Examineur	Université de Tlemcen
Mr. OUAHRANI Tarik	MCA	Encadreur	Ecole supérieur des sciences appliquées

Année Universitaire 2016 -2017



Table des matières

Table des matières	i
Liste des figures	iii
Liste des tableaux	v
Remerciements	1
Résumé	2
Introduction	3
0.1 Références	4
1 Généralité	5
1.1 Types de liaison chimique	6
1.2 Références	10
2 Concepts théoriques de l'analyse de la densité électronique	11
2.1 Théorie des Atomes dans une Molécule (AIM)	12
2.2 La fonction de localisation électronique (ELF)	20
2.3 Visualisation des interactions faibles non covalentes : la méthode NCI	24
2.4 Partitionnement d'espace restreint	27
2.5 Références	29
3 Contribution personnelle et Applications	31
3.1 Étude des propriétés structurales et électroniques via l'approche <i>ab-initio</i>	32
3.2 Traitement de la fonction d'onde électronique	38
3.3 Implémentation du script bash pour l'automatisation des analyses topologiques de la densité ρ et de ces scalaires	43
3.4 Références	61
Conclusion	63

Liste des figures

1.1	Liaison covalente.	6
1.2	Liaison ionique.	7
1.3	Liaison métallique.	8
1.4	Liaison hydrogène.	8
1.5	Liaison halogène.	9
2.1	Distribution volumique de charges.	13
2.2	Tracé de relief de la densité électronique dans le plan moléculaire de SeCl_2 . La direction verticale (axe z) est utilisée pour montrer la valeur de ρ , qui dépend des deux coordonnées (x, y) décrivant le plan moléculaire. La valeur de ρ aux positions nucléaires est de l'ordre de $3 \cdot 10^3$ ua (unité atomique) mais les pics ont été tronqués à 15 ua (unité atomique).	14
2.3	Tracé de contour de la densité électronique dans le plan moléculaire de SCl_2 . La ligne de contour externe correspond à 0,001 ua et les lignes de contour suivantes correspondent à des valeurs croissantes $2 \cdot 10^n, 4 \cdot 10^n, 4 \cdot 10^n$ où n varie de -3 à 2.	15
2.4	explication de la construction du chemin du gradient. En prenant des petites longueurs ϵ résulte un chemin continu.	16
2.5	Le champ vectoriel gradient de la densité électronique pour le méthanal. Tous les chemins dégradés apparaissent à l'infini et se terminent à l'un des noyaux.. . . .	16
2.6	(a) champ de gradient et (b) points critiques sur le plan de la molécule de l'éthane. . .	18
2.7	Localisation électronique de l'atome de krypton avec la densité radiale, $4\pi r^2 \rho(r)$, mise à l'échelle d'un facteur de 0,0375.	20
2.8	Domaines de localisation de la molécule de CO, $=0.8$	24
2.9	Visualisation des différents cas de figures dans l'évolution de la densité et de $s(\rho)$ en fonction d'une coordonnée arbitraire.	25
2.10	Isosurface de type I dans le dimère d'eau (a), isosurface de type II dans un cycle de benzène (b) et isosurface de type III dans le dimère de méthane (c).	26
2.11	Visualisation des différents cas de l'évolution de la densité et du RDG en fonction d'une coordonnée arbitraire.	27
2.12	Représentations du résultat d'une partition Ω -restreinte de l'espace.	28
3.1	(a) Schématisation de la structure tridimensionnelle du cristal du Germanium. (b) Graphe de l'énergie en fonction de volume du Germanium	33
3.2	(a) Représentation de la structure de bande du Ge. (b) Densité d'états totale et partiel correspondante.	34
3.3	(a) Schématisation de la structure cristalline du NaCl. (b) Graphe de l'énergie en fonction de volume du NaCl.	34
3.4	(a) Représentation de la structure de bande du NaCl. (b) Densité d'états totale et partiel correspondante.	35

3.5	(a)Schématisation de la structure cristalline du BeCl ₂ . (b) Graphe de l'énergie en fonction de volume du BeCl ₂	36
3.6	(a)Représentation de la structure de bande du BeCl ₂ . (b) Densité d'états partiel correspondante.	36
3.7	(a)Représentation tridimensionnelle cristalline du CO ₂ solide. (b) Graphe de l'énergie en fonction de volume du CO ₂ solide	37
3.8	(a)Représentation de la structure de bande du CO ₂ . (b) Densité d'états totale et partiel correspondante.	38
3.9	Division de la cellule unitaire en cinq tétraèdres à gauche et son barycentre de Voronoï à droite.	38
3.10	Schéma de partitionnement : les sommets du tétraèdre originaux (boules grises), les nouveaux sommets (boules noires) et leurs coordonnées convexes et les bords du nouveau tétraèdre. La seconde (L = 2) et troisième (L = 3) au niveau des grilles.	39
3.11	Schématization de la procédure de la cellule WS et sont IWS décomposé pour le composé NaCl. L'ordre du groupe de symétrie est de 48 (m3m), ici Le nombre de tétraèdres est réduit de 96 à 2.	39
3.12	Formes de $P(\theta, \phi) = \int_{r_{\beta}}^{r_{\beta}^{IAS}} r^2 p(r, \theta, \phi) dr$ du NaCl. $V(\theta, \phi)$ (à gauche), $N(\theta, \phi)$ et $L(\theta, \phi)$ (à droite) pour les atomes Na (en haut) et Cl (en bas).	42
3.13	Schématization de la procédure de la subdivision et de la recherche des points critiques de la densité de charge ρ illustrée sur le composé Ge. les étapes (a–f) sont développées dans le texte, l'échelle est donnée en bohr.	51
3.14	Représentation de (a) densité de charge, (b) la topologie du composé NaCl, Représentation de (a) densité de charge, (b) la topologie du composé BeCl ₂ , l'échelle de la représentation est donnée en bohr. Les parties (e) et (d) des bassins en 3D correspondant aux ions respectives Na et Cl.	53
3.15	Représentation de (a) densité de charge, (b) la topologie du composé BeCl ₂ , l'échelle de la représentation est donnée en bohr.	54
3.16	Représentation de (a) isosurface 3D (b) profile ELF à 1D du composé Ge.	56
3.17	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	56
3.18	Représentation de (a) isosurface 3D (b) profile ELF à 1D et (c) des attracteurs ELF du composé NaCl	56
3.19	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 éclipsées par l'isosurface en jaune	56
3.20	Isosurfaces de la fonction RDG en fonction de signe($\lambda_2 \times \rho$) du NaCl, (a) en 3D, (b) en 2D.	59
3.21	Isosurfaces de la fonction RDG en fonction de signe($\lambda_2 \times \rho$) du Ge, (a) en 3D, (b) en 2D.	60
3.22	Isosurfaces de la fonction RDG en fonction de signe($\lambda_2 \times \rho$) du BeCl ₂ , (a) en 3D, (b) en 2D.	60
3.23	Isosurfaces de la fonction RDG en fonction de signe($\lambda_2 \times \rho$) du Co ₂ , (a) en 3D, (b) en 2D.	61

Liste des tableaux

2.1	Tableau de classification des points critiques	19
2.2	Classification des bassins de valences selon leur ordre synaptique.	23
2.3	Code couleur selon l'ordre synaptique des bassins.	23
3.1	Paramètres de maille en (Å), module de compressibilité B et sa dérivée B' en (GPa), calculés à l'équilibre pour les quatre composés; les résultats sont comparés aux données expérimentales.	32
3.2	Points critiques correspondants aux attracteurs (NCP, BCP, CCP et RCP), leurs positions, leurs densité de charge (ρ), le gradient ($\nabla\rho$) et leurs laplacien du composé Ge.	52
3.3	Points critiques correspondants aux attracteurs (NCP, BCP, CCP et RCP), leurs positions, leurs densité de charge (ρ), le gradient ($\nabla\rho$) et leurs laplacien pour le composé NaCl.	52
3.4	Intégration des charges et volumes atomiques des composés NaCl, Ge et BeCl ₂ par l'approche AIM.	53
3.5	Points critiques correspondants aux attracteurs (NCP, BCP, CCP et RCP), leurs positions, leurs densité de charge (ρ), le gradient ($\nabla\rho$) et leurs laplacien du composé BeCl ₂	55
3.6	Volumes, charge et les valeurs de ELF et leurs positions correspondants au chaque bassin de Ge.	57
3.7	Volumes, charge et les valeurs de ELF et leurs positions correspondants au chaque bassin de BeCl ₂	58
3.8	Valeurs des attracteurs ELF, leurs positions, leurs volumes et charges correspondants aux bassins de NaCl.	58
3.9	Valeurs des attracteurs ELF, leurs positions, leurs volumes et charges correspondants aux bassins de CO ₂	58

Remerciements

Au terme de ce travail, en ce moment charnière, l'instant est venu de jeter un coup d'oeil derrière et autour de soi pour remercier ceux et celles qui m'ont aidée et soutenue dans la réalisation de ce mémoire, dont le travail a été réalisé à la division : Étude et Prédiction de Matériaux. Unité de Recherche Matériaux et Énergies Renouvelables (URMER), université de Tlemcen.

Dans ces quelques lignes, j'exprime toute ma gratitude et ma profonde reconnaissance à mon encadreur Dr Tarik OUAHRANI maître de conférences classe A à l'école supérieure des sciences appliquées qui m'a dirigé et encadré durant mon travail ainsi de m'avoir proposé un sujet aussi passionnant qu'intéressant. Sa disponibilité permanente, son aide et sa compétence m'ont été un grand secours et soutien.

Je tiens tout d'abord à remercier l'ensemble des membres du jury. J'adresse toute ma reconnaissance à Mr Tewfik BOUCHAOUR, Professeur à l'Université de Tlemcen, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire. Je tiens à exprimer ma gratitude à Mr Ghouti MERAD, Professeur à l'Université de Tlemcen, pour avoir accepté d'être examinateur de ce travail et également pour le profond intérêt qu'ils ont exprimé à l'égard de ces recherches.

Un énorme merci à mes chers parents, dont l'aide, le soutien, les encouragements permanents m'ont permis de poursuivre mes études dans les meilleures conditions. Je les remercie infiniment pour tout. Mes particuliers remerciements se portent naturellement à tous mes amis(es) et mes collègues.

Mes derniers remerciements vont à toutes les personnes qui ont contribué au bon déroulement de ce travail.

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, la fonction de localisation électronique et la méthode de visualisation des liaisons non covalentes. Nous présentons aussi un script interactif en langage *bash*, ce dernier a la capacité d'automatiser les analyses de la densité de charge en mode parallèle. 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 quatre composés différents. 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, the electronic localization function and the no covalent bond visualization method. We also present an interactive script in *bash* language, the latter have the ability to automates and analyzes the electronic density in parallel mode. 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.

ملخص

لتحقيق فهم افضل للروابط و التفاعلات في المواد الصلبة. نقترح في هذه الماجستير مدخل لطوبولوجيا الكثافة الالكترونية التي يمكن ان تقدم صورة مجهرية وتوفر مستوى من الوضوح للخصائص المحلية للنظام المدروس . المنهجيات المستعملة هي على التوالي، نظرية الذرة داخل الجزيئة ،وظيفة التوقع الالكتروني و منهجية تجسيد الروابط اللاتكافئية .نقدم ايضا في هذه المذكرة برنامج تفاعلي بلغة Bash، بواسطة هذا الاخير نستطيع تحليل الكثافة الالكترونية بشكل اوتوماتيكي و في الوضع الموازي. حقيقة ان هذه الاجراءات تستطيع ان تقسم النظام الذري المدروس الى مجالات نوعية تسمى الأحواض الذرية، استطعنا بذلك دراسة طبيعة الروابط الكيميائية لأربعة مركبات كيميائية مختلفة. يظهر أن الاستعمال المقارن لهذه المنهجيات الثلاث ضروري للتحليل المثالي للمركبات المراد دراستها

Introduction

L'étude des interactions et la nature chimique des liaisons dans des systèmes complexes comme les solides ou les molécules n'est pas une démarche aisée. Par exemple, analyser la densité de charge peut être des fois difficile et même impossible. La limite de l'analyse visuelle peut aussi mener à une description incomplète si cette dernière n'est pas pondérée et fondée sur des bases mathématiques ou numériques. Les méthodes historiques qui sont couramment utilisées comme l'étude des densités de charges sont très souvent prises en défaut pour expliquer une réactivité ou une stabilité particulière. Le chimiste ou le physicien théoricien a donc toujours essayé de développer de nouveaux outils capables de l'aider dans de pareils cas. L'étude des orbitales moléculaires a pendant très longtemps été l'unique méthode d'analyse et s'est montrée particulièrement pertinente dans de nombreux cas. L'étude des orbitales frontières, par exemple, permet de mieux comprendre la réactivité de certains complexes. Cette méthode reste encore très utilisée mais donne, parfois, un aperçu difficile à analyser en termes physiques (énergie électrostatique, polarisation, transfert de charge, répulsion) ou chimiques (liaison, paire libre, atome).

Pour contourner les lacunes et les désavantages issus des méthodes conventionnelles on s'est plutôt penché sur de nouvelles approches numériques. L'une d'elles, les méthodes d'analyses topologiques qui essaient quant à elles de recouvrer, à partir de la densité électronique des concepts basiques de la chimie comme les atomes (pour la méthode (Quantum Theory of) Atoms In Molecules[1], AIM ou QTAIM), les liaisons et les paires d'électrons (pour les méthodes Electron Localization Function[2], ELF) ou les zones d'interaction intermoléculaire (pour la méthode Non-Covalent Interaction[3], NCI). Pour réaliser ces tâches, il existe le code **critic**[4] développé par le groupe espagnol d'Oviedo et le code **dgrid** [5] développé quant à lui par Alexey Baranov. Le problème avec ces outils numériques est qu'ils sont compliqués et sans interface graphique ce qui rend leur utilisation parfois ardue pour un novice.

La plupart du temps, sur une machine, on a tendance à utiliser l'environnement graphique, qui est plus intuitif. Cependant, la console est aussi un allié très puissant qui permet d'effectuer des actions habituellement difficiles à réaliser dans un environnement graphique. Parmi les langages console fréquemment utilisés par les utilisateurs, le *bash*. Ce langage va nous permettre dans ce mémoire de faciliter l'utilisation de trois codes d'analyse de la densité de charge. Notre modeste contribution va se diriger plutôt vers l'automatisation de toutes les tâches dans un environnement interactif. Le challenge de notre tâche sera dans le fait que ces codes séquentiels peuvent être parallélisés via les packages existants dans une distribution Linux.

Ce manuscrit s'organise en trois parties, après un chapitre donnant quelques généralités sur les liaisons fréquemment étudiées dans le domaine de la matière condensée et dans le souci de familiariser le lecteur aux notions fondamentales de la méthode topologique de la densité de charge, un deuxième chapitre est présenté donnant les points fondamentaux de cette théorie. Dans ce chapitre on présentera le cadre théorique dans lequel a été effectué ce travail. Du point de vue pratique et

dans le souci d'enrichir notre quête vers la compréhension du sujet traité, nous avons opté à étudier quatre composés binaires avec différentes natures chimiques. Le troisième chapitre fait le point sur les propriétés électroniques et structurales de ces candidats. Nous mettons en exergue le lien entre les propriétés physiques et le concept de topologie lui-même. Cette partie contiendra aussi l'algorithme et la description du script implémenté dans ce mémoire. Une analyse de la structure électronique et aussi prévue sur nos composés. On verra en conclusion, que ce travail ouvre des perspectives intéressantes, notamment : l'étude des mécanismes de transition sur les solides sous pression, qui peut aussi être revu d'une manière microscopique.

0.1 Références

- [1] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules : A Quantum Theory*. (Oxford : Oxford University Press, (1990))
3
- [2] A. D. Becke , K. E. Edgecombe, *J. Chem. Phys.* **92**, (1990) 5397 3
- [3] E.R. Johnson, S. Keinan, P. Mori-Sánchez, J. Contreras-García, A.J. Cohen, W. Yang, *Revealing non-covalent interactions*, *J. Am. Chem. Soc.* **132**, (2010) 6498–6506.
- [4] <http://schooner.chem.dal.ca/wiki/Critic2>
- [5] http://www2.cpfs.mpg.de/kohout/dgrid_web/download.php

Chapitre 1

Généralité

Les atomes s'assemblent en molécule mettant en commun ou en cédant des électrons pour que la molécule soit plus stable. Ainsi, dans certains cas, des électrons seront cédés d'un atome à un autre afin que chacun des deux atomes atteigne un état stable. On appelle liaison chimique toute interaction attractive qui maintient les atomes à courte distance. Cette interaction peut être directionnelle comme la liaison entre deux atomes au sein d'une molécule, ou non-directionnelle comme l'interaction électrostatique qui maintient les ions d'un cristal ionique en contact. Elle peut aussi être forte comme les deux précédents exemples, ou faible comme les interactions de van der Waals qui sont de nature dipolaire.

De nombreux modèles chimiques existent pour décrire ces interactions. Par exemple, la liaison chimique entre deux atomes au sein d'une molécule peut être décrite avec le modèle de Lewis [1] ou avec un modèle quantique, comme la théorie des orbitales moléculaires [2]. Dans les deux cas, l'origine de l'interaction est un partage d'électrons entre les deux atomes partenaires de la liaison chimique.

1.1 Types de liaison chimique

Le type de liaison dépend de la différence d'électronégativité et de la distribution des orbitales possibles dans les atomes liés. Plus l'électronégativité est importante, plus l'électron est attiré par un atome particulier et plus la liaison a un caractère ionique. Si l'électronégativité est faible, la liaison est dite covalente.

1.1.1 Liaison covalente

Les liaisons covalentes sont également connues sous le nom de liaisons homo-polaires. Une seule liaison covalente entre deux atomes est due à une paire d'électrons partagée par les atomes. Ces liaisons se produisent entre, par exemple, des atomes d'hydrogène, de carbone, d'azote et d'oxygène et donnent naissance à des molécules stables et reconnaissables. Cette liaison (polarisée ou non) peut être simple, double ou triple[3].

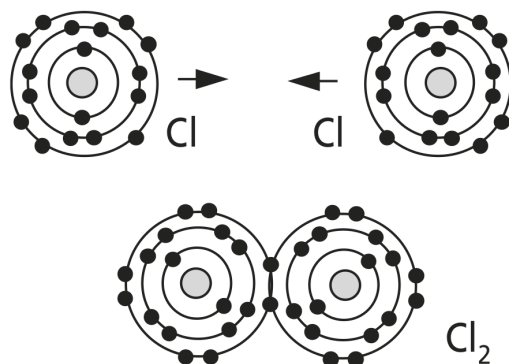


FIGURE 1.1 – Liaison covalente.

La polarité d'une liaison covalente est définie par toute différence d'électronégativité entre les deux atomes. La polarité de liaison décrit la répartition de la densité électronique autour de deux atomes liés. Pour deux atomes liés ayant des électronégativités similaires, la densité électronique de la liaison est également répartie entre les deux atomes. Ceci est une liaison covalente non polaire. La densité électronique d'une liaison covalente est décalée vers l'atome avec la plus grande électronégativité. Il

en résulte une charge négative nette dans le lien favorisant l'atome plus électronégatif et une charge positive nette pour l'atome le moins électronégatif. Il s'agit d'une liaison covalente polaire.

1.1.2 Liaison ionique

Une liaison ionique [3] (ou liaison électrovalente) est un type de liaison chimique qui peut être formée par une paire d'atomes possédant une grande différence d'électronégativité (par convention, supérieure à 1.7) typiquement entre un non-métal et un métal. Le métal donne un ou plusieurs électrons pour former un ion chargé positivement (cation). Le non-métal capte ces électrons pour former un ion chargé négativement (anion). Les deux ions formés possèdent fréquemment une configuration électronique de gaz rare (ils respectent la règle de l'octet). La liaison résulte de l'attraction entre le cation dérivant du métal et l'anion dérivant du non-métal.

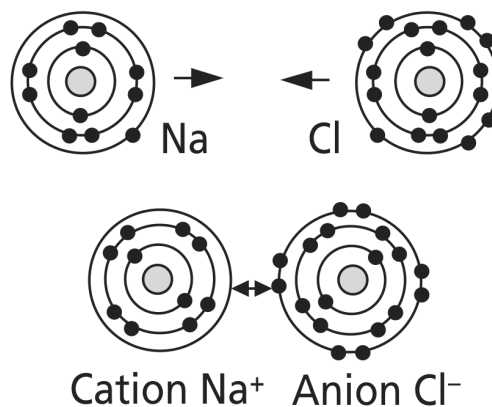


FIGURE 1.2 – Liaison ionique.

Les liaisons ioniques. Ici un atome, disons A, perd un électron pour son partenaire de liaison, on l'appelle B. Donc A devient le cation A^+ et B l'anion B^- . Consécutivement, la paire A^+B^- se lie fortement par interaction de Coulomb. Les systèmes dont les atomes sont liés par des interactions ioniques sont habituellement des cristaux, l'exemple du sel de roche ($Na^+ - Cl^-$).

1.1.3 Liaison métallique

La liaison métallique est la force qui maintient les atomes ensemble dans une substance métallique. Un solide tel est constitué par des atomes serrés. Dans la plupart des cas, la couche électronique la plus externe de chacun des atomes métalliques se chevauche avec un grand nombre d'atomes voisins. En conséquence, les électrons de valence se déplacent continuellement d'un atome à un autre et ne sont associés à aucune paire spécifique d'atomes. En bref, les électrons de valence dans les métaux, contrairement à ceux des substances liées par covalence, sont non localisés, capables de se déplacer relativement librement dans tout le cristal. Les atomes que les électrons laissent derrière eux deviennent des ions positifs, et l'interaction entre ces ions et les électrons de valence donne lieu à la force cohésive ou liant qui maintient le cristal métallique ensemble.

Un certain nombre d'atomes métalliques peuvent cristalliser pour former un métal, qui est un solide reconnu par une conductivité électrique et thermique élevée. La liaison est provoquée par des électrons délocalisés formant bandes électroniques. Le mécanisme est apparenté à la formation d'orbitales moléculaires dans les molécules. Une explication de la liaison métallique est offerte par la mécanique quantique.

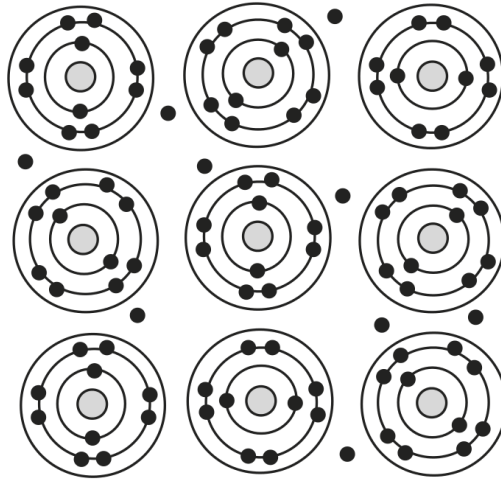


FIGURE 1.3 – Liaison métallique.

1.1.4 Liaison intermoléculaire

Les attractions intermoléculaires sont des attractions entre deux molécules voisines et sont habituellement de quelques ordres de grandeur (facteurs 100 à 10 000) plus faibles que les liaisons covalentes et ioniques. Toutes les molécules éprouvent des attractions intermoléculaires, bien que dans certains cas, ces attractions sont très faibles. Même dans un gaz comme l'hydrogène, H_2 , si vous ralentissez les molécules en refroidissant le gaz, les attractions sont suffisamment grandes pour que les molécules se collent ensemble pour former un liquide.

Liaison hydrogène

La liaison hydrogène ou pont hydrogène[4] est une force intermoléculaire impliquant un atome d'hydrogène et un atome électronégatif comme l'oxygène, l'azote et le fluor. L'intensité d'une liaison hydrogène est intermédiaire entre celle d'une liaison covalente et celle des forces de van der Waals.

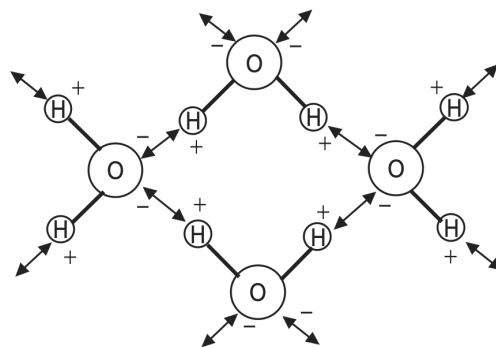


FIGURE 1.4 – Liaison hydrogène.

La liaison est due à la polarité de certaines molécules (qui contiennent un atome d'hydrogène et au moins un autre atome plus électronégatif)

Liaison halogène

La liaison halogène[5] est une interaction électrostatique entre un halogène appauvri en électrons (polarisé δ^+), c'est-à-dire un acide de Lewis, et une base de Lewis (polarisée δ^-). Une liaison halogène fait essentiellement référence à une interaction non covalente où l'atome d'halogène agit comme entité électrophile. La liaison halogène est liée à la présence d'un trou sigma sur l'axe carbone-halogène due à la polarisabilité des atomes d'halogènes, en particulier l'iode et le brome.

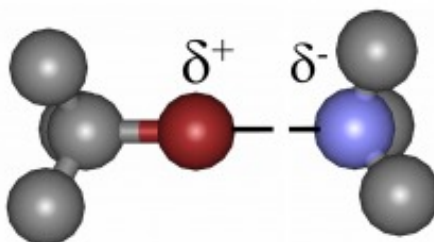


FIGURE 1.5 – Liaison halogène.

Liaison de van der Waals

Liaison de van der Waals est une interaction électrique de faible intensité entre atomes, molécules, ou entre une molécule et un cristal. Bien qu'il soit possible de décrire cette interaction en considérant les forces électriques qui sont présentes entre tous les couples de charges électriques qui forment ces atomes et ces molécules, en définitive, c'est un phénomène qui ne peut bien se comprendre que dans le cadre de la physique quantique[6]. Les forces de van der Waals ont trois origines :

- L'interaction électrostatique attractive ou répulsive entre deux multipôles permanents selon leurs orientations (effets d'orientation). On les appelle les forces de Keesom.
- L'interaction attractive entre un multipôle permanent et un multipôle induit (effets d'induction). On les appelle les forces de Debye.
- L'interaction électrostatique attractive entre deux multipôles induits (effets de dispersion). On les appelle les forces de London.

Interaction de Keesom (dipôles permanents-permanents)

La première contribution aux forces de van der Waals est due aux interactions électrostatiques entre les charges, les dipôles, les quadrupôles et les multipôles permanents. Il est appelé interactions de Keesom (nommé d'après Willem Hendrik Keesom). Ces forces proviennent de l'attraction entre dipôles permanents (molécules dipolaires) et dépendent de la température. Ils sont constitués des interactions attractives entre les dipôles qui sont ensemble moyennés sur différentes orientations de rotation des dipôles. Il est supposé que les molécules sont constamment en rotation et ne jamais obtenir verrouillé en place.

Force de Debye(dipôles induits-permanents)

La deuxième contribution est l'induction (également connue sous le nom de polarisation) ou la force de Debye, découlant des interactions entre les dipôles permanents en rotation et de la polarisabilité des atomes et des molécules (dipôles induits). Ces dipôles induits se produisent lorsqu'une

molécule avec un dipôle permanent repousse les électrons d'une autre molécule. Une molécule à dipôle permanent peut induire un dipôle dans une molécule voisine similaire et provoquer l'attraction mutuelle. Les forces de Debye ne peuvent pas se produire entre les atomes. Les forces entre les dipôles induits et permanents ne sont pas aussi dépendantes de la température que les interactions de Keesom parce que le dipôle induit est libre de se déplacer et de tourner autour de la molécule non polaire. Les effets d'induction de Debye et les effets d'orientation de Keesom sont appelés interactions polaires.

Les forces de dispersion de London (interaction dipôles induite-induite)

La troisième et la contribution dominante est la dispersion ou la force de London (fluctuant dipôle induit-induit), qui se pose en raison que les moments dipolaires instantanées de tous les atomes et les molécules sont non nuls. Cette polarisation peut être induite soit par une molécule polaire, soit par la répulsion de nuages d'électrons chargés négativement dans des molécules non polaires. Ainsi, les interactions de London sont causées par des fluctuations aléatoires de la densité électronique dans un nuage d'électrons. Un atome avec un grand nombre d'électrons a une plus grande force londonienne associée qu'un atome avec moins d'électrons.

1.2 Références

- [1] G. N Lewis. The atom and the molecule. *J. Am. Chem. Soc.*, 38 :76285, 1916. 6
- [2] Lennard-Jones. Foundations of molecular orbital theory. *archive*. 6
- [3] Abdillahi Omar Bouh. *Atomes et liaison chimique*. Wiley, 2007. 6, 7
- [4] Alain Gerschel. *Liaisons intermoléculaires : Les forces en jeu dans la matière condensée*. EDP Sciences, 2012. 8
- [5] G. Resnati P. Metrangolo. Halogen bonding : A paradigm in supramolecular chemistry. *Chem. Eur. J.*, 7 :2511 – 2519, 2001. 9
- [6] P. W. Atkins. *Chimie Générale*. Oxford University Press, Oxford, 1992. 9

Chapitre 2

Concepts théoriques de l'analyse de la densité électronique

L'hypothèse de la structure moléculaire - qu'une molécule est un ensemble d'atomes liés par un réseau de liaisons - a été forgé dans le creuset de la chimie expérimentale du XIXe siècle. Il continue à servir comme le principal moyen de commande et de classer les observations de la chimie. La difficulté avec cette hypothèse était qu'elle n'était pas liée directement à la mécanique quantique, la physique qui régit les mouvements des noyaux et d'électrons qui composent les atomes et les liaisons. En effet, il n'y avait et avec certains encore rien, une opinion dominante que ces concepts fondamentaux, bien qu'incontestablement utile, débordaient de définition théorique. En chimie, nous avons une compréhension fondée sur un système de classification qui est à la fois puissant et en même temps, en raison de son caractère empirique, limitée.

Les calculs *ab initio* peuvent donner une solution très précise de l'équation de Schrödinger, d'où nous pouvons obtenir la fonction d'onde moléculaire et, par conséquent, la distribution de la densité électronique, ainsi que l'énergie correspondante et la géométrie d'équilibre d'une molécule ou d'un solide. Mais cette information ne nous fournit pas directement avec soit les propriétés des atomes tels qu'ils existent dans les molécules ou les liens entre eux. Le professeur Richard F. Bader [1; 2] a été le premier à utiliser une approche topologique pour décrire les molécules dans le cadre de la théorie AIM (Atomes In Molecule) donnant ainsi une définition mathématique à la liaison chimique.

2.1 Théorie des Atomes dans une Molécule (AIM)

La théorie quantique des atomes dans une molécule (QTAIM) [3] 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 qui peut partager la densité d'électrons et l'énergie qui est localisée dans l'espace 3D. L'étude mathématique de ces caractéristiques est habituellement appelée dans la littérature : '*la topologie de densité de charge*'.

2.1.1 Densité de charge ou densité électronique

La matière est composée par des atomes et la liaison entre eux est une conséquence de la manière dont les électrons sont répartis dans l'espace dans le champ attractant exercé par les noyaux. Les noyaux agissent comme des attracteurs de points immergés dans un nuage de charge négative, la densité électronique $\rho(r)$. La densité électronique décrit la manière dont la charge électronique est distribuée dans l'espace réel. Cette densité est une propriété mesurable et détermine l'apparence et la forme de la matière.

Charges ponctuelles et distributions discrètes

Les lois de l'électromagnétisme donnent une description satisfaisante du comportement des particules chargées tant que les distances mises en jeu restent grandes devant cette distance élémentaire. Assimiler les particules élémentaires chargées à des points matériels portant une charge constitue ainsi une approximation convenable. Nous définirons une distribution de N charges ponctuelles par l'ensemble des positions $\vec{r}_i = \overrightarrow{OM_i}$ des charges q_i , i variant de 1 à N [4].

Modélisation d'une répartition de charge

À l'échelle microscopique, la structure de la matière apparaît discontinue et elle est caractérisée par une longueur d de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. De même, les atomes sont considérés explicitement et cette particularité se prête mal à l'étude de leurs propriétés d'ensemble. Au contraire, à l'échelle macroscopique caractérisée par une taille D ; la description est imprécise et ne permet pas de modéliser leurs propriétés. Pour lever ce dilemme, il est nécessaire d'introduire une troisième échelle intermédiaire : cette échelle appelée échelle **mésoscopique** est définie par une longueur l telle que $d \ll l \ll D$ [4].

Charge volumique

La présence de charges dans un milieu est en général modélisée par une charge délocalisée, nivelée, et décrite par la charge volumique ρ . Pour un milieu chargé de volume V , la distribution de charges est définie par ρ à l'intérieur de la surface S contenant V . La charge dq contenue dans un volume élémentaire $d\tau$ peut ainsi être donnée par :

$$dq = \rho \cdot d\tau \quad (2.1)$$

Ici, la densité volumique ρ est mesurée en $C.m^{-3}$ (SI).

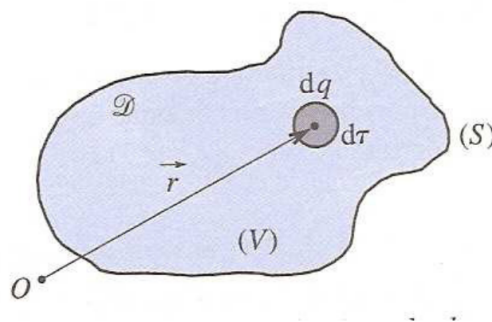


FIGURE 2.1 – Distribution volumique de charges.

Densité de charge électronique

On peut obtenir la densité électronique par deux méthodes, soit expérimentalement par la diffraction des rayons X , ou également par un calcul *ab-initio* en calculant la fonction d'onde ψ et son module, la densité électronique ρ .

Les particules se déplacent dans un espace tridimensionnel, et sont décrites par trois coordonnées spatiales :

$$\rho(\vec{r}) = N \int \psi^*(Q)\psi(Q)d\tau. \quad (2.2)$$

avec Q représente les trois coordonnées spatiales et N représente le nombre des électrons dans le système.

La recherche des informations exactes à partir de la fonction d'onde présente quelques problèmes. Principalement celui relié à l'incertitude d'Heisenberg; car il n'est pas possible au même temps de déterminer la position d'une particule et sa vitesse avec une précision égale. Ainsi, si les particules se déplacent avec le temps, la fonction d'onde se déplace aussi avec le temps. Pour donner une solution à ce problème il faut considérer que les électrons dans des atomes ou dans des molécules, ayant la valeur de $|\psi^2|$ [5] indépendante du temps c.à.d que l'atome ou la molécule soit dans un état d'énergie bien définie.

2.1.2 Visualisation de la densité de charge

On peut penser commodément de ρ comme un gaz avec une densité non uniforme, plus comprimée et donc plus dense dans certaines régions et moins comprimée ou moins dense dans d'autres régions. Cependant, comme la densité électronique $\rho(x, y, z)$ d'une molécule varie en trois dimensions, nous avons besoin d'une quatrième dimension pour la représenter complètement. Néanmoins, nous pouvons avoir une bonne idée du comportement de ρ en traçant des enveloppes constantes de densité électronique. La simple voie pour représenter la densité de charge est de faire des tracés de contour 2.3 où de relief 2.2.

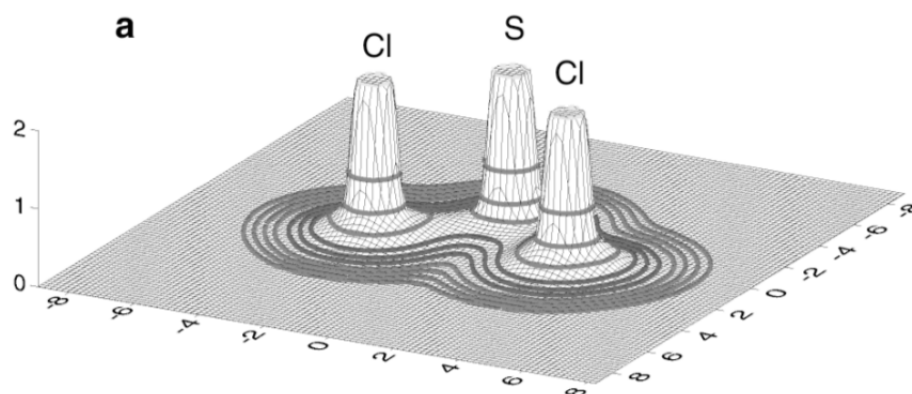


FIGURE 2.2 – Tracé de relief de la densité électronique dans le plan moléculaire de SeCl_2 . La direction verticale (axe z) est utilisée pour montrer la valeur de ρ , qui dépend des deux coordonnées (x, y) décrivant le plan moléculaire. La valeur de ρ aux positions nucléaires est de l'ordre de $3 \cdot 10^3$ ua (unité atomique) mais les pics ont été tronqués à 15 ua (unité atomique).

Mais le problème avec la grande densité des électrons autour des noyaux est qu'on ne peut pas observer les fins détails n'importe où dans la molécule, et pour résoudre ce problème il faut re-dimensionner la densité électronique enfermée aux noyaux.

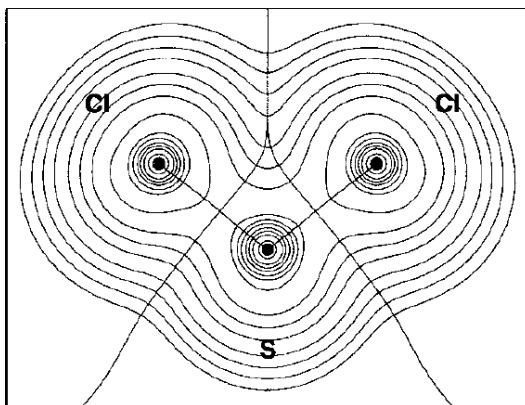


FIGURE 2.3 – Tracé de contour de la densité électronique dans le plan moléculaire de SCl_2 . La ligne de contour externe correspond à 0,001 ua et les lignes de contour suivantes correspondent à des valeurs croissantes $2 \cdot 10^n$, $4 \cdot 10^n$, $4 \cdot 10^n$ où n varie de -3 à 2.

Une première tentative d'obtenir un aperçu de la densité électronique moléculaire est de soustraire la densité de référence de celle-ci. La densité de différence résultante, $\Delta\rho$, introduite par Daudel et al est simplement :

$$\Delta\rho(\vec{r}) = \rho_{mol}(\vec{r}) - \rho_{ref}(\vec{r}) \quad (2.3)$$

Où $\rho_{mol}(\vec{r})$ est la densité électronique de la molécule et $\rho_{ref}(\vec{r})$ est la densité de référence. Une répartition commune de la densité de référence est obtenue en plaçant la densité calculée de l'atome de l'état fondamental sphérique neutre à chaque position nucléaire. Bien que cette densité de référence théorique soit contraignante électrostatiquement, c'est une entité hypothétique, dans la mesure où les atomes dans les molécules transportent normalement des charges et les électrons de la coque de valence ne sont pas distribués sphériquement. De plus, cette densité de référence hypothétique viole le principe d'exclusion de Pauli, car il permet aux densités atomiques de se chevaucher sans changement. Les cristallographes se réfèrent habituellement à cette entité en tant que **la densité de déformation standard**.

La densité de déformation dépend essentiellement de la définition de l'état de référence utilisé dans son calcul. Une densité de déformation n'est donc significative qu'en termes de son état de référence, qui doit être pris en compte dans son interprétation. Cependant, la théorie de l'AIM fournit des informations sur la liaison directement à partir de la densité des électrons moléculaires totaux, évitant ainsi une densité de référence et ses problèmes associés[2].

Le gradient

Une partie importante de l'AIM est l'analyse de la densité électronique en utilisant la branche des mathématiques appelée topologie. 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 ρ en termes de champ de gradient et ses points critiques.

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 $\vec{\nabla}\rho$. A partir du chemin du gradient on peut construire en évaluant $\vec{\nabla}\rho$ à un point une tangente à la longueur donnée ϵ (voir figure 2.4). A ce nouveau point $\vec{\nabla}\rho$ est encore évaluée

et la procédure est répétée résultant des petits segments de vecteur construisant à des parcelles de trajectoire. En réduisant la distance entre les vecteurs $\epsilon \rightarrow 0$, le chemin du gradient devient une ligne continue [5]. Le gradient est toujours pointé dans la direction du maximum d'accroissement dans la densité de charge, et toujours perpendiculaire à la surface de densité d'électron.

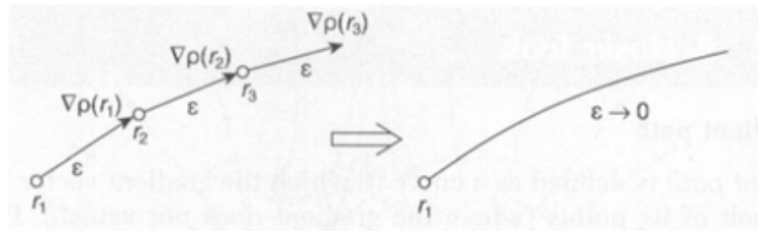


FIGURE 2.4 – explication de la construction du chemin du gradient. En prenant des petites longueurs ϵ résulte un chemin continu.

Les lignes de champs sont toutes perpendiculaires aux lignes du contour. Il y a seulement un gradient à tous points donné dans l'espace. Une autre propriété est que chaque chemin a son début et sa fin et toutes les lignes de champ visible se terminent sur des noyaux, puisqu'il a un maximum de densité de charge et le gradient se dirige toujours vers le maximum d'accroissement dans la densité.

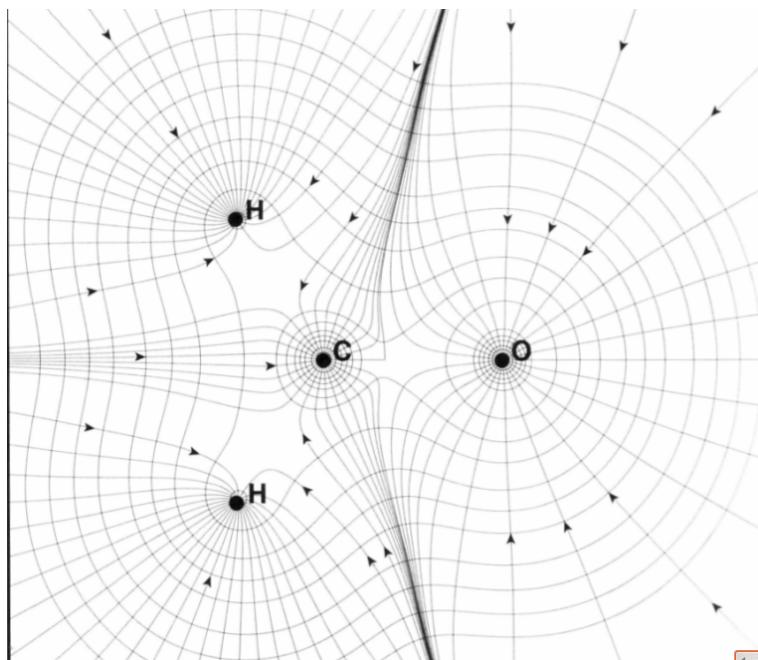


FIGURE 2.5 – Le champ vectoriel gradient de la densité électronique pour le méthanal. Tous les chemins dégradés apparaissent à l'infini et se terminent à l'un des noyaux..

2.1.3 L'atome moléculaire

Chaque atome dans la molécule possède un domaine défini, d'où provient le terme **atoms in molecule**. Chaque ligne de gradient dans le domaine se termine dans le noyau de l'atome, dont il n'y a pas de chevauchement entre ces domaines. On voit que tous les lignes pointent vers le noyau qui est appelé attracteur. Toutes les lignes dans un domaine sont appelé bassin d'atome. Le terme atome moléculaire est défini comme l'union entre le noyau et le bassin. Parmi les propriétés du bassin atomique qui sont connues, et qui peuvent être calculées. le volumes d'espace de l'atome et son bassin occupé, $V(\Omega)$. En suite la population électronique, $N(\Omega)$, et enfin le calcul d'intégration de la densité

électronique (population électronique) sur le volume du bassin. d'autre part, le chemin du gradient, peut atteindre des valeurs lointaines, donc une valeur de 'Cut off' est choisie [5], [3].

2.1.4 Points critiques

La topologie de la densité électronique est dominée par des forces attractives des noyaux. 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 déterminé par l'équilibre des forces des noyaux voisins qui s'exerce sur les électrons [5]. Un point critique (CP) dans la densité électronique est un point de l'espace où la première dérivée de la densité disparaît : $\vec{\nabla}\rho(\vec{r}) = \vec{0}$; où le vecteur zéro signifie que chaque dérivée individuel dans l'opérateur du gradient $\vec{\nabla}\rho$ est nul et pas juste leurs somme :

$$\vec{\nabla}\rho(\vec{r}) = \vec{i}\frac{\partial\rho}{\partial x} + \vec{j}\frac{\partial\rho}{\partial y} + \vec{k}\frac{\partial\rho}{\partial z} \longrightarrow \begin{cases} = \vec{0} \\ \text{généralement } \neq \vec{0} \text{ (dans les autres points)} \end{cases}$$

(2.4)

On peut distinguer parmi les points un minimum local, un maximum local, ou un point selle en prenant en considération la seconde dérivée. Il y a neuf seconde dérivée de $\rho(r)$ qui peut être arrangées dans la matrice Hessienne, où quand elle est évaluée au CP localisés au r_c , elle est écrite comme suite :

$$A(r_c) = \left(\begin{array}{ccc} \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial xy} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial xz} \\ \frac{\partial^2 \rho}{\partial yx} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial yz} \\ \frac{\partial^2 \rho}{\partial zx} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial zy} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2} \end{array} \right)_{r=r_c}, \quad (2.5)$$

La matrice Hessienne peut être diagonalisée par ce qu'elle est réelle et symétrique. La diagonalisation de $A(r_c)$ est équivalente à la rotation de système de coordonnées $\mathbf{r}(x, y, z) \rightarrow \mathbf{r}(x', y', z')$ en superposant les nouveaux axe x', y', z' avec les axes de courbure principaux du point critique. La rotation du système de coordonnées est accompli via une transformation unitaire, $r' = rU$, où U est la matrice unitaire [5]. Une transformation matricielle $U^{-1}AU = A$, transforme la Hessienne à sa forme diagonale qui est écrite explicitement comme suit :

$$A(r_c) = \left(\begin{array}{ccc} \frac{\partial^2 \rho}{\partial x'^2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\partial^2 \rho}{\partial y'^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\partial^2 \rho}{\partial z'^2} \end{array} \right)_{r=r_c} = \left(\begin{array}{ccc} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{array} \right) \quad (2.6)$$

Avec λ_1, λ_2 , et λ_3 sont les courbatures de la densité par rapport au trois axes principaux x', y', z' .

Une propriété importante de la matrice Hessienne est que sa trace est invariante aux rotations du système de coordonnées. La trace de la matrice Hessienne de densité est connue comme le Laplacien de la densité $\vec{\nabla}^2 \rho(\vec{r})$ et quand $x = x'$, $y = y'$, et $z = z'$ elle est donnée comme suit :

$$\vec{\nabla}^2 \rho(\vec{r}) = \vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla} \rho(\vec{r}) = \underbrace{\frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2}}_{\lambda_1} + \underbrace{\frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2}}_{\lambda_2} + \underbrace{\frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2}}_{\lambda_3} \quad (2.7)$$

Par exemple, sur la figure (2.6) est montré des CP au centre et un point situé entre les atomes, appelé point critique de liaison (BCP). Le maximum dans la position du noyau constitue un type de point CP critique nucléaire (NCP). Les points critiques sont classifiés suivant leurs rang(r) et signature(s) et sont symbolisés par (r, s) :

Le rang est le nombre des valeurs propres non nul de ρ au point critique. La présence d'un point indique un changement dans la topologie de la densité, d'où un changement dans la structure de la molécule.

La signature est la somme algébrique des signes des courbures (valeurs propres du Laplacien), c-à-d ; chacun des trois valeurs des courbures contribuent par ± 1 .

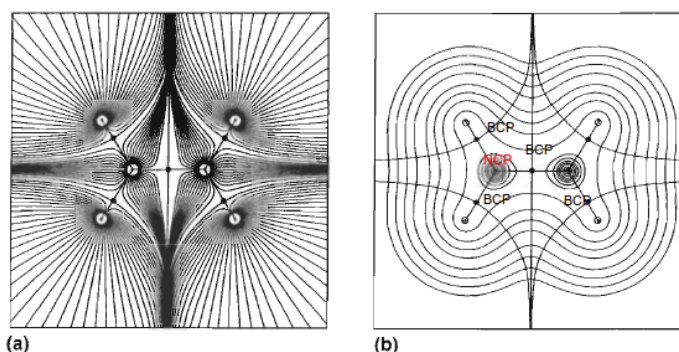


FIGURE 2.6 – (a) champ de gradient et (b) points critiques sur le plan de la molécule de l'éthane.

Il y a quatre types de points critiques stables qui ont des valeurs propres non nulles :

- $(3, -3)$ point critique nucléaire (NCP), les trois courbures négatives : ρ est un maximum local.
- $(3, -1)$ point critique de liaison (BCP), deux courbures négatives : ρ est un maximum dans le plan défini par les valeurs propres mais il est un minimum le long des trois axes qui est perpendiculaire à ce plan.
- $(3, +1)$ point critique de ring ou de cycle (RCP), deux courbures positives : ρ est un minimum dans le plan définie par les valeurs propres correspondantes et un maximum le long des trois axes qui est perpendiculaire à ce plan.
- $(3, +3)$ point critique cage (CCP), les trois courbures sont positives : ρ est un minimum local.

TABLEAU 2.1 – Tableau de classification des points critiques

	λ_1	λ_2	λ_3	(r, s)
Maximum	-	-	-	$(3, -3)$
Attracteur nucléaire				
Point de selle	-	-	+	$(3, -1)$
Point critique de liaison				
Point de selle	-	+	+	$(3, +1)$
Point critique de cycle				
Minimum	+	+	+	$(3, +3)$
Point critique de cage				

Le nombre et le type des points critiques qui peut coexister dans une molécule ou un cristal satisfait la relation suivante :

$$n_{NCP} - n_{BCP} + n_{RCP} - n_{CCP} = \begin{cases} = 1, & \text{(molécules isolées)} \\ = 0, & \text{(cristaux)} \end{cases} \quad (2.8)$$

Où n indique le nombre d'indice de type de CP. La première équation est connue par la relation de Poincaré-Hopf et s'applique pour les systèmes isolés et finis tel qu'une molécule, la seconde équation est connue comme l'équation de Morse et s'applique au cas des réseaux périodiques infinis.

2.1.5 Le Laplacien et l'ellipticité

Le Laplacien révèle encore une finesse de détail sur la densité de charge. Le Laplacien n'est pas évalué seulement aux points critiques mais sur la molécule ou le cristal entier où le champ de gradient existe. Quand $\nabla^2\rho > 0$, le point évalué est une charge localement diminuée, cela signifie que $\rho(\vec{r})$ est inférieur à la valeur moyenne dans la petite sphère autour de \vec{r} . De même pour $\nabla^2\rho < 0$, le point est localement concentré. Ainsi le Laplacien montre la concentration et la déplétion de charges. De cette façon les détails des coquilles autour des noyaux peuvent être observés. Le Laplacien montre une grande correspondance avec le modèle VSEPR (sigle de l'anglais Valence Shell Electron Pair Repulsion, en français RPECV : 'répulsion des paires électroniques de la couche de valence') [2]. Et pour rendre le Laplacien plus intuitive, le terme $L(\vec{r})$ est introduit [2], ceci est égale au négative du Laplacien ;

$$L(\vec{r}) = -\nabla^2(\vec{r}) \quad (2.9)$$

Une autre propriété qui vient des valeurs propres est l'**ellipticité**, qui détermine la direction, chemin de liaison. L'ellipticité est évaluée au point critique de liaison et calculée en divisant les valeurs propres négatives (λ_1 et λ_2), :

$$\epsilon = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} - 1 \quad (2.10)$$

2.2 La fonction de localisation électronique (ELF)

La tentative théorique de retrouver l'identité de la liaison chimique issue de la vision traditionnelle de Lewis a conduit à la recherche de fonctions de localisation des électrons. Associées à l'analyse topologique, ces fonctions représentent un outil puissant de description de la liaison. La fonction de localisation électronique (ELF) est une mesure de la probabilité de trouver un électron dans l'espace de voisinage d'un électron de référence situé à un point donné et avec le même spin. Physiquement, cela mesure l'étendue de localisation spatiale de l'électron de référence et fournit une méthode pour la cartographie de la probabilité de pair d'électrons dans les systèmes multiélectroniques. Développée par B. Silvi et A. Savin [6], l'analyse topologique de la fonction ELF propose une base rigoureuse à la notion de liaison chimique. Depuis quelques années, l'analyse topologique ELF est largement utilisée en chimie que ce soit pour la description de la liaison chimique ou en réactivité.

L'utilité de la fonction ELF découle de la manière dont elle permet l'analyse de la localisation électronique d'une manière chimiquement intuitive. Par exemple, la structure d'enveloppe des atomes lourds est évidente lorsqu'on trace ELF contre la distance radiale du noyau ; L'ELF pour le Krypton (voir figure 2.7), par exemple, a quatre maxima clairs, alors que la densité électronique diminue monotoniqument et la densité radialement pondérée ne montre pas toutes les coquilles. Lorsqu'elle est appliquée à des molécules, une analyse ELF donne une séparation claire entre l'électron de coeur et de valence, et représente d'une façon rigoureuse les liaisons covalentes ou de paires (datives).

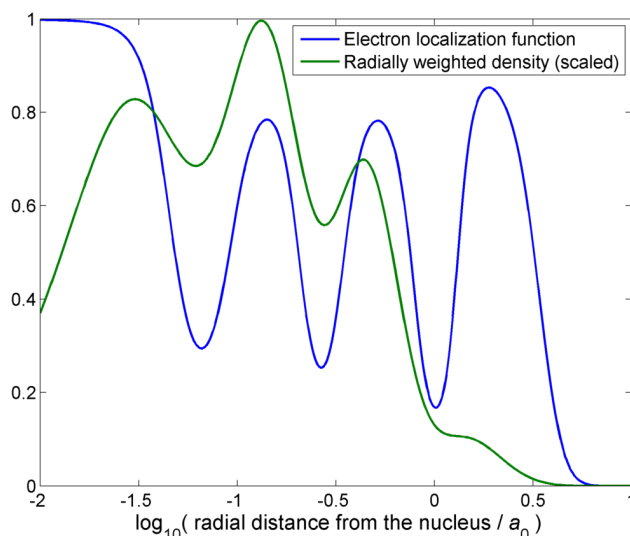


FIGURE 2.7 – Localisation électronique de l'atome de krypton avec la densité radiale, $4\pi r_2 \rho(r)$, mise à l'échelle d'un facteur de 0,0375.

2.2.1 Description ELF de la liaison chimique dans les solides

La fonction de localisation électronique (ELF) a été initialement conçue par Becker et Edgecombe pour identifier "les groupes électroniques localisés dans les systèmes atomique et moléculaire" [7]. Elle est la probabilité conditionnelle de trouver une paire de spin réduite par l'énergie cinétique de la densité de gaz d'électrons homogène. Ou d'un autre mot : basée sur la probabilité conditionnelle de trouver un électron de spin σ en r_2 sachant qu'un électron de référence de même spin se trouve en r_1 et elle est donné par l'équation :

$$\begin{aligned}
 ELF = \eta(r) &= \frac{1}{1 + \chi_\sigma(r)} \\
 \chi_\sigma(r) &= \frac{D_\sigma(r)}{D_\sigma^0(r)}
 \end{aligned}
 \tag{2.11}$$

Avec $D_\sigma(r)$ est la différence de la densité d'énergie cinétique définie positive $\tau_\sigma(r)$ et la densité d'énergie cinétique fonctionnelle de von Weizeäcker [8] définit par :

$$D_\sigma(r) = \tau_\sigma(r) - \frac{1}{4} \frac{|\nabla \rho_\sigma(r)|^2}{\rho_\sigma(r)}
 \tag{2.12}$$

Alors que $D_\sigma^0(r)$ est la densité d'énergie cinétique du gaz d'électrons homogène :

$$D_\sigma^0(r) = \frac{3}{5} (6\pi^2)^{2/3} \rho_\sigma^{5/3}(r)
 \tag{2.13}$$

Cette formulation a permis son calcul à partir des orbitales de Kohn-Sham [9]. Des interprétations des orbitales basées sur l'ELF ont été proposées par Burdett [10] et plus récemment par Nalewajski et al. [11] qui considèrent des informations sur les inters orbitaires de Fisher non additifs. Un autre itinéraire lancé par Dobson [12] considère explicitement les fonctions paires. Ça a été développé indépendamment par Kohout et al. [13] et Silvi [6], ce qui permet l'extension de ELF aux fonctions d'onde corrélées [6].

D'un point de vue statistique simple, le concept de la localisation de la densité électronique pour une position donnée r repose sur l'écart type de la densité électronique intégrée dans un volume d'échantillonnage $V(r)$ entourant le point de référence et contenant une quantité de la matière, en d'autres termes, une charge q donnée. Ici, plus la norme de l'écart est grand, plus grande est la localisation. Ainsi, au lieu d'utiliser l'écart-type, il est avantageux d'utiliser à sa place, la variance σ^2 , qui peut être exprimée en tant que la valeur moyenne de l'opérateur de la variance.

$$\begin{aligned}
 \langle \hat{\sigma}^2(\bar{N}[V(r)]) \rangle &= \bar{H}(V(r), V(r)) - \bar{N}(V(r))(\bar{N}(V(r)) - 1) \\
 &= \bar{H}(V(r), V(r)) - q^2 + q
 \end{aligned}
 \tag{2.14}$$

dans lequel $\bar{N}(V(r)) = q$ et $\bar{H}(V(r), V(r))$ sont respectivement les densités à un et deux particules intégrées sur l'échantillon $V(r)$. Dans l'expression de la variance donnée ci-dessus, seulement $\bar{H}(V(r), V(r))$ est fonction de la position et donc $-q^2 + q$ peut être considérée comme constante et ignorée. La densité de couple intégrée est la somme de contribution de spin opposés, $2\bar{H}^{\alpha\beta}(V(r), V(r))$ à peu près proportionnelle à q^2 et de même la contribution de spin $\bar{H}^{\alpha\alpha}(V(r), V(r)) + \bar{H}^{\beta\beta}(V(r), V(r))$. La valeur attendue de la variance de la densité intégrée de pair de spin opposée est donc :

$$\begin{aligned}
 \langle \hat{\sigma}^2(\bar{N}^{\alpha\beta}[V(r)]) \rangle &= \bar{I}^{\alpha\alpha}(V(r), V(r))\bar{I}^{\beta\beta}(V(r), V(r)) & (2.15) \\
 &+ \bar{N}^{\alpha}(V(r))\bar{I}^{\beta\beta}(V(r), V(r)) \\
 &+ \bar{N}^{\beta}(V(r))\bar{I}^{\alpha\alpha}(V(r), V(r)) + \bar{N}^{\alpha}(V(r))\bar{N}^{\beta}(V(r)) \\
 &- (\bar{I}^{\alpha\beta}(V(r)))^2
 \end{aligned}$$

dépend aussi de la densité intégrée de paires de même spin. La densité intégrée des paires de même spin a été montrée d'être proportionnelle à une fonction de la position $c_{\pi}(r)$. A la limite où $q > 0$, le rapport $\bar{I}(V(r), V(r))/q^{5/3}$ tend à la composition des paires de spin, $c_{\pi}(r)$, une fonction locale indépendante de la taille de l'échantillon [6]. La capacité de cette fonction à localiser un "groupes électroniques" peut être illustrée par un exemple très simple dans lequel deux électrons de spin α et deux autre de spin β sont confinés dans une boîte de volume Ω . Pour des raisons de simplicité on suppose que la probabilité de densité d'électrons soit uniforme c.à.d $\rho(r) = 4/\Omega$ sans polarisation de spin ($\rho^{\alpha}(r) = \rho^{\beta}(r) = 2/\Omega$), telles que les fonctions de paire de spin opposées $I^{\alpha\beta}(r_1, r_2) = I^{\beta\alpha}(r_1, r_2) = 4/\Omega^2$ sont constantes. D'une part, les paires de spins opposés sont délocalisées sur la boîte et les mêmes fonctions de paire de spin sont constantes $I^{\alpha\alpha}(r_1, r_2) = I^{\beta\beta}(r_1, r_2) = 2/\Omega^2$ et donc $c_{\pi}(r)$ est aussi constante. D'autre part, chaque paire de spin opposés occupe une moitié de la boîte, tels que :

$$I^{\alpha\alpha}(r_1, r_2) = I^{\beta\beta}(r_1, r_2) = \begin{cases} 0 & \text{pour } r_1, r_2 \in \text{ même moitié de la boîte} \\ 4\Omega^2 & \text{pour } r_1, r_2 \in \text{ différentes moitié de la boîte} \end{cases} \quad (2.16)$$

il en résulte que

$$c_{\pi}(r) \begin{cases} = 0 \notin & \text{à la frontière} \\ \propto 4\Omega^2 \in & \text{à la frontière} \end{cases} \quad (2.17)$$

ce qui permet de situer la limite entre les deux zones de paires de spin opposées. Pour la fonction d'onde Hartree-Fock, il peut être facilement démontrée que : $c_{\pi}(r) \simeq \chi_{\sigma}(r)$ [6]. La fonction ELF elle-même est en outre obtenue par la transformation de $\chi_{\sigma}(r)$ dans une fonction lorentzienne

$$\eta(r) = \frac{1}{1 + \chi_{\sigma}^2(r)} \quad (2.18)$$

Une partition de l'espace 3D est obtenue en appliquant la théorie du système dynamique [14] dans le champ de gradient ELF [15]. On obtient ainsi des bassins d'attracteurs qui peuvent être considérés comme correspondants à des noyaux atomiques, des liaisons et des paires datives, ce qui permet de récupérer l'image de Lewis de liaison et les domaines électroniques dans l'approche VSEPR. En outre, il a été récemment montré que les répulsions électrostatiques entre les bassins ELF offrent une justification des règles de VSEPR [16].

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 domaines se situent généralement là où la théorie VSEPR (sigle de l'anglais Valence Shell Electron Pair Repulsion, en français RPECV : 'répulsion des paires électroniques de la couche de valence') prédit leurs positions. L'interprétation chimique de l'analyse topologique fournit donc une assise au modèle VSEPR. Les attracteurs sont la plupart du temps ponctuels mais une symétrie moléculaire appartenant à un groupe continu engendrant 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 excepté pour la couche K où l'attracteur est ponctuel. Les bassins se répartissent en bassins de coeur (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 coeur 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 coeur entoure aussi celui de valence. D'autre part, les bassins de valence sont répartis selon leur connectivité à un attracteur de coeur, défini par un ordre synaptique. Par exemple un bassin disynaptique est un bassin de valence connecté à deux attracteurs de coeur. Le tableau 2.2 présente la nomenclature des bassins suivant l'ordre synaptique.

TABLEAU 2.2 – Classification des bassins de valences selon leur ordre synaptique.

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

Domaines de localisation

La notion de domaine introduite initialement par P. Mezey est récurrente dans le formalisme topologique. En particulier le domaine de localisation définit un volume limité par une isosurface de points de la fonction ELF où les points situés dans le domaine sont tels que $\nu > \nu_s$. Chaque domaine contient au minimum un attracteur. S'il n'en contient qu'un, le domaine est dit irréductible, sinon il est réductible. On considère généralement qu'un domaine de localisation irréductible délimité par une isosurface de la fonction ELF représente "une visualisation" du bassin correspondant. Pour identifier les domaines, un code couleur est assigné à chaque point de la fonction ELF suivant le bassin auquel ce point est attribué (voir tableau 2.3 et figure 2.8).

TABLEAU 2.3 – Code couleur selon l'ordre synaptique des bassins.

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

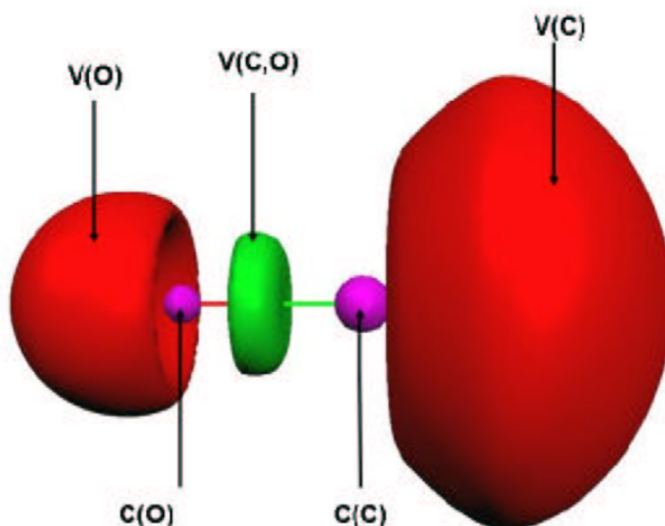


FIGURE 2.8 – Domaines de localisation de la molécule de CO, $\rho = 0.8$.

2.3 Visualisation des interactions faibles non covalentes : la méthode NCI

Si les méthodes topologiques précédentes tentaient de rationaliser les structures moléculaires en interaction en étudiant les zones fortes de la densité électronique. La méthode NCI ("Non-Covalent Interaction") s'intéresse quant à elle aux interactions faibles ou non covalentes, c'est-à-dire aux zones de faible densité. Cette nouvelle approche permet de visualiser et de quantifier relativement la force de telles interactions[17].

2.3.1 Définition de la méthode NCI

La technique du NCI repose sur l'analyse et l'interprétation graphique de la densité électronique et de ses dérivées, à savoir la valeurs propres de son Hessien λ_2 et son gradient réduit $s(\rho)$, [17] définit comme suit :

$$s(\rho) = \frac{1}{2(3\pi^2)^{1/3}} \frac{|\nabla\rho|}{\rho^{4/3}} \quad (2.19)$$

Le gradient de densité réduite s est une quantité fondamentale sans dimension utilisée pour décrire l'écart par rapport à une distribution homogène d'électrons [18]. Dans des régions éloignées de la molécule, dans lesquelles la densité se décompose à zéro de manière exponentielle, le gradient réduit aura des valeurs positives très importantes. À l'inverse, le gradient réduit assumera des valeurs très faibles, proches de zéro, pour des régions de liaison covalente et d'interactions non covalentes.

La méthode NCI se base essentiellement sur la visualisation de ces endroits de l'espace où le gradient réduit $s(\rho)$ est proche de zéro. Alors que QTAIM se concentre sur les points critiques de la densité où le gradient disparaît (par exemple dans les BCP), la NCI généralise le concept et se concentre sur les endroits où le gradient de densité réduit est faible, c'est-à-dire des régions d'espace autour de ces points. Insister sur les surfaces d'espace sur lesquelles le gradient réduit prend une valeur définie,

choisie pour être proche de zéro. Ces isosurfaces à gradient réduit, sont appelés isosurfaces NCI, se caractérisent également par des valeurs de densité bien définies, car le gradient reste faible le long de chacun d'eux. Les isosurfaces du NCI entourent réellement les points critiques de QTAIM lorsqu'ils existent. Cependant, l'intérêt des isosurfaces du NCI est de rester défini même lorsqu'aucun BCP n'est trouvé, ce qui permet d'analyser tous les types d'interactions intramoléculaires, y compris celles qui sont manquées dans le cadre QTAIM. [17]

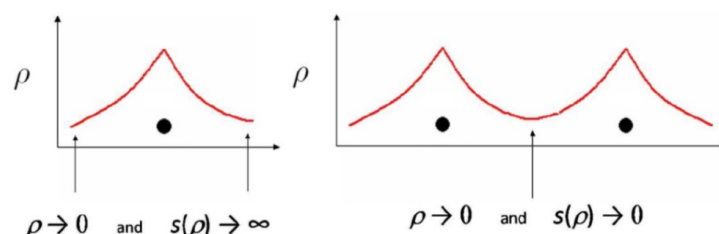


FIGURE 2.9 – Visualisation des différents cas de figures dans l'évolution de la densité et de $s(\rho)$ en fonction d'une coordonnée arbitraire.

Afin de considérer les interactions faibles, les ρ et s doivent être faibles par définition et, par conséquent, le NCI doit être utilisé avec précaution dans des situations de forte densité électronique, en particulier lorsque deux atomes sont très proches l'un de l'autre (liaison covalente, interactions intramoléculaire ...).

2.3.2 Identification des interactions non covalentes

Les interactions non covalentes peuvent être isolées en tant que régions à faible densité et faible gradient réduit. Les valeurs de densité des pics de faible gradient semblent également être un indicateur de la force d'interaction. Cependant, les types d'interactions très différentes (à savoir, la liaison hydrogène et répulsion stérique) apparaissent dans la même région de l'espace de densité/gradient réduite. Pour distinguer ces interactions, on considère la deuxième dérivée de la densité (sa valeur propre λ_2).

- **De fortes interactions de stabilisation (par exemple, type de liaison Hydrogène)**

Lorsque la répulsion locale est contrebalancée par des attractions locales inter-moléculaires ou intra-moléculaires, l'effet net se stabilise et une liaison non covalente s'effectue entre les fractions concernées. Cette situation, appelée interaction du type I du NCI, correspond au cas archétypal de la liaison Hydrogène, illustré par le dimère de l'eau dans sa géométrie d'équilibre dans la figure 2.10, ce type d'interaction se produit entre deux atomes (c'est-à-dire le donneur et l'accepteur), soit donc bicentrique, directionnel et fortement localisé. En pratique, ces interactions correspondent généralement à des valeurs de $\rho > 0,01 u.a$ et $\lambda_2 < 0$. Dans ce cas, plus l'interaction est forte, plus grande est la valeur de la densité d'électrons ρ aux pics.

- **De fortes interactions déstabilisantes (par exemple, l'agglomération stérique)**

Lorsque la répulsion locale n'est pas contrebalancée par des attractions locales significatives, la géométrie stable adoptée résulte non seulement des interactions entre les paires d'atomes, mais aussi des contraintes externes à celles-ci. C'est le cas lorsque la répulsion est due à une somme de contributions des atomes proches et est multicentrique en essence. Elle est associée à une valeur positive de λ_2 . Cette situation correspond, par exemple, à l'encombrement stérique, comme l'illustre le chevauchement de la densité dans la partie centrale d'un cycle benzénique, comme

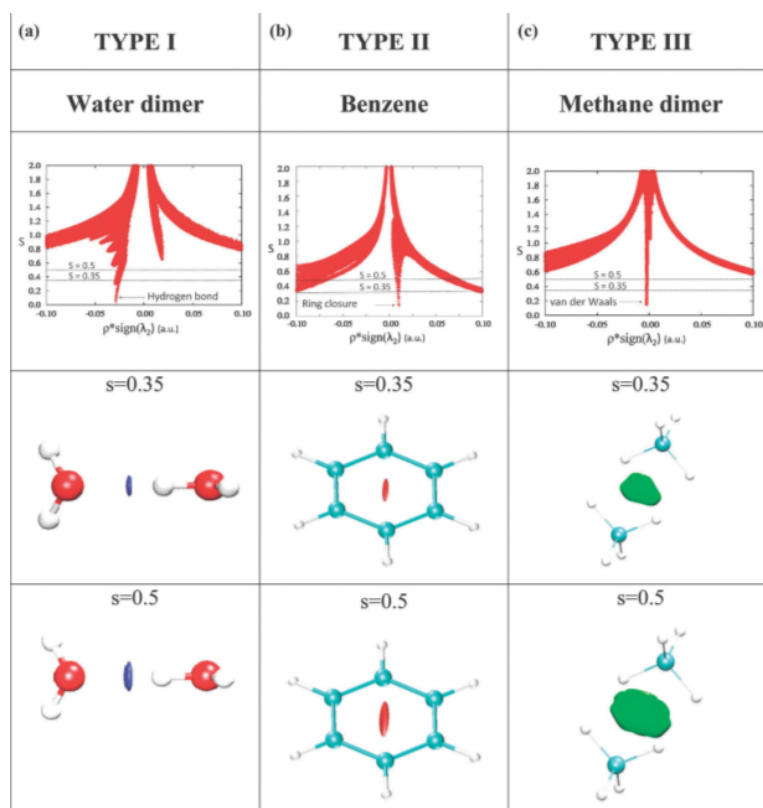


FIGURE 2.10 – Isosurface de type I dans le dimère d'eau (a), isosurface de type II dans un cycle de benzène (b) et isosurface de type III dans le dimère de méthane (c).

le montre la figure 2.10b. Il s'agit d'interactions de type II NCI. En pratique, les interactions de type II sont associées à des valeurs de $\rho > 0,01u.a.$ Et $\lambda_2 > 0$.

- **Interactions faiblement dé-localisées (par exemple Van der Waals)**

Entre ces deux cas limite, un troisième type (appelé type III) est considéré. Il rassemble des points critiques trouvés à des valeurs de très faible densité et est attribué à des interactions beaucoup plus faibles. Dans ces régions, la densité et le gradient sont petits (généralement $\rho < 0,01u.a.$, voir figure 2.10c), et par conséquent λ_2 est également proche de 0. En pratique, cette situation est le plus souvent rencontrée pour des interactions attractives et faibles, comme les forces de Van der Waals. Bien que chaque contribution atome-atome soit faible, de nombreuses paires d'atomes interagissent, ce qui conduit à une zone étendue dans l'espace décrivant l'interaction délocalisée. Cette interaction peut donc contribuer de manière significative à l'énergie électronique totale, ce qui est généralement le cas des interactions Van der Waals telles que décrites dans le dimère de méthane (figure 2.10c).

Lorsque λ_2 est trop proche de 0 (typiquement $|\lambda_2| < 0.0001u.a.$), son signe est spatialement instable et son utilisation devient inutile : on ne doit pas compter sur elle pour déterminer la nature stabilisatrice ou déstabilisante locale de l'interaction.

La visualisation spatiale 3D des interactions non covalentes est obtenue à partir des plots 2D, prises comme entrée pour construire des plots 3D, c'est-à-dire des isosurfaces du gradient réduit. Une valeur de coupure de s proche de zéro, généralement < 0.5 , est choisie afin de récupérer toutes les interactions non covalentes dans le système, c'est-à-dire tous les pics des plots 2D. Les isosurfaces de gradient de densité réduite correspondent à des domaines fermés dans l'espace moléculaire qui mettent en évidence la localisation spatiale des interactions au sein du système. Puisque les isosurfaces 3D sont, par définition, des régions de faible gradient réduit, la densité est presque constante

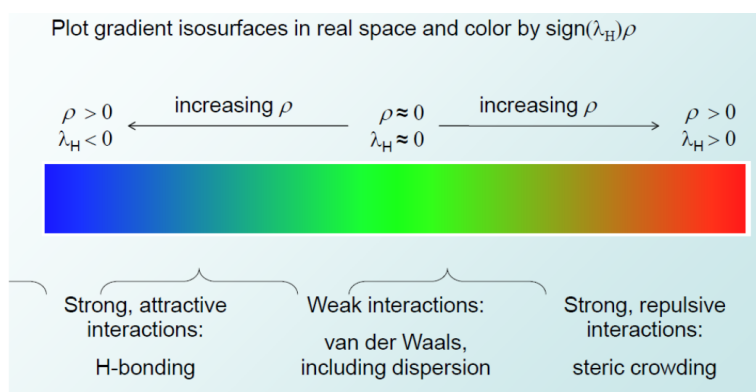


FIGURE 2.11 – Visualisation des différents cas de l'évolution de la densité et du RDG en fonction d'une coordonnée arbitraire.

dans ces surfaces.

L'isovalue s (ou cut-off) choisi pour tracer l'isosurface 3-D détermine les caractéristiques qui apparaîtront dans le tracé du NCI ainsi que leur extension spatiale. D'une part, tous les pics NCI n'atteignent pas strictement $s = 0$, de sorte qu'une valeur trop faible pourrait manquer certaines des interactions d'intérêt. D'autre part, une valeur trop élevée révélerait des queues atomiques de la densité. Le découpage est donc choisi à partir du diagramme 2D ($s = 0.35$ le long de cette contribution) de sorte que tous les pics, mais seulement des pics, sont capturés pour donner une image significative qui récupère les interactions stabilisantes et déstabilisatrices.

À ce stade, cependant, les type d'interactions correspondantes à plusieurs isosurfaces qui ne sont pas apparents. Afin de distinguer entre eux, la densité orientée par le signe de λ_2 est en outre utilisée (comme dans la courbe 2D). Un schéma de coloration RVB est choisi pour classer les interactions. Les interactions déstabilisantes de type II sont colorées en rouge, celle stabilisatrices de type I en bleu et enfin dites faibles délocalisées de type III en vert. Une intensité marquée des isosurfaces rouge et bleue (à savoir une couleur plus foncée) est associée à une densité locale plus élevée et donc à une interaction plus forte.

2.4 Partitionnement d'espace restreint

Un partitionnement Ω -restreint (Ω -RSP) de l'espace consiste en une subdivision du volume du système dans des zones de remplissage d'espace qui ne se chevauchent pas et dont la compacité maximale est telle que l'intégrale de la propriété de commande sur une région donne Ω .

Une stratégie pour extraire des informations sur un système est d'examiner certaines propriétés sur des échantillons caractérisés par la même quantité (choisie), permettant ainsi de comparer les résultats échantillonnés. L'espace restreint se divisant en régions extrêmement petites, à savoir les échantillons sur le système étudié pour nous, se fait selon une qualité choisie Ω connue sous le nom de propriété de contrôle. Il en résulte une division Ω -restreinte de l'espace en régions nommées μ_i de volume V_i centrée à une position choisie a_i . La propriété de commande régule le partitionnement de l'espace et détermine donc le volume des régions en satisfaisant la condition qu'une valeur Ω fixe sera enfermée en elle. Chaque région atteindra un volume tel que cette condition, la restriction Ω , soit remplie. La propriété d'échantillonnage est alors évaluée à chacun des centres a_i de la région.

Le système est divisé en zones de remplissage d'espace non chevauchantes respectant la restriction

Ω et étant aussi compactes que possible.

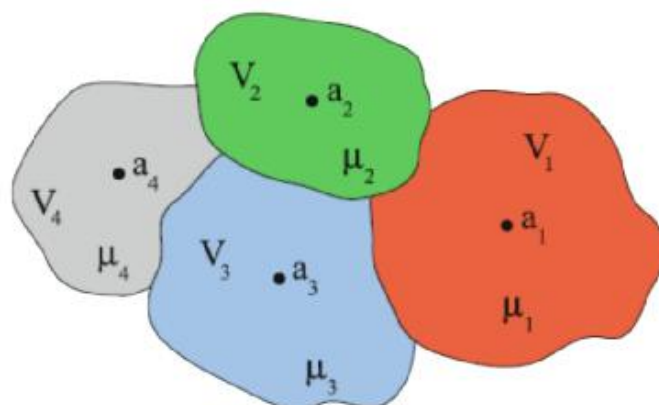


FIGURE 2.12 – Représentations du résultat d'une partition Ω -restreinte de l'espace.

2.4.1 Propriétés atomiques

Après avoir défini un atome dans une molécule, on peut au moins en principe, déterminer toutes les propriétés d'un atome dans une molécule. Le plus simple à illustrer est le volume atomique, qui est simplement la somme de tous les éléments de volume qui occupent tout l'espace défini par les surfaces interatomiques et le contour $\rho = 0,001$ u.a. Plus exactement, il est l'intégrale de tous les éléments de volume $d\tau$ sur le bassin atomique. Si on dénote le bassin atomique par Ω , alors le volume de l'atome est donné par :

$$v(\Omega) = \int_{\Omega} d\tau \quad (2.20)$$

Une autre propriété qui est en principe facilement évaluée est la population d'électrons de l'atome $N(\Omega)$. Ceci est obtenue en intégrant la densité d'un élément de volume sur le bassin atomique :

$$N(\Omega) = \int_{\Omega} \rho d\tau \quad (2.21)$$

La charge atomique $q(\Omega)$ est alors simplement obtenue sous forme de $Z_{\Omega} - N(\Omega)$, où la population d'électrons est soustraite de la charge du noyau à l'intérieur du bassin atomique.

2.4.2 Moments dipolaires atomique

Le moment dipolaire atomique peut être obtenue en intégrant le moment d'un élément de volume ($\rho r_{\Omega} d\tau$) sur le bassin atomique. Le moment dipolaire atomique $\vec{M}(\Omega)$, où \vec{r}_{Ω} est un vecteur centré sur le noyau de l'atome, est alors

$$\vec{M}(\Omega) = \int_{\Omega} \rho r_{\Omega} d\tau \quad (2.22)$$

Ce moment mesure l'étendue et la direction du décalage du nuage de charge électronique d'un atome par rapport au noyau. La quantité $\vec{M}(\Omega)$ peut effectivement être considérée comme **un moment dipolaire intra-atomique**. Le moment dipolaire intra-atomique de chaque atome contribue au moment du dipôle moléculaire total. Mais il y a une autre contribution, à savoir le dipôle interatomique issu des charges atomiques ponctuelles situées aux positions nucléaires, appelée moment de transfert de charge \vec{M}_{CT} . Le moment dipolaire moléculaire total \vec{M}_{mol} est donné par :

$$\vec{M}_{mol} = \sum_{\Omega} q(\Omega)X_{\Omega} + \sum_{\Omega} \vec{M}(\Omega) = \vec{M}_{CT} + \vec{M}_{atome} \quad (2.23)$$

Où \vec{M}_{CT} est le moment de transfert de charge, \vec{M}_{atome} est la collection de dipôles intra-atomiques (due à des changements dans les nuages de charge) et X_{Ω} sont les positions nucléaires des atomes, mesurés d'une origine commune.

2.4.3 Additivité des propriétés atomiques

Un avantage important des atomes finis défini par AIM est qu'ils ne se chevauchent pas, ce qui n'est généralement pas vrai pour les atomes définis par les orbitales. Chaque atome a une limite nette et bien définie à l'intérieur de la molécule, donnée par ses surfaces interatomiques. Les atomes s'intègrent exactement l'un dans l'autre, ne laissant aucune lacune. En d'autres termes, la forme et le volume des atomes sont additifs. Ceci est vrai aussi pour d'autres propriétés physiques d'un atome, comme la population d'électrons et la charge.

2.5 Références

- [1] RICHARD F. W. BADER. A quantum theory of molecular structure and its applications. *Chem. Rev*, 91 :893–928, 1991. [12](#)
- [2] R. F. W Bader. *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*. Inter Editions, 1990. [12](#), [15](#), [19](#)
- [3] P. Popelier. *Atoms in Molecules : An Introduction*. Prentice Hall, Harlow, U.K, 2000. [12](#), [17](#)
- [4] S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov, C. J. Humphreys, and A. P. Sutton. <http://ifips-physique.wikispaces.com/file/view/charge.pdf>. [13](#)
- [5] Merad Boudia Ismet. Analyse topologique de la densité électronique pour le calcul des propriétés locales : une étude ab- initio. [14](#), [16](#), [17](#)
- [6] B Silvi. *Phys Chem A*, 107 :3081–3085, 2003. [20](#), [21](#), [22](#)

- [7] KE Edgecombe AD Becke. *Chem Phys*, 92 :5397–5403, 1990. [20](#)
- [8] CF von Weizsacker. *Z Phys*, 96 :431–458, 1935. [21](#)
- [9] J Flad R Nesper H Preuss HG von Schnering A Savin, AD Becke. *Angew Chem Int Ed Engl*, 30 :409–412, 1991. [21](#)
- [10] TA McCormick JK Burdett. *J Phys Chem A*, 102 :6366–6372, 1998. [21](#)
- [11] RF Nalewajski. *J Phys Chem A*, 44 :10038–10043, 2005. [21](#)
- [12] JF Dobson. *J Chem Phys*, 94 :4328–4332, 1991. [21](#)
- [13] FR Wagner Y Grin M Kohout, K Pernal. *Theor Chem Acc*, 112 :453–459, 2004. [21](#)
- [14] JE Marsden RH Abraham. *Foundations of mechanicsn*. Addison Wesley, Reading, 1994. [22](#)
- [15] P Hoffmann A Savin O Jepsen R Nesper U Haussermann, S Wengert. *Angew Chem Int Ed Engl*, 33 :2069–2073, 1994. [22](#)
- [16] MA Blanco A Martin Pendás, E Francisco. *Chem Phys Lett*, 454 :396–403, 2008. [22](#)
- [17] P. Mori-Sanchez J. Contreras-Garcia A. J. Cohen W. T. Yang E. R. Johnson, S. Keinan. Revealing noncovalent interactions. *Journal of the American Chemical Society*, 2010. [24](#), [25](#)
- [18] P.; Kohn Hohenberg. Inhomogeneous electron gas. *W. Phys. ReV*, 1964. [24](#)

Chapitre 3

Contribution personnelle et Applications

3.1 Étude des propriétés structurales et électroniques via l'approche *ab-initio*

3.1.1 Préambule de nos calculs

Dans ce chapitre, nous effectuons une étude *ab-initio* sur quatre différents composés cristallins possédant chacun une nature chimique spéciale. Cette étude vise à comprendre la nature chimique de ces derniers. Ici, les calculs de la structure électronique des premiers principes sont basés sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) et réalisés à l'aide du package de simulation *ab-initio* de Vienne (VASP). Pour le traitement des interactions échange corrélation nous empruntons l'approximation du gradient généralisé (GGA) dans le schéma de Perdew-Burke-Ernzerh (PBE)[1]. Tandis que, les interactions électron-ion ont été traitées via des potentiels d'ondes augmentées projetées (PAW). Les potentiels de PAW avec nombre spécifique des électrons en tant que des électrons de valence ont été adoptés respectivement pour les atomes propres de chaque composée. Un seuil d'énergie cinétique et des mesh de Monkhorst-Pack pour l'échantillonnage de la zone de Brillouin ont été choisis automatiquement après chaque test de convergence. La relaxation atomique s'est terminée lorsque la variation de l'énergie totale par atome converge vers moins de 1 meV.

La démarche adaptée pour optimiser les propriétés structurales des composés à étudier consiste à définir les positions atomiques, ensuite à déterminer le nombre des points k nécessaires pour faire converger l'énergie totale, et finalement à optimiser les paramètres de maille. L'énergie totale a été calculée pour chaque composé en faisant varier le volume en fonction de l'énergie afin de déterminer les paramètres de maille d'équilibre et les modules de compression B et delà, les courbes $E(V)$ ont été ajustées par le code `gibbs`[2]. Ce code possède dans sa bibliothèque au plus de l'équation conventionnelle de Murnaghan, d'autres formes d'équations d'états ajustables selon la nature du composé étudié. Ce choix est justifié du faite que deux des composés étudiés ont plus au moins un comportement moléculaire (CO_2 et le BeCl_2). Les valeurs calculées des paramètres de maille (a , b et c), le module de compressibilité B et sa dérivée première B' sont obtenus par l'approche GGA-PBE. Nos paramètres prédits sont récapitulés dans le tableau 3.1.

TABLEAU 3.1 – Paramètres de maille en (Å), module de compressibilité B et sa dérivée B' en (GPa), calculés à l'équilibre pour les quatre composés ; les résultats sont comparés aux données expérimentales.

Composé	a	b	c	B	B'
NaCl	5.83	5.83	5.83	24.29	4.65
expérience[3]	5.57	5.57	5.57	28.50	–
Ge_2	5.11	5.11	5.11	67.64	4.70
expérience[4]	5.65	5.65	5.65	74.9	–
BeCl_2	5.25	5.74	6.59	24.29	4.652
CO_2	5.62	5.62	5.62	67.64	4.70

Le Germanium (Ge)

Le Germanium est un élément chimique ayant le symbole Ge et de numéro atomique 32. C'est un métalloïde brillant, dur, blanc grisâtre dans le groupe de carbone, chimiquement similaire à son groupe voisin de l'étain et du silicium. Le germanium pur est un semi-conducteur avec une apparence similaire au silicium élémentaire. Comme le silicium, le germanium réagit naturellement et forme des complexes avec l'oxygène dans la nature. Contrairement au silicium, il est trop réactif et se trouve naturellement sur terre à l'état libre (élémentaire). Pour former un système cristallin notre choix c'est porté sur le cristal formé de deux atomes de Ge.

Propriétés structurales

Le Germanium cristallise dans la structure fcc (cubique face centrée) du groupe d'espace ($n^{\circ}225$). Sa maille élémentaire contient 2 atomes positionnés en $(0, 0, 0)$ et $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ (voir Figure 3.1a). L'optimisation du volume (voir Figure 3.1b) par l'approximation $GGA - PBE$ a donné une valeur de maille optimisée de ($a = 5.11 \text{ \AA}$), celle-ci est en bonne accord avec le paramètre expérimentale ($a = 5.65 \text{ \AA}$) prédit par la diffraction des rayons X de la référence [4]. Il faut noter que le bulk de ce composé est assez faible même si sa nature est covalente.

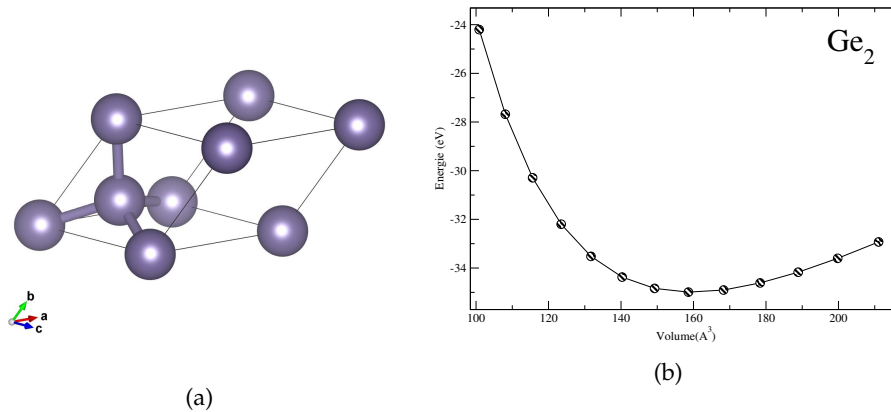


FIGURE 3.1 – (a) Schématisation de la structure tridimensionnelle du cristal du Germanium. (b) Graphique de l'énergie en fonction de volume du Germanium

Propriétés électroniques

Pour comprendre la nature chimique du Ge, nous commençons par analyser la répartition de ces orbitales énergétiques (Pdos). La figure 3.2 représente la structure de bande et la densité d'états correspondante calculée par l'approche $GGA - PBE$. Un premier coup d'oeil sur la structure de bande stipule que le Germanium est semi-métallique avec un gap indirect de valeur proche de zéro. Il faut noter que l'approche GGA utilisée surestime la valeur du gap utilisé de 30%, on peut trouver d'autres calculs qui prédisent ce composé est semi-conducteur. Notre choix dans ce mémoire n'est pas de faire une prédiction exacte du gap, mais nous invitons les lecteurs à voir ces études. La projection des orbitales atomiques montre que la majorité des états $Ge(d)$ sont situés au niveaux énergétiques dans la marge $[-35, -30] \text{ eV}$. La plus grande contribution des états $Ge(s)$ prennent place dans les énergies $[-29, -20] \text{ eV}$. Cependant, même si les $Ge(p)$ sont majoritaires entre $[-20, E_f]$, il existe plusieurs hybridations entre leurs états s, p et d du Ge. Toutefois, les états de conduction sont plutôt constitués d'orbitales d avec quelque mixage avec les autres états.

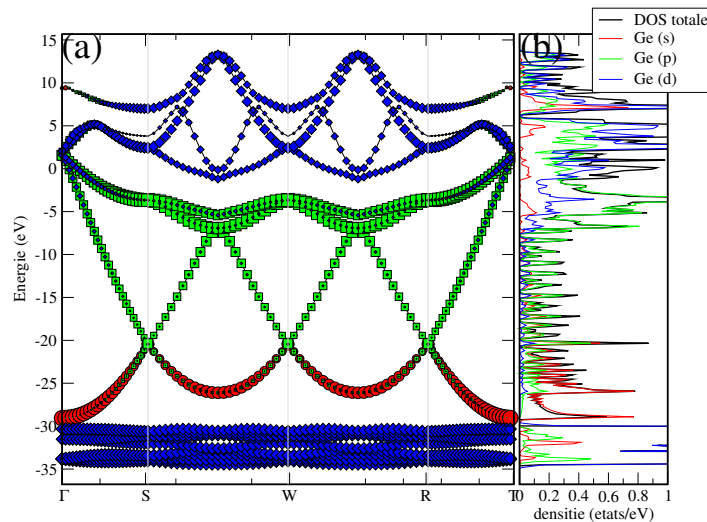


FIGURE 3.2 – (a) Représentation de la structure de bande du Ge. (b) Densité d'états totale et partiel correspondante.

3.1.2 Chlorure de sodium

Le chlorure de sodium est un composé chimique ionique de formule NaCl. Ce composé a une maille élémentaire cubique à faces centrées d'anions avec un réseau interpénétrant de cations fcc (ou vice-versa). La cellule semble identique, que vous commencez avec des anions ou des cations sur les coins. Chaque ion est à 6 coordonnées et possède une géométrie octaédrique locale.

Propriétés structurales

Les ions de chlorure ont un type d'agencement cfc, ils sont situés aux coins et au centre de chaque face du cube. Les ions de sodium ont six ions de chlorure autour d'eux, de groupe d'espace spatial. $Fm\bar{3}m, (n : 225)$. La maille élémentaire contient 2 atomes Cl positionnés à $(0, 0, 0)$ et un Na à $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$. Les paramètres de maille expérimentaux sont donnés par $a = 5.64 \text{ \AA}$ (Tableau 3.1).

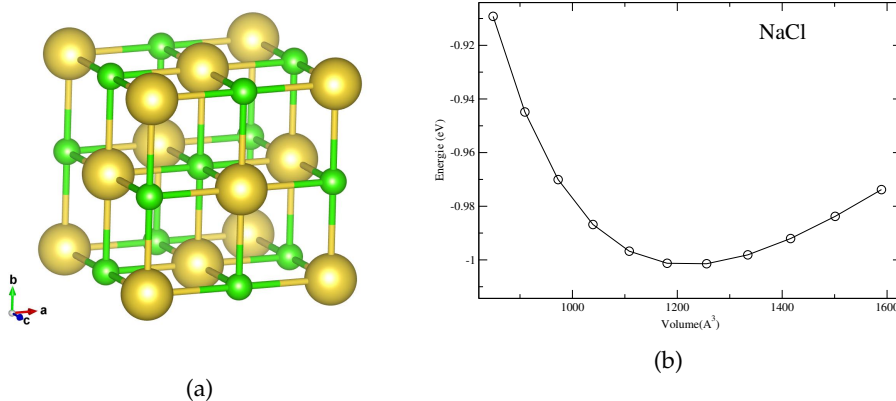


FIGURE 3.3 – (a) Schématisation de la structure cristalline du NaCl. (b) Graphe de l'énergie en fonction de volume du NaCl.

Propriétés électroniques

La figure 3.8 représente la structure de bande et la densité d'états correspondante au Chlorure de sodium calculée par l'approche GGA-PBE. La largeur de la bande interdite prédite par nos calculs est de 4.68 eV avec un gap direct $\Gamma - \Gamma$. La répartition des orbitales énergétiques calculées via le Pdos donne une image claire de la nature chimique du composé étudié. La projection des orbitales atomiques montre que la majorité des orbitales $Cl(s)$ sont situés au états énergétiques dans la marge $[-13, -12]$ eV. Ainsi que la contribution majoritaire des orbitales $Cl(p)$ se trouve entre -1.7 et E_F avec des hybridations $Na(s)$ et $Na(p)$. Les états de conduction sont constitués d'un mixage d'états $Na(s)$, $Na(p)$, $Cl(s)$ et $Cl(p)$.

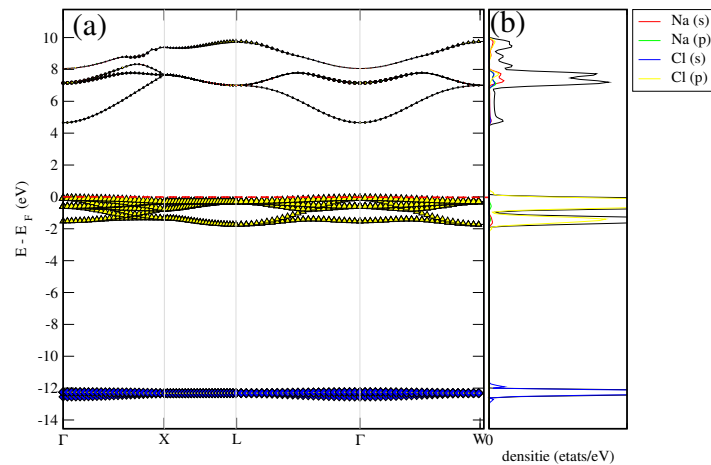


FIGURE 3.4 – (a) Représentation de la structure de bande du NaCl. (b) Densité d'états totale et partiel correspondante.

3.1.3 Chlorure de béryllium

Le chlorure de béryllium est un composé inorganique de formule $BeCl_2$. C'est un solide hygroscopique incolore qui se dissout bien dans de nombreux solvants polaires. Le solide est un polymère uni-dimensionnel constitué de tétraèdres de bord partagés.

Propriétés structurales

Le $BeCl_2$ cristallise dans la structure (Ibam) du groupe d'espace ($n^\circ 72$). Sa maille élémentaire contient 2 atomes positionnés en $(0, 0, 0.25)$ et $(0.60, 0.69, 0)$ (voir Figure 3.8(a)). L'optimisation du volume (voir Figure 3.8(b)) par l'approximation $GGA - PBE$ à donner des valeurs des paramètres de maille optimisés de $(a = 5.25, b = 5.74, c = 6.59 \text{ \AA})$.

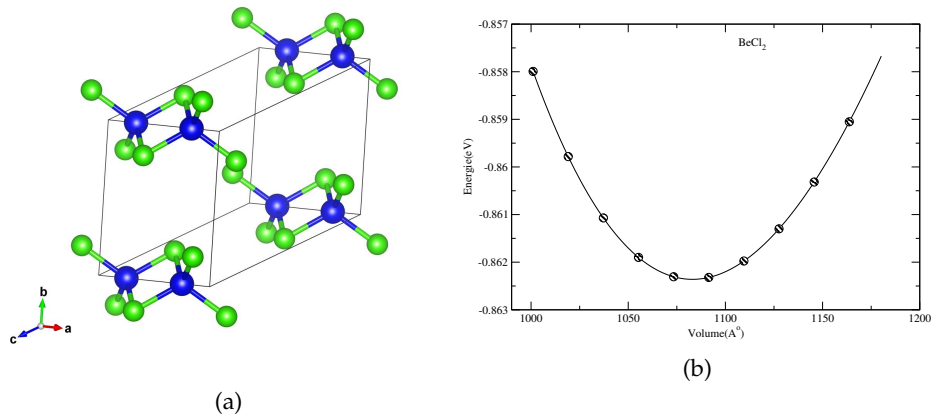


FIGURE 3.5 – (a) Schématisation de la structure cristalline du BeCl_2 . (b) Graphe de l'énergie en fonction de volume du BeCl_2

Propriétés électroniques

La figure 3.6 donne la structure de bande et les densités d'états (DOS et Pdos) correspondantes au Chlorure de béryllium calculée par l'approche $GGA - PBE$. D'après la largeur du gap énergétique, on conclut que ce composé est un isolant de 6.18 eV à gap direct $\Gamma - \Gamma$, cela est dû à sa nature moléculaire. La projection des orbitales stipule que la majorité des états $\text{Cl}(s)$ sont situés dans la marge $[-14.5, -12.7]$ eV avec une hybridation avec des orbitales $\text{Be}(s)$. La contribution majoritaire des orbitales $\text{Cl}(p)$ est située entre -4 eV et E_F avec quelques contributions des orbitales $\text{Cl}(s)$ et $\text{Be}(s)$ entre $[-4, -3]$ eV. Les états de conduction sont constitués de mixage d'états $\text{Be}(s)$, $\text{Cl}(p)$ et $\text{Cl}(s)$.

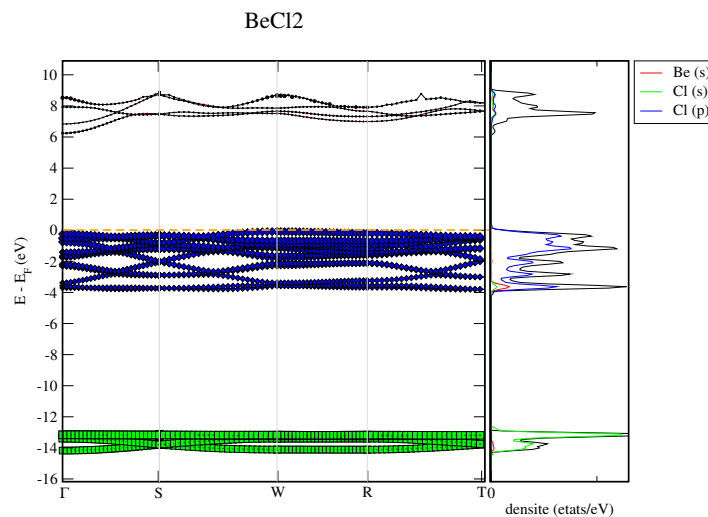


FIGURE 3.6 – (a) Représentation de la structure de bande du BeCl_2 . (b) Densité d'états partiel correspondante.

3.1.4 Dioxyde de carbone dans la phase I (phase Pa3)

A pression zéro, le dioxyde de carbone (formule chimique CO_2) prend la forme d'un gaz incolore et inodore qui est vital pour la vie sur terre. Ce composé chimique d'origine naturelle est constitué d'un atome de carbone doublement lié de manière covalente à deux atomes d'oxygène. Sa forme moléculaire à une structure linéaire de la forme ($O = C = O$). A pression et températures ambiantes, le CO_2 est une molécule linéaire dans laquelle les atomes de carbone et d'oxygène sont fortement liés par une double liaison covalente. En appliquant une pression de 0.6 GPa (6000 atmosphères à température ambiante, le dioxyde de carbone cristallise dans la même structure que celle observée à basse température, appelée communément la 'glace sèche', ou phase I. Ce solide est l'archétype des solides moléculaires, pour lesquels l'énergie de liaison entre les molécules est faible, comparée à celle des liaisons internes. Pour pouvoir effectuer nos calculs on a opté pour sa forme cristalline sous forme de glace ordonnée, voir figure 3.7b (a).

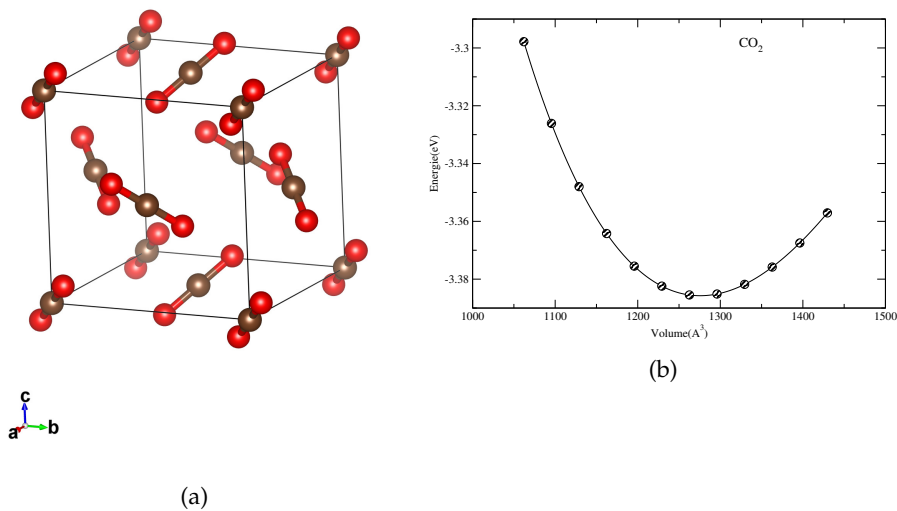


FIGURE 3.7 – (a) Représentation tridimensionnelle cristalline du CO_2 solide. (b) Graphe de l'énergie en fonction de volume du CO_2 solide

Propriétés électronique

La figure 3.8 donne la structure de bande ainsi que les densités d'états (DOS et Pdos) correspondantes au glace sèche calculée par l'approche $GGA - PBE$. La largeur du gap énergétique de $6.72 eV$ indique que ce composé est un isolant à gap direct. La projection des orbitales établit que la majorité des états $O(s)$ sont situés dans la marge $[-21.0, -19.1] eV$ avec une hybridation avec des orbitales $C(s)$ et $O(pxy)$ dans la marge $[-21.0, -20.2] eV$ et avec des orbitales $C(pxy)$ et $C(pz)$ dans la marge $[-20.3, -19.1] eV$. La contribution majoritaire des orbitales $O(pxy)$ est située entre $-5.8 eV$ et E_F avec de mixage d'états $O(s)$, $C(pxy)$, $C(pz)$ entre $[-5.8, -3.1] eV$ et d'états $O(pz)$ entre $[-1.36, E_F] eV$. Les états de conduction localisés entre $[6.60, 9.20] eV$ sont constitués de mixage d'états $C(pxy)$, $C(pz)$, $O(pxy)$ et $O(pz)$.

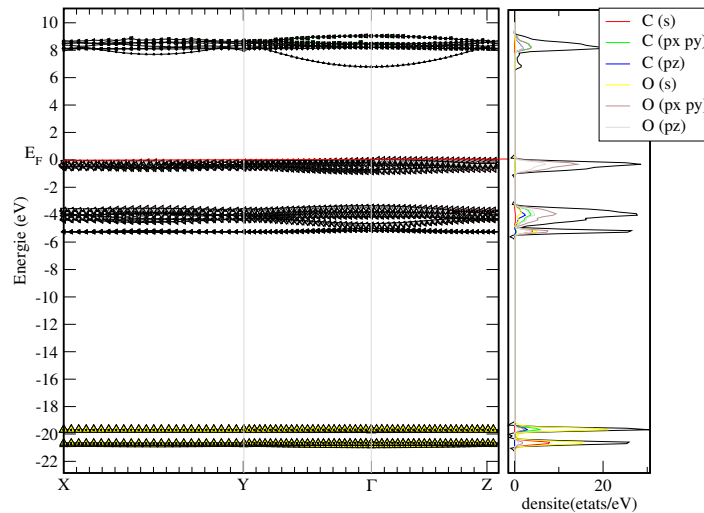


FIGURE 3.8 – (a) Représentation de la structure de bande du CO_2 . (b) Densité d'états totale et partiel correspondante.

3.2 Traitement de la fonction d'onde électronique

3.2.1 Description de l'algorithme

Pour pouvoir décomposer les densités de charges dans nos composés cristallins, on a restreint de considérer leur aspect symétrique de la maille primitive étudiée dans l'espace direct. La maille de Wigner-Seitz (WS) est un type particulier de cette maille qui est construite comme la région de l'espace la plus proche d'un noeud du réseau que de n'importe quel autre noeud. La subdivision de cette cellule peut être aussi considérée comme une construction adaptative de la grille. Dans cette section, on décrit les aspects de cet algorithme :

1. La cellule de WS est réduite à un nombre de tétraèdres, chacun d'eux est récursivement subdivisé en une grille tétraédrique.
2. Les noeuds de la grille sont assimilés à des atomes par le traçage en montant des chemins de gradients, plusieurs techniques de traçage du chemin du gradient et leurs effets sur l'intégration sont étudiés, incluant le choix de traceur du chemin et l'utilisation de l'information de la grille pour activer l'attribution de l'atome à la grille de points.
3. Le tétraèdre généré dans le premier pas est intégré pour récupérer les propriétés atomiques.

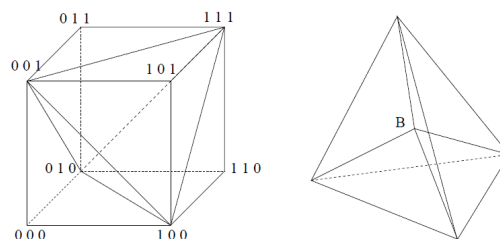


FIGURE 3.9 – Division de la cellule unitaire en cinq tétraèdres à gauche et son barycentre de Voronoï à droite.

Pour valoriser nos calcul prenons le cristal du NaCl étudié dans la section précédente est prit comme un modèle pour l'analyse des différentes parties de l'algorithme de subdivision. La densité de c a été obtenue au moyen de la méthode APW, qui est un bon choix pour un système ionique.

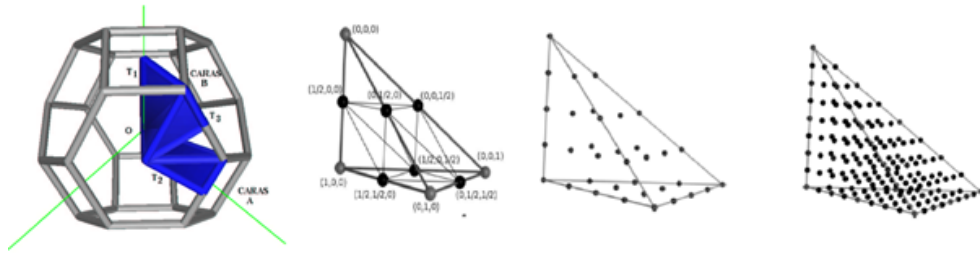


FIGURE 3.10 – Schéma de partitionnement : les sommets du tétraèdre originaux (boules grises), les nouveaux sommets (boules noires) et leurs coordonnées convexes et les bords du nouveau tétraèdre. La seconde ($L = 2$) et troisième ($L = 3$) au niveau des grilles.

3.2.2 Construction de la grille récursive

Dans une première étape, les (coins) de la cellule de WS sont désignés comme sommets du polyèdre de Voronoï. Un nombre relativement faible de points du réseau est favorisé selon un simple algorithme $\mathcal{O}(N^3)$: les (coins) sont représentés comme des centres de sphères qui passent à travers les points du réseau non-colinéaire et l'origine $(0, 0, 0)$ [5]. Il faut veiller à accommoder les cristaux obtenus par des petites déformations de formes cellulaires à symétrie très élevée.

Ensuite, la cellule de WS est partitionnée en tétraèdre en reliant les (coins), et éventuellement les centres de faces à l'origine. En utilisant la symétrie locale de l'origine, on trouve une symétrie unique du tétraèdre, réduisant la WS en (la cellule irréductible de WS, IWS) n_1 tétraèdre (le tétraèdre de IWS, IWST). La WS, IWS, et IWST du NaCl sont montrés sur la figure 3.11. L'intégration de IWS est équivalente par symétrie, à l'intégration de la cellule entière. Ce processus diminue le coût d'intégration par un facteur égal à l'ordre du groupe de symétrie de l'origine. C'est possible de déplacer l'origine de la cellule de WS pour trouver la symétrie la plus favorable. L'utilisation des tétraèdres au lieu des cubes ajoute une complexité à la subdivision, cependant cela a un grand avantage dans le cas des systèmes de haute symétrie comme les cubes à face centrés [5].

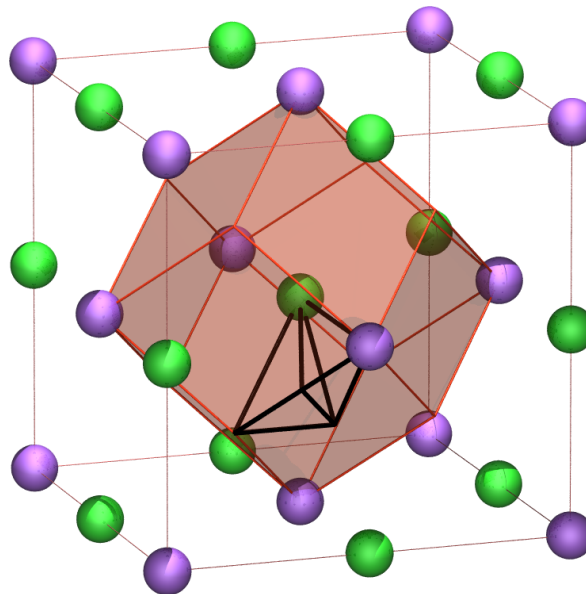


FIGURE 3.11 – Schématisation de la cellule WS et son IWS décomposé pour le composé NaCl. L'ordre du groupe de symétrie est de 48 ($m3m$), ici le nombre de tétraèdres est réduit de 96 à 2.

Focalisons nous sur la cellule irréductible de WS (IWST), de (coins) x_0, \dots, x_3 , en coordonnées carté-

siennes. Si $v_i = x_i - x_0$, $i = 1, 2, 3$ représentent les bords de IWST, les volumes IWIWS,T, et WS de donnés par [5] :

$$V_{\text{IWST}} = V_0^t = \frac{1}{6} |v_1 \cdot (v_2 \times v_3)|, \quad (3.1)$$

$$V_{\text{IWS}} = \sum_{t=1}^{n_t} V_0^t, \quad (3.2)$$

$$V_{\text{WS}} = N_g \sum_{t=1}^{n_t} V_0^t, \quad (3.3)$$

Où N_g est l'ordre du groupe de symétrie origine et t varie le long de IWST. Généralement, si P_Ω^t est l'intégrale de $p(r)$ le long de IWST, t assimile le nombre de bassin Ω . La cellule et les propriétés atomiques sont données par [5] :

$$P_\Omega^{\text{WS}} = N_g \sum_t P_\Omega^t, \quad (3.4)$$

$$P_\Omega = \frac{N_g}{m(\Omega)} \sum_t P_\Omega^t, \quad (3.5)$$

Où $m(\Omega)$ est la multiplicité de l'atome.

L'intégration est procédée en appliquant le schéma de la subdivision récursive à l'IWST. Dans une première étape, l'IWST est fractionnée en huit en placent de nouvelles coins dans le milieu de chaque bord. Les petits tétraèdres sont subdivisés encore en huit, etc. La représentation graphique de cette procédure est montrée sur la figure 3.10. On remarque bien que : L'IWST est partagée en un nombre de fois fixe, L_{max} . On dit que le tétraèdre appartient au niveau L s'il est obtenu en partitionnant IWST original en L fois. Il est facile de prouver que tous les tétraèdres de niveau L forme une IWST commune partageant le même volume :

$$V_L^t = \frac{V_0^t}{8^L}. \quad (3.6)$$

Pour plus de détails, nous invitons le lecteur à se référer à l'excellent travail de A. Otero-de-la-Roza [6].

3.2.3 Extraction des informations contenues dans les bassins

Extraire les propriétés atomiques des bassins demeure le principal challenge dans la théorie de l'atome dans les molécules (QTAIM) [7; 8]. Dans la QTAIM, l'espace réel est partagé en bassins qui sont associés à des atomes. Les points situent sur la surface qui délimitent ces bassins accomplissent la condition suivante :

$$\vec{\nabla}\rho(\vec{r}) \cdot \vec{n}(\vec{r}) = 0, \quad (3.7)$$

Où $\vec{n}(\vec{r})$ est le vecteur normale et $\vec{\nabla}\rho$ le gradient de la densité électronique. Dans cette voie, chaque atome est attribué à une région qui est composée de points traversés par les chemins de $\vec{\nabla}\rho$ provenant d'une petite sphère centrée au noyau. Les bassins atomiques sont les régions les plus petites possibles

contenant un atome, où l'énergie est uniquement définie. Les propriétés atomiques (P) sont calculées par l'intégration de leurs densités de propriétés associées ($\vec{p}(\vec{r})$) dans les bassins (Ω) :

$$P_{\Omega} = \int_{\Omega} p(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (3.8)$$

Les champs scalaires pour les volumes atomiques ($p = 1, P = V$) et pour les charges ($p = \rho, P = N$) sont facilement calculés, mais l'algorithme qui sera présenté s'applique pour n'importe quelle propriété. Si $p = l = -\frac{1}{4}\nabla^2\rho$, le théorème de divergence oblige son intégrale atomique (L_{Ω}) à s'annuler, qui peut être utilisé comme mesure de la qualité d'intégration dans Ω . L'utilisation du facteur $-\frac{1}{4}$ d'après la (QTAIM) apparaît dans la relation du viriel. En mécanique classique, le théorème du viriel est une relation générale qui s'applique à un système de plusieurs corps en interaction. Il relie les moyennes temporelles à ces énergies cinétiques et potentielles.

La détermination exacte des bassins atomiques est assez difficile. Beaucoup de méthodes ont été proposées pour l'intégration de ce problème, principalement désignées pour les molécules avec variation de degré de réussite. Ceux-ci inclus : l'intégration dans les coordonnées naturelles (flux) [9], quadratures de sphère autour des atomes couplés avec l'intégration radiale [10], l'intégration des éléments finis [9] et les méthodes basées sur les grilles de densité [11]. Dans ce mémoire, on s'intéresse seulement aux propriétés atomiques dans les solides, et notre argument est, que ce problème nécessite un traitement différent que dans les molécules. Les bassins atomiques dans les solides présentent des caractéristiques particulières, qui sont décrite dans la référence [11]. De plus cet algorithme est confronté aux problèmes avec des bassins qui contiennent des points critiques de ring (cycle) et de cage; la caractéristique qui est rare dans les molécules, mais qui s'applique dans les solides à nature infinie et périodique. Pour justifier cet énoncé, une méthode d'intégration basée sur les quadratures de sphère a été choisie. Nous utiliserons l'exemple de chlorure de sodium (NaCl). Pour cela deux quadratures de sphère connue ont été choisie : Lebedev et Gauss-Legendre, et intégré aux coordonnées radiales avec précision d'erreur adéquate.

$$|P_{\Omega} - \tilde{P}_{\Omega}| \leq |\varepsilon_{\text{ang}}| + 4\pi(m_{\text{rad}} + \delta_{\text{ias}}m_{\text{ias}}), \quad (3.9)$$

Avec ε_{ang} est l'erreur dans la quadrature angulaire δ_{ias} , la précision IAS, et :

$$m_{\text{rad}} = \max_{\theta, \phi} |\varepsilon_{\text{rad}}(\theta, \phi)|, \quad (3.10)$$

$$m_{\text{ias}} = \max_{\theta, \phi} \max_{[r_{\text{ias}}, \tilde{r}_{\text{ias}}]} |r^2 p(r, \theta, \phi)|, \quad (3.11)$$

Où $\varepsilon_{\text{rad}}(\theta, \phi)$ est l'erreur dans la quadrature radiale, r_{ias} et \tilde{r}_{ias} sont le rayon de IAS et son approximation pour une direction choisie (θ, ϕ) . Dans notre test, l'IAS est déterminée par bissection, avec une limite supérieur pour l'erreur de $\delta_{\text{ias}} = 10^{-8}$ bohr, et l'intégration radiale est faite avec la version modifiée de QUADPACK [12], qui assure une erreur relative plus faible que 10^{-10} a.u dans chaque propriété. Nous mesurons la qualité de l'intégration en utilisant :

$$\Delta Q_{\text{cell}} = \left| \frac{\sum_{\alpha} Q_{\alpha} - \sum_{\alpha} Z_{\alpha}}{\sum_{\alpha} Z_{\alpha}} \right|, \quad (3.12)$$

$$\Delta V_{\text{cell}} = \left| \frac{\sum_{\alpha} V_{\alpha} - V_0}{V_0} \right|, \quad (3.13)$$

$$L_{\text{cell}} = \left| \sum_{\alpha} L_{\alpha} \right|, \quad (3.14)$$

Où α varie le long des atomes dans l'unité de cellule; Q_{α} et V_{α} sont respectivement la charge et le volume intégré du bassin; Z_{α} sont les nombres atomique et V_0 est le volume de la cellule unitaire. Dans une intégration parfaite, les trois s'annuleront.

Les résultats de l'intégration des bassins de la densité de charge du NaCl au nombre grandissant de noeuds sont représentés sur la figure 3.12. Les erreurs du volume et en particulier de la charge convergent à un faible taux pour la quadrature de Lebedev et légèrement rapide mais irrégulière pour une quadrature de Gauss-Legendre. Ces erreurs peuvent être attribuées exclusivement à l'erreur de la quadrature angulaire, et légèrement à la forme des bassins.

Pour la propriété atomique P_{Ω} , la quantité intégrée sur une sphère autour de chaque atome est donnée par :

$$P(\theta, \phi) = \int_{r_{\beta}}^{r_{\text{IAS}}} r^2 p(r, \theta, \phi) dr. \quad (3.15)$$

La figure 3.12 représente les cas particuliers où le volume ($P = V, p = 1$), le nombre d'électron ($P = N, p = \rho$), et le Laplacien ($P = L, p = -\frac{1}{4}\nabla^2\rho$) intégrés dans les bassins du NaCl. L'intégration radiale entoure la région entre l'IAS (r_{IAS}) et une sphère complète contenant à l'intérieur d'un bassin de rayon r_{β} .

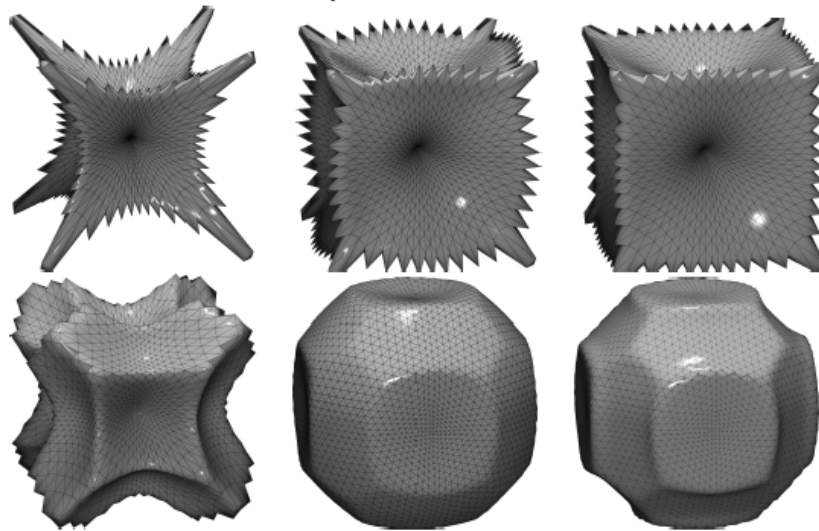


FIGURE 3.12 – Formes de $P(\theta, \phi) = \int_{r_{\beta}}^{r_{\text{IAS}}} r^2 p(r, \theta, \phi) dr$ du NaCl. $V(\theta, \phi)$ (à gauche), $N(\theta, \phi)$ et $L(\theta, \phi)$ (à droite) pour les atomes Na (en haut) et Cl (en bas).

Pour nos calculs de l'analyse topologique de la densité électronique, nous avons utilisé les codes : **dgrid**[13], **critic2**[14] et **criticw**[6].

3.3 Implémentation du script bash pour l'automatisation des analyses topologiques de la densité ρ et de ces scalaires

Le calcul des propriétés locales via la topologie de la densité électronique nécessite plusieurs étapes. Ces tâches peuvent être ardues si on ne suit pas la procédure de manière successive et homogène. Afin de simplifier les tâches liées à cette procédure nous avons opté dans ce mémoire à écrire un script **bash** de 512 lignes qui automatise les étapes de calcul, et fait appel à trois exécutables, des codes **criticw**, **critic2** et **dgrid**. **bash** est un langage de commandes utilisé dans le système Linux. Il permet de manipuler des fichiers et des dossiers en utilisant le Terminal. Chaque commande prend des arguments, des entrées et des sorties. A la fin de chaque commande, on doit appuyer sur Entrée. Ici, notre script se compose d'un programme principal (*main*) et de plusieurs fonctions. Nous allons essayer d'expliquer dans cette section la tâche de chacune de ces dernières.

Script 1 : Le programme principale nous donne l'opportunité de sélectionner la procédure a étudiée.

```

1 echo "#####"
2 echo "    Automatisation des calculs de la topologie    "
3 echo "                de la densite electronique                "
4 echo "    Master II– 2016–2017 par Benaissa Mohammed    "
5 echo "#####"
6 echo "_____ "
7 echo "Que voulez vous effectuer : une analyse avec l'approche 1:AIM, 2:ELF ou 3:NCI"
8 echo
9 set cdir =pwd
10 select=
11     until [ "$select" = "0" ]; do
12         echo ""
13         echo "#####      MAIN MENU"
14         echo "#####      1 – AIM"
15         echo "#####      2 – ELF"
16         echo "#####      3 – NCI"
17         echo "_____ "
18         echo "Pour sortir taper 0"
19         echo "_____ "
20         echo "Pour lancer les calculs taper 4"
21         echo "_____ "
22         echo -n "Entrer la sélection : "
23         read select
24         echo "#####"
25     case $select in
26         1 ) AIM_procedure ;;
27         2 ) ELF_procedure ;;
28         3 ) NCI_procedure
29         echo
30         ;;
31         4 ) echo "lancer les calculs"
32         run_job ;;
33         5 ) exit ;;
34         * ) echo "vous avez choisis de quitter le programme interactif"; exit 0
35     esac
36 done

```

Script 2 : La fonction AIM crée le répertoire correspondant au calcul, elle copie le fichier exécutable de code **critic** ainsi les fichiers de sortie de la densité de charge à analyser. Cette fonction nous propose plusieurs choix et génère le fichier d'entrée correspondant. Ici on peut ploter le gradient de la densité, calculer les charges et volumes locales ou faire une représentation 3D des bassins AIM avec leurs points critiques correspondants.

```

1 function AIM_procedure () {
2
3 mkdir                AIMdir

```

```

4 cp criticw          AIMdir
5 cp *.clmsum *.struct AIMdir
6 clear
7 echo
8 echo "##### ————— Que voulez vous effectuer , comme analyse ————— ##### "
9 echo
10 echo "1—plot du gradient de la densité électronique ,"
11 echo "2—calcul des charges et volumes locaux"
12 echo "3—plot du gradient, ces points critiques et les bassins correspondants"
13 select i in Den Char Bas ; do
14     if [ x$i = xDen ]; then
15         echo "plot de l'isosurface"
16         sleep 2
17         clear
18         break
19     elif [ x$i = xChar ]; then
20         echo "calcul des charges et volumes locaux"
21         sleep 2
22         clear
23         break
24     elif [ x$i = xBas ]; then
25         echo "plot du gradient, ces points critiques et les bassins correspondants"
26         sleep 2
27         clear
28         break
29     fi
30 done
31 echo $reponse
32 echo
33 echo "##### ————— étape de création des fichiers input ————— #####"
34 echo
35 cat > cristal.incritic << EOF
36 EOF
37 echo "le nom du composé étudié est celui du fichier struct"
38 name=$(ls *.struct | sed -e "s/.struct$//g")
39 echo
40 echo "Donc, ton composé est le : $name"
41 echo
42 echo "l'espace de groupe trouvé est le :"
43 echo
44 grep "LATTICE" GaAs.struct | awk '{print $3}'
45 echo "réécrivez cette espace sans le numéro et en mettant des espaces entre les lettres"
46 read space_groupe
47 echo "confirmez votre choix : 1, 2 ou 3"
48 read
49 echo "voulez vous ploter la densité (rho) ou son laplacien ou (lap)"
50 read toplot
51 echo "donner le choix du plan, par exemple 0 0 0 1 0 0 0 1 1"
52 read plan
53 echo
54 sleep 2
55 case $reponse in
56     1) echo "plot de la densité électronique"
57         echo "title cristal xxx space groupe sssss"           >> cristal.incritic
58         echo "iws 2"                                           >> cristal.incritic
59         echo "crystal"                                         >> cristal.incritic
60         echo "struct xxx.struct"                               >> cristal.incritic
61         echo "clm xxx.clmsum"                                   >> cristal.incritic
62         echo "endcrystal"                                       >> cristal.incritic
63         echo "auto newton 1.d-15"                               >> cristal.incritic #ajouter des
64         lignes à la fin
65         echo "set newgnuplot          "                         >> cristal.incritic
66         echo "grdvec"                                             >> cristal.incritic

```



```

66 echo "files xxx " >> cristal.incritic
67 echo "plane $plan" >> cristal.incritic
68 echo "rbcpall 2 2 2 2" >> cristal.incritic
69 echo "$toplot atan 101 101 51" >> cristal.incritic
70 echo "endgrdvec" >> cristal.incritic
71 echo "end" >> cristal.incritic
72 echo "votre fichier cristal.incritic a été créer"
73 cat cristal.incritic | sed -e "s/xxx/$name/g" cristal.incritic >> cristal_0
.incritic
74 cat cristal_0.incritic | sed -e "s/sssss/$space_groupe/g" cristal_0.incritic >>
cristal_final.incritic
75 rm -f cristal.incritic cristal_0.incritic
76 ;;
77 2) echo "plot du gradient, ces points critiques et les bassins correspondants"
78 echo "crystal xxx.struct" >> cristal.incritic
79 echo "load xxx.clmsum xxx.struct" >> cristal.incritic
80 echo "auto" >> cristal.incritic
81 echo "qtree 5" >> cristal.incritic
82 echo "basinplot method cube 4 output basin" >> cristal.incritic
83 echo "votre fichier cristal.incritic a été créer"
84 cat cristal.incritic | sed -e "s/xxx/$name/g" cristal.incritic >>
cristal_0.incritic
85 cat cristal_0.incritic | sed -e "s/sssss/$space_groupe/g" cristal_0.incritic >>
cristal_final.incritic
86 rm -f cristal.incritic cristal_0.incritic
87 ;;
88 3) echo "plot du flux et calcul des bassins atomiques"
89 echo "title cristal xxx space groupe ssss" >> cristal.incritic
90 echo "iws 3" >> cristal.incritic
91 echo "crystal" >> cristal.incritic
92 echo "struct xxx.struct" >> cristal.incritic
93 echo "clm xxx.clmsum" >> cristal.incritic
94 echo "endcrystal" >> cristal.incritic
95 echo "auto newton 1.d-15" >> cristal.incritic
96 echo "fluxprint options spg ssss" >> cristal.incritic
97 echo "fluxprint options stdout xxx.fluxsout" >> cristal.incritic
98 echo "fluxprint options tesselout catio3.fluxtout" >> cristal.incritic
99 echo "fluxprint options title xxx gradient paths" >> cristal.incritic
100 echo "fluxprint options every 50" >> cristal.incritic
101 echo "fluxprint ncp 1 4 4 1.d-3 1.d-7" >> cristal.incritic
102 echo "fluxprint end" >> cristal.incritic
103 echo "end" >> cristal.incritic
104 echo "votre fichier cristal.incritic a été créer"
105 cat cristal.incritic | sed -e "s/xxx/$name/g" cristal.incritic >>
cristal_0.incritic
106 cat cristal_0.incritic | sed -e "s/sssss/$space_groupe/g" cristal_0.incritic >>
cristal_final.incritic
107 rm -f cristal.incritic cristal_0.incritic
108 ;;
109 *)
110 echo "choix inconnu"
111 ;;
112 esac
113 mv cristal_final.incritic AIMdir
114 return $reponse
115 }

```

Script 3 : Afin de calculer les bassins correspondants aux domaines de localisations électroniques par la fonction ELF. Il est primordial de joindre la fonction de la densité de charge à cette procédure, ceci est dû au faite que l'intégration de cette fonction se fait à l'intérieure du bassin atomique de ρ . La procédure ELF crée le répertoire de calcul et les fichiers correspondants.

```

1 function ELF_procedure () {
2     mkdir ELFdir

```

```

3 cp dgrid-4.6e-linux64          ELFdir
4 clear
5 echo
6 echo "Que voulez vous effectuer , comme analyse "
7 echo
8 echo "1-calcul de la fonction ELF et RHO,"
9 echo "2-integration des charges et volumes locales"
10 select i in ELF1 ELF2; do
11     if [ x$i = xELF1 ]; then
12         echo "calcul de la fonction ELF et RHO"
13         sleep 2
14         clear
15         break
16     elif [ x$i = xELF2 ]; then
17         echo "integration des charges et volumes locales"
18         sleep 2
19         clear
20         break
21     fi
22 done
23 echo $reponse
24 echo
25 echo "étape de création des fichiers input"
26 echo
27 touch cristal.dgrid.inp-1
28 touch cristal.bassin_elk.inp-1
29 echo "pour créer votre fichier input"
30 echo "donner le paramètre du réseau en bohr (a)"
31 read ase
32 echo "donner le paramètre du réseau en bohr (b)"
33 read bse
34 echo "donner le paramètre du réseau en bohr (c)"
35 read cse
36 echo
37 echo "donner le paramètre de la grille"
38 read grille
39 g_a=$(echo "scale=0;$ase/$grille" | bc -l)
40 g_b=$(echo "scale=0;$bse/$grille" | bc -l)
41 g_c=$(echo "scale=0;$cse/$grille" | bc -l)
42 echo " votre grille est = $g_a, $g_b , $g_c"
43 echo "confirmez votre choix: 1 ou 2 "
44 read
45 echo
46 sleep 2
47 case $reponse in
48     1) echo "contruction du fichier dgrid_elk.inp"
49         echo ":TITLE" >> cristal.dgrid.inp-1
50         echo " :_____|" >> cristal.dgrid.inp-1
51         echo " ::test" >> cristal.dgrid.inp-1
52         echo " :_____|" >> cristal.dgrid.inp-1
53         echo ":KEYWORDS" >> cristal.dgrid.inp-1
54         echo " :_____|" >> cristal.dgrid.inp-1
55         echo "basis=elk.mte" >> cristal.dgrid.inp-1
56         echo "output=elk-dgrid_slices" >> cristal.dgrid.inp-1
57         echo ":CHOOSE THE DESIRED PROPERTIES" >> cristal.dgrid.inp-1
58         echo " :_____|" >> cristal.dgrid.inp-1
59         echo "compute=ELF" >> cristal.dgrid.inp-1
60         echo "compute=RHO" >> cristal.dgrid.inp-1
61         echo " :_____|" >> cristal.dgrid.inp-1
62         echo "GRID_DEFINITION: vectors" >> cristal.dgrid.inp-1
63         echo " :_____|" >> cristal.dgrid.inp-1
64         echo " : X Y Z" >> cristal.dgrid.inp-1
65         echo " :_____|" >> cristal.dgrid.inp-1

```

```

66 echo "origin: 0.0 0.0 0.0" >> cristal.dgrid.inp-1
67 echo "INTERVALS:" >> cristal.dgrid.inp-1
68 echo " :-----" >> cristal.dgrid.inp-1
69 echo "i-vector: ased 0.0 0.0 grille_1" >> cristal.dgrid.inp-1
70 echo "j-vector: 0.0 bsed 0.0 grille_2" >> cristal.dgrid.inp-1
71 echo "k-vector: 0.0 0.0 csed grille_3" >> cristal.dgrid.inp-1
72 echo "" >> cristal.dgrid.inp-1
73 echo "divide_grid= 4 slices" >> cristal.dgrid.inp-1
74 echo "" >> cristal.dgrid.inp-1
75 echo "END" >> cristal.dgrid.inp-1
76 echo "votre fichier cristal.dgrid.inp-1 a été créer"
77 cat cristal.dgrid.inp-1 | sed -e "s/ased/$ase/g" -e "s/bsed/$bse/g" -e "s/csed/$cse/g
" \
78 -e "s/grille_1/$g_a/g" -e "s/grille_2/$g_b/g" -e "s/grille_3/$g_c/g" \
79 cristal.dgrid.inp-1 >> cristal.dgrid_f.inp-1
80 rm -f cristal.dgrid.inp-1 cristal.bassin_elk.inp-1
81 mv cristal.dgrid_f.inp-1 ELFdir
82 ;;
83 2) echo "contruction du fichier bassin_elk.inp"
84 echo "donner le top de l'isosurface"
85 read toptiso
86 echo " :TITLE" >> cristal.bassin_elk.inp-1
87 echo " :-----|" >> cristal.bassin_elk.inp-1
88 echo " :test" >> cristal.bassin_elk.inp-1
89 echo " :-----|" >> cristal.bassin_elk.inp-1
90 echo " :KEYWORDS" >> cristal.bassin_elk.inp-1
91 echo " :-----" >> cristal.bassin_elk.inp-1
92 echo "property =elk.mte.elf_r" >> cristal.bassin_elk.inp-1
93 echo "integrate=elk.mte.rho_r" >> cristal.bassin_elk.inp-1
94 echo "output=out-slices0" >> cristal.bassin_elk.inp-1
95 echo "top=$toptiso" >> cristal.bassin_elk.inp-1
96 echo "eli_core" >> cristal.bassin_elk.inp-1
97 echo "symmetry=translation i j k" >> cristal.bassin_elk.inp-1
98 echo "" >> cristal.bassin_elk.inp-1
99 echo "attractors slices=4 slices0" >> cristal.bassin_elk.inp-1
100 echo "" >> cristal.bassin_elk.inp-1
101 echo "END" >> cristal.bassin_elk.inp-1
102 echo "votre fichier cristal.bassin_elk.inp-1 a été créer"
103 rm -f cristal.dgrid.inp-1
104 mv cristal.bassin_elk.inp-1 ELFdir
105 ;;
106 *)
107 echo "choix inconnu"
108 ;;
109 esac
110 return $reponse
111 }

```

Script 4 : La fonction NCI copie les fichiers issus du code *vasp* : POTCAR, POSCAR et CHGCAR dans leur répertoire correspondant, crée par cette dernière pour cette tâche. **NCI_procedure ()** construit un fichier d'entré du code **critic2** en utilisant POSCAR et CHGCAR de la structure étudiée.

```

1 function NCI_procedure () {
2   mkdir                               NCIdir
3   cp *CAR                             NCIdir
4   declare -a Ai
5   declare -a ZVi
6   echo "Pour effectuer une analyse NCI "
7   echo "copier le fichier POICAR dans le répertoire en cours"
8   echo
9   echo "les atomes utilisés sont"
10  Ai=$(grep "TITEL =" POTCAR |awk '{print$4}' )
11  echo "leurs Zvalences sont"

```

```

12 ZVi=$(grep "ZVAL =" POTCAR |awk '{print$6}')
13 ip="${Ai[@]}"
14 tableau1=( ${ip//./ } )
15 echo ${tableau1[@]}
16 is="${ZVi[@]}"
17 tableau2=( ${is//./ } )
18 echo ${tableau2[@]}
19     cat > nci.incritic << EOF
20     crystal POSCAR ${tableau1[0]} ${tableau1[1]} ${tableau1[2]} ${tableau1[3]}
21     load CHGCRAR
22     zpsp ${tableau1[0]} ${tableau2[0]} ${tableau1[1]} ${tableau2[2]} ${tableau1[2]} ${
tableau2[4]} ${tableau1[3]} ${tableau1[8]}
23     auto
24     qtree 5
25     ## Simple nciplot
26     nciplot
27     nstep 100 100 100
28     molmotif
29     endnciplot
30 EOF
31 mv nci.incritic NCIdir
32 cp POTCAR NCIdir
33 cp critic2 NCIdir
34 return $reponse
35 }

```

Script 5 : Il faut noter que le code **dgrid** effectuant l'analyse via la fonction ELF, est séquentiel dans sa version originale, notre contribution essentielle dans ce mémoire consiste à paralléliser cette tâche en partageant les blocs de calculs en morceaux. Même si il paraît un peu complexe, le script suivant peut être résumé de la façon suivante

- La première tâche consiste à chercher l'environnement parallèle de l'ordinateur utilisé. Ici, une configuration **openmpi/mpi** est utilisée sur 4 coeurs.
- Des tests (ici select), nous permet de générer les fichiers job pour chaque tache, AIM, ELF et NCI.
- Les calculs AIM et NCI se font dans un environnement mpi via le code **criticw/critic2**. Cependant celui de la grille ELF et des bassins correspondants est partagé en slices (morceaux) sous l'environnement **openmpi**. Ainsi, la procédure `Function_runjob()` empreinte des commandes du code **dgrid** pour compléter les slices et calculer la grille de la densité électronique, sa fonction de localisation et bien-sûr les bassins correspondants.
- Cette fonction permet aussi la construction des représentations 3D des bassins et le calcul du temps nécessaire pour toutes les taches.

```

1 function run_job () {
2     echo "extraire le nombre de CPU"
3     CPU='cat /proc/cpuinfo | grep processor | wc -l '
4     echo $CPU
5     echo "Fixe le nombre (maximal) de threads"
6     let OMP_NUM_THREADS=$CPU
7     echo "OMP_NUM_THREADS=$CPU"
8     echo "fixe de l'environnement PMI"
9     MPIRUN='which mpirun'
10    MPIRUN_default=/usr/bin/mpirun
11    if [ $MPIRUN != $MPIRUN_default ]; then
12        export MPI_HOME=/usr/bin/
13        export MPI_LIB="${MPI_HOME}/lib"
14        export MPI_INC="${MPI_INC}/include"
15        export PATH=${MPI_HOME}/bin :${PATH}
16        export CPATH=${MPI_HOME}/include :${CPATH}
17        export C_INCLUDE_PATH=${MPI_HOME}/include :${C_INCLUDE_PATH}
18        export CPLUS_INCLUDE_PATH=${MPI_HOME}/include :${CPLUS_INCLUDE_PATH}
19        export LD_LIBRARY_PATH=${MPI_HOME}/lib :${LD_LIBRARY_PATH}
20        export LIBRARY_PATH=${MPI_HOME}/lib :${LIBRARY_PATH}
21        export DYLD_FALLBACK_LIBRARY_PATH=${MPI_HOME}/lib :${DYLYB_FALLBACK_LIBRARY_PATH}
22        export PKG_CONFIG_PATH=${MPI_HOME}/lib/pkgconfig :${PKG_CONFIG_PATH}

```

```

23     else $MPIRUN==$MPIRUN_default
24     fi
25 MPIRUN_default=/usr/bin/mpirun
26 echo $MPIRUN_default
27 # load les exécutables des codes
28 Dexe_AIM=criticw
29 Dexe_ELF=dgrid -4.6e-linux64
30 Dexe_NCI=critic2
31 select=
32     until [ "$select" = "0" ]; do
33         echo ""
34         echo "MAIN MENU"
35         echo "1 - lancer AIM"
36         echo "2 - lancer ELF"
37         echo "3 - lancer NCI"
38         echo ""
39         echo "Pour sortir taper 0"
40         echo ""
41         echo -n "Entrer la sélection : "
42         read select
43         echo ""
44     case $select in
45         1 ) echo "exécution de la procédure AIM en parallèle"
46             cd AIMdir
47             export OMP_NUM_THREADS=$CPU
48             t0=$(date +%s)
49             $MPIRUN_default -np $CPU $Dexe_AIM cristal_final.incritic cristal_final.
50             outcritic >& AIM.log
51             gnuplot *.gnu
52             d=$((date +%s) - $t0)
53             echo "la durée de ton calcul est de $((($d / 3600 ))h$(((($d % 3600) / 60))m$((($d
54             % 60))s)"
55             ;;
56         2 ) echo "exécution de la procédure ELF en OPenmpi"
57             cp elk.mte ELFdir
58             cd ELFdir
59             echo "donner le nombre de slices , par défaut 4"
60             read nslices
61             echo "Que voulez vous lancer : (a) une génération de la fonction ELF et RHO"
62             echo "ou (b) une intégration des bassins ELF sur RHO"
63             read kind
64             t0=$(date +%s)
65             if [ $kind == a ]; then
66                 for i in `seq 1 $nslices`;
67                 do
68                     cp cristal.dgrid_f.inp-$i cristal.dgrid_ff.inp-$i
69                     done
70                     echo "export OMP_NUM_THREADS=$CPU" >> jobdgrid
71                     for i in `seq 1 $nslices`;
72                     do
73                         cat cristal.dgrid_ff.inp-$i | sed -e "s/slices/$i/g" cristal.dgrid_ff.
74                         inp-$i >> cristal.dgrid_fff.inp-$i
75                         echo "$Dexe_ELF cristal.dgrid_fff.inp-$i > dgrd$i.log &" >> jobdgrid
76                         done
77                         echo "wait" >> jobdgrid
78                         rm cristal.dgrid_ff.inp*
79                         chmod +x jobdgrid
80                         bash jobdgrid
81                         $Dexe_ELF elk.mte.elf_r.slice-1 complete
82                         $Dexe_ELF elk.mte.rho_r.slice-1 complete
83                         echo "$Dexe_ELF elk.mte.elf_r op1<<!" >> cube
84                         echo "convert cube" >> cube
85                         echo "save" >> cube

```

```

83         echo "!" >> cube
84         chmod +x cube
85         bash cube
86         mv elk.mte.elf_r.conv elk.mte.elf_r.cube
87     else
88         for i in `seq 1 $nslices`;
89         do
90             cp cristal.bassin_elk.inp-1 cristal.bassin_elk_f.inp-$i
91             done
92             echo "export OMP_NUM_THREADS=$CPU" >> jobdgridbas
93             for i in `seq 1 $nslices`;
94             do
95                 cat cristal.bassin_elk_f.inp-$i | sed -e "s/slices0/$i/g" cristal.
bassin_elk_f.inp-$i >> cristal.bassin_elk_ff.inp-$i
96             echo "$Dexe_ELF cristal.bassin_elk_ff.inp-$i > dgrd$i.log &" >>
jobdgridbas
97             done
98             echo "wait" >> jobdgridbas
99             rm cristal.bassin_elk_f.inp*
100            chmod +x jobdgridbas
101            bash jobdgridbas
102            $Dexe_ELF elk.mte.elf_r.search_max.slice-1 complete
103            echo "redonner le top de l'isosurface"
104            read "toptiso0"
105            echo ":TITLE" >> jobbas.inp
106            echo " :_____|" >> jobbas.inp
107            echo " ::test" >> jobbas.inp
108            echo " :_____|" >> jobbas.inp
109            echo ":KEYWORDS" >> jobbas.inp
110            echo " :_____|" >> jobbas.inp
111            echo "search_file=elk.mte.elf_r.search_max" >> jobbas.inp
112            echo "property =elk.mte.elf_r" >> jobbas.inp
113            echo "integrate=elk.mte.rho_r" >> jobbas.inp
114            echo "" >> jobbas.inp
115            echo "output=." >> jobbas.inp
116            echo "top=$toptiso0" >> jobbas.inp
117            echo "eli_core" >> jobbas.inp
118            echo "symmetry=translation i j k" >> jobbas.inp
119            echo "END" >> jobbas.inp
120            echo
121            $Dexe_ELF jobbas.inp >& dgridbasin.log
122        fi
123        d=$((date +%s) - $t0)
124        echo "la duré de ton calcul est de $((($d / 3600 ))h$(((($d % 3600) / 60))m$((($d
% 60))s)"
125        ;;
126        3 ) echo "exécution de la procédure NCI en parallèle"
127        cd NCIdir
128        export OMP_NUM_THREADS=$CPU
129        t0=$(date +%s)
130        $MPIRUN_default -np $CPU $Dexe_NCI nci.incritic nci.outcritic >& NCI.log
131        d=$((date +%s) - $t0)
132        echo "la duré de ton calcul est de $((($d / 3600 ))h$(((($d % 3600) / 60))m$((($d
% 60))s)"
133        ;;
134        4 ) exit ;;
135        * ) echo "vous avez choisis de quitter le programme interactif"; exit 0
136    esac
137    done
138 }

```

3.3.1 Analyse topologique via la méthode AIM

Dans la section précédente (voir section 3.1) nous avons opté pour une étude conventionnelle de nos quatre composés via la théorie de la fonctionnelle de la densité. Quelques propriétés ont été dévoilées, cependant la nature chimique de ces dernières demeure non-connues. Comme contribution essentielle de ce master nous allons essayer d'étudier cette propriété de façon approfondie. L'analyse topologique des densités électroniques des atomes et des molécules développées par Bader et collaborateurs introduit une partition de l'espace direct dans des régions ne se chevauchant pas et définies par des surfaces de flux de gradient zéro de la densité électronique ρ . La détermination de ces surfaces est réalisée en localisant la position et le type des points de gradient zéro, les points critiques (CP), et les lignes de champ qui les relient. Des points critiques (CP) sont associés à chaque bassin d'attraction dont les lignes de champ partagent la fin ou le début des CP. Ainsi un noyau sera identifié comme le centre de son bassin atomique. Ainsi, un ensemble de points critiques se dessinent sur notre topologie de la densité ρ . Le but ultime de la théorie des atomes dans les molécules peut être décrit comme la géométrisation des systèmes moléculaires ou de cristal selon la condition fondamentale de sous-systèmes distincts avec une quantité bien définie. L'observation visuelle de ces sous-systèmes et leurs relations spatiales, fournit des informations précieuses, difficiles à obtenir ou à transmettre par d'autres moyens basés sur une simple visualisation de la densité de charge. La précision dans la représentation des éléments de structure doit être accompagnée par la possibilité de choisir, de souligner ou de minimiser les éléments illustrateurs.

Étude des bassin AIM

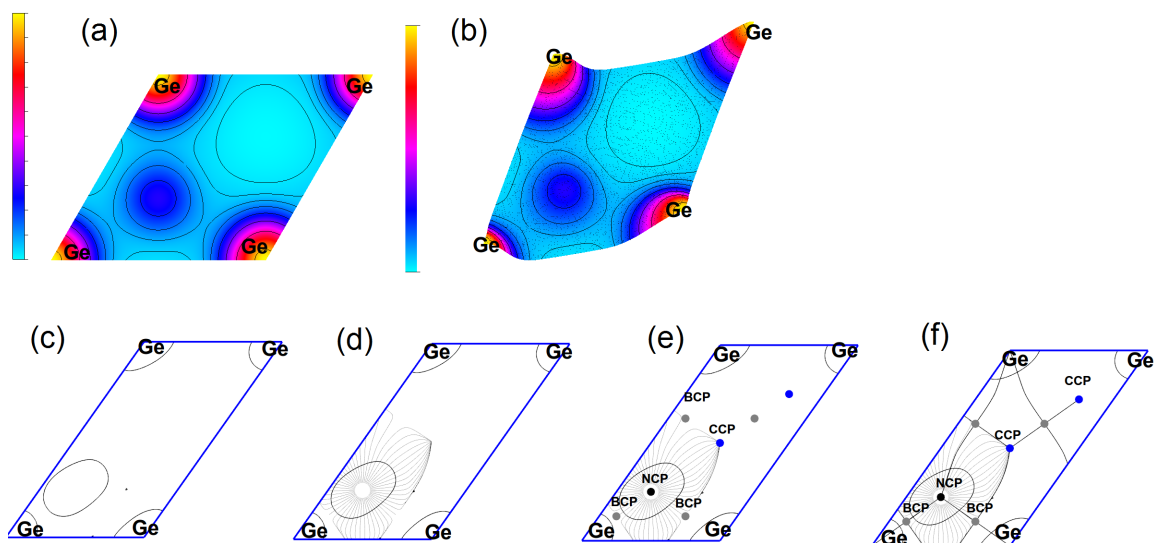


FIGURE 3.13 – Schématisation de la procédure de la subdivision et de la recherche des points critiques de la densité de charge ρ illustrée sur le composé Ge. les étapes (a-f) sont développées dans le texte, l'échelle est donnée en bohr.

Par exemple sur la figure 3.13, nous représentons la densité électronique du composé Ge prise sur le plan le plus dense (là où il y a l'existence d'une liaison Ge-Ge). Là où on s'attend à trouver un contour rouge indiquant la concentration où la localisation des électrons partagés entre les deux atomes Ge, le map montre un contour bleu indiquant l'absence d'accumulation de charges. Essayant de corriger ce problème en faisant une topologie de cette densité. Comme analyse dans l'espace direct, commençant par l'approche Atome dans une Molécule (AIM), et essayons de voir si cette procédure est appropriée pour ce système covalent. Sur la figure 3.13(b), on voit bien que si le map 2D est regardé

d'une façon tridimensionnelle, il dévoile l'existence de pentes en fonction du contour et du gradient de la concentration de charge sur le plan étudié. En fait, des pentes globales et locales peuvent être définies. La procédure de l'analyse topologique est représenté dans les figures 3.13(c,d,e,f) :

- La figure (c) donne le contour vierge de la densité électronique,
- Dans (d) nous traçons le gradient $\nabla\rho$, nous remarquons que les lignes de champs se convergent vers le noyau, on dit que tous les trajectoires se dirige vers le bassin attracteur (NCP) en noire,
- La où les trajectoires changent de direction, est représenté un point critique (CP). Comme il est montré sur la figure (e), le bleu correspondant au point critique de liaison (BCP) et de cage (CCP) en gris. Notant qu'on peut observer le point critique de cycle (RCP) si on change de plan,
- Finalement, on peut relier la trajectoire entre les points critiques pour construire des bassins atomiques, Voir figure (f).

Toutefois, le point (BCP) se situe directement sur la liaison (Ge-Ge), ce qui amène à une difficulté de quantification des charges dans cette liaison covalente. Commençant par intégrer les propriétés locales dans chaque bassin.

point critique	position			multiplicité	ρ (e)	$\nabla\rho$ (e/bohr ²)	$\Delta\rho$ (e/bohr ³)
(NCP)Ge	0.00	0.00	0.00	4	$3.25 \cdot 10^4$	0.00	$-3.00 \cdot 10^{15}$
(BCP)	0.25	0.00	0.75	24	$4.12 \cdot 10^{-2}$	$4.18 \cdot 10^{-17}$	$1.98 \cdot 10^{-2}$
(RCP)	0.31	0.68	0.68	32	$3.26 \cdot 10^{-2}$	$5.36 \cdot 10^{-17}$	$4.03 \cdot 10^{-2}$
(CCP)	0.00	0.00	0.50	4	$1.77 \cdot 10^{-2}$	$1.20 \cdot 10^{-17}$	$3.94 \cdot 10^{-2}$
(CCP)	0.25	0.75	0.75	8	$3.08 \cdot 10^{-2}$	$2.77 \cdot 10^{-17}$	$4.49 \cdot 10^{-2}$

TABLEAU 3.2 – Points critiques correspondants aux attracteurs (NCP, BCP, CCP et RCP), leurs positions, leurs densité de charge (ρ), le gradient ($\nabla\rho$) et leurs laplacien du composé Ge.

La figure 3.14(a) montre la densité de charge du NaCl et la topologie AIM correspondante menée sur le plan $(\frac{1}{2}, 0, 0)$. Le map de contour de charge présente des accumulations des charges sur chaque atome. Bien sûr, la charge est plus dense sur le Cl puisqu'il est plus électronégatif. Un premier point de vue peut nous mener à dire, que, due à la forme sphérique des nuages électroniques ont est en présence de composé ionique. Cependant, la densité de charge ne suffise pas pour donner des détails exacts sur le transfert de charge ou le degré exact d'ionicité. Pour cette tâche, la topologie via l'AIM est plus appropriée. La figure 3.14(b) donne la topologie de la densité ρ du NaCl.

Le tableau 3.3 donne les types de bassins, leurs positions, leurs densités et les laplacien correspondants. On remarque qu'il y a deux liaisons dans le cas du NaCl et que le laplacien est positive dans ces points, signature de la déplétion de la charges entre ions. Ici, toutes les charges sont concentrées sur l'anion (Cl). Il existe trois points critiques de cycle qui n'apparaît pas dans la figure 3.14. Une liaison (BCP) de type ionique ($\Delta\rho > 0$, voir tableau 3.3) et deux points critiques de cycles (RCP).

TABLEAU 3.3 – Points critiques correspondants aux attracteurs (NCP, BCP, CCP et RCP), leurs positions, leurs densité de charge (ρ), le gradient ($\nabla\rho$) et leurs laplacien pour le composé NaCl.

type de bassin	position			multiplicité	ρ (e)	$\nabla\rho$ (e/bohr ²)	$\Delta\rho$ (e/bohr ³)
(NCP)Na	0.00	0.00	0.00	4	$8.73 \cdot 10^2$	0.00	$-3.00 \cdot 10^{15}$
(NCP)Cl	0.50	0.50	0.50	4	$3.56 \cdot 10^3$	0.00	$-3.00 \cdot 10^{15}$
(BCP)	0.75	0.75	0.00	24	$3.82 \cdot 10^{-3}$	$7.79 \cdot 10^{-18}$	$8.76 \cdot 10^{-3}$
(BCP)	0.00	0.79	0.00	24	$9.45 \cdot 10^{-3}$	$5.75 \cdot 10^{-15}$	$4.49 \cdot 10^{-2}$
(RCP)	0.81	0.81	0.00	48	$3.58 \cdot 10^{-3}$	$7.15 \cdot 10^{-18}$	$9.13 \cdot 10^{-3}$
(CCP)	0.75	0.75	0.75	8	$1.54 \cdot 10^{-3}$	$2.41 \cdot 10^{-17}$	$3.83 \cdot 10^{-3}$

Si on utilise les valeurs de la charge locale des deux ions (Cl et Na) du tableau 3.4, on peut calculer exactement le pourcentage d'ionicité (α) et du transfert de charge ($\mathcal{C}(\Omega)$) par les quantités suivantes :

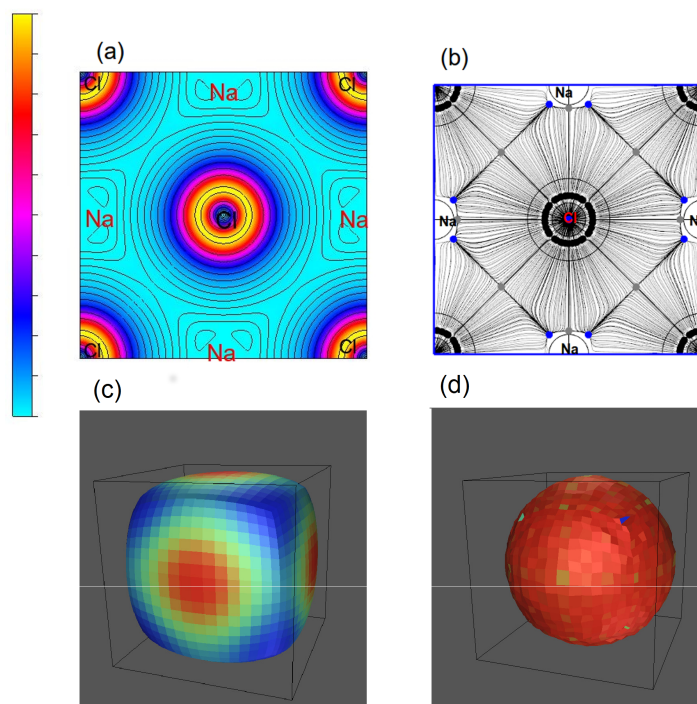


FIGURE 3.14 – Représentation de (a) densité de charge, (b) la topologie du composé NaCl, Représentation de (a) densité de charge, (b) la topologie du composé BeCl₂, l'échelle de la représentation est donnée en bohr. Les parties (c) et (d) des bassins en 3D correspondant aux ions respectifs Na et Cl.

$$\alpha = \frac{1}{N} \sum_{\Omega=1}^N \frac{Q(\Omega)}{OS(\Omega)} \quad (3.16)$$

$$C(\Omega) = 1 - (OS(\Omega) - Q(\Omega))/OS(\Omega) \quad (3.17)$$

Ici, $Q(\Omega)$ et $OS(\Omega)$ correspondent respectivement à la charge locale sur un bassin Ω et le nombre d'oxydation de l'atome. N est le nombre d'ions par unité cellulaire.

Le pourcentage d'ionicité calculé pour le composé NaCl est égal à $\alpha = 83.55\%$. Le transfert de charge pour l'ion Na et Cl sont respectivement de 71.71% et 95.38%.

TABEAU 3.4 – Intégration des charges et volumes atomiques des composés NaCl, Ge et BeCl₂ par l'approche AIM.

numéro de bassin	volume (bohr ³)	charge (e)
le composé NaCl		
Cl	69.25	0.71
Na	264.34	-0.95
le composé Ge		
Ge	99.21	-1.92
le composé BeCl ₂		
Be	10.00	2.00
Cl	270.42	-1.00
Cl	269.60	-0.99

Même si l'approche AIM a beaucoup d'avantages lorsqu'on analyse un composé ionique, elle trouve des difficultés s'il s'agit d'un composé covalent comme le Ge. Le pourcentage d'ionicité calculé d'après la charge locale donnée au tableau 3.4 est de $\alpha = 47.99\%$. Cela stipule que le composé Ge est plus covalent qu'ionique ($1-\alpha$ représente ici le degré de covalentité) mais possède toujours un caractère

ionique important. Cependant, cette analyse est peu rigoureuse du fait qu'on a affaire ici à une liaison Ge–Ge, où l'électronégativité est égale entre nos atomes, et le laplacien $\Delta\rho$ est négative, signature de concentration de charge dans liaison Ge–Ge. Le problème ici, vient du fait que le point critique BCP se trouve exactement entre les deux bassins des atomes Ge, ce qui est mathématiquement interdit (à cause de la condition $\nabla\rho(r) \cdot n(r) = 0$).

La figure 3.15 est une représentation de la densité de charge du composé BeCl_2 et sa topologie AIM correspondante. D'après le résultat des volumes atomiques et la valeur des charges données au tableau 3.4, la charge est localisée sur les atomes du Cl parce qu'il est plus électronégative que l'atome du Be, ce résultat stipule que le composé à un comportement plutôt ionique!!. En plus, la topologie AIM confirme ce comportement (la densité est plutôt sphérique autour du noyau). Cependant, ni la densité de charge, ni son traitement par l'approche AIM ne dévoile toutes les propriétés chimiques de ce composé. La valeur du laplacien est positive ce qui nie la déplétion des charges dans la liaison Be–Cl, et le pourcentage de covalentité est de 55% avec un très faible transfert de charge entre les atomes Be et Cl. On fait, le BeCl_2 a une liaison dative, d'où le grand volume atomique de l'atome Cl, c'est pour cette raison qu'on ai mené à penser que la plupart des charges se positionnent autour du Cl^- . Ceci montre, que l'approche AIM a du mal à reconnaître certaines liaisons, ici la liaison covalent dative.

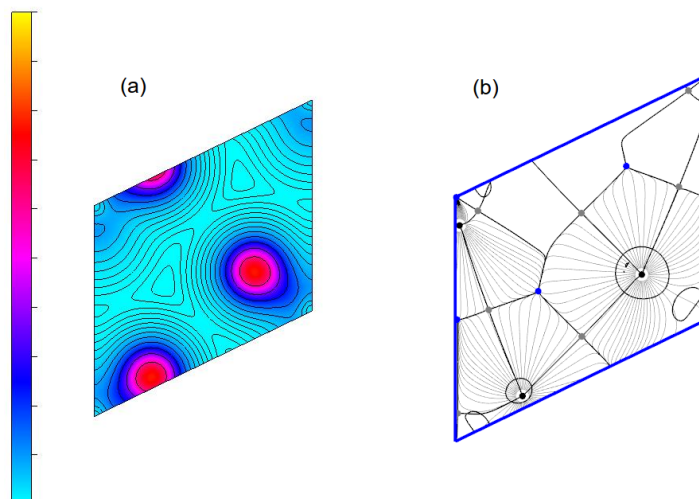


FIGURE 3.15 – Représentation de (a) densité de charge, (b) la topologie du composé BeCl_2 , l'échelle de la représentation est donnée en bohr.

Il est à noter que l'approche AIM donna des résultats erronés pour le composé cristallin CO_2 , pour cette raison nous préférons ne pas les présentés.

Toutefois, l'un des avantages écoulant directement du partage des bassins en volume additif est de pouvoir effectuer des calculs avancés sur les propriétés locales atomiques. Citant par exemple, le calcul des modules de bulk et pressions locales.

TABLEAU 3.5 – Points critiques correspondants aux attracteurs (NCP, BCP, CCP et RCP), leurs positions, leurs densité de charge (ρ), le gradient ($\nabla\rho$) et leurs laplacien du composé BeCl_2 .

type de bassin	position			multiplicité	ρ (e)	$\nabla\rho$ (e/bohr ²)	$\Delta\rho$ (e/bohr ³)
(NCP)Be	0.25	0.00	0.00	2	34.20	0.00	-2.27 10 ⁵
(NCP)Cl1	0.60	0.91	0.20	2	3.49 10 ³	0.00	-7.62 10 ⁹
(NCP)Cl2	0.10	0.29	0.20	2	3.49 10 ³	0.00	-7.62 10 ⁹
(BCP)	0.15	0.40	0.81	4	1.19 10 ⁻³	1.29 10 ⁻¹³	4.10 10 ⁻³
(BCP)	0.25	0.68	0.50	2	1.76 10 ⁻³	8.31 10 ⁻¹³	10 ⁻³
(BCP)	0.24	0.18	0.49	2	1.76 10 ⁻³	4.61 10 ⁻¹³	5.23 10 ⁻³
(BCP)	0.00	0.00	0.50	2	1.94 10 ⁻³	1.43 10 ⁻¹³	5.91 10 ⁻³
(BCP)	0.00	0.50	0.50	2	1.94 10 ⁻³	6.93 10 ⁻¹³	6.04 10 ⁻³
(BCP)	1.00	0.50	1.00	1	2.18 10 ⁻³	1.72 10 ⁻¹³	5.89 10 ⁻³
(BCP)	0.50	0.50	1.00	1	2.18 10 ⁻³	1.95 10 ⁻¹³	5.92 10 ⁻³
(BCP)	0.70	0.97	0.06	4	5.67 10 ⁻²	8.27 10 ⁻¹³	1.82 10 ⁻¹
(BCP)	0.85	0.09	0.06	4	5.67 10 ⁻²	5.23 10 ⁻¹³	1.91 10 ⁻¹
(RCP)	0.87	0.64	0.38	4	6.16 10 ⁻⁴	9.33 10 ⁻¹³	2.16 10 ⁻³
(RCP)	0.01	0.73	0.38	4	6.16 10 ⁻⁴	9.12 10 ⁻¹³	2.46 10 ⁻³
(RCP)	0.26	0.48	0.88	4	1.06 10 ⁻³	5.02 10 ⁻¹³	4.18 10 ⁻³
(RCP)	0.12	0.40	0.88	4	1.06 10 ⁻³	6.89 10 ⁻¹³	3.89 10 ⁻³
(RCP)	0.86	0.35	0.44	4	1.25 10 ⁻³	2.39 10 ⁻¹³	4.70 10 ⁻³
(RCP)	0.08	0.09	0.44	4	1.25 10 ⁻³	4.88 10 ⁻¹³	4.84 10 ⁻³
(RCP)	0.50	1.00	1.00	1	3.27 10 ⁻²	2.22 10 ⁻¹⁴	6.84 10 ⁻²
(RCP)	0.00	1.00	0.00	1	3.27 10 ⁻²	1.99 10 ⁻¹³	6.89 10 ⁻²
(CCP)	0.35	0.49	0.70	2	4.02 10 ⁻⁴	2.10 10 ⁻¹³	1.22 10 ⁻³
(CCP)	0.14	0.79	0.29	2	4.02 10 ⁻⁴	6.97 10 ⁻¹³	1.19 10 ⁻³
(CCP)	0.54	0.29	0.58	4	5.92 10 ⁻⁴	5.71 10 ⁻¹³	2.12 10 ⁻³
(CCP)	0.75	0.50	0.00	2	8.86 10 ⁻⁴	8.51 10 ⁻¹³	3.70 10 ⁻³

3.3.2 Analyse des domaines de localisation électroniques par la fonction ELF

Un domaine de localisation est une région de l'espace limitée par un isosurface de la fonction ELF. Il peut être connexe et contenir plusieurs attracteurs. Sur les figures (3.16(a), 3.17(a), 3.18(a) et 3.19(a)), on distingue des attracteurs de coeurs 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 3.19(a), 3.17(a) et 3.16(a) donnent un aperçu claire de bassins di-synaptiques regroupant des électrons partagés dans une liaison de type covalente. Si on prend en compte la valeur de multiplicité pour chaque liaisons des composés étudiés, la charge approche toujours les 2 électrons, (voir tableaux (3.6, 3.7, 3.8 et 3.9). Le domaine sans partage quant à lui, décrit plutôt les liaisons type datives (ionique ou de Vander Walls), voir les figures (3.19(a) et 3.17(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 (CO_2) est donnée sur les figures 3.18(c) et 3.19(c). Contrairement au portrait simple donne par la densité de charge ; celle de l'isosurface ELF est compatible avec la superposition mésomérique impliquant les structures $\text{O}=\text{C}^+-\text{O}^-$ et $\text{O}^--\text{C}^+=\text{O}$ partiellement ioniques dans les liaisons de type $\text{O}=\text{C}=\text{O}$. 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 CO_2 . Les tableaux indique par $C(A)$ et $V(A)/V(A-B)$, le volume de coeur 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[15 ; 16].

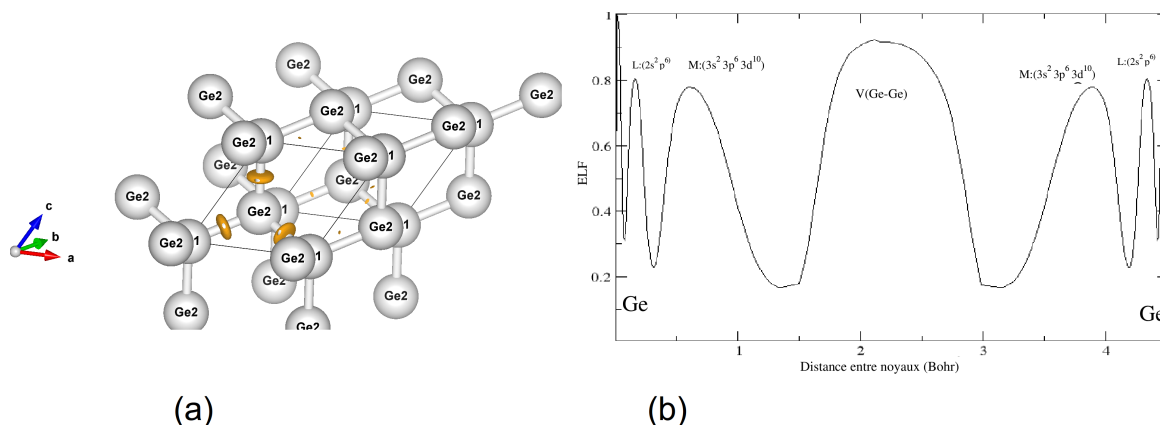


FIGURE 3.16 – Représentation de (a) isosurface 3D (b) profile ELF à 1D du composé Ge.

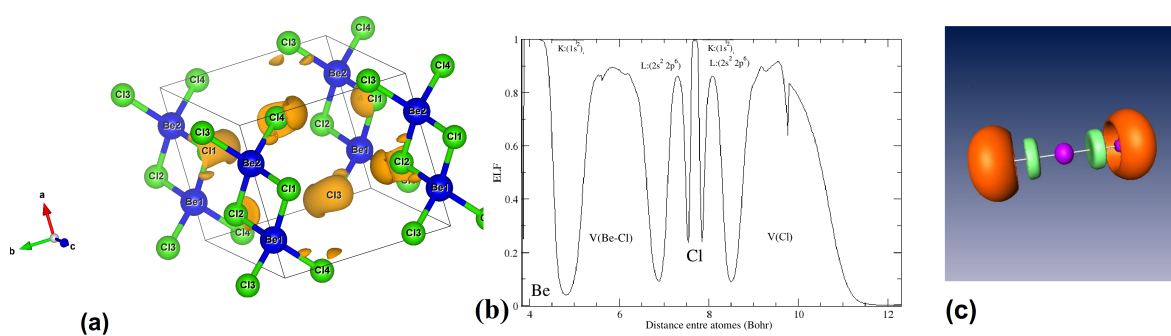


FIGURE 3.17 – Représentation de (a) isosurface 3D (b) profile ELF à 1D du composé BeCl_2 . la partie (c) est une isolation de la liaison Be-Cl-Be

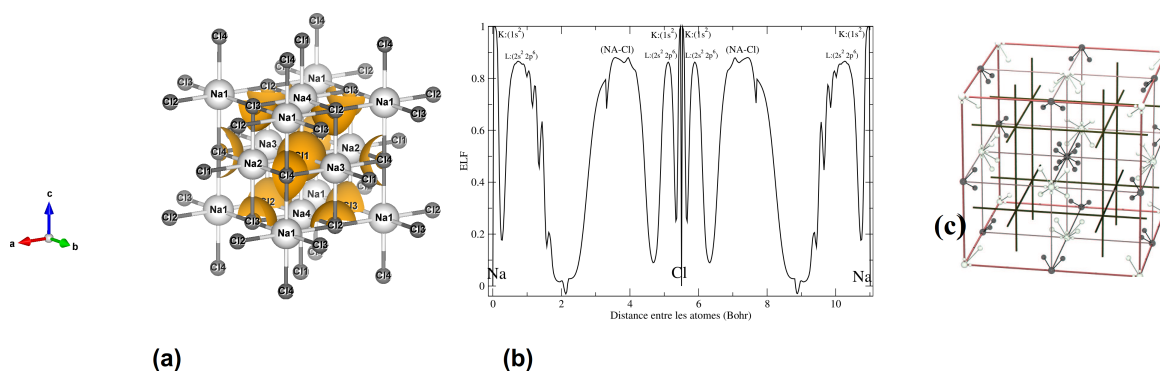


FIGURE 3.18 – Représentation de (a) isosurface 3D (b) profile ELF à 1D et (c) des attracteurs ELF du composé NaCl

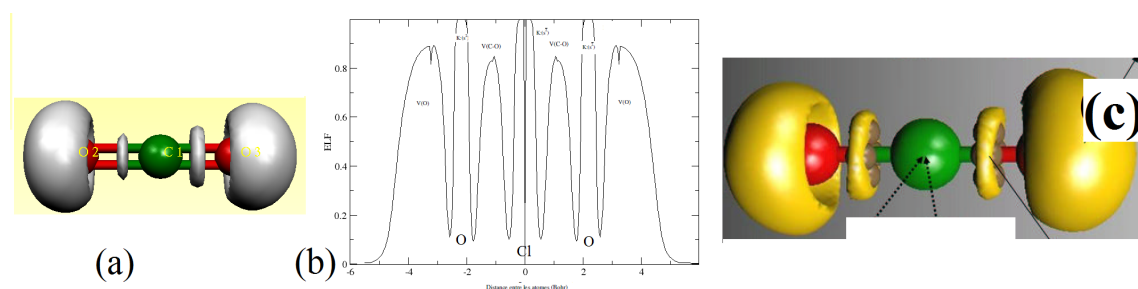


FIGURE 3.19 – Représentation de (a) isosurface 3D (b) profile ELF à 1D et (c) attracteurs ELF du composé CO_2 . Ici, les attracteurs en boules marron représente la liaison covalente, ceux de la liaison covalente dative sont éclipsés par l'isosurface en jaune

3.3.3 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 (3.16(b), 3.17(b), 3.18(b) et 3.19(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 coeurs de la couche K (électrons de la couche peuplée par 1s²). D'autres pics sont aussi descriptives de couches de coeurs 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 coeurs 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 autours des liaisons BCP donne un bassin de grand volume comparé aux états de coeur du Ge (en fait, le tableau 3.6 montre que le calcul est additif si les bassins disynaptiques sont semblables, donc la vraie valeur devrait être partagée par la multiplicité de la liaison existante ici égale à 8). Notez que la population de charge et habituellement de 2 électrons[17].

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 orthogonales 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 (voir figures 3.19 et 3.17).

TABLEAU 3.6 – Volumes, charge et les valeurs de ELF et leurs positions correspondants au chaque bassin de Ge.

bassin attracteur	volume (bohr 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 3.7 – 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(Cl1)	2.26	10.06	1.00	0.00 0.00 3.41
C(Be)	4.45	2.04	1.00	0.00 0.00 0.00
C(Cl2)	2.26	10.06	1.00	0.00 0.00 -3.41
V(Cl1)	459.70	5.43	0.90	0.00 0.00 4.15
V(Cl1,Be)	157.46	2.48	0.88	0.00 0.00 1.72
V(Be,Cl2)	157.46	2.48	0.88	0.00 0.00 -1.72
V(Cl2)	459.70	5.43	0.90	0.00 0.00 -4.15

TABLEAU 3.8 – 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

TABLEAU 3.9 – 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

3.3.4 Visualisation des interactions par la fonction NCI

La méthode NCI permet de localiser les zones d'interactions faibles entre deux molécules, de plus il a été montré qu'elle est parfaitement adaptée à l'étude des interactions cation/ligands et de Van der Waals. Ces liaisons apparaissent sur le graphique du gradient réduit de la densité (RDG) en fonction de la densité comme un ou plusieurs pics pour des densités proches de 0. Ces interactions sont plutôt électrostatiques ou dispersives. La méthode NCI ne permet pas de statuer sur la nature intrinsèque de l'interaction. Notons néanmoins que, si les forces dispersives ne sont pas toujours bien représentées dans les calculs DFT. Suite à la prescription du chapitre 2, nous utilisons une échelle de couleur rouge-vert-bleu allant du signe (λ_2) -0.04 u.a. à 0.04 u.a. Cette gamme nous permet de comparer sur un pied d'égalité toutes les interactions chimiques présentes dans nos quatre composés. La sélection de la $s(r)$ dépend de quelles régions on veut visualiser. Extraire le noyau, les paires isolées et les régions de liaison en tant que composants connectés séparés nécessitent un réglage précis de la valeur de $s(r)$, et il dépend beaucoup du système. Pour toutes ces raisons, nous préférons la valeur de $s(r) = 0.5$ sur ces Isosurfaces. Cette valeur va permettre la visualisation de toutes interactions existantes dans le composé étudié.

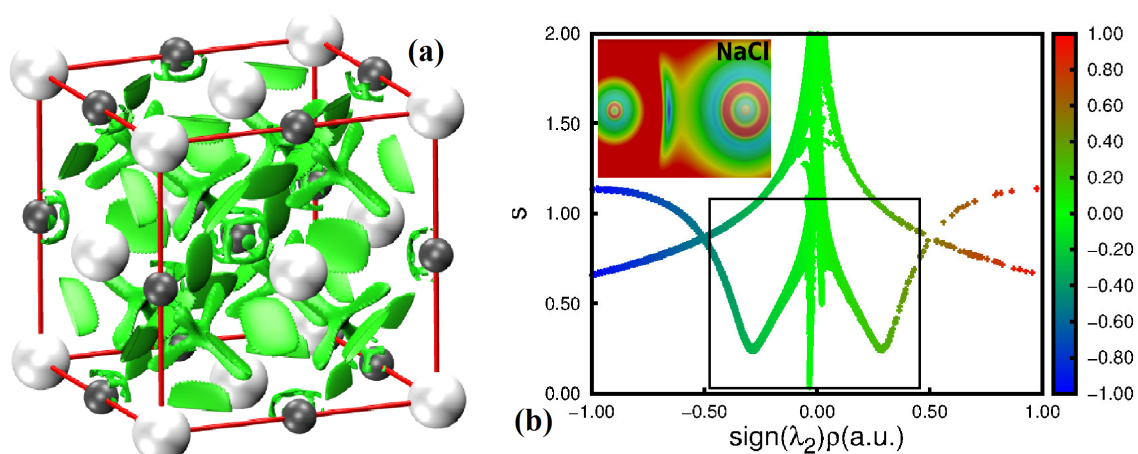


FIGURE 3.20 – Isosurfaces de la fonction RDG en fonction de $\text{sign}(\lambda_2 \times \rho)$ du NaCl, (a) en 3D, (b) en 2D.

La figure 3.20(b) relative au composé NaCl présente une structure de coquille atomique comme un pic supplémentaire avec une valeur de $s(r)$ supérieure à 0. Ce pic est attribué à la coque la plus extérieure de l'atome de Cl (la coque L). Bien que les densités de promotion décrivent des interactions assez bien ioniques, ces modèles expliquent également le fractionnement dans les liaisons polaires, étant plus important si la polarité de la liaison augmente. La polarité de la liaison est prise en compte et la position relative des courbes peut être associée à la dureté relative des ions, ou avec l'électro-négativité relative en général. Il faut noter que le plot en 3D (figure 3.20(a)) montre un déploiement assez important des interactions non covalentes en isosurface verte. Ces interactions résultent de compensations entre interactions répulsives schématisées en 2D sur la figure 3.20(b) en ionique en bleu et attractives en rouge et sont de nature électrostatiques.

Contrairement au cas du NaCl, la visualisation des liaisons non-covalentes ne peut pas vraiment être d'une grande aide dans le cas du composé Ge. Cela est dû au fait que ce dernier possède une liaison purement covalente entre le même type d'atome (Ge). Les figures 3.21(a) et (b) en 2D et en 3D, confirment cette nature par un pic correspondant à un point BCP dans la région des interactions positives (attractives) et une isosurface rouge entourant le domaine de localisation électronique de la liaison Ge-Ge. Il est à noter que de faibles interactions stabilisantes existent entre les polyèdres Ge_4 .

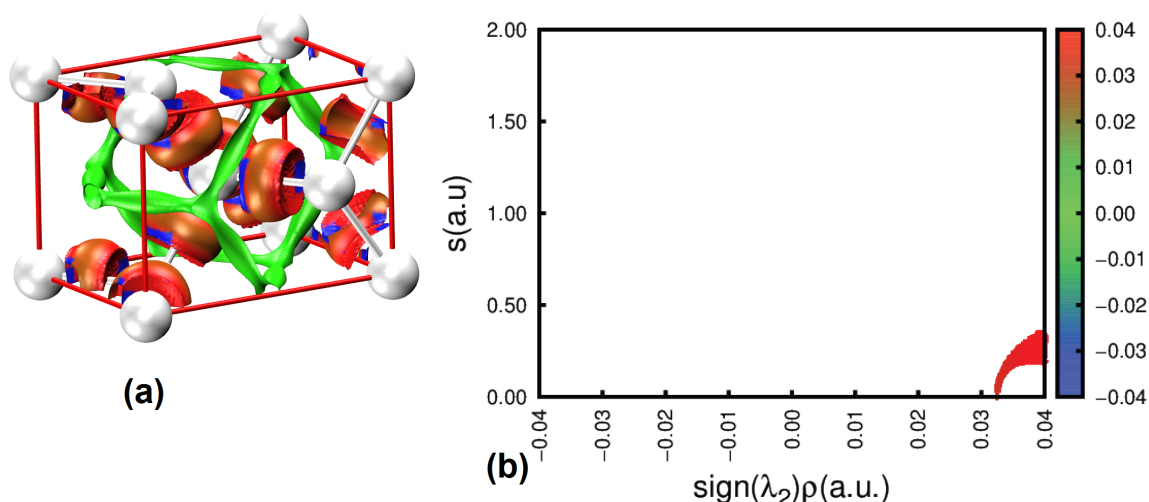


FIGURE 3.21 – Isosurfaces de la fonction RDG en fonction de $\text{sign}(\lambda_2 \times \rho)$ du Ge, (a) en 3D, (b) en 2D.

Les gradients de la densité réduite correspondants aux lieux des domaines fermés dans l'espace moléculaire qui met en évidence la localisation spatiale des interactions dans le système étudié. Puisque les isosurfaces 3D sont, par définition, des régions à gradient réduit faible, la densité est presque constante à l'intérieur de celles-ci. D'autre part, une valeur trop élevée révélerait des queues atomiques de la densité. Le seuil est donc choisi dans la parcelle 2D afin que toutes les pointes soient capturées pour donner une image significative des deux interactions attractives et répulsives. Dans le cas du composé BeCl_2 et précisément aux points critiques RCP apparaissent des isosurfaces bicolores encadrées sur les figures 3.22(a) et (b). Ils résultent des caractéristiques stabilisatrices, contrebalancées par la déstabilisation des interactions dues à l'encombrement stérique (révélées par le jeu de couleurs rouge-vert).

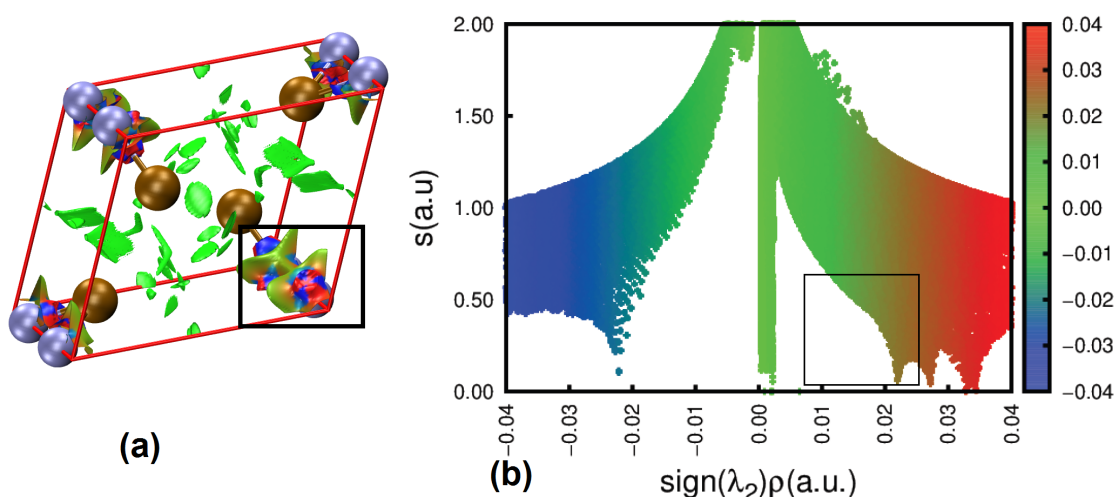


FIGURE 3.22 – Isosurfaces de la fonction RDG en fonction de $\text{sign}(\lambda_2 \times \rho)$ du BeCl_2 , (a) en 3D, (b) en 2D.

Un autre mode de liaison difficile est celui existant entre les molécules dans un cristal. La stabilité de ces systèmes est principalement due à une concurrence entre interactions molécule-molécule. Ici, une étude NCI a par ailleurs permis de mettre à jour une interaction faible entre polyèdres. La structure cristalline du CO_2 montre une grande surface de densité faible (voir figures 3.23(a) et (b)). Cette densité est en fait un mélange entre interactions non-covalentes et interactions faibles de van der Waals.

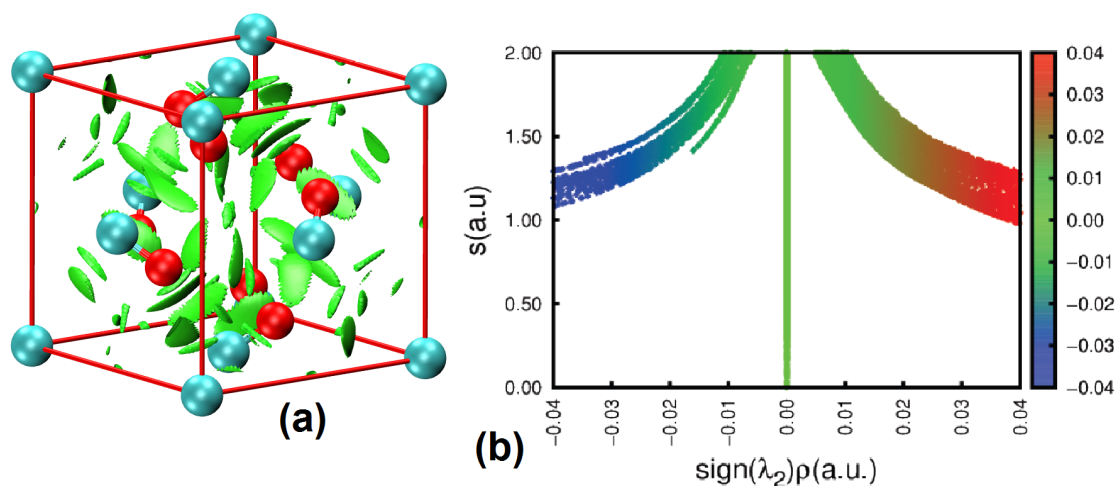


FIGURE 3.23 – Isosurfaces de la fonction RDG en fonction de $\text{sign}(\lambda_2 \times \rho)$ du CO_2 , (a) en 3D, (b) en 2D.

3.4 Références

- [1] M. Ernzerhof J. P. Perdew and K. Burke. *J. Chem. Phys*, 1996. 32
- [2] E. Francisco M. A. Blanco and V. Luaña. Gibbs : isothermal-isobaric thermodynamics of solids from energy curves usgin a quasi-harmonic debye model. *Comput. Phys. Commun*, 2004. 32
- [3] M Prencepe R Dovesi E Aprà, M Causà and V R Saunders. *iopscience*, 5 :2969–2976, 1993. 32
- [4] Landolt-Börnstein. *Group IV Elements, IV-IV and III-V Compounds*. Springer Berlin Heidelberg, 2001. 32, 33
- [5] J. L. Finney. *J. Comput. Phys*, 32,1 :137–143, 1979. 39, 40
- [6] V. Luaña A. Otero-de-la Roza. *Comput. Phys. Comm.*, 180 :800, 2009. 40, 42
- [7] R. F. W. Bader. *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*. Oxford University Press, Oxford, 1990. 40
- [8] R. F. W. Bader. *Chem. Rev. Comm.*, 91 :893–928, 1991. 40
- [9] R. F. W. Bader F. W. Biegler-König and T. H. Tang. *J. Comput. Chem.*, 3 :317–328, 1982. 41
- [10] P. J. Davis and P. Rabinowitz. *numerical integration*. Academic Press, New York, 1975. 41
- [11] P. W Ayers A. Santos-Valle A. Vela J. I. Rodríguez, A. M. Koester. *J. Comput. Chem.*, 30 :1082–1092, 2009. 41
- [12] C. Uberhuber R. Piessens, E. de Doncker Kapenga and D. Kahaner. Quadpack : a subroutine package for automatic integration. *Springer Verlag*, 1983. 41
- [13] www2.cpfs.mpg.de/kohout/dgridweb/download.php. 42
- [14] <http://schooner.chem.dal.ca/wiki/Critic2>. 42
- [15] M. Marqués J. Contreras-García V. G. Baonza T. Ouahrani, J. M. Menendez and J. M. Recio. *Euro. Phys. Letter.*, 98 :56002, 2012. 55
- [16] A. Morales-Garcia B. Lasri-J. Pilmé O. Mebkhout, T. Ouahrani and A.H. Reshak. *Journal of Alloys*

and Compounds, 653 :140–147, 2015. [55](#)

- [17] R. Franco Miguel A. Salvado Pilar Pertierra M. Marqués H. Z. Guedda, T. Ouahrani and J.M. Recio. *Physical Chemistry Chemical Physics*. [57](#)

Conclusion

Ce mémoire expose 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. La méthode NCI permet quant à elle de visualiser les interactions faibles à l'intérieur de la cellule élémentaire du solide et de les quantifier facilement grâce à un code de couleurs. Il faut noter que la méthode NCI peut être obtenue de manière classique (calcul promoléculaire). La topologie du RDG ainsi obtenue donne des résultats proches (dans la plupart des cas) de ceux que l'on peut trouver à partir d'une densité quantique.

Pour faciliter l'utilisation des codes existants reliés à chaque méthode. On propose dans ce mémoire un script qui automatise, génère et construit la grille de calcul de chaque méthode. Si le script est utilisé de manière correcte, l'étudiant(e) peut facilement avoir tous ces résultats en format tableau et cube, directement prêtes à la visualisation et interprétation. Le code est aussi un moyen efficace pour partager la lourde tâche de calcul en morceau. Le mode parallèle peut ainsi faire gagner beaucoup de temps de calcul et évite le over flow dans plusieurs machines. Le mémoire comporte aussi quelques applications et interprétations sur quatre composés cristallins. Les deux premiers sont ionique et covalent et deux derniers de nature moléculaire cristalline. Ces exemples ont permis de quantifier l'utilité de chaque méthode selon le cas analysé. 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.

Comme perspective, il serait intéressant d'utiliser ces méthodes pour mener une étude du mécanisme de changement de comportement chimique ou de liaisons lors d'une transition de phase dans un solide sous contraintes.

