



**HAL**  
open science

# Caractérisation topologique d'interactions non-covalentes inter- et intramoléculaires

Meziane Yahia-Ouahmed

► **To cite this version:**

Meziane Yahia-Ouahmed. Caractérisation topologique d'interactions non-covalentes inter- et intramoléculaires. Autre. Normandie Université, 2017. Français. NNT: 2017NORMR091. tel-01731102v2

**HAL Id: tel-01731102**

**<https://theses.hal.science/tel-01731102v2>**

Submitted on 11 Jul 2018

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Normandie Université

## THÈSE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité Chimie

Préparée au sein de l'Université de Rouen Normandie

### Caractérisation topologique d'interactions non-covalentes inter- et intramoléculaires

Présentée et soutenue par  
**Meziane YAHIA-OUAHMED**

Thèse soutenue publiquement le 19 mai 2017  
devant le jury composé de

M. Esmail ALIKHANI	Professeur, UPMC Paris 6	Rapporteur
M. Julien PILMÉ	Maître de conférences, UPMC Paris 6	Rapporteur
M. Carlo ADAMO	Professeur, ENSCP Chimie ParisTech	Examineur
M. Christophe MORELL	Professeur, Université de Lyon	Examineur
Mme Isabelle SEGALAS-MILAZZO	Professeur, Université de Rouen Normandie	Examineur
M. Laurent JOUBERT	Professeur, Université de Rouen Normandie	Directeur de thèse
M. Vincent TOGNETTI	Maître de conférences, Université de Rouen Normandie	Co-encadrant

Thèse dirigée par Laurent JOUBERT, laboratoire COBRA, UMR 6014



## REMERCIEMENTS

Tout d'abord, je voudrais remercier ici le Pr. Esmail Alikhani et le Dr. Julien Pilmé pour avoir accepté de relire ce manuscrit de thèse et d'en être les rapporteurs.

Je remercie aussi les membres du jury qui ont bien voulu juger mon travail. Pr. Isabelle Ségalas-Milazzo, Pr. Carlo Adamo, Pr. Christophe Morell ainsi que les rapporteurs Pr. Esmail Alikhani et Dr. Julien Pilmé. Je remercie tout spécialement le Pr. Carlo Adamo d'avoir accepté d'être mon enseignant référent.

Je remercie chaleureusement le Pr. Christophe Morell et son équipe, en particulier le Dr. Frédéric Guégan et le Pr. Henry Chermette, pour m'avoir accueilli au sein de leur laboratoire à Lyon.

Je remercie également le Pr. Xavier Pannecoucke de m'avoir permis d'effectuer cette thèse au sein du laboratoire COBRA et le Pr. Hassan Oulyadi de m'avoir accueilli au sein de l'équipe Analyse et Modélisation du laboratoire.

Je tiens à remercier la Région (Haute-)Normandie et le CNRS pour le financement de la thèse et le CRIANN(CRIHAN) pour les ressources de calcul mises à disposition.

J'exprime toute ma gratitude à mes encadrants, le Pr. Laurent Joubert et le Dr. Vincent Tognetti, sans qui ces travaux de thèse n'auraient jamais pu avoir lieu. Ils m'ont fait confiance, ont été disponibles et ont su se montrer patients tout au long de cette thèse, surtout pendant la longue rédaction de ce manuscrit.

Enfin, je remercie tous ceux qui m'ont soutenu et accompagné de près ou de loin durant cette aventure.



# TABLE DES MATIÈRES

<b>INTRODUCTION GÉNÉRALE.....</b>	<b>9</b>
<b>PARTIE I : BASES THÉORIQUES.....</b>	<b>15</b>
CHAPITRE 1 : STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DES MOLÉCULES - FONCTION D'ONDE ET DENSITÉ ÉLECTRONIQUE .....	17
1.1. Fonction d'onde et équation de Schrödinger.....	17
1.2. L'Hamiltonien d'un système chimique.....	20
1.3. L'approximation de Born-Oppenheimer .....	21
1.4. Indiscernabilité des particules et principe de Pauli .....	24
1.5. Principe variationnel .....	25
1.6. Approximation de Hartree .....	26
1.7. Déterminant de Slater.....	28
1.8. Méthode Hartree-Fock et Champ auto-cohérent.....	28
1.9. Combinaison linéaire de fonctions de base .....	30
1.10. Formalismes RHF et UHF .....	31
1.11. Bases et fonctions de base.....	32
1.12. Méthodes post-Hartree-Fock.....	36
1.12.1. Théorie de la perturbation et méthodes de Møller-Plesset (MP).....	37
1.12.2. Interaction de configuration (CI).....	39
1.12.3. Clusters couplés (CC).....	39
1.13. Théorie de la fonctionnelle de la densité électronique (DFT) .....	40
1.13.1. Théorèmes de Hohenberg-Kohn.....	42
1.13.1.1. Premier théorème de Hohenberg-Kohn : théorème d'existence.....	42
1.13.1.2. Deuxième théorème de Hohenberg-Kohn : principe variationnel.....	44
1.13.2. Le modèle de Thomas-Fermi.....	45
1.13.3. La DFT Kohn-Sham .....	46
1.13.3.1. Approche de Kohn-Sham .....	46
1.13.3.2. Les fonctionnelles d'échange-corrélation.....	50
CHAPITRE 2 : LA DFT CONCEPTUELLE .....	57
2.1. Ensembles de représentation .....	58
2.2. Approche perturbative.....	59
2.3. Dérivabilité de l'énergie par rapport au nombre d'électrons.....	60
2.4. Descripteurs et indices de réactivité en CDFT.....	61
2.4.1. Potentiel chimique électronique .....	63
2.4.2. Fonctions de Fukui et Descripteur Dual.....	64
2.4.3. Descripteurs et indices de réactivité condensés sur les atomes .....	67
2.4.4. Descripteurs de réactivité et profils de réaction .....	68

CHAPITRE 3 : ANALYSE TOPOLOGIQUE DE LA DENSITÉ ÉLECTRONIQUE .....	73
3.1. <i>La théorie QTAIM</i> .....	74
3.1.1. Gradient de densité électronique et chemin de gradient.....	76
3.1.2. Champ de vecteurs gradient, points critiques et topologie de la densité.....	77
3.1.3. Propriétés locales aux points critiques.....	82
3.1.3.1. Densité électronique aux CP .....	82
3.1.3.2. Ellipticité.....	82
3.1.3.3. Laplacien de la densité électronique aux CP.....	83
3.1.3.4. Densité d'énergies potentielle et cinétique aux CP .....	83
3.1.3.5. La fonction source .....	84
3.1.4. Propriétés atomiques intégrées.....	85
3.1.4.1. Energie d'un AIM.....	85
3.1.4.2. Population électronique atomique et charge atomique.....	88
3.1.4.3. Volume atomique .....	88
3.1.4.4. Laplacien atomique.....	89
3.1.4.5. Moment dipolaire atomique.....	89
3.1.4.6. Moment quadrupolaire atomique.....	90
3.1.5. Indice de délocalisation.....	91
3.2. <i>Décomposition énergétique IQA</i> .....	91
3.3. <i>IQA et la DFT-KS</i> .....	97
<b>PARTIE II : RÉSULTATS.....</b>	<b>101</b>
INTRODUCTION .....	103
CHAPITRE 4 : INTERACTIONS HALOGÈNE-HALOGÈNE DANS DES DÉRIVÉS PERHALOGÉNÉS DE L'ÉTHANE. ....	105
CHAPITRE 5 : COMMENTAIRE SUR L'ARTICLE : « ANALYSIS OF CF...FC INTERACTIONS ON CYCLOHEXANE AND NAPHTHALENE FRAMEWORKS » .....	119
CHAPITRE 6 : LIAISONS HALOGÈNE INTRAMOLÉCULAIRES – UNE ÉTUDE IQA .....	123
CHAPITRE 7 : DÉCOMPOSITION ATOMIQUE DE DESCRIPTEURS DE DFT CONCEPTUELLE – APPLICATION À UN TRANSFERT DE PROTON .....	139
<b>CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES.....</b>	<b>153</b>
ANNEXE 1 : SUPPLÉMENT D'INFORMATION DE L'ARTICLE SUR LES INTERACTIONS HALOGÈNE-HALOGÈNE DANS DES DÉRIVÉS PERHALOGÉNÉS DE L'ÉTHANE.....	159
ANNEXE 2 : SUPPLÉMENT D'INFORMATION DE L'ARTICLE SUR LES INTERACTIONS CFFC DANS DES DÉRIVÉS DU CYCLOHEXANE ET DU NAPHTALÈNE.....	165
BIBLIOGRAPHIE.....	169

## LISTE DES FIGURES

<i>Figure 1.1</i> : Schéma illustrant la procédure HF-SCF.....	32
<i>Figure 1.2</i> : Schéma illustrant la notation utilisée pour les bases de Pople.....	35
<i>Figure 1.3</i> : Schéma illustrant la procédure SCF dans le cadre de la DFT Kohn-Sham.....	49
<i>Figure 1.4</i> : Echelle de Jacob de la DFT.....	56
<i>Figure 2.1</i> : Dérivée successive de l'énergie en CDFT dans l'ensemble canonique.....	70
<i>Figure 2.2</i> : Dérivée successive de l'énergie en CDFT dans l'ensemble grand canonique...	71
<i>Figure 3.1</i> : Graphe en relief de la densité électronique de la molécule $C_2Br_6$ et chemins de gradients.....	75
<i>Figure 3.2</i> : Bassins atomiques d'un atome de brome et d'un atome de carbone dans la molécule $C_2Br_6$ .....	78
<i>Figure 3.3</i> : Laplacien de la densité électronique.....	84
<i>Figure 4.1</i> : Topologie des conformations décalée et éclipsée.....	106
<i>Figure 4.2</i> : Illustration de la décomposition énergétique IQA sur $C_2Br_6$ .....	106
<i>Figure 4.3</i> : Profil de densité électronique au niveau de la « zone d'interaction » entre les deux halogènes.....	116
<i>Figure 5.0</i> : Graphes moléculaires des composés étudiés dans ce travail.....	120
<i>Figure 7.0</i> : Décomposition de l'énergie moléculaire en contributions monoatomiques-transfert de proton dans le formamide.....	140
<i>Figure 8.0</i> : Orbitale HOMO du 10-méthyl-10:9-borazarophénanthrène.....	156
<i>Figure 9.0</i> : Cartographies du DD, approximation des orbitales frontières et DD « state specific » du premier ordre.....	157
<i>Figure 10.0</i> : Graphe moléculaire du complexe formé par les réactifs avant l'attaque en C4 par un atome de chlore.....	158



## LISTE DES ACRONYMES

- AIL** : ligne d'interaction atomique  
**AIM** : atome dans une molécule  
**BCP** : point critique de liaison  
**BO** : ordre de liaison  
**BP** : chemin de liaison  
**CCP** : point critique de cage  
**CDFT** : DFT conceptuelle  
**CP** : point critique  
**DD** : descripteur dual  
**DFT** : Théorie de la fonctionnelle de la densité  
**DFT-KS** : approche Kohn-Sham de la DFT  
**DI** : indice de délocalisation  
**ELF** : « Electron Localization Function »  
**FMO** : théorie des orbitales frontières  
**HF** : Hartree-Fock  
**IAS** : surface interatomique  
**IQA** : décomposition énergétique « Interacting Quantum Atoms »  
**IRC** : coordonnée intrinsèque de réaction  
**KS** : Kohn-Sham  
**MG** : graphe moléculaire  
**NCI** : « Non-Covalent Interactions »  
**OA** : orbitale atomique  
**OM** : orbitale moléculaire  
**QCT** : « Quantum Chemical Topology »  
**QTAIM** : Théorie quantique « Atoms In Molecules »  
**RCP** : point critique d'anneau  
**SEA** : substitution électrophile aromatique

## INTRODUCTION GÉNÉRALE

La « liaison » constitue en chimie un concept fondamental qui est aussi important que la notion même d'atome. La liaison chimique permet en effet de rationaliser l'existence de l'immense variété de composés et d'arrangements moléculaires qu'il est possible d'observer ainsi que la structure et la stabilité de ces derniers. Elle traduit le fait que les molécules sont plus que de simples groupements d'atomes maintenus ensemble par une quelconque énergie moléculaire ; la stabilité, i.e. la cohésion des atomes d'une molécule, résulte des multiples interactions possibles entre les atomes qui la composent et la liaison chimique est bien caractéristique d'une interaction spécifique entre deux atomes.

C'est au XIX<sup>ème</sup> siècle qu'émerge et commence à prendre forme le concept de liaison chimique. D'abord avec la théorie atomique initiée par Dalton, ensuite grâce à de nombreux travaux qui ont contribué à affiner le concept de liaison et à le compléter en introduisant d'autres notions importantes telles que l'isomérisie et la valence. On peut ainsi citer les contributions de Berzelius, Cum Brown, Frankland, Kolbe, Kékulé, Le Bel, Van't Hoff et bien d'autres. Tous ces travaux ont contribué à forger l'idée qu'une molécule est un ensemble d'atomes liés entre eux par un « réseau » de liaisons chimiques. Cela préfigure déjà les notions de graphe moléculaire et de topologie de la molécule que nous aurons l'occasion de voir par la suite.

Suite à la découverte de l'électron (par Thomson en 1879) et celle du noyau (par Rutherford en 1911) apparaissent les premiers modèles intégrant cette « nouvelle » conception de la matière, dont l'un des premiers à avoir été employé avec succès est celui de Lewis (1916), développant l'idée d'une liaison chimique par mise en commun d'électrons (la liaison est ainsi représentée –par un trait– comme étant une paire d'électrons). Bien que simple, le modèle de Lewis permet d'expliquer la structure et la réactivité d'un grand nombre de composés. Le concept de formule de résonance ou mésomère est venu par la suite enrichir le modèle de Lewis (Cela donna naissance plus tard à la théorie de la liaison de valence, VB) qui, malgré ses limites, s'est imposé aux chimistes comme un outil indispensable à la représentation des molécules.

Ensuite, avec la naissance et le développement de la mécanique quantique, d'autres modèles plus perfectionnés voient le jour, comme le modèle VB, ou celui des orbitales moléculaires (qui est de loin le plus utilisé aujourd'hui) où les électrons sont décrits non pas de manière localisée (comme dans le modèle de Lewis ou dans la théorie VB) mais plutôt complètement délocalisés sur des orbitales moléculaires. Ces modèles, qui sont quantitatifs et qui possèdent un grand pouvoir prédictif, offrent une description plus rigoureuse de la liaison chimique puisque qu'ils sont basés sur la mécanique quantique. Cependant, ils s'appuient la plupart du temps sur des approximations de la fonction d'onde. En outre, les formalismes mathématiques sur lesquels repose la mécanique quantique sous sa forme actuelle (opérateurs dans des espaces de Hilbert) rendent ces modèles « moins intelligibles » que leurs ancêtres plus « classiques ».

Malgré toutes les avancées qu'a connue la chimie depuis le modèle de Lewis (depuis plus d'un siècle), la liaison chimique reste au cœur des préoccupations des chimistes, expérimentateurs aussi bien que théoriciens.

La compréhension et la rationalisation des mécanismes gouvernant les réactions chimiques requièrent une description fine des phénomènes mis en jeu : réarrangement structuraux, échanges électroniques, mais aussi la création et la rupture de liaisons chimiques. Les liaisons « fortes » telles que la liaison covalente ou la liaison ionique, sont à l'heure actuelle relativement bien comprises, mais les liaisons « faibles » ou non-covalentes sont généralement moins bien décrites par les méthodes de calcul actuelles.

Les interactions non-covalentes sont en général les interactions autres que celles décrites par le « réseau de liaisons chimiques » définissant la structure d'une molécule. Il en existe une très grande variété. Elles englobent, selon les éléments chimiques impliqués dans l'interaction, les liaisons hydrogène et halogène, bien connues, mais aussi des liaisons un peu plus exotiques telles les liaisons pnictogène (impliquant des éléments du groupe V du tableau périodique)[1-12] et chalcogène (éléments du groupe VI)[13-20], ou encore des interactions impliquant des carbonides (« tetrel bond », groupe IV)[21-25], mais aussi les liaisons sodium et lithium[26-29] ainsi que les interactions métallophiles (aurophile, palladophile, etc.)[30-32]. La formation et la rupture de ces liaisons « faibles » telles que les liaisons hydrogène (H), les liaisons halogène (X) ou encore les interactions agostiques[33] sont des étapes essentielles dans de nombreuses réactions chimiques et leur caractérisation constitue un enjeu majeur non

seulement d'un point de vue théorique mais également en raison des nombreuses applications qui leurs sont possibles. Par exemple, la création d'une liaison hydrogène permet d'initier un transfert de proton ou d'assurer la structure de protéines ou d'édifices macromoléculaires ; la formation d'une liaison agostique précède l'élimination des produits dans les procédés de polymérisation des oléfines catalysés par des métaux de transition.

Les liaisons halogène illustrent bien l'importance et le caractère ubiquitaire des interactions non-covalentes. Elles font l'objet d'abondantes recherches tant sur le plan expérimental que sur le plan théorique[34, 35], si bien qu'il devient presque impossible de dresser une liste exhaustive de ces travaux. On les retrouve très souvent dans les systèmes biologiques[36-41] : repliement des molécules et liaison protéines-ligands par exemple. Par ailleurs, elles jouent un rôle important en chimie supramoléculaire[42, 43], en chimie organométallique[44], en organo-catalyse[45], etc. Les liaisons halogène sont ainsi très importantes pour un grand nombre d'applications ; on peut citer la conception de médicaments[38, 46] (drug design), l'ingénierie des cristaux[47, 48] et la conception de cristaux liquides[49], ou encore le transport d'ions[50, 51] Mais aussi des techniques d'auto-assemblage moléculaire[52, 53] pour la conception de nouveaux matériaux, notamment des polymères[54], des nanoparticules[55] ou même des semi-conducteurs organiques[56].

La liaison halogène peut être caractérisée expérimentalement par un large panel de méthodes pouvant comprendre les spectroscopies UV-visible[57] et rotationnelle[58-60], les spectroscopies RMN[61-64] et Raman[65], la cristallographie aux rayons X[66, 67] ou encore les jets moléculaires [68]. D'un point de vue théorique, la liaison halogène peut être appréhendée selon différents angles conceptuels : nous pouvons citer d'une part les méthodes post Hartree-Fock et la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui sont des méthodes dites calculatoires, d'autre part la théorie des orbitales moléculaires, le potentiel électrostatique, les différentes méthodes d'analyse topologique de la densité électronique (la théorie QTAIM de Bader[69], la fonction ELF, NCI...) et les différents schémas de décomposition énergétique qui sont autant de méthodes interprétatives et d'outils d'analyse. Certaines études théoriques ont engendré parfois des concepts intéressants. Par exemple, l'utilisation de cartographies du potentiel électrostatique a permis la mise en évidence du trou sigma par Politzer[70-72].

La plupart des études menées sur les liaisons halogène concernent des interactions intermoléculaires. En comparaison, le nombre d'études concernant des liaisons halogène intramoléculaires reste faible[62, 73-80]. Notre attention s'est portée précisément sur ce genre d'interactions non-covalentes.

Au cours de cette thèse, nous nous sommes intéressés à la caractérisation d'interactions non-covalentes intramoléculaires impliquant principalement des halogènes. Les interactions en question ont été analysées du point de vue de la topologie de la densité électronique. En ce qui concerne les outils utilisés, notre choix s'est porté sur la DFT pour les calculs de structure électronique ; les densités électroniques issues de ces calculs ont ensuite été soumises à une analyse topologique QTAIM complétée par une décomposition énergétique IQA, afin de décrire finement la nature des interactions en question. Les méthodes de calcul (DFT) et les méthodes d'analyse (QTAIM/IQA) qui ont été utilisées au cours de ce travail sont toutes basées sur la même observable, qui est la densité électronique, ce qui rend notre choix particulièrement pertinent. De surcroît, et comme nous le verrons plus tard, la théorie QTAIM est profondément ancrée dans la mécanique quantique.

On pourra par la suite faire usage de la DFT conceptuelle pour étudier des réactions chimiques. En plus de suivre l'évolution de certaines interactions non-covalentes le long d'un chemin réactionnel, on s'intéressera à la réactivité des systèmes étudiés (en termes d'électrophilie, de nucléophilie...) grâce à des descripteurs et indices de réactivité appropriés.

Ainsi, l'utilisation de la théorie QTAIM d'une part et de la DFT conceptuelle d'autre part permet en quelque sorte de construire des « ponts » entre la mécanique quantique et les concepts chimiques classiques : l'atome (au sein d'une molécule) et la liaison chimique en ce qui concerne la théorie QTAIM et les descripteurs de réactivité tels le potentiel chimique ou l'électronégativité en ce qui concerne la DFT conceptuelle. L'utilisation de ces « ponts » permet, tout en restant dans le cadre rigoureux de la mécanique quantique, de revenir aux vieux concepts chimiques, certes moins rigoureux et parfois même ambigus mais « plus intelligibles »[81].

Ce manuscrit de thèse est organisé en deux parties. La première est consacrée à la présentation des bases théoriques sur lesquelles s'appuient ces travaux de thèse. La seconde partie du manuscrit porte sur les travaux eux-mêmes et les résultats obtenus.

L'ensemble des deux parties est divisé en sept chapitres. Au premier chapitre sont rappelées les principales méthodes de chimie quantiques utilisées : celles basées sur la fonction d'onde aussi bien que les méthodes DFT qui, elles, sont basées sur la densité électronique. Au second chapitre est introduite la DFT conceptuelle et certains des descripteurs de réactivité les plus connus. Le troisième chapitre est, quant à lui, consacré à la théorie QTAIM et à la décomposition énergétique IQA qui sont les principaux outils d'analyse utilisés dans ces travaux. Enfin, les résultats obtenus seront présentés sous forme d'articles dans les chapitres qui suivent.



**PARTIE I :**  
**BASES THÉORIQUES**





# CHAPITRE 1 : STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DES MOLÉCULES - FONCTION D'ONDE ET DENSITÉ ÉLECTRONIQUE

Ce chapitre est consacré à la présentation des éléments de base de chimie quantique, essentiels à la compréhension des méthodes de calcul qui seront utilisées dans ce travail[82-86].

## 1.1. Fonction d'onde et équation de Schrödinger

Suite aux travaux de Planck et d'Einstein qui attribuèrent une nature corpusculaire à la lumière sous la forme de quantas d'énergie ou «photons» vérifiant la relation de Planck-Einstein :

$$E = h\nu. \quad (1.1)$$

( $\nu$  étant la fréquence,  $h$  la constante de Planck et  $E$  l'énergie du photon), Louis de Broglie émit l'hypothèse selon laquelle il est possible d'associer à toute particule de masse  $m$ , de vitesse  $v$  et d'impulsion  $p = mv$ , une onde de longueur d'onde:

$$\lambda = \frac{h}{p}. \quad (1.2)$$

Cela permet d'étendre le concept de dualité onde-corpuscule, ne se rapportant initialement qu'à la lumière, à toute matière y compris les électrons[87]. L'idée que l'état d'une particule en mouvement pouvait être décrit par une fonction d'onde était née.

Par la suite, Erwin Schrödinger construisit dans le cadre de la mécanique ondulatoire[88] une équation d'onde qui régit le mouvement d'une particule quantique placée dans un potentiel  $V(\vec{r})$ , jetant les bases de la mécanique quantique.

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(\vec{r}, t) + V(\vec{r}) \Psi(\vec{r}, t). \quad (1.3)$$

C'est la fameuse équation de Schrödinger[89], avec  $\hbar$  la constante de Planck réduite,  $\vec{r}$  la position de la particule considérée,  $m$  sa masse,  $\nabla^2$  l'opérateur laplacien,  $t$  le temps,  $i$  l'unité imaginaire telle que  $i^2 = -1$  et  $\Psi(\vec{r}, t)$  la fonction d'onde décrivant l'état de la particule.

C'est une équation linéaire, aux dérivées partielles et qui est valable dans un cadre non relativiste, i. e. quand la vitesse de la particule  $v \ll c$ , où  $c$  est la célérité de la lumière dans le vide.

Parallèlement à cela, un autre formalisme (matriciel celui-là) de la mécanique quantique fut proposé par Werner Heisenberg, Max Born et Pascual Jordan. Schrödinger et Dirac ont montré ensuite que les deux approches étaient équivalentes. Cependant, c'est suite aux travaux de Paul Dirac, Hermann Weyl et John von Neumann que la mécanique quantique prit sa forme actuelle en terme d'opérateurs sur des espaces complexes de Hilbert.

La fonction d'onde  $\Psi(\vec{r}, t)$  est a priori à valeurs complexes mais seul son module a un sens physique. En effet, Born proposa une interprétation de la fonction d'onde comme étant une «amplitude de probabilité» telle que  $|\Psi(\vec{r}, t)|^2 d^3r = dP(\vec{r})$  avec  $dP(\vec{r})$  la probabilité de trouver la particule à l'instant  $t$  dans un volume  $d^3r$  autour du point  $\vec{r}$ . La probabilité de trouver la particule dans n'importe quel point du domaine d'espace  $\Omega$  accessible à cette dernière est  $\int_{\Omega} |\Psi(\vec{r}, t)|^2 d^3r = 1$ .

L'opérateur qui apparaît dans le membre de droite dans l'équation (1.3) est l'opérateur hamiltonien :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \hat{V}(\vec{r}). \quad (1.4)$$

En utilisant la notation « bra-ket » de Dirac, (1.3) se réécrit sous la forme plus compacte :

$$\hat{H}|\Psi\rangle = i\hbar \frac{d}{dt}|\Psi\rangle. \quad (1.5)$$

avec  $|\Psi\rangle \equiv \Psi(\vec{r}, t)$ . Ici l'hamiltonien représente physiquement « l'observable énergie » du système. En mécanique quantique, on associe à toute grandeur physique  $A$  une « observable notée  $\hat{A}$  » qui est, tout comme l'hamiltonien, un opérateur hermitien linéaire tel que :

$$\langle \hat{A} \rangle_{|\Psi\rangle} = \langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle = \int \Psi^*(\vec{r}, t) \hat{A} \Psi(\vec{r}, t) d^3r. \quad (1.6)$$

$\langle \hat{A} \rangle$  étant la valeur moyenne de l'opérateur  $\hat{A}$  appliquée à la fonction d'onde  $\Psi$  et  $\Psi^*$  le complexe conjugué de cette dernière. Ces opérateurs ne sont pas commutatifs.

Un vecteur non-nul  $|\psi_k\rangle$ , avec  $k$  un entier naturel, est un « vecteur propre » de l'opérateur  $\hat{A}$  s'il satisfait l'équation aux valeurs propres :

$$\hat{A}|\psi_k\rangle = a_k|\psi_k\rangle \quad (1.7)$$

avec  $a_k$  (qui est un nombre réel) la « valeur propre » associée à  $|\psi_k\rangle$ .

En mécanique quantique, le résultat de toute « mesure » d'une grandeur  $A$  dont l'observable est  $\hat{A}$ , appartient à l'ensemble des valeurs propres  $a_k$  de  $\hat{A}$ .

Un opérateur  $\hat{A}$  est dit hermitien si on a :

$$\int \Psi_i^* \hat{A} \Psi_j d^3r = \int \Psi_j \hat{A} \Psi_i^* d^3r \Leftrightarrow \langle \Psi_i | \hat{A} | \Psi_j \rangle = \langle \Psi_j | \hat{A} | \Psi_i \rangle^* \quad (1.8)$$

Cette propriété implique le fait que dans le cadre d'une équation aux valeurs propres (1.7), les solutions peuvent être choisies de manière à se qu'elles soient orthonormées :

$$\int \psi_i^* \psi_j d^3r = \delta_{ij} \Leftrightarrow \langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (1.9)$$

$$\begin{cases} \delta_{ij} = 1 & \text{si } i = j \\ \delta_{ij} = 0 & \text{si } i \neq j \end{cases}$$

L'équation de Schrödinger est une équation dépendante du temps, mais si le potentiel (donc l'hamiltonien) ne dépend pas explicitement du temps, il est possible de trouver des « solutions stationnaires » à cette équation sous forme d'ondes stationnaires ne dépendant que des coordonnées spatiales. Revenons à l'équation (1.3). En exprimant la fonction d'onde dépendant de l'espace et du temps  $\Psi(\vec{r}, t)$  comme un produit de deux composantes  $\Psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r})\varphi(t)$ , la première composante dépendant seulement de l'espace et la seconde seulement du temps, et en remplaçant l'expression de la fonction d'onde dans l'équation (1.3) nous avons :

$$i\hbar\psi(\vec{r})\frac{\partial\varphi(t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\varphi(t)\nabla^2\psi(\vec{r}) + V(\vec{r})\psi(\vec{r})\varphi(t) \quad (1.10)$$

En regroupant d'un côté de l'équation (1.4) les variables dépendant des coordonnées spatiales et de l'autre côté celles dépendant du temps, on arrive à :

$$i\hbar\frac{\partial\varphi(t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\nabla^2\psi(\vec{r})}{\psi(\vec{r})} + V(\vec{r}) \quad (1.11)$$

En ayant séparé les variables de temps et d'espace, le terme de gauche est une constante d'espace que l'on notera  $E$  et qui représente en réalité l'énergie de notre système. L'équation (1.10) devient alors :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\vec{r})+V(\vec{r})\psi(\vec{r})=E\psi(\vec{r}), \quad (1.12)$$

ou bien, dans une notation plus compacte :  $\hat{H}\psi(\vec{r})=E\psi(\vec{r})$ . (1.13)

C'est l'équation de Schrödinger indépendante du temps. C'est une équation aux valeurs propres. Si  $\psi(\vec{r})$  satisfait l'équation (1.13), donc est fonction propre de l'hamiltonien  $\hat{H}$ , alors  $\Psi(\vec{r},t)$  est solution de l'équation de Schrödinger dépendante du temps (1.5) si  $\Psi(\vec{r},t)=e^{-\frac{iEt}{\hbar}}\psi(\vec{r})$ , donc si  $\varphi(t)=e^{-\frac{iEt}{\hbar}}$ . Pour construire les solutions stationnaires de l'équation (1.5), il suffit donc de résoudre l'équation aux valeurs propres :

$$\hat{H}|\psi_k\rangle=E_k|\psi_k\rangle. \quad (1.14)$$

qui nous donne comme solutions les fonctions propres  $\psi_k(\vec{r})$  et les valeurs propres associées  $E_k$ . Il sera alors possible de calculer  $\Psi(\vec{r},t)$  de l'équation (1.3) à tout instant et ce, à partir des conditions initiales et des états stationnaires.

## 1.2. L'Hamiltonien d'un système chimique

Jusqu'ici le système que l'on considère était constitué d'une seule particule évoluant dans un potentiel; il est toutefois possible d'étendre l'équation (1.14) à un système comprenant plusieurs particules tel un atome polyélectronique ou une molécule puisque tout système quantique peut être entièrement décrit par « une seule fonction d'onde »  $\Psi$ . D'un point de vue chimique, un système d'intérêt sera composé d'atomes ou de molécules, c'est à dire d'un ensemble de  $n$  électrons et de  $N$  noyaux. L'opérateur hamiltonien, ou observable énergie, d'un tel système peut être décomposé en un opérateur d'énergie cinétique  $\hat{T}$  et un opérateur d'énergie potentielle  $\hat{V}$ .

$$\hat{H}=\hat{T}+\hat{V}. \quad (1.15)$$

Ici nous devons considérer non seulement les énergies (cinétique et potentielles) des électrons mais aussi celles des noyaux. L'hamiltonien devient donc :

$$\hat{H}=\hat{T}_n+\hat{T}_e+\hat{V}_{ne}+\hat{V}_{ee}+\hat{V}_{nn}. \quad (1.16)$$

avec :

$$\hat{T}_n = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{A=1}^N \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 \quad \text{L'opérateur d'énergie cinétique nucléaire.}$$

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 \quad \text{L'opérateur d'énergie cinétique électronique.}$$

$$\hat{V}_{ne} = -\sum_{A=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 \hat{r}_{iA}} \quad \text{Le potentiel d'attraction électron-noyau.} \quad (1.17)$$

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hat{r}_{ij}} \quad \text{Le potentiel de répulsion électron-électron.}$$

$$\hat{V}_{nn} = \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 \hat{r}_{AB}} \quad \text{Le potentiel de répulsion noyau-noyau.}$$

$Z_A$  est le numéro atomique du  $A$ -ième noyau et  $M_A$  sa masse,  $m$  la masse de l'électron, les indices  $i$  et  $j$  servant à sommer sur les électrons et les indices  $A$  et  $B$  sur les noyaux.  $\hat{r}_{iA}$ ,  $\hat{r}_{ij}$  et  $\hat{r}_{AB}$  sont les opérateurs position tels que :  $\hat{r}\psi(\vec{r}) = r\psi(\vec{r})$  avec  $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ ,  $r_{iA} = |\vec{r}_i - \vec{R}_A|$  et  $r_{AB} = |\vec{R}_A - \vec{R}_B|$ .

En optant pour les unités atomiques ( $\hbar = e = m = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 1$ ), l'expression de l'hamiltonien peut être simplifiée :

$$\hat{H} = \sum_{A=1}^N -\frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 + \sum_{A=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_A}{\hat{r}_{iA}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{\hat{r}_{ij}} + \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A Z_B}{\hat{r}_{AB}}. \quad (1.18)$$

### 1.3. L'approximation de Born-Oppenheimer

Les électrons ayant une masse beaucoup plus faible que celle des noyaux ( $m \ll M$ ), ils se déplacent beaucoup plus vite que ces derniers ; si bien que l'on estime que le mouvement des électrons peut être découplé de celui des noyaux. On peut donc considérer ces derniers comme immobiles pendant que l'on étudie le mouvement des électrons, cela revient à annuler l'opérateur d'énergie cinétique nucléaire  $\hat{T}_n$ . Quant au potentiel de répulsion noyau-noyau  $\hat{V}_{nn}$ , il est considéré comme étant constant et dépend paramétriquement des coordonnées nucléaires. L'approximation de Born-Oppenheimer[90] vise ainsi à séparer le mouvement des

électrons de celui des noyaux en traitant les distances internucléaires ( $r_{AB}$ ) comme des paramètres pendant que l'on résout le problème électronique.

Le mouvement des électrons peut être traité, pour une configuration nucléaire fixée  $\{\vec{R}_A\} \equiv \{\vec{R}_q\}$ , en résolvant l'équation de Schrödinger indépendante du temps « électronique ».

Pour cela, définissons l'hamiltonien électronique  $\hat{H}_{el}$  tel que  $\hat{H}_{tot} = \hat{H}_{el} + \hat{V}_{nn} + \hat{T}_n$ , avec  $\hat{T}_n$  le terme d'énergie cinétique nucléaire,  $\hat{V}_{nn}$  le terme de répulsion internucléaire et  $\hat{H}_{tot}$  l'hamiltonien total. Nous pouvons alors résoudre l'équation de Schrödinger électronique :

$$\hat{H}_{el} |\psi_j^{el}\rangle = E_j^{el} |\psi_j^{el}\rangle. \quad (1.19)$$

On en déduit le jeu de fonctions  $\psi_j^{el} = \psi_j^{el}(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_A\})$ , qui sont les fonctions propres de l'hamiltonien électronique  $\hat{H}_{el}$ , ainsi que le jeu d'énergies associées  $E_j^{el} = E_j^{el}(\{\vec{R}_A\})$ , qui sont les valeurs propres de  $\hat{H}_{el}$ . Dans notre cas, la fonction d'onde électronique dépend seulement des coordonnées électroniques  $\{\vec{r}_i\}$ , les coordonnées nucléaires étant fixées ( $\{\vec{R}_A\} \equiv \{\vec{R}_q\}$ ).

Pour un arrangement nucléaire donné  $\{\vec{R}_q\}$ , qui définit la géométrie de notre molécule, nous pouvons développer la fonction d'onde totale  $\psi_k(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_q\})$  en une combinaison linéaire des fonctions propres  $\psi_j^{el}(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_q\})$  de l'hamiltonien électronique.

$$\psi_k(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_q\}) = \sum_{j=1}^{+\infty} \phi_{k,j}^{(n)}(\{\vec{R}_q\}) \psi_j^{el}(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_q\}). \quad (1.20)$$

Les fonctions  $\phi_{k,j}^{(n)}$ , qui dépendent de la géométrie i. e. de l'arrangement nucléaire (l'exposant (n) est pour « nucléaire »), sont les coefficients de la fonction d'onde électronique "j" dans la fonction d'onde totale "k".

En remplaçant la fonction d'onde totale dans l'équation de Schrödinger (1.14) par son expression développée en (1.20), on obtient :

$$\sum_{j=1}^{+\infty} \hat{H}_{el} \phi_{k,j}^{(n)} \psi_j^{el} + \sum_{j=1}^{+\infty} \hat{T}_n \phi_{k,j}^{(n)} \psi_j^{el} = E_k \sum_{j=1}^{+\infty} \phi_{k,j}^{(n)} \psi_j^{el}. \quad (1.21)$$

qui se réécrit :

$$\begin{aligned}
& \sum_{j=1}^{+\infty} \hat{H}_{el}(\phi_{k,j}^{(n)} \psi_j^{el}) + \sum_{j=1}^{+\infty} \phi_{k,j}^{(n)} (\hat{T}_n \psi_j^{el}) + \sum_{j=1}^{+\infty} \psi_j^{el} (\hat{T}_n \phi_{k,j}^{(n)}) - \sum_{j=1}^{+\infty} \sum_{A=1}^N \left( \frac{(\vec{\nabla}_A \psi_j^{el})(\vec{\nabla}_A \phi_{k,j}^{(n)})}{M_A} \right) = E_k \sum_{j=1}^{+\infty} \phi_{k,j}^{(n)} \psi_j^{el} . \\
& \sum_{j=1}^{+\infty} \phi_{k,j}^{(n)} (E_j^{el} \psi_j^{el}) + \sum_{j=1}^{+\infty} \phi_{k,j}^{(n)} (\hat{T}_n \psi_j^{el}) + \sum_{j=1}^{+\infty} \psi_j^{el} (\hat{T}_n \phi_{k,j}^{(n)}) - \sum_{j=1}^{+\infty} \sum_{A=1}^N \left( \frac{(\vec{\nabla}_A \psi_j^{el})(\vec{\nabla}_A \phi_{k,j}^{(n)})}{M_A} \right) = E_k \sum_{j=1}^{+\infty} \phi_{k,j}^{(n)} \psi_j^{el} .
\end{aligned}
\tag{1.22}$$

L'hamiltonien électronique n'agissant que sur la fonction d'onde électronique  $\psi_j^{el}$  qui est une solution exacte de l'équation (1.19). Ensuite, nous pouvons utiliser la propriété d'hermiticité de l'hamiltonien, donc d'orthogonalité de la fonction d'onde  $\psi_j^{el}$ , en multipliant les deux termes de l'équation (1.22) à gauche par une fonction d'onde  $(\psi_l^{el})^*$  et en intégrant sur les coordonnées électroniques par la suite. Nous avons ainsi :

$$\hat{T}_n \phi_{k,j}^{(n)} + E_l^{el} \phi_{k,l}^{(n)} + \sum_{j=1}^{+\infty} \left[ \langle \psi_l^{el} | \hat{T}_n | \psi_j^{el} \rangle \phi_{k,j}^{(n)} - \sum_{A=1}^N \left( \frac{\langle \psi_l^{el} | \vec{\nabla}_A | \psi_j^{el} \rangle (\vec{\nabla}_A \phi_{k,j}^{(n)})}{M_A} \right) \right] = E_k \phi_{k,l}^{(n)} . \tag{1.23}$$

Le terme entre crochets comprend les contributions qui font intervenir plusieurs états électroniques. Ce sont les éléments de « couplage non-adiabatique ». Ils sont importants pour des systèmes faisant intervenir plusieurs surfaces d'énergie potentielle, comme lors de réactions photochimiques par exemple. Dans le cas d'une réaction adiabatique, i. e. qui fait intervenir une seule surface d'énergie potentielle, les éléments de couplage non diagonaux s'annulent et seuls les termes avec  $j=l$  ne disparaissent pas. Dans le cas d'états non-dégénérés, les éléments diagonaux des couplages de premier ordre s'annulent eux aussi. Dans ce cas, l'équation (1.23) devient :

$$[\hat{T}_n + E_l^{el} + \langle \psi_l^{el} | \hat{T}_n | \psi_l^{el} \rangle] \phi_{k,l}^{(n)} = E_k \phi_{k,l}^{(n)} . \tag{1.24}$$

L'approximation de Born-Oppenheimer consiste à affirmer que :

$$\langle \psi_l^{el} | \hat{T}_n | \psi_l^{el} \rangle \approx 0 \tag{1.25}$$

L'équation (1.24) devient alors :

$$[\hat{T}_n + E_l^{el}] \phi_{k,l}^{(n)} = E_k \phi_{k,l}^{(n)} . \tag{1.26}$$

L'équation (1.26) est une équation aux valeurs propres qui a comme solutions les fonctions propres  $\phi_{k,l}^{(n)}$ , qui sont en fait les fonctions d'onde nucléaires dans un état électronique donné  $l$ , et les valeurs propres  $E_k$  qui correspondent aux niveaux d'énergie des rotations et vibrations



de la molécule dans le même état électronique  $l$ . Les noyaux se déplacent ainsi sur une surface d'énergie potentielle qui est solution de l'équation de Schrödinger électronique.

Bien entendu, dans un cadre relativiste cette approximation ne tient plus. En pratique, elle n'est valable que pour des atomes dont le numéro atomique  $Z < 36$ . De plus, lorsque deux surfaces d'énergie potentielle sont proches l'une de l'autre, i. e. quand deux solutions de l'équation de Schrödinger électronique sont proches énergétiquement, l'approximation adiabatique ne tient plus[91]. Des couplages apparaissent entre les deux surfaces d'énergie potentielles et du coup, le mouvement des électrons ne peut plus être traité indépendamment de celui des noyaux : l'approximation de Born-Oppenheimer n'est plus valide. Dans ce dernier cas, il faut traiter le mouvement des noyaux de la même manière que celui des électrons en considérant en plus les couplages non-adiabatiques. Au-delà de l'approximation de Born-Oppenheimer, des concepts tels que la géométrie d'une molécule, une distance interatomique ou une surface d'énergie potentielle deviennent brumeux. En effet, la nature purement quantique des noyaux reprenant le dessus, une grandeur n'est plus décrite par une quantité unique mais par son observable dont on peut mesurer une valeur moyenne.

Dans ce qui précède, nous avons posé le cadre théorique (mécanique quantique) ainsi que les différentes approximations utilisées (cadre non-relativiste et approximation de Born-Oppenheimer) pour ce qui va suivre, c'est à dire la résolution de l'équation de Schrödinger (électronique) pour un système polyélectronique.

#### **1.4. Indiscernabilité des particules et principe de Pauli**

Jusque là, nous avons considéré seulement les coordonnées spatiales des particules étudiées. Or, en mécanique quantique est associée à chaque particule, en plus des coordonnées spatiales, une autre coordonnée purement quantique : le spin, qui caractérise le moment angulaire intrinsèque de la particule. Les électrons possèdent un spin de  $\frac{1}{2}$  car ces derniers sont des fermions, les fermions étant des particules dont le spin est demi-entier. Si l'on note  $s$  le spin d'une particule, alors cette dernière possède  $2s + 1$  états (quantiques) de spin possibles. L'électron peut donc se trouver dans deux états quantiques possibles notés up  $|\uparrow\rangle$  et down  $|\downarrow\rangle$ .

Une fonction d'onde électronique  $|\psi^{el}\rangle$  vérifiant l'équation (1.19) dépendra donc de  $3n$  coordonnées spatiales et  $n$  coordonnées de spin. Or, les électrons sont des particules indiscernables. La fonction d'onde électronique  $|\psi^{el}\rangle$  doit donc refléter cette indiscernabilité : elle doit être antisymétrique (changer de signe) vis-à-vis de toute permutation de deux électrons de manière à correspondre au même état physique.

$$\begin{aligned} \psi^{el}(x_1, \dots, x_i, \dots, x_j, \dots, x_n) &= -\psi^{el}(x_1, \dots, x_j, \dots, x_i, \dots, x_n). \\ x_i &= \{\vec{r}_i, s_i\} \end{aligned} \quad (1.27)$$

avec  $s_i$ , la coordonnée de spin de l'électron  $i$ . Le principe d'exclusion de Pauli, qui affirme que deux électrons ne peuvent occuper le même état quantique au même moment, découle directement de ce principe d'antisymétrie.

## 1.5. Principe variationnel

Soient  $|\psi_i\rangle$  (avec  $i = 0, 1, 2, 3, \dots$ ) les états propres orthonormés (ou fonctions propres) de l'hamiltonien  $\hat{H}$  vérifiant l'équation aux valeurs propres :  $\hat{H}|\psi_i\rangle = E_i|\psi_i\rangle$ .  $E_i$  seront les valeurs propres associées (ou énergies) à ces états propres. On peut alors définir « l'état fondamental »  $|\psi_0\rangle$  d'énergie  $E_0$ , comme étant l'état propre de plus basse énergie. On supposera que ce dernier n'est pas dégénéré, c'est à dire que l'état fondamental de notre hamiltonien est unique :  $E_0 < E_i$  si  $i > 0$ .

Le « principe variationnel » stipule que l'énergie exacte de l'état fondamental constitue une borne inférieure de la moyenne de l'énergie calculée pour n'importe quel état quantique  $|\Psi\rangle$  d'énergie  $E$ . Il est donc possible d'approcher l'état fondamental définit plus haut et de déterminer son énergie à partir d'un état « d'essai »  $|\tilde{\Psi}\rangle$ . Au lieu de résoudre l'équation aux valeurs propres décrite plus haut pour tous les états, il est plus pratique de construire un état d'essai  $|\tilde{\Psi}\rangle$  à partir des fonctions propres de l'hamiltonien  $|\psi_i\rangle$  qui forment une base orthonormée de l'espace de Hilbert.

$$\tilde{\Psi} = \sum_{i=0}^{\infty} C_i \psi_i. \quad (1.28)$$

En sachant que  $\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}$ , nous obtenons :

$$\tilde{E} = \frac{\langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle}{\langle \tilde{\Psi} | \tilde{\Psi} \rangle} = \frac{\left\langle \sum_{i=0}^{\infty} C_i \psi_i \left| \hat{H} \right| \sum_{j=0}^{\infty} C_j \psi_j \right\rangle}{\left\langle \sum_{i=0}^{\infty} C_i \psi_i \left| \sum_{j=0}^{\infty} C_j \psi_j \right\rangle} = \frac{\sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} C_i^* C_j E_j \langle \psi_i | \psi_j \rangle}{\sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} C_i^* C_j \langle \psi_i | \psi_j \rangle} = \frac{\sum_{i=0}^{\infty} |C_i|^2 E_i}{\sum_{i=0}^{\infty} |C_i|^2}. \quad (1.29)$$

Et comme  $E_i > E_0$ , nous avons:

$$\tilde{E} = \frac{\langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle}{\langle \tilde{\Psi} | \tilde{\Psi} \rangle} \geq \frac{\sum_{i=1}^{\infty} |C_i|^2 E_0}{\sum_{i=1}^{\infty} |C_i|^2} = E_0. \quad (1.30)$$

Il suffit ensuite de minimiser l'énergie  $\tilde{E}$  de cet état d'essai afin d'approcher celle de l'état fondamental.

## 1.6. Approximation de Hartree

L'équation de Schrödinger électronique (1.19) ne peut être résolue analytiquement que pour un système à un électron tel l'atome d'hydrogène. Dans le cas d'un atome polyélectronique ou d'une molécule, nous avons à faire à un système à  $n$  corps qui nécessite une résolution numérique, i. e. trouver une solution approchée de l'équation (1.19). Une première approximation consisterait à affirmer que les électrons se déplacent indépendamment les uns des autres ; le potentiel de répulsion  $\hat{V}_{ee}$  électron-électron est complètement négligé. L'hamiltonien électronique d'un tel système serait de la forme :

$$\hat{H}_{el} = \sum_{i=1}^n \hat{h}_i. \quad (1.31)$$

avec  $\hat{h}_i$  l'hamiltonien mono-électronique de l'électron  $i$  tel que.

$$\hat{h}_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{\hat{r}_{iA}}. \quad (1.32)$$

La fonction d'onde électronique  $\Psi$  serait exactement factorisable en un produit de fonctions d'onde monoélectroniques  $\phi_i(x_i)$ , appelées spin-orbitales (qui sont choisies orthogonales et

normées) :  $\Psi(x_1, x_2, \dots, x_n) = \prod_{i=1}^{N_{orb}=n} \Phi_i(x_i)$ .  $N_{orb}$  étant le nombre de spin-orbitales. Cette

expression est appelé « produit de Hartree ».

Ces spin-orbitales sont des fonctions propres de  $\hat{h}_i$ . L'équation aux valeurs propres suivante serait ainsi satisfaite :

$$\hat{h}_i|\Phi_i\rangle = \varepsilon_i|\Phi_i\rangle. \quad (1.33)$$

avec  $\varepsilon_i$  les valeurs propres de  $\hat{h}_i$ , qui correspondent chacune d'elles à l'énergie d'un seul électron présent dans l'orbitale  $i$ .

Dans un système polyélectronique, le mouvement de chaque électron est corrélé à celui de tous les autres. On ne peut donc pas considérer l'état d'un seul électron indépendamment de celui des autres. C'est pourquoi il est nécessaire d'améliorer le modèle précédant. Une première approche consiste à considérer la répulsion électron-électron  $\hat{V}_{ee}$  en moyenne seulement ; chaque électron évolue dans un potentiel moyen  $\hat{V}_i$  créé par les autres électrons. C'est l'approximation de Hartree[92, 93], qui est une approximation de champ moyen à particules indépendantes. On néglige de ce fait la corrélation électronique dynamique, i. e. l'effet instantané du mouvement d'un électron sur celui d'un autre électron. L'hamiltonien monoélectronique de l'équation (1.32) devient :

$$\hat{h}_i = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{\hat{r}_{iA}} + \hat{V}_i. \quad (1.34)$$

$$\text{avec } \hat{V}_i = \int \sum_{j=1}^n \frac{|\Phi_j(x_j)|^2}{\hat{r}_{ij}} dx_j.$$

Les équations (1.33) deviennent couplées puisque  $\hat{V}_i$  dépend des spin-orbitales  $\Phi_j$ . Il devient alors nécessaire d'adopter une méthode de résolution itérative pour la résolution de telles équations. Une approche qu'il convient d'utiliser est celle du champ auto-cohérent que nous détaillerons par la suite.

Le problème dans l'approche de Hartree est que la fonction d'onde n'obéit pas au principe d'indiscernabilité des électrons et qu'elle n'est pas antisymétrique pour l'échange d'électrons.

## 1.7. Déterminant de Slater

Une façon élégante d'antisymétriser une fonction d'onde polyélectronique consiste à l'exprimer sous forme d'un déterminant de Slater. Pour un système à  $n$  électrons, nous avons :

$$\psi^{el}(x_1, x_2, \dots, x_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \Phi_1(x_1) & \Phi_2(x_1) & \cdots & \Phi_n(x_1) \\ \Phi_1(x_2) & \Phi_2(x_2) & \cdots & \Phi_n(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Phi_1(x_n) & \Phi_2(x_n) & \cdots & \Phi_n(x_n) \end{vmatrix} = |\Phi_1(x_1)\Phi_2(x_2)\cdots\Phi_n(x_n)| \quad (1.35)$$

$$\text{avec } \langle \Phi_i | \Phi_j \rangle = \delta_{ij}.$$

Les colonnes du déterminant de Slater correspondent aux spin-orbitales, i. e. fonctions d'onde monoélectroniques, tandis que les lignes du déterminant correspondent aux coordonnées ou indices électroniques. Ce formalisme rend les électrons indiscernables ; chaque électron peut être associé à n'importe quelle spin-orbitale. Comme nous le verrons un peu plus tard, les spin-orbitales peuvent à leur tour être exprimées sous la forme d'un produit d'une fonction spatiale  $\varphi_i(\vec{r}_i)$ , et d'une fonction de spin pouvant prendre l'une des deux valeurs opposées notées  $\alpha$  et  $\beta$ , qui correspondent respectivement aux spins « up » et « down ».

## 1.8. Méthode Hartree-Fock et Champ auto-cohérent

La méthode Hartree-Fock[94-97] consiste à exploiter le principe variationnel décrit précédemment afin de minimiser l'énergie  $\tilde{E}$  d'un état électronique d'essai  $|\tilde{\Psi}\rangle$  (la valeur moyenne de l'hamiltonien électronique exact  $\hat{H}_{el}$ ) dans le sous-ensemble des déterminants de Slater normalisés, ceci afin d'approcher au mieux l'état fondamental exact  $|\psi_0\rangle$  d'énergie  $E_0$ . Nous avons donc l'expression de l'énergie exacte :

$$E_0 = \text{Min}_{\tilde{\Psi}} \frac{\langle \tilde{\Psi} | \hat{H}_{el} | \tilde{\Psi} \rangle}{\langle \tilde{\Psi} | \tilde{\Psi} \rangle}. \quad (1.36)$$

L'expression de l'énergie Hartree-Fock quant à elle est de la forme :

$$E^{HF} = \text{Min}_{\tilde{\Psi} \in \text{Det}} \frac{\langle \tilde{\Psi} | \hat{H}_{el} | \tilde{\Psi} \rangle}{\langle \tilde{\Psi} | \tilde{\Psi} \rangle}. \quad (1.37)$$

avec  $E^{HF}$  l'énergie Hartree-Fock. Ici, la fonction d'onde électronique d'essai  $\tilde{\Psi}$  est exprimée sous la forme d'un déterminant de Slater dont l'énergie est de la forme suivante :

$$E^{HF} = \sum_{i=1}^n h_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=i}^n (J_{ij} - K_{ij}), \quad (1.38)$$

$$\text{avec } \begin{cases} h_i = \sum_{i=1}^n \langle \Phi_i | \hat{h}_i | \Phi_i \rangle. \\ J_{ij} = \int \Phi_i^*(\vec{x}_i) \Phi_j^*(\vec{x}_j) \frac{1}{\hat{r}_{ij}} \Phi_i(\vec{x}_i) \Phi_j(\vec{x}_j) dx_i dx_j = \langle ij | ij \rangle. \\ K_{ij} = \int \Phi_i^*(\vec{x}_i) \Phi_j^*(\vec{x}_j) \frac{1}{\hat{r}_{ij}} \Phi_j(\vec{x}_i) \Phi_i(\vec{x}_j) dx_i dx_j = \langle ij | ji \rangle. \end{cases}$$

$\hat{h}_i$  est l'hamiltonien monoélectronique, ou hamiltonien de cœur, du  $i$ ème électron. C'est un opérateur monoélectronique qui dépend des coordonnées du seul électron  $i$ .  $\frac{1}{\hat{r}_{ij}}$  est quant à lui un opérateur biélectronique qui décrit la répulsion électron-électron. L'élément de matrice  $J_{ij}$  est appelé intégrale de Coulomb et décrit la répulsion entre deux densités de charges  $|\Phi_i(\vec{x}_i)|^2$  et  $|\Phi_j(\vec{x}_j)|^2$ . L'élément  $K_{ij}$  est l'intégrale d'échange, terme purement quantique qui découle directement du caractère antisymétrique de la fonction d'onde. La minimisation se fait généralement grâce à la méthode des multiplicateurs de Lagrange car cette dernière permet de minimiser l'énergie du déterminant tout en tenant compte de la contrainte d'orthonormalité des spin-orbitales. Afin de calculer la variation de l'énergie, Il est plus commode d'exprimer l'énergie en terme « d'opérateurs » de Coulomb  $\hat{J}_i$  et d'échange  $\hat{K}_i$ .

$$E^{HF} = \sum_{i=1}^n \langle \Phi_i | \hat{h}_i | \Phi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=i}^n (\langle \Phi_j | \hat{J}_i | \Phi_j \rangle - \langle \Phi_j | \hat{K}_i | \Phi_j \rangle),$$

$$\text{avec } \begin{cases} \hat{J}_i | \Phi_j(x_2) \rangle = \langle \Phi_i(x_1) | \frac{1}{\hat{r}_{12}} | \Phi_i(x_1) \rangle | \Phi_j(x_2) \rangle \\ \hat{K}_i | \Phi_j(x_2) \rangle = \langle \Phi_i(x_1) | \frac{1}{\hat{r}_{12}} | \Phi_j(x_1) \rangle | \Phi_i(x_2) \rangle \end{cases}. \quad (1.39)$$

Après minimisation, nous obtenons une relation du type :

$$\hat{F}_i | \Phi_i \rangle = \sum_{j=1}^n \varepsilon_{ij} | \Phi_j \rangle. \quad (1.40)$$

$\varepsilon_{ij}$  étant les multiplicateurs de Lagrange et  $\hat{F}_i$  l'opérateur de Fock tel que :

$$\hat{F}_i = \hat{h}_i + \sum_{j=1}^n (\hat{J}_j - \hat{K}_j). \quad (1.41)$$

En diagonalisant la matrice des multiplicateurs de Lagrange de (1.40) tel que  $\varepsilon_{ij} = 0$ , si  $i \neq j$ , et  $\varepsilon_{ii} = \varepsilon_i$ , on obtient un système d'équations aux pseudo-valeurs propres couplées qui sont les équations canoniques de Hartree-Fock (HF) :

$$\hat{F}_i |\Phi'_i\rangle = \varepsilon_i |\Phi'_i\rangle. \quad (1.42)$$

$\Phi'_i$  sont les « orbitales moléculaires canoniques » (OM), vecteurs propres de l'opérateur de Fock.  $\varepsilon_i$ , éléments de matrice de l'opérateur de Fock, sont les valeurs propres associées et correspondent aux énergies des OM canoniques. En somme, La méthode Hartree-Fock transforme le problème à  $n$  corps (polyélectronique) en  $n$  problèmes à 1 corps (monoélectroniques) couplés. Cette méthode est aussi une approximation de champ moyen ou chaque électron ne voit que l'influence moyenne des autres électrons ; ceci résulte du fait de l'approximation de la fonction d'onde par un unique déterminant de Slater.

Les équations de Hartree-Fock sont couplées via les opérateurs de Coulomb et d'échange. L'opérateur de Fock dépend donc explicitement de ses solutions qui sont les OM. Ainsi, une orbitale spécifique ne peut être déterminée que si les autres orbitales sont déjà connues. Il est donc nécessaire d'employer une méthode itérative pour résoudre ces équations, la méthode la plus utilisée est celle du champ auto-cohérent ou SCF pour « Self Consistent Field » en anglais. À partir d'un jeu d'orbitales d'essai, la matrice de Fock est construite puis mise à jour à chaque itération avec les orbitales calculées à l'itération précédente ; et ce jusqu'à l'obtention d'un jeu d'OM dont l'énergie ne varie presque plus (en dessous d'un certain seuil prédéfini). Ce jeu de solutions est dit « auto-cohérent ».

## 1.9. Combinaison linéaire de fonctions de base

En pratique, les OM sont développées dans une base de fonctions monoélectroniques connues  $\chi$  appelées « fonctions de base ». Chaque orbitale moléculaire  $\Phi_i$  est développée comme étant une combinaison linéaire de fonctions de base.

$$\Phi_i = \sum_{\alpha=1}^{M_{base}} C_{\alpha i} \chi_{\alpha}. \quad (1.43)$$

L'intérêt d'une telle approximation est de faciliter le calcul des OM en simplifiant les opérations de calcul numérique nécessaires à cela ; d'où l'importance du choix des fonctions de bases, que l'on décrira un peu plus en détail par la suite.

Ainsi, les équations Hartree-Fock prennent la forme :

$$\hat{F}_i \left| \sum_{\alpha=1}^{M_{base}} C_{\alpha i} \chi_{\alpha} \right\rangle = \varepsilon_i \left| \sum_{\alpha=1}^{M_{base}} C_{\alpha i} \chi_{\alpha} \right\rangle, \quad (1.44)$$

qui devient:

$$\sum_{\alpha=1}^{M_{base}} C_{\alpha i} \hat{F}_i | \chi_{\alpha} \rangle = \varepsilon_i \sum_{\alpha=1}^{M_{base}} C_{\alpha i} | \chi_{\alpha} \rangle.$$

En multipliant à gauche par une autre fonction de base  $\langle \chi_{\beta} |$ , et en intégrant on arrive à une expression matricielle du type :

$$\underline{\underline{FC}} = \underline{\underline{SCE}},$$

avec

$$\begin{cases} F_{\alpha\beta} = \langle \chi_{\beta} | \hat{F}_i | \chi_{\alpha} \rangle. \\ S_{\alpha\beta} = \langle \chi_{\beta} | \chi_{\alpha} \rangle. \end{cases} \quad (1.45)$$

Les équations (1.45) sont celles de Roothan-Hall[98, 99].  $S$  étant la matrice de recouvrement entre deux fonctions de base,  $F$  la matrice de Fock dans la base des fonctions de base,  $C$  une matrice carrée de coefficients et  $E$  la matrice diagonale des énergies orbitales. Ce sont ces équations là qui sont résolues itérativement suivant la procédure SCF (voir Figure 1.1).

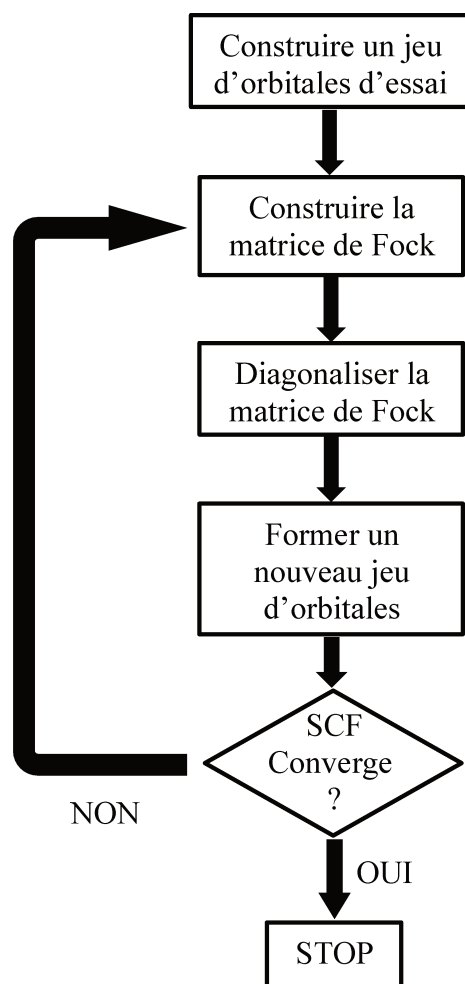
## 1.10. Formalismes RHF et UHF

Comme nous l'avons mentionné plus haut, chaque spin-orbitale peut être décomposée en un produit d'une fonction spatiale et d'une fonction de spin.

$$\Phi_i(x_i) = \begin{cases} \varphi_i(\vec{r}_i)\alpha(s_i) \\ \text{ou} \\ \varphi_i(\vec{r}_i)\beta(s_i) \end{cases} \quad (1.46)$$

Si l'on considère un système à couches fermées dont la densité de spin est nulle et dont  $n$  est le nombre d'électrons, les  $n$  spin-orbitales de ce système peuvent être décrites en utilisant seulement  $\frac{n}{2}$  orbitales spatiales  $\varphi_i$ . Chaque orbitale devra ainsi décrire deux électrons de spin opposé ( $\alpha$  et  $\beta$ ). Un déterminant de Slater de ce type donnera lieu au formalisme Hartree-Fock restreint RHF (Restricted Hatree-Fock en anglais), où deux électrons appariés doivent être décrits par la même orbitale spatiale. Dans le cas d'un système à couche ouverte en revanche, aucune restriction n'est imposée et deux électrons appariés peuvent être décrits par deux orbitales spatiales différentes. Cela conduit à traiter les électrons de spin  $\alpha$  et ceux de spin  $\beta$  en utilisant deux sets couplés d'équations dérivées de (1.44), appelées équations de Berthier-Pople-Nesbet[100-102].





*Figure 1.1 : Schéma illustrant la procédure HF-SCF.*

### 1.11. Bases et fonctions de base

Les fonctions de base définies précédemment (équation 1.43) sont des fonctions monoélectroniques prédéfinies comparables aux orbitales atomiques (OA, qui sont solutions des équations Hartree-Fock pour des atomes isolés). Ce sont des fonctions mathématiques que l'on connaît déjà et qui forment une base sur laquelle les OM, qui a priori sont des fonctions inconnues, sont développées. Une combinaison linéaire de ces fonctions de base doit en principe pouvoir reproduire la partie spatiale d'une OM donnée. Les fonctions de base peuvent en théorie être de n'importe quel type : polynômes, ondes planes, exponentielles, Gaussiennes... Elles doivent cependant répondre à certaines exigences, notamment reproduire correctement la physique du système et permettre un calcul aisé et rapide des intégrales intervenant dans la résolution des équations Hartree-Fock. Plus le nombre de fonctions de bases utilisées est élevé, meilleure sera la description de l'OM et donc de la fonction d'onde polyélectronique. Une base de fonctions « complète », i. e. comportant une infinité de fonctions de base ( $M_{base} = \infty$ ), donnera la fonction d'onde exacte.

Toutefois, le temps de calcul d'une solution Hartree-Fock est proportionnel à  $M_{base}^4$ , ce qui fait du choix des fonctions de base un compromis entre qualité de la fonction d'onde et vitesse de calcul. Les fonctions de base sont choisies le plus souvent centrées sur les noyaux atomiques afin de reproduire le comportement d'une orbitale atomique, d'où leur possible confusion avec ces dernières ; elles n'en sont pas pour autant car elles ne sont pas solution des équations Hartree-Fock pour des atomes isolés.

Deux grandes familles de fonctions de bases sont généralement utilisées en chimie quantique : celles de Slater[103], ou STO (pour « Slater Type Orbital » en anglais), et celles de type Gaussiennes[104], ou GTO (pour « Gaussian Type Orbital »). Par exemple, la forme générale d'une STO est la suivante :

$$\chi_{\zeta,n,l,m}^{STO}(r_A, \theta, \varphi) = NY_{l,m}(\theta, \varphi) r_A^{n-1} e^{-\zeta r_A}, \quad (1.47)$$

avec  $N$  une constante de normalisation,  $n$  un entier naturel et  $Y_{l,m}$  une harmonique sphérique qui constitue la partie angulaire de notre fonction de base.  $\zeta$  étant l'exposant de la fonction qui contrôle sa décroissance lorsqu'on s'éloigne du noyau (plus l'exposant est petit, plus la fonction est diffuse) et  $r_A = |\vec{r} - \vec{R}_A|$ . Les fonctions de base de Slater sont des fonctions basées sur des exponentielles, qui sont connues pour être des solutions exactes de l'atome d'hydrogène. Les STO offrent de ce fait une bonne description de la physique du système près et loin du noyau. Cependant, le calcul numérique des intégrales de répulsion en utilisant de telles fonctions est plus coûteux en temps de calcul. C'est pourquoi on leur préfère généralement les fonctions Gaussiennes, qui permettent un calcul beaucoup plus rapide des intégrales.

$$\begin{cases} \chi_{\zeta,n,l,m}^{GTO}(r, \theta, \varphi) = NY_{l,m}(\theta, \varphi) r^{2n-2-l} e^{-\zeta r^2} & \text{en coordonnées polaires} \\ \chi_{\zeta,a,b,c}^{GTO}(x, y, z) = Nx^a y^b z^c e^{-\zeta r^2} & \text{en coordonnées cartésiennes} \end{cases} \quad (1.48)$$

La somme des paramètres  $a + b + c$  détermine le type de fonction décrivant une orbitale ; par exemple,  $a + b + c = 1$  correspond à une orbitale atomique de type p.

Les fonctions de type GTO sont très populaires et leur utilisation est plus répandue que celle des STO. Pourtant, elles offrent une description assez médiocre des orbitales dans la région du noyau puisqu'au noyau même, la dérivée d'une GTO, qui s'annule, est continue ; celle d'une STO en revanche n'est pas continue et la fonction présente un point de

rebroussement (condition de Kato[105]). De plus, une GTO décroît plus rapidement qu'une STO lorsqu'on s'éloigne du noyau. Il est toutefois possible d'utiliser des fonctions de base qui seront elles-mêmes des combinaisons linéaires de GTO avec des paramètres différents ; cela mimera en quelque sorte les STO, qui offrent des résultats de meilleure qualité. L'utilisation de plusieurs GTO étant souvent plus avantageux en terme de temps de calcul que l'emploi d'une seule STO. Cela a donné naissance à une famille de fonctions de base notées « STO-nG », où n représente le nombre de GTO approximant une STO.

Afin d'améliorer l'efficacité des fonctions de base de façon à en utiliser le moins possible et ainsi réduire le temps de calcul, on peut réduire la taille de la base que forme ces fonctions en « contractant » le jeu de GTO de la base en question, que nous appellerons dorénavant fonctions de base « primitives » (PGTO), en un jeu de fonctions de base dites « contractées » [106, 107](CGTO) qui sera de plus petite taille que la base de fonctions initiale.

$$\chi(\text{CGTO}) = \sum_{i=1}^k a_i \chi_i(\text{PGTO}). \quad (1.49)$$

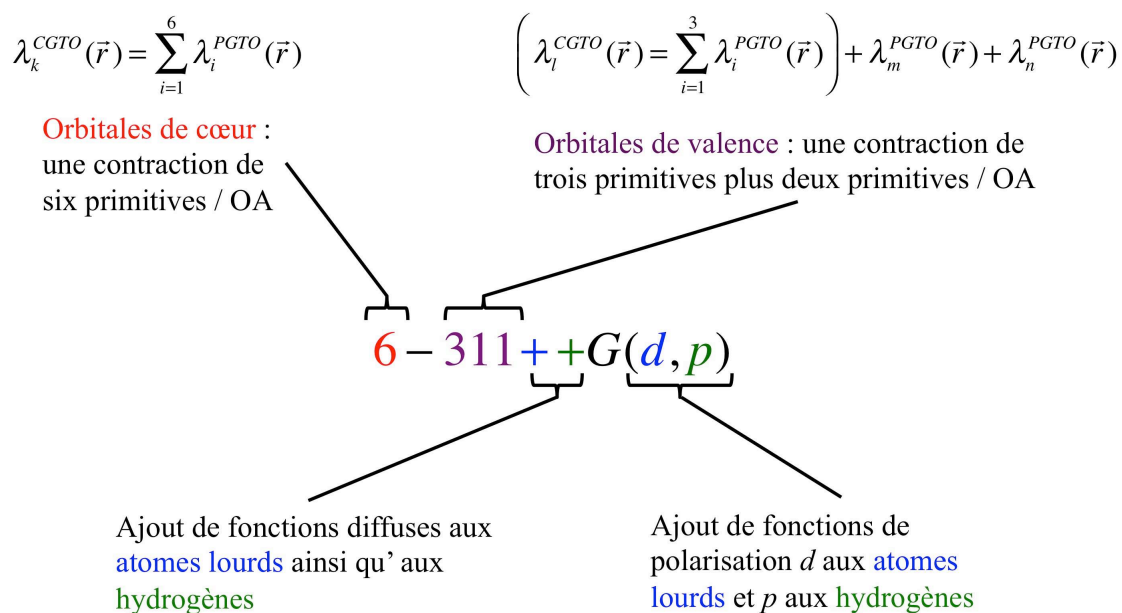
$k$  étant le nombre de primitives contractées et  $a_i$  les coefficients de contraction. La contraction des fonctions de base permet de restreindre le nombre de paramètres à optimiser. En conséquence, l'énergie a tendance à augmenter car la base est moins « flexible » mais le temps de calcul, lui, en est grandement réduit.

En fonction du nombre de fonctions de base (quel que soit leur type STO, PGTO ou CGTO) utilisées, différents types de bases peuvent être identifiés:

- **Bases minimales** : Elles comportent le nombre suffisant de fonctions pour décrire les électrons d'un atome. Chaque orbitale est décrite par une seule fonction de base. Pour le carbone par exemple, une base minimale sera composée de fonctions décrivant chacune des OA 1s, 2s et les trois orbitales 2p pour un total de 5 fonctions.
- **Bases double- $\zeta$  (triple- $\zeta$ , quadruple- $\zeta$ , ...)** : Ces bases sont construites en doublant (triplant, quadruplant...) le nombre de fonctions de la base minimale afin de mieux décrire la fonction d'onde. Par exemple, une base double- $\zeta$  contiendra dans le cas du carbone deux fonctions pour chaque OA (1s, 2s, 2px, 2py et 2pz), ce qui fait un total de 10 fonctions.
- **Bases « split-valence »** : Seuls les électrons de valence sont traités en multiple- $\zeta$ . Les électrons de cœur, eux, sont traités en base minimale avec une seule fonction par OA.

Aussi, il est possible d'ajouter à une base, selon le besoin, des fonctions de polarisation et/ou des fonctions diffuses. Les premières servent à décrire la distorsion du nuage électronique par rapport à la symétrie sphérique de l'atome isolé ; en pratique ce sont des fonctions dont le nombre quantique azimutal est plus élevé que celui de l'OA occupée dans l'atome que l'on considère. Par exemple, l'ajout de fonctions de type p à l'hydrogène. Les fonctions diffuses quant à elles sont des fonctions dont les exposants (qui contrôlent la décroissance de la fonction lorsqu'on s'éloigne du noyau) sont très petits. Elles sont nécessaires à une bonne description de la structure électronique des anions et des molécules excitées et des interactions intermoléculaires.

Les bases que nous utiliserons par la suite sont celles de Pople[108] qui sont de la forme  $k-lmG$  ou bien  $k-lmnG$ . Ces bases sont de type « split-valence »,  $k$  étant le nombre de primitives (PGTO) utilisées dans la contraction (une seule) représentant les orbitales de cœur. Les nombres  $l$ ,  $m$  (et  $n$ ) indiquent d'une part le nombre de fonctions de base utilisées dans la description des orbitales de valence (double- $\zeta$  ( $lm$ ), ou triple- $\zeta$  ( $lmn$ )) ; d'autre part, le nombre de primitives utilisées par fonctions de base. Les valeurs notées après le G (qui veut tout simplement dire que des Gaussiennes sont utilisées), indiquent les fonctions de polarisation.



**Figure 1.2 :** Schéma illustrant la notation utilisée pour les bases de Pople.

Il est à noter que les bases minimales de type STO-nG évoquées précédemment sont elles aussi des bases de Pople.

## 1.12. Méthodes post-Hartree-Fock

La méthode Hartree-Fock décrite précédemment offre une bonne approximation pour une première approche puisqu'elle arrive à tenir compte d'environ 99% de l'énergie électronique exacte de l'état fondamental d'un système, pourvu que la base utilisée soit suffisamment grande. Les 1% restants étant par définition ce que l'on appelle l'énergie de corrélation électronique, i. e. tous les effets de répulsion électron-électron au-delà du champ moyen Hartree-Fock. Malheureusement, ce sont des différences d'énergies assez subtiles qui sont impliquées dans les phénomènes chimiques et négliger les effets de corrélation électronique conduit à des déviations importantes par rapport aux résultats expérimentaux. Par exemple, la méthode Hartree-Fock n'arrive pas à décrire de manière satisfaisante l'énergie de dissociation de la molécule de dihydrogène  $H_2$ .

Les effets de corrélation électronique ne sont pas pris en compte par la méthode Hartree-Fock car la fonction d'onde  $\psi$  est approximée par « un seul » déterminant de Slater ; il y a deux principales conséquences à cela. Premièrement, la répulsion électronique n'est traitée que comme un champ moyen que ressent chaque électron (équations de Hartree-Fock) ; ici c'est la « corrélation dynamique » qui est négligée. Deuxièmement, on ne tient pas compte de la possible contribution d'autres déterminants de Slater à la fonction d'onde ; en effet, on ne peut pas toujours réduire l'expression d'une fonction d'onde à un seul déterminant. Par exemple, dans le cas d'états quasi-dégénérés, plusieurs déterminants de Slater peuvent avoir des énergies proches et des contributions du même ordre à la fonction d'onde. On parle ici de « corrélation statique » ; elle prédomine lorsqu'on est en présence de molécules excitées ou proches de la dissociation.

Il est donc nécessaire, si l'on veut obtenir de meilleurs résultats, de traiter de manière satisfaisante la corrélation électronique. Une première option consiste à améliorer la fonction d'onde d'essai en approchant cette dernière par une combinaison linéaire de monodéterminants de Slater qui formeront eux même une base dans laquelle la fonction d'onde sera développée. La seconde option consiste à effectuer un traitement perturbatif sur un système dont on sait que la solution exacte varie peu par rapport à la solution Hartree-Fock

(corrélation  $\approx 1\%$  de l'énergie exacte). Les méthodes dites post-Hartree-Fock vont au delà de l'approximation Hartree-Fock. Elles intègrent la corrélation électronique soit en ajoutant une correction à la solution Hartree-Fock, soit en utilisant une meilleure approximation de la fonction d'onde. Une brève description des méthodes post-Hartree-Fock les plus utilisées est présentée ci-dessous.

### 1.12.1. Théorie de la perturbation et méthodes de Møller-Plesset (MP)

La théorie de la perturbation MP[109] découle directement de la théorie des perturbations de Rayleigh-Schrödinger et en est un cas particulier. La théorie des perturbations est utilisée en mécanique quantique afin d'ajouter des corrections aux solutions issues d'une approximation à particules indépendantes comme celle de Hartree-Fock. L'hamiltonien électronique total  $\hat{H}_{el}$  (équation 1.19) est défini dans la méthode des perturbations comme étant la somme d'un hamiltonien de référence  $\hat{H}_0$ , dont les fonctions et valeurs propres  $\Psi_i^{(0)}$  et  $E_i^{(0)}$  sont connues, et d'une perturbation de  $\hat{H}_0$  dont l'hamiltonien est noté  $\lambda\hat{V}$ .

$$\begin{aligned} \hat{H}_{el} &= \hat{H}_0 + \lambda\hat{V} \\ \text{avec } \hat{H}_0|\Psi_i^{(0)}\rangle &= E_i^{(0)}|\Psi_i^{(0)}\rangle. \end{aligned} \quad (1.50)$$

$\lambda$  est un paramètre, toujours positif, qui détermine en quelque sorte la force de la perturbation. Pour l'état fondamental, l'équation de Schrödinger électronique perturbée s'écrit :

$$\hat{H}_{el}|\Psi_i\rangle = E_i|\Psi_i\rangle \Leftrightarrow (\hat{H}_0 + \lambda\hat{V})|\Psi_i\rangle = E_i|\Psi_i\rangle. \quad (1.51)$$

Puisque  $\hat{V}$  est une petite perturbation, il est possible d'exprimer les fonctions et valeurs propres de  $\hat{H}_{el}$  sous forme de développements en série en  $\lambda$  :

$$\begin{cases} E_i = \lambda^0 E_i^{(0)} + \lambda^1 E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \dots \\ \Psi_i = \lambda^0 \Psi_i^{(0)} + \lambda^1 \Psi_i^{(1)} + \lambda^2 \Psi_i^{(2)} + \dots \end{cases} \quad (1.52)$$

Si  $\lambda = 0$  ( $\hat{H}_{el} = \hat{H}_0$ ), alors  $\Psi_i = \Psi_i^{(0)}$  et  $E_i = E_i^{(0)}$ , qui sont respectivement les fonctions d'onde et les énergie d'ordre 0 (non perturbées). Si  $\lambda \neq 0$ , alors l'équation (1.51) devient :

$$(\hat{H}_0 + \lambda\hat{V})(\lambda^0 \Psi_i^{(0)} + \lambda^1 \Psi_i^{(1)} + \lambda^2 \Psi_i^{(2)} + \dots) = (\lambda^0 E_i^{(0)} + \lambda^1 E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \dots)(\lambda^0 \Psi_i^{(0)} + \lambda^1 \Psi_i^{(1)} + \lambda^2 \Psi_i^{(2)} + \dots) \quad (1.53)$$

Nous avons ainsi plusieurs niveaux de corrections qui interviennent:



considérer pour atteindre un certain niveau de précision, si bien que ce type de méthodes est parfois très lent à converger.

### 1.12.2. Interaction de configuration (CI)

Afin de mieux prendre en compte la corrélation électronique, la méthode CI[110] (pour « Configuration Interaction » en anglais) décrit la fonction d'onde en utilisant une combinaison linéaire de monodéterminants de Slater.

$$|\Psi^{CI}\rangle = c_{HF}|D^{HF}\rangle + \sum_S c_S |D^S\rangle + \sum_D c_D |D^D\rangle + \sum_T c_T |D^T\rangle + \dots \quad (1.57)$$

Chacun de ces monodéterminants correspond à une configuration électronique particulière.

$|D^S\rangle$ ,  $|D^D\rangle$ ,  $|D^T\rangle$  sont les déterminants décrivant les simples, doubles ou triples excitations par rapport au déterminant Hartree-Fock  $|D^{HF}\rangle$ , dit état de référence. En CI, les coefficients des OM composant les différents déterminants (qui sont les coefficients obtenus par le calcul Hartree-Fock) sont fixés ; ce sont les coefficients  $c_{HF}$ ,  $c_S$ ,  $c_D$  et  $c_T$  associés aux déterminants qui sont optimisés par la méthode variationnelle. En pratique, la matrice de l'hamiltonien est diagonalisée dans la base des monodéterminants de Slater. La plus petite valeur propre correspond à l'énergie électronique de l'état fondamental, la seconde plus petite valeur propre correspond à l'énergie du premier état excité, etc. Les coefficients forment les vecteurs propres associés. Si la fonction d'onde est développée dans la base de tous les monodéterminants correspondant à toutes les excitations possibles, on définit la méthode full CI qui n'est envisageable que pour de très petits systèmes. Si l'on s'arrête aux doubles, triples ou quadruples excitations, on a les variantes CISD, CISDT ou CISDTQ ; ces méthodes CI tronquées ne satisfont pas la cohérence en taille et la description de la corrélation électronique se dégrade avec l'augmentation de la taille du système étudié.

### 1.12.3. Clusters couplés (CC)

Dans la méthode CC[111, 112] (pour « Coupled Cluster » en anglais), la fonction d'onde est exprimée sous la forme d'un ansatz exponentiel.



$$\left\{ \begin{array}{l} |\Psi^{CC}\rangle = e^{\hat{T}} |\Psi_0\rangle \\ e^T = 1 + \hat{T} + \frac{1}{2}\hat{T}^2 + \frac{1}{6}\hat{T}^3 + \dots = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} \hat{T}^k \end{array} \right.$$

avec  $\hat{T}$  l'opérateur cluster tel que: (1.58)

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots + \hat{T}_n.$$

L'opérateur  $\hat{T}_i$ , qui agit sur une fonction d'onde Hartree-Fock de référence, génère tous les déterminants de Slater correspondant à  $i$  excitations par rapport à la référence ;  $\hat{T}_1$  génère les mono-excitations,  $\hat{T}_2$  les doubles excitations, etc.

D'autres méthodes existent aussi telles les méthodes multiconfigurationnelles (MCSCF, pour « Multiconfigurational Self Consistent Field » en anglais) qui, tout comme les méthodes CI, expriment la fonction d'onde polyélectronique sous la forme d'une combinaison linéaire de plusieurs monodéterminants de Slater. Cependant, les méthodes MCSCF n'optimisent pas seulement les coefficients des monodéterminants mais aussi ceux des OM de ces mêmes déterminants.

### 1.13. Théorie de la fonctionnelle de la densité électronique (DFT)

Toutes les méthodes citées plus haut s'appuient sur une fonction d'onde pour décrire un système électronique. Cependant, il existe d'autres méthodes qui s'appuient sur la densité électronique  $\rho(\vec{r})$  plutôt que sur une fonction d'onde. La densité électronique est définie comme étant le nombre d'électrons par unité de volume ; pour un système comportant  $n$  électrons, son expression en terme de la fonction d'onde électronique  $\Psi^{el}(x_1, x_2, \dots, x_n)$  est :

$$\rho(\vec{r}_1) = n \underbrace{\int_{x_2} \dots \int_{x_n} |\Psi^{el}(x_1, x_2, \dots, x_n)|^2 ds_1 dx_2 \dots dx_n}_{\sigma(\vec{r}_1)}$$

$$\text{avec } \begin{cases} \rho(\vec{r} \rightarrow \infty) = 0 \\ \int_{r_1} \rho(\vec{r}_1) d^3r_1 = n \end{cases} \quad (1.59)$$

La densité électronique  $\rho(\vec{r}_1)$  est liée à la probabilité de trouver un électron (n'importe quel électron) dans le volume  $d^3r_1$ . L'intégrale multiple  $\sigma(\vec{r}_1)$  dans (1.59), appelée densité par particule ou fonction « shape » [113-115], correspond à la probabilité de trouver « l'électron de coordonnées  $x_1$  » dans l'élément de volume  $d^3r_1$ . Mais puisque les électrons sont

indiscernables, la probabilité de trouver dans le même élément de volume n'importe quel électron est égale à  $n$  fois l'intégrale  $\sigma(\vec{r}_1)$ .

Contrairement à la fonction d'onde, la densité électronique est une observable ; elle peut être mesurée expérimentalement, par diffraction des rayons X par exemple[84]. Au niveau des noyaux, la densité électronique présente des maxima de valeurs finies; le gradient de densité quant à lui y est discontinu et la densité présente des points de rebroussement. Ceci est une conséquence de la singularité contenue dans le terme de l'hamiltonien  $\frac{Z_A}{\hat{r}_{iA}}$  quand  $r_{iA} \rightarrow 0$ , avec  $r_{iA} = |\vec{r}_i - \vec{R}_A|$ . Le comportement de la densité en ce point est quantifié par le théorème de Kato [105]:

$$\lim_{r_{iA} \rightarrow 0} \left[ \frac{\partial}{\partial r} + 2Z_A \right] \bar{\rho}(\vec{r}) = 0, \quad (1.60)$$

avec  $\bar{\rho}(\vec{r})$  la moyenne sphérique de  $\rho(\vec{r})$  au noyau. De plus, la densité électronique décroît exponentiellement loin des noyaux et tend vers 0 à l'infini.

$$\rho(\vec{r}) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} e^{(-2\sqrt{I})r}, \quad (1.61)$$

$I$  étant l'énergie de première ionisation. Pour un système coulombien, il est possible de déterminer la position des noyaux à partir de la densité électronique ainsi que leur charge grâce au théorème de Kato et donc de connaître le potentiel externe qui en découle.

Utiliser la densité électronique pour extraire des informations « chimiques » d'un système atomique ou moléculaire a donné lieu à ce que l'on appelle la théorie de la fonctionnelle de la densité[85] (DFT, pour « Density Functionnal Theory » en anglais). Les méthodes DFT visent en gros à exprimer l'énergie de l'état fondamental d'un système comme une fonctionnelle de la densité électronique  $E[\rho]$ . L'expression analytique exacte de cette fonctionnelle n'est pas connue ; le but des méthodes DFT est donc de construire des fonctionnelles approchant au mieux la fonctionnelle exacte, afin de lier l'énergie à la densité électronique. L'intérêt de remplacer une fonction d'onde polyélectronique par la densité électronique correspondante réside dans le fait que cette dernière est une fonction des trois coordonnées spatiales seulement tandis que la première est fonction de  $4n$  variables. Cela fait de la DFT un outil très apprécié des chimistes ; elle est moins coûteuse en temps de calcul que

les méthodes post Hartree-Fock et permet, de ce fait, l'étude de systèmes beaucoup plus grands, qu'ils soient covalents ou non (ioniques, métalliques, liaisons faibles...).

### 1.13.1. Théorèmes de Hohenberg-Kohn

Les bases de la DFT moderne ont été jetées par Pierre Hohenberg et Walter Kohn et se déclinent en deux théorèmes :

#### 1.13.1.1. Premier théorème de Hohenberg-Kohn : théorème d'existence

Considérons un système moléculaire comportant  $n$  électrons à l'état fondamental, non-dégénéré. L'état fondamental (l'énergie et la fonction d'onde) de cette molécule est entièrement déterminé par son nombre d'électrons  $n$  ainsi que par le potentiel exercé en chaque point de l'espace par les noyaux, que l'on appellera potentiel externe (le terme

$-\sum_{A=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_A}{\hat{r}_{iA}}$  dans l'expression de l'hamiltonien (1.18)) que l'on notera  $V_{ext}(\vec{r})$ .

Le premier théorème de Hohenberg-Kohn[116] stipule que la densité électronique  $\rho(\vec{r})$  d'un tel système détermine à une constante additive près le potentiel externe  $V_{ext}(\vec{r})$  auxquels sont soumis les électrons. Ce qui veut dire qu'il ne peut y avoir deux potentiels  $V_{ext}(\vec{r})$  et  $V'_{ext}(\vec{r})$  distincts (qui diffèrent par plus d'une constante) produisant la même densité électronique. Et comme en vertu de l'équation (1.59) la densité électronique détermine le nombre d'électrons, cette dernière détermine aussi la fonction d'onde et donc toutes les propriétés de l'état fondamental (moyennes des observables, en particulier l'énergie, calculées par la résolution de l'équation de Schrödinger). Toutes les observables d'un système quantique stationnaire peuvent ainsi être calculées exactement à partir de la seule densité électronique de l'état fondamental.

La démonstration de ce premier théorème est très simple et se fait par l'absurde. Considérons d'abord deux potentiels externes distincts  $V_{ext}(\vec{r})$  et  $V'_{ext}(\vec{r})$  correspondant à deux hamiltoniens différents  $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext}$  et  $\hat{H}' = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}'_{ext}$ . Les deux états fondamentaux non-dégénérés qui en découlent étant décrits par deux fonctions d'ondes normalisées différentes  $\Psi_0$  et  $\Psi'_0$  qui sont associées aux deux énergies  $E_0$  et  $E'_0$ , avec  $E_0 \neq E'_0$ . Supposons maintenant que chacun des deux potentiels externes génère la même densité électronique  $\rho(\vec{r})$  pour chacun des deux états fondamentaux non-dégénérés. En vertu du principe

variationnel (1.30), et si l'on prend comme fonction d'onde d'essai  $\Psi'_0$  tout en considérant l'hamiltonien  $\hat{H}$ , nous avons :

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle < \langle \Psi'_0 | \hat{H} | \Psi'_0 \rangle. \quad (1.62)$$

Puisque nous avons la même densité pour les deux fonctions d'ondes, le terme de droite dans l'équation (1.62) peut être réécrit :

$$\begin{aligned} \langle \Psi'_0 | \hat{H} | \Psi'_0 \rangle &= \langle \Psi'_0 | \hat{H}' | \Psi'_0 \rangle + \langle \Psi'_0 | \hat{H} - \hat{H}' | \Psi'_0 \rangle \\ &= E'_0 + \langle \Psi'_0 | \hat{V}_{ext} - \hat{V}'_{ext} | \Psi'_0 \rangle \\ &= E'_0 + \int \rho(\vec{r}) [V_{ext}(\vec{r}) - V'_{ext}(\vec{r})] d^3r. \end{aligned} \quad (1.63)$$

Ce qui donne :

$$E_0 < E'_0 + \int \rho(\vec{r}) [V_{ext}(\vec{r}) - V'_{ext}(\vec{r})] d^3r. \quad (1.64)$$

Si l'on considère maintenant l'hamiltonien  $\hat{H}'$  et que l'on prend comme fonction d'onde d'essai  $\Psi_0$ , nous avons :

$$E'_0 < E_0 + \int \rho(\vec{r}) [V'_{ext}(\vec{r}) - V_{ext}(\vec{r})] d^3r. \quad (1.65)$$

En additionnant les deux équations précédentes, nous avons :

$$E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0. \quad (1.66)$$

ce qui est contradictoire. On en conclut qu'il ne peut y avoir deux potentiels externes différents générant la même densité électronique.

La densité électronique de l'état fondamental  $\rho(\vec{r})$  détermine donc le nombre d'électrons du système, le potentiel externe  $V_{ext}(\vec{r})$ , et toutes les propriétés qui en découlent comme l'énergie totale  $E_0 = E[n, V_{ext}(\vec{r})] = E[\rho]$ , et ses composantes telles l'énergie cinétique  $T[\rho]$ , la répulsion interélectronique  $E_{ee}[\rho]$  et le potentiel externe  $V_{ne}[\rho]$ . Il existe donc une correspondance unique entre  $\rho(\vec{r})$  et toute observable de notre système ; ce qui permet d'exprimer l'énergie électronique comme une fonctionnelle de  $\rho(\vec{r})$ .

On peut écrire :

$$\left\{ \begin{array}{l} E_0 = E[\rho] = \underbrace{F_{HK}[\rho]}_{\text{universel}} + \underbrace{\int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d^3r}_{\text{dépend du système}} \\ F_{HK}[\rho] = T[\rho] + E_{ee}[\rho] = \langle \Psi_0 | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi_0 \rangle \end{array} \right. \quad (1.67)$$

où  $F_{HK}[\rho]$  est la fonctionnelle de Hohenberg-Kohn (HK), qui contient les termes d'énergie cinétique et de répulsion interélectronique. Le terme  $E_{ee}[\rho]$  quant à lui peut être explicité par la relation:

$$E_{ee}[\rho] = J[\rho] + E_{ncl}[\rho]. \quad (1.68)$$

avec  $J[\rho]$  la partie coulombienne, dite « classique », de l'énergie de répulsion interélectronique telle que:

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d^3r_1 d^3r_2. \quad (1.69)$$

et  $E_{ncl}[\rho]$  un terme « non- classique » dont on ne connaît pas l'expression analytique et qui comprend la majeure partie de l'énergie « d'échange-corrélation » que l'on définira plus loin.  $F_{HK}[\rho]$  est une fonctionnelle universelle de la densité électronique ; elle ne dépend pas du système considéré, elle est donc indépendante du potentiel externe. Connaître la forme explicite de la fonctionnelle HK reviendrait à résoudre l'équation de Schrödinger « de manière exacte » ; malheureusement ce n'est pas le cas et le principal défi de la DFT est de trouver des formulations pour  $T[\rho]$  et  $E_{ncl}[\rho]$  approchant au mieux la fonctionnelle exacte  $F_{HK}[\rho]$ .

### 1.13.1.2. Deuxième théorème de Hohenberg-Kohn : principe variationnel

Le premier théorème de Hohenberg-Kohn garantit l'existence d'une fonctionnelle universelle  $F_{HK}[\rho]$  de la densité électronique et apporte la preuve qu'il est possible de remplacer la fonction d'onde par la densité électronique comme quantité principale utilisée dans l'étude de la structure électronique des atomes et molécules. Mais comment être sûr qu'une densité électronique donnée est bien celle de l'état fondamental qui nous intéresse ? Le second théorème de Hohenberg-Kohn affirme que l'énergie  $E[\tilde{\rho}]$  obtenue à partir d'une densité quelconque (d'essai)  $\tilde{\rho}(\vec{r})$  est bien l'énergie de l'état fondamental  $E_0$  (la plus basse) si et seulement si la densité électronique  $\tilde{\rho}(\vec{r})$  est celle de l'état fondamental que l'on notera  $\rho_0(\vec{r})$ . Cette dernière peut être calculée, en principe exactement, en faisant usage du principe variationnel ; on aura alors :

$$E_0 = E[\rho_0] \leq E[\tilde{\rho}] = F_{HK}[\tilde{\rho}] + \int \tilde{\rho}(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d^3r. \quad (1.70)$$

La minimisation de l'énergie, en utilisant la méthode des multiplicateurs de Lagrange et en prenant comme contrainte  $\int \tilde{\rho}(\vec{r}) d^3r = n$ , donne :

$$\begin{aligned} \frac{\delta}{\delta \rho(\vec{r})} \left\{ E[\rho] - \mu \left[ \int \rho(\vec{r}) d^3r - n \right] \right\} &= 0, \\ \Updownarrow \\ \frac{\delta}{\delta \rho(\vec{r})} \left\{ F_{HK}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d^3r - \mu \left[ \int \rho(\vec{r}) d^3r - n \right] \right\} &= 0, \quad (1.71) \\ \Updownarrow \\ \mu = \left( \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \right)_{V_{ext}(\vec{r})} &= V_{ext}(\vec{r}) + \frac{\delta F_{HK}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})}. \end{aligned}$$

Cette dernière équation est fondamentale en DFT.  $\mu$  est le multiplicateur de Lagrange associé à la contrainte décrite plus haut. Il a une signification physique, c'est le potentiel chimique électronique. On peut en outre montrer que  $\mu = \frac{\partial E(n)}{\partial n}$ , avec  $n$  le nombre d'électrons. Nous reviendrons dessus et en discuterons plus en profondeur dans le cadre de la DFT conceptuelle.

Grâce au premier théorème de Hohenberg-Kohn, l'existence d'une fonctionnelle universelle  $F_{HK}[\rho]$  reliant l'énergie à la densité électronique ne fait aucun doute, mais comme il a été dit plus haut, son expression reste à ce jour inconnue. Evaluer correctement ce terme par des méthodes approchées permettrait donc de correctement relier l'énergie totale à la densité électronique. Avant même les travaux de Hohenberg et Kohn, plusieurs tentatives plus ou moins fructueuses ont été faites pour exprimer ce lien entre énergie et densité électronique.

### 1.13.2. Le modèle de Thomas-Fermi

L'un des premiers modèles à avoir remplacé la fonction d'onde par la densité électronique, qui est en fait antérieur à la mécanique ondulatoire, est celui de Thomas-Fermi[117] (TF) qui se base sur le concept de gaz uniforme d'électrons. Le modèle TF s'appuie sur la physique statistique ; la fonctionnelle de l'énergie cinétique y est approximée par l'expression:

$$T_{TF}[\rho] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3}(\vec{r}) d^3r. \quad (1.72)$$

En y additionnant l'expression de la partie « classique » de l'énergie de répulsion interélectronique ainsi que celle du potentiel d'attraction électron-noyau (potentiel externe),

on obtient une approximation pour la fonctionnelle de l'énergie électronique totale du système  $E_{TF}[\rho]$ . Le modèle TF est très limité car  $T_{TF}[\rho]$  est une approximation assez médiocre de l'énergie cinétique exacte ; de plus, les effets d'échange et de corrélation sont complètement négligés. Dirac[118] a introduit par la suite une expression pour la fonctionnelle d'énergie d'échange :

$$E_x[\rho] = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int \rho(\vec{r})^{4/3} d^3r. \quad (1.73)$$

L'ajout de cette contribution à la fonctionnelle TF donne lieu une approximation connue sous le nom de modèle de Thomas-Fermi-Dirac. D'autres modèles basés sur celui de TF furent développés. L'originalité de ces modèles historiques tient dans le fait que l'énergie d'un système est pour la première fois exprimée comme une fonctionnelle de la seule densité électronique.

### 1.13.3. La DFT Kohn-Sham

L'évaluation de la fonctionnelle HK, nécessaire à la résolution de l'équation (1.71), passe par le calcul de la fonctionnelle de l'énergie cinétique qui est l'une des composantes de la fonctionnelle universelle. Le problème est que les méthodes basées sur le modèle TF, qui n'introduisent pas d'orbitales, offrent une description assez pauvre de l'énergie cinétique du système, ce qui ne permet pas de développer tout le potentiel de la DFT. En effet, la physique contenue dans les termes d'énergie cinétique et de répulsion interélectronique est bien celle d'un problème à  $n$  corps. Ce problème a été contourné par Kohn et Sham[119] en réintroduisant les orbitales, ce qui permet un calcul plus précis de l'énergie cinétique car cette dernière est très bien définie à partir de la fonction d'onde.

#### 1.13.3.1. Approche de Kohn-Sham

Considérons un système moléculaire réel à  $n$  électrons et de densité  $\rho(\vec{r})$  à l'état fondamental. Imaginons ensuite un autre système, fictif celui-là, ayant la même densité à l'état fondamental  $\rho(\vec{r})$  que notre système moléculaire mais où les électrons sont indépendants, i. e. n'interagissent pas entre eux. La fonction d'onde exacte pour ce système est un déterminant de Slater construit sur des orbitales appelées orbitales de Kohn-Sham,  $\phi_i$ , et dont l'énergie cinétique, notée  $T_s$ , s'exprime exactement sous forme d'une fonctionnelle de ces mêmes orbitales :

$$T_s[\rho] = \langle \Psi_s | \sum_{i=1}^n -\frac{1}{2} \nabla_i^2 | \Psi_s \rangle = \sum_{i=1}^n \langle \phi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \phi_i \rangle = T_s[\{\phi_i\}]. \quad (1.74)$$

Ces orbitales sont fonctions propres d'un hamiltonien impliquant un potentiel effectif  $V_s$  :

$$\hat{H}_s = \sum_{i=1}^n -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^n V_{s,ext}(\vec{r}_i). \quad (1.75)$$

et vérifient :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^n \sum_s |\phi_i(\vec{r}, s)|^2. \quad (1.76)$$

puisque la densité électronique du système sans interaction est par construction identique à celle du système réel. L'énergie de celui-ci peut donc s'écrire

$$E[\rho] = T_s[\{\phi_i\}] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d^3r + J[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho].$$

avec

$$(1.77)$$

$$E_{XC}[\rho] = (T[\rho] - T_s[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - J[\rho]) = \Delta T[\rho] + \Delta E_{ee}[\rho],$$

où l'énergie d'échange-corrélation  $E_{XC}$  rassemble la correction d'énergie cinétique à apporter à celle du système fictif et les contributions non-électrostatiques aux répulsions entre électrons.

L'énergie d'échange-corrélation ne constitue qu'une faible partie de l'énergie totale, il est toutefois essentiel de la considérer pour correctement rendre compte des phénomènes de liaison chimique, à tel point que Kurth et Perdew lui confèrent le rôle de « colle » [120] (« Nature's glue »).

L'énergie totale peut donc être exprimée en fonctions des orbitales du déterminant de KS ( $E[\rho] \equiv E[\{\phi_i\}]$ ) comme peut l'être aussi la densité électronique (équation 1.76). En minimisant l'énergie sous contrainte d'orthonormalité des orbitales  $\phi_i$ ,  $\varepsilon_{ij}$  étant les multiplicateurs de Lagrange :

$$\frac{\delta}{\delta \phi_i^*} \left\{ E[\{\phi_i\}] - \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \varepsilon_{ij} (\langle \phi_i^* | \phi_j \rangle - \delta_{ij}) \right\}, \quad (1.78)$$

on obtient un système d'équations :

$$\hat{h}_{KS} |\phi_i\rangle = \sum_{j=1}^n \varepsilon_{ij} |\phi_j\rangle. \quad (1.79)$$

$$\text{avec } \hat{h}_{KS} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + \hat{V}_{eff}.$$



avec  $\hat{h}_{KS}$  l'opérateur de Kohn-Sham (qui est à la DFT ce que l'opérateur de Fock est à la méthode Hartree-Fock) et  $V_{eff}$  le potentiel effectif de Kohn-Sham tel que :

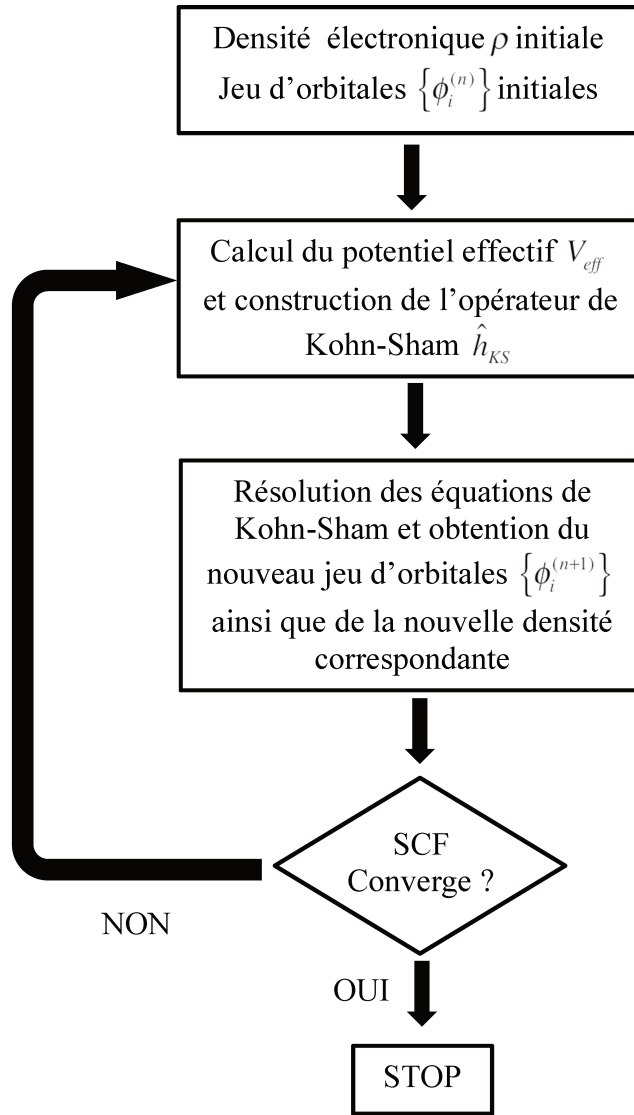
$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{XC}(\vec{r}). \quad (1.80)$$

et  $V_{XC}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})}$ , le potentiel d'échange corrélation.

En diagonalisant la matrice des multiplicateurs de Lagrange, on obtient :

$$\hat{h}_{KS}|\phi_i'\rangle = \varepsilon_i|\phi_i'\rangle. \quad (1.81)$$

Ce sont les équations canoniques de Kohn-Sham (KS), avec  $\phi_i'$  les orbitales de Kohn-Sham. Cette méthode, qui a libéré le plein potentiel de la DFT, présente de nombreuses ressemblances avec celle de Hartree-Fock. Les équations KS sont des équations aux pseudo-valeurs propres, couplées (comme celle de Hartree-Fock) via le potentiel effectif; leur résolution nécessite donc une méthode itérative telle que le champ auto-cohérent (SCF, voir figure 1.3). En pratique, les parties spatiales des orbitales KS sont elles aussi développées sur des fonctions de base (comme en Hartree-Fock, équations de Roothan-Hall). Des formalismes Kohn-Sham restreint (RKS) et non-restreint (UKS, qui introduit une densité d'électrons de spin  $\alpha$  et une densité d'électrons de spin  $\beta$ ) ont aussi été développés (tout comme en Hartree-Fock, RHF et UHF). La méthode Kohn-Sham peut être vue comme la résolution Hartree-Fock du problème électronique pour un système à électrons indépendants (qui présente la même densité électronique que le système réel étudié) où ces derniers sont soumis au potentiel effectif de Kohn-Sham.



**Figure 1.3 :** Schéma illustrant la procédure SCF dans le cadre de la DFT Kohn-Sham.

Dans la méthode Kohn-Sham, l'énergie cinétique totale  $T[\rho]$  est évaluée par le terme d'énergie cinétique du système fictif  $T_s[\rho]$  (qui constitue la majeure partie de  $T[\rho]$ ) ; auquel est rajoutée une correction ( $T[\rho] - T_s[\rho] = \Delta T[\rho]$ ) contenue dans le terme d'échange-corrélation  $E_{xc}[\rho]$ . Le terme  $T_s[\rho]$  est la valeur moyenne de l'opérateur  $\hat{T}$  qui minimise  $\langle \Psi | \hat{T} | \Psi \rangle$  tandis que  $T[\rho]$  est la valeur moyenne de l'opérateur  $\hat{T}$  qui minimise  $\langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle$ . On a donc  $T_s[\rho] \leq T[\rho]$ . La correction à l'énergie cinétique  $\Delta T[\rho]$  contenue dans le terme d'échange-corrélation est donc toujours positive.

### 1.13.3.2. Les fonctionnelles d'échange-corrélation

Les équations de Kohn-Sham sont complètement exactes si l'on connaît le terme d'échange-corrélation  $E_{xc}[\rho]$ ; ce dernier doit cependant être approché en pratique en utilisant différents types d'approximations qui définissent différentes classes de fonctionnelles d'échange-corrélation. Le terme  $E_{xc}[\rho]$  peut être décomposé en deux contributions, une d'échange et une autre de corrélation :  $E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho]$ . Les fonctionnelles d'échange-corrélation peuvent être regroupées au sein de quatre classes, selon l'approximation utilisée :

#### *1.13.3.2.1. Approximation locale de la densité (LDA) :*

C'est la plus simple des approximations, elle est purement locale et assez grossière. Localement, elle traite la densité électronique comme un gaz uniforme d'électrons. La fonctionnelle d'échange-corrélation en LDA s'exprime comme :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho] d^3r. \quad (1.82)$$

avec  $\varepsilon_{xc}[\rho]$  l'énergie d'échange-corrélation par électron d'un gaz uniforme d'électrons de densité  $\rho$ . Ce terme peut aussi être décomposé en une contribution d'échange  $\varepsilon_x$ , déjà formulée par Dirac[118] (voir équation 1.73), et une autre  $\varepsilon_c$  de corrélation. Nous avons donc :

$$\begin{aligned} \varepsilon_{xc}[\rho] &= \varepsilon_x[\rho] + \varepsilon_c[\rho]. \\ &\text{avec} \\ \varepsilon_x[\rho] &= -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \rho(\vec{r})^{1/3}. \end{aligned} \quad (1.83)$$

et

$$E_x^{LDA}[\rho] = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int \rho(\vec{r})^{4/3} d^3r.$$

En ce qui concerne la composante corrélation  $\varepsilon_c$ , des expressions ont été proposées dans la littérature pour les cas limites de hautes et basses densités du gaz uniforme d'électrons[121, 122]. Pour les cas intermédiaires, ce sont les expressions approchées de Vosko, Wilk et Nusair[123] (VWN), Perdew-Zunger[124] (PZ81) et Perdew-Wang[125] (PW92) qui sont utilisées. Elles découlent des calculs Monte Carlo quantique très précis de Ceperley et Alder[126, 127]. Pour des systèmes à couches ouvertes, la LDA est étendue à l'approximation

locale de la densité de spin (LSDA), où l'échange est une fonctionnelle de la polarisation de spin[128-130] :

$$\xi = \frac{\rho_\alpha(\vec{r}) - \rho_\beta(\vec{r})}{\underbrace{\rho_\alpha(\vec{r}) + \rho_\beta(\vec{r})}_{\rho(\vec{r})}}. \quad (1.84)$$

$$\epsilon_X^{LSDA}[\xi] = -\frac{3}{8} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \rho^{1/3}(\vec{r}) \left[ (1+\xi)^{4/3} + (1-\xi)^{4/3} \right]. \quad (1.85)$$

avec  $\rho_\alpha$  et  $\rho_\beta$  respectivement les densités d'électrons de spin  $\alpha$  et  $\beta$ .

L'approximation LDA n'est valable que pour des systèmes dont la densité électronique varie très peu. Elle a tendance à surestimer les énergies de liaison et sous-estimer les barrières d'activation ; cela est dû à une surestimation de l'échange au détriment de la corrélation.

#### 1.13.3.2.2. Approximation du gradient généralisé (GGA) :

L'approximation LDA ne tient pas compte de l'inhomogénéité de la densité électronique réelle dans un système moléculaire. Afin d'en tenir compte, il ne faudrait pas considérer seulement la densité électronique (terme local) mais aussi sa dérivée (correction semi-locale). L'approximation GGA fait donc dépendre la fonctionnelle d'échange-corrélation de la densité électronique  $\rho$  et du gradient de cette dernière  $\nabla\rho$  :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{XC}[\rho, \nabla\rho] d^3r. \quad (1.86)$$

Les composantes d'échange et de corrélation sont en général traitées séparément :  $\epsilon_{XC}^{GGA} = \epsilon_X^{GGA} + \epsilon_C^{GGA}$  ; de nombreuses fonctionnelles d'échange GGA sont construites en séparant les variables :

$$E_X^{GGA}[\rho] = \int \underbrace{-\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \rho(\vec{r})^{4/3}}_{\text{gaz uniforme d'électrons (LDA)}} \underbrace{F(s(\vec{r}))}_{\text{correction de gradient}} d^3r, \quad (1.87)$$

$$\text{avec } s, \text{ le gradient de densité réduit tel que : } s = \frac{1}{2(3\pi^2)^{1/3}} \frac{|\nabla\rho(\vec{r})|}{\rho^{4/3}(\vec{r})}. \quad (1.88)$$

$s$  est sans dimension, de valeur faible dans les zones de liaison entre deux atomes ; il tend vers l'infini très loin des noyaux et est nul pour le gaz uniforme d'électrons (on impose donc souvent  $F(s \rightarrow 0) = 1$ ). L'échange exact ne peut pas être de la forme de (1.87)[131] mais cette dernière permet de construire des fonctionnelles d'échange comme des corrections

apportées au modèle du gaz uniforme d'électrons (LDA). La fonctionnelle d'échange la plus populaire chez les chimistes est sans conteste celle de Becke[132] (B88) :

$$F^{B88}(s(\vec{r})) = 1 + \frac{\beta s^2(\vec{r})}{1 + 6\beta s(\vec{r}) \sinh^{-1}(s(\vec{r}))}. \quad (1.89)$$

$\beta$  est un paramètre empirique déterminé à partir d'un fit sur des énergies d'échange Hartree-Fock obtenues pour des atomes de gaz rares. B88 est une correction de l'échange LDA qui reproduit correctement le comportement asymptotique de l'échange exact (Hartree-Fock) :

$\lim_{r \rightarrow \infty} \varepsilon_X[\rho] = -\frac{1}{2r}$  ; le comportement asymptotique du potentiel d'échange  $V_X(\vec{r})$  (qui constitue la majeure partie du potentiel d'échange-corrélation  $V_{XC}(\vec{r})$  à l'asymptote) en revanche n'est pas correctement reproduit, il décroît en  $-\frac{1}{r^2}$  au lieu de  $-\frac{1}{r}$  [133].

En ce qui concerne la corrélation, on peut citer la fameuse fonctionnelle LYP[134] (développée par Lee, Yang et Parr). En combinant une fonctionnelle d'échange avec une fonctionnelle de corrélation, on définit une fonctionnelle d'échange-corrélation (par exemple, B88 avec LYP donnera la fonctionnelle d'échange-corrélation BLYP). On peut aussi citer d'autres fonctionnelles d'échange-corrélation connues telles PW91[135] (développée par Perdew et Wang) et PBE[136] (développée par Perdew, Burke et Ernzerhof).

#### 1.13.3.2.3. Approximation méta-GGA :

Il est possible de rajouter une dépendance de l'échange-corrélation en le laplacien de la densité électronique  $\nabla^2 \rho$  ainsi qu'en la densité d'énergie cinétique  $\tau(\vec{r}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n |\nabla \phi_i(\vec{r})|^2$ ,  $\phi_i$  étant les orbitales de Kohn-Sham. Cela définit la classe de fonctionnelles dite méta-GGA :

$$E_{XC}^{meta-GGA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}[\rho, \nabla \rho, \nabla^2 \rho, \tau] d^3r. \quad (1.90)$$

Parmi cette classe se trouvent, entre autres, les fonctionnelles TPSS[137] et M06-L[138].

Les fonctionnelles de classe (méta-) GGA donnent de bien meilleurs résultats que celles de classe LDA. En revanche, comme nous l'avons déjà vu pour B88, le potentiel d'échange pour de telles fonctionnelles ne décroît pas correctement à l'asymptote. Un autre problème qui se pose est celui de l'erreur d'auto-interaction  $J[\rho] + E_{XC}[\rho]$  de la densité électronique avec elle-même ; cette erreur qui est exactement compensée par l'échange dans la méthode

Hartree-Fock (voir les intégrales de Coulomb et d'échange dans l'équation (1.38) lorsque  $i = j$ ) ne l'est pas totalement pour ces approximations (pour cela, il faudrait que  $J[\rho] = -E_{xc}[\rho]$ ) car la fonctionnelle d'échange-corrélation est approximée indépendamment de la partie classique de la répulsion interélectronique  $J[\rho]$  (qui ne s'annule pas pour un système à un seul électron).

Une manière assez élégante de réduire l'importance de l'erreur d'auto-interaction et aussi d'avoir un meilleur comportement asymptotique du potentiel d'échange est d'introduire de l'échange exact (expression de l'énergie d'échange Hartree-Fock en fonction des orbitales KS) dans la fonctionnelle d'échange-corrélation. Cela donne naissance à la classe des fonctionnelles hybrides.

#### 1.13.3.2.4. Fonctionnelles hybrides:

Cette classe de fonctionnelles se base sur l'introduction d'un pourcentage d'échange exact dans l'expression de la fonctionnelle d'échange-corrélation DFT, d'où le terme « hybride » qui distingue ces méthodes des méthode DFT « pures » (LDA, GGA, méta-GGA). Cela est possible dans le cadre de la connexion adiabatique[139] qui construit un chemin entre le système à électrons indépendants de Kohn-Sham et le système réel à  $n$  corps ; lien qui peut être exprime par l'équation :

$$E_{xc} = \int_0^1 \langle \Psi(\lambda) | V_{xc}(\lambda) | \Psi(\lambda) \rangle d\lambda. \quad (1.91)$$

où  $\lambda \in [0,1]$  est un paramètre de couplage représentant l'amplitude de l'interaction interélectronique. L'idée ici est qu'il existe un chemin continu permettant de passer de l'état où les électrons n'interagissent pas entre eux (système de Kohn-Sham,  $\lambda = 0$ ) à l'état où les électrons sont en interaction totale (système réel,  $\lambda = 1$ ). Ces deux états extrêmes seraient liés par un continuum d'états fictifs où les électrons interagissent entre eux partiellement ( $0 < \lambda < 1$ ) ; le passage du système KS au système réel se fait en faisant varier la valeur du paramètre de couplage linéairement tout en gardant la densité électronique constante (celle du système réel). Ainsi on peut exprimer l'énergie d'échange-corrélation en fonction du paramètre  $\lambda$  :

$$E_{xc} = (1 - \lambda) E_{xc}^{DFT} + \lambda E_{xc}^{HF}. \quad (1.92)$$

Sur ce modèle sont construites différentes fonctionnelles d'échange-corrélation incorporant différentes proportions d'échange Hartree-Fock et d'échange DFT combinées à une ou plusieurs fonctionnelles de corrélation. Par exemple, la fonctionnelle hybride PBE0[140] incorpore 25% d'échange Hartree-Fock et 75% d'échange PBE en plus de la totalité de la corrélation PBE.

$$E_{XC}^{PBE0} = 0.25E_X^{HF} + 0.75E_X^{PBE} + E_C^{PBE}. \quad (1.93)$$

La plus connue et la plus utilisée des fonctionnelles hybrides est sans conteste B3LYP[141, 142] ; cette fonctionnelle a été utilisée dans ces travaux de thèse. Elle comprend quant à elle trois paramètres  $a$ ,  $b$  et  $c$  et est de la forme :

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1-a)E_X^{LSDA} + aE_X^{HF} + bE_X^{B88} + (1-c)E_C^{LSDA} + cE_C^{LYP}. \quad (1.94)$$

Les trois paramètres sont ajustés par rapport à des données expérimentales et ont généralement pour valeurs :  $a = 0.2$ ,  $b = 0.7$  et  $c = 0.8$ . Une autre fonctionnelle hybride qui a été utilisée dans ce travail est M06-2X[143].

L'introduction d'échange Hartree-Fock permet d'inclure une dépendance de la fonctionnelle d'échange-corrélation envers les orbitales KS occupées, y incorporant de manière explicite du caractère non-local. Le pourcentage d'échange exact utilisé doit être choisi proprement ; utiliser 100% d'échange Hartree-Fock ne donnerait pas de bons résultats pour des molécules car il n'y aurait plus la même compensation entre l'échange, propriété non-locale, et la corrélation (évaluée indépendamment et localement dans la plupart des fonctionnelles usuelles). Tout cela illustre le caractère pragmatique des approches visant à construire les fonctionnelles d'échange-corrélation. Une autre manière d'en construire consiste à séparer le potentiel de Coulomb en une composante de courte portée et une autre de longue portée ; selon la composante considérée, l'échange sera traité différemment. Les fonctionnelles d'échange DFT, puisqu'elles sont locales ou semi-locales, seront utilisées à courte portée tandis qu'à longue portée ce sera l'échange Hartree-Fock, contribution non-locale, qui sera utilisé ; de cette façon, il est possible d'utiliser 100% d'échange exact à longue portée.

$$E_{XC}^{LC} = E_X^{SR,DFT} + E_X^{LR,HF} + E_C^{DFT}. \quad (1.95)$$

$E_{XC}^{LC}$  étant la fonctionnelle à séparation de portée (LC pour « Long range Correction »),  $E_X^{SR,DFT}$  l'échange DFT à courte portée (SR pour « Short Range »),  $E_X^{LR,HF}$  l'échange exact à longue portée (LR pour « Long Range ») et  $E_C^{DFT}$  la corrélation DFT. Cette construction

définit la sous-classe des fonctionnelles hybrides à séparation de portée[144-146] dont fait partie  $\omega$ B97XD [147], qui sera aussi utilisée dans ce travail.

Même en ayant, grâce aux fonctionnelles hybrides, corrigé en grande partie les problèmes d'erreur d'auto-interaction et de comportement asymptotique du potentiel d'échange, il subsiste un problème qui est la mauvaise description des systèmes faisant intervenir des interactions de van der Waals, i. e. des forces de dispersion. Ceci est une conséquence du fait que les fonctionnelles de corrélation, semi-locales, ne décrivent pas les effets de corrélation à longue portée, principalement dus aux forces de dispersion de London. Une solution consiste à ajouter aux fonctionnelles d'échange-corrélation des corrections semi-empiriques prenant en compte la dispersion ; cela donne lieu à ce que l'on appelle la DFT-D :

$$E^{DFT-D} = E^{KS-DFT} + E^{disp}. \quad (1.96)$$

avec  $E^{KS-DFT}$  l'énergie DFT calculée avec la méthode de Kohn-Sham et  $E^{disp}$  la correction de semi-empirique de dispersion de Grimme[148-150], qui est de type :

$$E^{disp} = - \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{C_6^{ij}}{R_{ij}^6} f_{damp}(R_{ij}). \quad (1.97)$$

$C_6^{ij}$  étant les coefficients de dispersion pour les paires d'atomes  $ij$ ,  $R_{ij}$  la distance entre les atomes.  $f_{damp}(R_{ij})$  est une fonction d'amortissement qui est sensée déterminer la portée de la correction de dispersion et assurer son bon comportement à courte portée comme à l'asymptote. Dans le cas de la fonctionnelle  $\omega$ B97XD, qui en plus d'être une hybride à séparation de portée possède aussi une correction pour la dispersion, la fonction d'amortissement s'écrit :

$$f_{damp}(R_{ij}) = \frac{1}{1 + a(R_{ij}/R_r)^{12}}. \quad (1.98)$$

$R_r$  étant la somme des rayons de van der Waals des atomes de la paire  $ij$  et  $a$  un paramètre chargé de contrôler la force des interactions de dispersion.

Il faut noter qu'il est possible d'aller au-delà des fonctionnelles hybrides en rajoutant aux fonctionnelles DFT, outre la proportion d'échange exact, une proportion de corrélation calculée par des méthodes perturbatives (MP2). Cela définit la classe des fonctionnelles double hybrides. On peut citer comme exemple la double hybride à deux paramètres  $a$  et  $b$  développée par Grimme, nommée B2-PLYP[151] :



$$E_{XC}^{2DH} = aE_X^{HF} + (1-a)E_X^{DFT} + (1-b)E_C^{DFT} + bE_C^{MP2}. \quad (1.99)$$

L'introduction de corrélation MP2, non-locale, permet d'utiliser une plus grande proportion d'échange exact. Les double hybrides sont des fonctionnelles qui dépendent non seulement des orbitales KS occupées mais aussi des orbitales virtuelles. Un autre exemple de fonctionnelles dépendant des orbitales virtuelles est celui de l'approximation des phases aléatoires (RPA)[152, 153].

Les différentes classes de fonctionnelles que nous venons de voir sont généralement classées sur différents échelons de la fameuse « échelle de Jacob de la DFT » de Perdew[154].

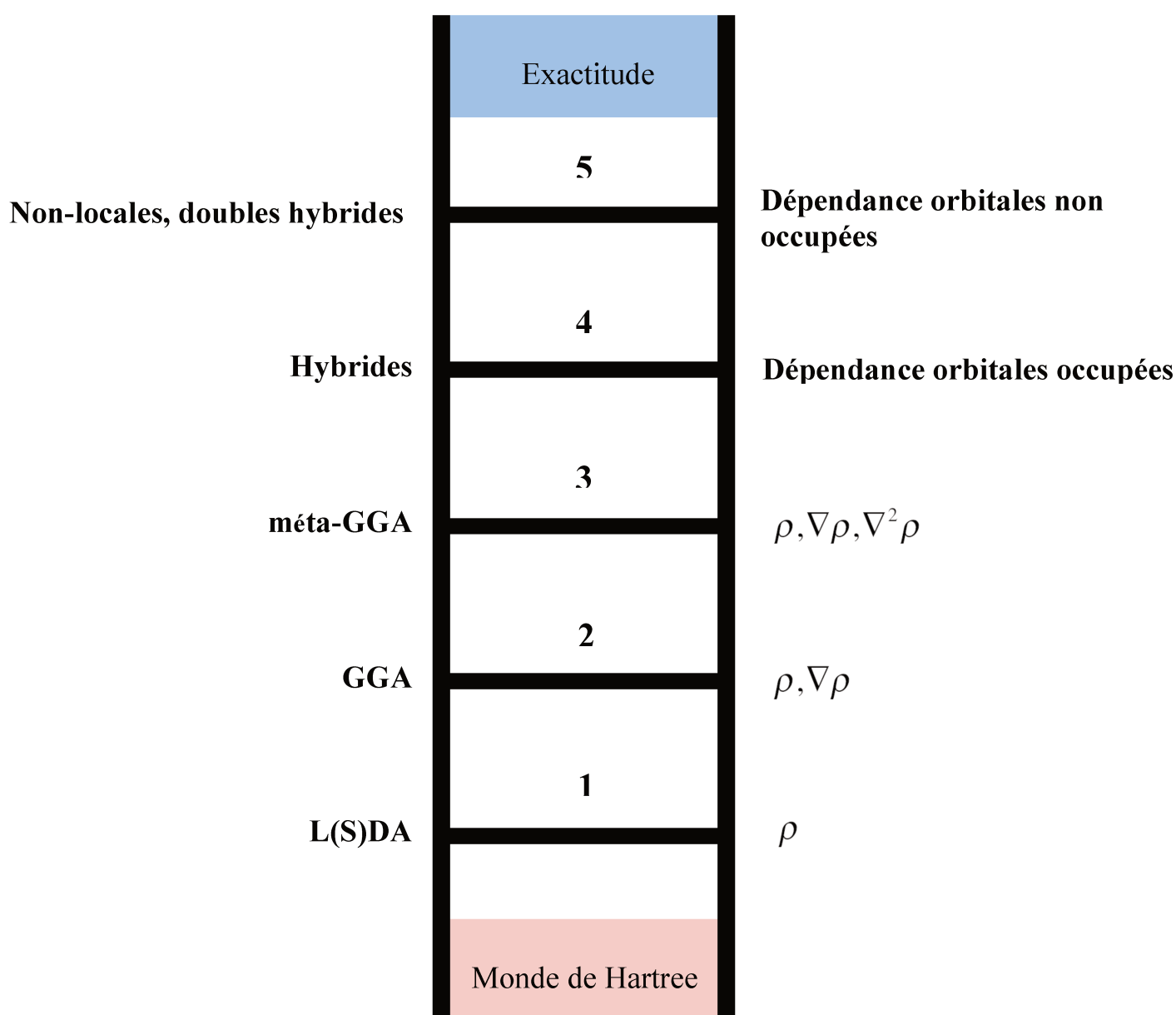


Figure 1.4 : Echelle de Jacob de la DFT.

## CHAPITRE 2 : LA DFT CONCEPTUELLE

Grâce aux calculs de structure électronique évoqués précédemment, que ce soit les méthodes basées sur la fonction d'onde ou celles basées sur la densité électronique, il est possible de construire (dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer) la surface d'énergie potentielle (SEP) sur laquelle évolue un système donné au cours d'une réaction chimique. Si à partir de la SEP il est aisé de connaître le ou les chemins suivis par la réaction, il n'est en revanche pas possible de rationaliser le fait qu'un chemin de réaction soit favorisé par rapport à un autre. Pour tenter de comprendre et prédire la réactivité des molécules, différents modèles de réactivité empiriques furent développés afin de rationaliser les règles et principes de réactivité observés expérimentalement. Ces modèles abordent la réactivité selon :

- Le choix des réactifs : expliquer la réactivité d'une molécule en fonction du partenaire chimique de cette dernière. Le principe HSAB[155-157] (« Hard and Soft Acids and Bases » en anglais) de Pearson illustre bien cela.
- La régiosélectivité : une réaction est dite régiosélective si l'un des réactifs agit préférentiellement avec certains « sites » (plutôt que d'autres) d'un autre réactif. La célèbre règle de Markovnikov rend bien compte de la régiosélectivité de certaines réactions chimiques.
- La stéréosélectivité, qui concerne l'approche préférentielle (plutôt qu'une autre) de l'un des réactifs par un autre réactif.

Les modèles que l'on vient de citer sont très utiles et permettent de prédire, qualitativement du moins, la réactivité de nombreux systèmes. Toutefois, ils ne permettent pas une compréhension fine des mécanismes régissant les réactions chimiques. Ils ne font pas le lien entre les principes de réactivité, empiriques, et la structure électronique des atomes et molécules. Le besoin pour les chimistes d'avoir à disposition des outils reliant structure électronique et réactivité chimique a conduit à la mise au point de plusieurs modèles théoriques de réactivité. Certains sont basés sur la théorie des orbitales moléculaires, telle la célèbre théorie des orbitales frontières[158-160] (FMO pour « Frontier Molecular Orbital ») de Fukui. D'autres modèles de réactivité se fondent plutôt sur la DFT[161], donc sur la densité électronique comme quantité principale. Ces derniers font partie de ce qu'on appelle la DFT conceptuelle[114, 162] (CDFT, pour « Conceptual Density Functionnal Theory »).

La « DFT conceptuelle »[163], initiée par Parr et Pearson, peut être définie comme étant une théorie interprétative dérivée de la DFT calculatoire (que l'on a vue précédemment) qui vise à extraire de la densité électronique quantité d'informations « chimiques » afin de mieux comprendre et prédire la réactivité des molécules.

## 2.1. Ensembles de représentation

L'énergie électronique d'un système moléculaire à l'état fondamental est une fonctionnelle de sa densité électronique (à l'état fondamental)  $\rho_0$ . Et comme cette dernière est déterminée par le nombre d'électrons (que nous noterons  $N$  dans ce chapitre) du système ainsi que le potentiel externe (noté ici  $v$ ) auquel les électrons sont soumis, nous avons :

$$E_v[\rho_0] = E[N, v]. \quad (2.1)$$

Cette équation exprime l'énergie électronique comme une fonction du nombre d'électrons et une fonctionnelle du potentiel externe, qui sont les variables naturelles de l'énergie électronique dans la description dite « canonique » du système. L'énergie dans l'ensemble canonique peut être qualifiée de potentiel canonique.

Comme en thermodynamique (où sont définies les fonctions d'état enthalpie, énergie libre et enthalpie libre), il est possible de définir la fonctionnelle d'état « grand potentiel »  $\Omega$  par transformée de Legendre :

$$\Omega[\mu, v] = E[N, v] - \mu N. \quad (2.2)$$

Ce qui permet de décrire l'état d'un système en équilibre avec un réservoir infini d'électrons. Ici  $\mu$  est le potentiel chimique électronique[164].

L'énergie  $E$  étant déterminée par le nombre d'électrons  $N$  et par le potentiel externe  $v(\vec{r})$ , il est possible d'écrire :

$$dE = \left( \frac{\partial E}{\partial N} \right)_{v(\vec{r})} dN + \int \left( \frac{\delta E}{\delta v(\vec{r})} \right)_N \delta v(\vec{r}) d^3r. \quad (2.3)$$

D'un autre coté, puisque  $E$  est une fonctionnelle de la densité  $\rho(\vec{r})$  et du potentiel externe  $v(\vec{r})$ , on peut aussi écrire :

$$dE = \underbrace{\int \left( \frac{\delta E}{\delta \rho(\vec{r})} \right)_{v(\vec{r})} \delta \rho(\vec{r}) d^3r}_{\mu} + \int \left( \frac{\delta E}{\delta v(\vec{r})} \right)_{\rho(\vec{r})} \delta v(\vec{r}) d^3r. \quad (2.4)$$

L'équation (2.4) est une approximation car elle suppose que la densité électronique et le potentiel externe sont indépendants, contrairement à ce qu'affirme le premier théorème de Hohenberg-Kohn.

On a alors :

$$dE = \mu dN + \int \rho(\vec{r}) \delta v(\vec{r}) d^3r. \quad (2.5)$$

Ici  $\mu$  correspond au multiplicateur de Lagrange issu de la minimisation de l'énergie électronique du système (voir équation 1.70). On obtient donc par identification entre les deux équations (2.3) et (2.5) une expression pour  $\mu$  comme étant la variation de l'énergie du système en fonction de la variation du nombre d'électrons, qui est l'opposé de l'électronégativité  $\chi$  selon Iczkowski et Margrave[165].

$$\mu = \left( \frac{\partial E}{\partial N} \right)_{v(\vec{r})} = -\chi. \quad (2.6)$$

Cette expression ressemble à celle d'un potentiel chimique en thermodynamique classique, c'est pourquoi  $\mu$  est appelé « potentiel chimique électronique ».

D'autres fonctionnelles d'état  $F$  et  $R$  existent aussi, elles correspondent respectivement aux descriptions « isomorphe » et « grand isomorphe ».

$$\begin{aligned} F[N, \rho] &= E[N, v] - \int \rho(\vec{r}) v(\vec{r}) d^3r. \\ R[\mu, \rho] &= E[N, v] - \mu N - \int \rho(\vec{r}) v(\vec{r}) d^3r. \end{aligned} \quad (2.7)$$

## 2.2. Approche perturbative

Pendant une réaction chimique, le système moléculaire subit des transformations que l'on pourrait classer en deux types :

- Le premier type de transformations concerne les réorganisations atomiques, ce qui implique un changement des positions des noyaux, donc du potentiel externe  $v$  auquel sont soumis les électrons.
- Le second type de transformations concerne la réorganisation de la densité électronique au sein de la même molécule ou bien entre les réactifs ou intermédiaires de réaction. Ce genre de transformations a lieu lors d'interactions acide/base, nucléophile/électrophile ou réactions rédox, phénomènes principalement décrits par la

variation du nombre d'électrons  $N$  (ou du potentiel chimique  $\mu$  dans l'ensemble grand canonique).

La théorie des perturbations constitue un outil de choix pour étudier la réponse du système étudié (la variation d'énergie électronique) à des perturbations (aux transformations cités ci-dessus). Selon le type de perturbations, on se placera dans l'un ou l'autre des différents ensembles de représentation évoqués plus haut. Reprenons l'équation (2.3) pour ce qui est de

l'ensemble canonique :  $dE = \left( \frac{\partial E}{\partial N} \right)_{v(\vec{r})} dN + \int \left( \frac{\delta E}{\delta v(\vec{r})} \right)_N \delta v(\vec{r}) d^3r$ . La variation de l'énergie

$\Delta E$  en réponse à une variation du nombre d'électrons  $\Delta N$  et du potentiel externe  $\Delta v(\vec{r})$ , variables naturelles de l'ensemble canonique, peut être évaluée grâce à un développement de Taylor. Une troncature à l'ordre 3 donnera :

$$\begin{aligned}
 \Delta E = & \left( \frac{\partial E}{\partial N} \right)_{v(\vec{r})} \Delta N + \int \left( \frac{\delta E}{\delta v(\vec{r})} \right)_N \Delta v(\vec{r}) d^3r \\
 & + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_{v(\vec{r})} (\Delta N)^2 + \Delta N \int \left( \frac{\delta^2 E}{\partial N \delta v(\vec{r})} \right) \Delta v(\vec{r}) d^3r \\
 & + \frac{1}{2} \iint \left( \frac{\delta^2 E}{\delta v(\vec{r}) \delta v(\vec{r}')} \right)_N \Delta v(\vec{r}) \Delta v(\vec{r}') d^3r d^3r' \\
 & + \frac{1}{6} \left( \frac{\partial^3 E}{\partial N^3} \right)_{v(\vec{r})} (\Delta N)^3 + \frac{1}{3} (\Delta N)^2 \int \left( \frac{\delta^3 E}{\partial^2 N \delta v(\vec{r})} \right) \Delta v(\vec{r}) d^3r \\
 & + \frac{1}{3} \Delta N \iint \left( \frac{\delta^3 E}{\partial N \delta v(\vec{r}) \delta v(\vec{r}')} \right) \Delta v(\vec{r}) \Delta v(\vec{r}') d^3r d^3r' \\
 & + \frac{1}{6} \iiint \left( \frac{\delta^3 E}{\delta v(\vec{r}) \delta v(\vec{r}') \delta v(\vec{r}'')} \right) \Delta v(\vec{r}) \Delta v(\vec{r}') \Delta v(\vec{r}'') d^3r d^3r' d^3r''.
 \end{aligned} \tag{2.8}$$

Les dérivées partielles successives de l'énergie, qui sont les réponses caractéristiques du système à certaines perturbations, définissent les différents « descripteurs de réactivité » en CDFT. Ces descripteurs ont généralement un sens physique et permettent de prédire la réactivité des molécules et parfois même de recouvrer certains concepts chimiques déjà connus.

### 2.3. Dérivabilité de l'énergie par rapport au nombre d'électrons

Avant de parler des différents descripteurs de CDFT, il convient toutefois de ne pas oublier de parler du problème de la dérivabilité de l'énergie électronique du système  $E$  par rapport au nombre d'électrons  $N$  qui ne prend que des valeurs entières.

Pour être dérivable par rapport au nombre d'électrons  $N$ , l'énergie  $E$  doit tout d'abord pouvoir être définie pour un nombre fractionnaire d'électrons et doit être une fonction continue du nombre de  $N$ . Cela se réalise en exprimant l'état fondamental d'un système possédant un nombre non-entier d'électrons  $N+x$ , tel que  $N < N+x < N+1$ , comme étant un mélange statistique de plusieurs états (des « copies » du système en quelque sorte) correspondant chacun à un nombre entier d'électrons  $N$  et  $N+1$ . [166-169]. L'énergie du système à  $N+x$  électrons s'exprime donc comme :

$$E_{N+x} = xE_{N+1} + (1-x)E_N. \quad (2.9)$$

De la même manière, on aura pour un système à  $N-x$  électrons :

$$E_{N-x} = xE_{N-1} + (1-x)E_N. \quad (2.10)$$

Si  $E$  est bien définie comme une fonction continue de  $N$ , il n'en va pas de même pour sa dérivée première par rapport à  $N$  (qui est  $\mu$ , le potentiel chimique). Tout comme la dérivée de la densité électronique  $\rho(\vec{r})$  par rapport à  $N$  (qui est la fonction de Fukui  $f(\vec{r})$ ),  $\mu$  présente des discontinuités aux valeurs entières de  $N$  où il n'y est pas défini. C'est pourquoi, en ce qui concerne les grandeurs issues de dérivées par rapport au nombre d'électrons ( $\mu$  et  $f(\vec{r})$  par exemple), il est nécessaire de définir les dérivées à gauche et à droite. Ainsi on distingue le cas du gain d'un électron et celui d'une perte d'un électron. On aura donc pour le potentiel chimique :

$$\begin{aligned} \mu^+ &= \lim_{x \rightarrow 0^+} \left( \frac{E_{N+x} - E_N}{x} \right) = E_{N+1} - E_N = -A. \\ \text{et} & \\ \mu^- &= \lim_{x \rightarrow 0^-} \left( \frac{E_{N+x} - E_N}{x} \right) = E_N - E_{N-1} = -I. \end{aligned} \quad (2.11)$$

où  $A$  et  $I$  représentent respectivement l'affinité électronique et le potentiel d'ionisation du système à  $N$  électrons. Il en va de même pour la fonction de Fukui pour laquelle on distinguera deux fonctions de Fukui  $f^+(\vec{r})$  et  $f^-(\vec{r})$  que nous verrons plus en détail dans ce qui suit.

## 2.4. Descripteurs et indices de réactivité en CDFT

Les descripteurs de réactivité en CDFT, qui sont les dérivées partielles successives de l'énergie par rapport au nombre d'électrons  $N$  et/ou au potentiel externe  $v$ , peuvent être

classés en trois groupes : les descripteurs globaux, les descripteurs locaux et les descripteurs non-locaux.

Reprenons l'équation (2.8) en utilisant les notations pour les différents descripteurs de l'ensemble canonique que l'on peut retrouver dans la figure 2.1.

$$\begin{aligned}
\Delta E = & \mu \Delta N + \int \rho(\vec{r}) \Delta v(\vec{r}) d^3 r \\
& + \frac{1}{2} \eta (\Delta N)^2 + \Delta N \int f(\vec{r}) \Delta v(\vec{r}) d^3 r \\
& + \frac{1}{2} \iint \chi(\vec{r}, \vec{r}') \Delta v(\vec{r}) \Delta v(\vec{r}') d^3 r d^3 r' \\
& + \frac{1}{6} \gamma (\Delta N)^3 + \frac{1}{3} (\Delta N)^2 \int \Delta f(\vec{r}) \Delta v(\vec{r}) d^3 r \\
& + \frac{1}{3} \Delta N \iint \xi(\vec{r}, \vec{r}') \Delta v(\vec{r}) \Delta v(\vec{r}') d^3 r d^3 r' \\
& + \frac{1}{6} \iiint \chi^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}', \vec{r}'') \Delta v(\vec{r}) \Delta v(\vec{r}') \Delta v(\vec{r}'') d^3 r d^3 r' d^3 r''.
\end{aligned} \tag{2.12}$$

D'autres descripteurs existent pour l'ensemble grand canonique dont les principaux sont représentés dans la figure 2.2.

Les descripteurs globaux tels que  $\mu$ ,  $\eta$ ,  $\gamma$ ,  $N$ ,  $S$ , et  $\frac{\gamma}{\eta^3}$  prennent la même valeur en tout point de l'espace. Ils apportent des informations sur la réactivité globale du système dans son ensemble. Les descripteurs locaux, quant à eux, tels que la densité électronique  $\rho(\vec{r})$ , les fonctions de Fukui  $f(\vec{r})$  et le descripteur dual  $\Delta f(\vec{r})$  sont des fonctions de la position dans l'espace, dont les valeurs diffèrent en chaque point du système qu'ils caractérisent. Ils décrivent la réponse locale à une perturbation et sont ainsi adaptés à l'étude de la réactivité locale, en certains points du système. Les descripteurs non-locaux tels  $\chi(\vec{r}, \vec{r}')$ ,  $\xi(\vec{r}, \vec{r}')$ ,  $s(\vec{r}, \vec{r}')$  et  $\chi^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}', \vec{r}'')$  sont des fonctions qui dépendent des coordonnées de plusieurs points dans l'espace ; leur sens physique est toutefois plus difficile à appréhender que celui des autres types de descripteurs.

Dans ce qui suit nous nous intéresseront à certains indices et descripteurs de CDFT qui ont été utilisés dans ce travail.

### 2.4.1. Potentiel chimique électronique

Le potentiel chimique électronique  $\mu = \left( \frac{\partial E}{\partial N} \right)_{v(\vec{r})}$ , que nous avons déjà décrit, tire son nom de l'analogie qu'il présente avec le potentiel chimique thermodynamique. C'est une grandeur globale, caractéristique de la tendance du système à capter ou à donner des électrons.

Considérons deux systèmes moléculaires  $A$  et  $B$ , dont les potentiels chimiques sont respectivement  $\mu_A$  et  $\mu_B$ . En faisant l'hypothèse que les deux fragments échangent des électrons à potentiel externe constant, la variation d'énergie du système total (les deux fragments  $A$  et  $B$  pris ensemble) au premier ordre s'écrit :

$$\Delta E = \mu_A \Delta N_A + \mu_B \Delta N_B. \quad (2.13)$$

avec  $\Delta N_A$  et  $\Delta N_B$  la variation du nombre d'électrons dans le fragment  $A$  et le fragment  $B$  respectivement. Comme le nombre total d'électrons reste le même, on a  $\Delta N_A = -\Delta N_B = \Delta N$ . Ainsi on aura :

$$\Delta E = (\mu_A - \mu_B) \Delta N. \quad (2.14)$$

C'est la différence de potentiel chimique entre les deux fragments qui fait que ces derniers échangent des électrons.

Lorsque les deux fragments  $A$  et  $B$  entrent en interaction et s'approchent l'un de l'autre, il se crée un flux d'électrons qui va du fragment ayant le plus grand potentiel chimique (ayant l'électronégativité la plus faible) vers celui dont le potentiel chimique est le plus faible (ayant l'électronégativité la plus importante). Les potentiels chimiques s'ajustent en conséquence et le flux d'électrons perdure jusqu'à ce que les potentiels chimiques de chacun des deux fragments s'égalisent. Ceci est en accord avec le principe d'égalisation des électronégativités de Sanderson[170].

Comme expliqué précédemment, en raison de la discontinuité du potentiel chimique aux nombres entiers d'électrons, il est nécessaire de considérer respectivement la perte d'électron et le gain d'électron  $\mu^-$  et  $\mu^+$ . En pratique on évalue le potentiel chimique total du système comme étant la moyenne de  $\mu^-$  et  $\mu^+$ ; cela nécessiterait alors trois calculs DFT.



$$\mu = \frac{(\mu^+ + \mu^-)}{2} = \frac{(E_{N+1} - E_{N-1})}{2} = -\frac{1}{2}(I + A). \quad (2.15)$$

Le potentiel chimique peut aussi être évalué à partir d'un seul calcul DFT en utilisant une approximation basée sur le théorème de Koopmans[171] :

$$\begin{aligned} A &\approx -\varepsilon_{LUMO} \\ I &\approx -\varepsilon_{HOMO} \end{aligned} \quad (2.16)$$

On a donc :

$$\mu = \frac{1}{2}(\varepsilon_{HOMO} + \varepsilon_{LUMO}). \quad (2.17)$$

où  $\varepsilon_{LUMO}$  est l'énergie de la plus basse orbitale vacante et  $\varepsilon_{HOMO}$  l'énergie de la de la plus haute orbitale occupée (orbitales frontières). Il faut noter que cette approximation est moins bonne avec des orbitales de Kohn-Sham qu'avec des orbitales Hartree-Fock. De plus, une expression de ce genre ne tient pas compte de la relaxation des orbitales qui se produit quand le système gagne ou perd des électrons (en vertu du théorème de Koopmans).

## 2.4.2. Fonctions de Fukui et Descripteur Dual

Dans ce travail nous nous intéresseront, en outre, aux fonctions de Fukui[172, 173]  $f^+(\vec{r})$  et  $f^-(\vec{r})$  ainsi qu'au descripteur dual[174, 175]  $\Delta f(\vec{r})$  qui sont des descripteurs très importants car ils permettent de décrire localement la nucléophilie et l'électrophilie dans un système chimique, ce qui en fait des indices de régiosélectivité. Comme cela a été dit précédemment, ce sont des descripteurs de réactivité locaux dont la valeur dépend de la position dans l'espace où la fonction est évaluée. Tout comme le potentiel chimique, la fonction de Fukui  $f(\vec{r})$  n'est pas définie pour des nombres entiers d'électrons. C'est pourquoi l'on définit deux fonctions de Fukui à gauche et à droite de  $N$  :

$$f^+(\vec{r}) = \lim_{x \rightarrow 0^+} \left( \frac{\rho_{N+x}(\vec{r}) - \rho_N(\vec{r})}{x} \right) = \left( \frac{\partial \rho(\vec{r})}{\partial N} \right)_{v(\vec{r})}^+ = \left( \frac{\delta \mu^+}{\delta v(\vec{r})} \right)_N \quad \text{pour } \partial N > 0.$$

et

$$f^-(\vec{r}) = \lim_{x \rightarrow 0^-} \left( \frac{\rho_N(\vec{r}) - \rho_{N-x}(\vec{r})}{x} \right) = \left( \frac{\partial \rho(\vec{r})}{\partial N} \right)_{v(\vec{r})}^- = \left( \frac{\delta \mu^-}{\delta v(\vec{r})} \right)_N \quad \text{pour } \partial N < 0. \quad (2.18)$$

Les fonctions de Fukui traduisent la tendance de la densité électronique à se réorganiser en un point  $\vec{r}$  après une perturbation qui consisterait en la modification du nombre d'électrons du système, tout cela à potentiel externe constant (i. e. en gardant la même géométrie du système).  $f^+(\vec{r})$  peut être considéré comme étant la réponse de la densité électronique à un

gain d'électrons ( $\partial N > 0$ , le système subit une attaque nucléophile) tandis que  $f^-(\vec{r})$  serait la réponse de la densité à une perte d'électrons ( $\partial N < 0$ , le système subit une attaque électrophile). Ces deux fonctions prennent toutes deux des valeurs positives comme négatives. Toutefois, elles intègrent à 1 sur tout l'espace :

$$\int f^{+/-}(\vec{r}) d^3r = 1. \quad (2.19)$$

Pour les attaques radicalaires, on utilise la moyenne des deux fonctions de Fukui :

$$f^0(\vec{r}) = \frac{1}{2}(f^+(\vec{r}) + f^-(\vec{r})). \quad (2.20)$$

Les fonctions de Fukui peuvent se calculer par différences finies (comme pour le potentiel chimique) :

$$\begin{aligned} f^+(\vec{r}) &\approx \rho_{N+1}(\vec{r}) - \rho_N(\vec{r}). \\ \text{et} \\ f^-(\vec{r}) &\approx \rho_N(\vec{r}) - \rho_{N-1}(\vec{r}). \end{aligned} \quad (2.21)$$

Il faut pour cela connaître les densités électroniques des systèmes à  $N$ ,  $N+1$  et  $N-1$  électrons ; cela nécessite donc trois calculs DFT. Il est par ailleurs possible d'obtenir les fonctions de Fukui à partir des orbitales moléculaires de Kohn-Sham[176, 177] :

$$\begin{aligned} f^+(\vec{r}) &= |\Phi_{LUMO}(\vec{r})|^2 + \sum_{i=1}^{n_{occ}} \left( \frac{\partial \Phi_i(\vec{r})}{\partial N} \right)_{v(\vec{r})}^+ . \\ \text{et} \\ f^-(\vec{r}) &= |\Phi_{HOMO}(\vec{r})|^2 + \sum_{i=1}^{n_{occ}} \left( \frac{\partial \Phi_i(\vec{r})}{\partial N} \right)_{v(\vec{r})}^- . \end{aligned} \quad (2.22)$$

Dans une approche de type Koopmans, on néglige la relaxation orbitalaire due à la variation du nombre d'électrons. On obtient donc :

$$\begin{aligned} f^+(\vec{r}) &\approx |\Phi_{LUMO}(\vec{r})|^2 = \rho_{LUMO}(\vec{r}). \\ \text{et} \\ f^-(\vec{r}) &\approx |\Phi_{HOMO}(\vec{r})|^2 = \rho_{HOMO}(\vec{r}). \end{aligned} \quad (2.23)$$

Dans ce cas, les fonctions de Fukui sont exprimées comme étant les densités respectives des orbitales frontières.

Les méthodes que l'on vient d'évoquer sont les plus utilisées pour calculer les fonctions de Fukui. Cependant, d'autres méthodes plus récentes existent aussi ; elles visent à mieux

estimer le deuxième terme différentiel dans l'équation (2.22). Cela permet de prendre en compte (du moins en partie) les effets de relaxation orbitaire. Parmi les travaux qui vont dans ce sens, on notera ceux de Geerlings et al. qui proposent une formulation analytique de la fonction de Fukui dans le formalisme Kohn-Sham[178-181]. Il est aussi possible d'estimer les fonctions de Fukui en dérivant le potentiel chimique par rapport au potentiel externe  $v(\vec{r})$  au lieu de dériver la densité électronique par rapport au nombre d'électrons (voire figure 2.1). Ayers et al.[180] ainsi que Russo et al.[182, 183] ont proposé des approches qui vont dans ce sens. Enfin, une autre approche fut développée par Chattaraj et al.[184] ainsi que Pacios et al.[185] ; elle est basée sur une approximation de gradient de la densité électronique.

Le descripteur dual canonique, ou tout simplement le descripteur dual (DD), est défini quant à lui soit comme étant la réponse de la dureté à un changement dans le potentiel externe, soit comme étant la réponse en tout point de l'espace de la fonction de Fukui lorsque le nombre d'électrons change (voir figure 2.1). En pratique, il est calculé comme étant la différence entre les fonctions de Fukui  $f^+(\vec{r})$  et  $f^-(\vec{r})$  :

$$\Delta f(\vec{r}) = f^+(\vec{r}) - f^-(\vec{r}). \quad (2.24)$$

Le DD peut prendre des valeurs positives comme négatives. C'est un descripteur qui renseigne à la fois sur le caractère nucléophile et sur le caractère électrophile d'un site, d'où son appellation de descripteur « dual ». Une valeur positive du DD implique que  $f^+(\vec{r}) > f^-(\vec{r})$  ; cela correspond à un site plus électrophile que nucléophile, donc qui accepte de la densité électronique plus facilement qu'il n'en cède. Inversement, une valeur négative du DD qui implique que  $f^+(\vec{r}) < f^-(\vec{r})$  correspond à un site plus nucléophile qu'électrophile, donc plus apte à céder de la densité électronique qu'à en recevoir. Ainsi, un site avec un DD proche de zéro sera autant électrophile que nucléophile. On l'aura compris, le DD décrit à la fois l'électrophilie et la nucléophilie à un niveau local : c'est donc un excellent descripteur de la régiosélectivité des réactions chimiques, surtout pour des systèmes qui sont à la fois électrophiles et nucléophiles.

Si l'on veut comparer la réactivité de deux systèmes (ou sites réactifs au sein de deux systèmes) de tailles différentes, on fera usage du « descripteur dual grand canonique » (DDGC, voir figure 2.2) car le DD n'est utile que pour comparer la réactivité de sites au sein d'un même système.

### 2.4.3. Descripteurs et indices de réactivité condensés sur les atomes

Les descripteurs de réactivité locaux, tels les fonctions de Fukui ou le DD, sont des grandeurs pouvant prendre différentes valeurs en chaque point de l'espace. Toutefois, tels quels, ils ne permettent de comparer la réactivité de plusieurs sites (atomes ou groupement d'atomes) que d'une manière qualitative (en visualisant des cartes d'isovaleurs). Il devient donc intéressant pour le chimiste de pouvoir associer une valeur à chaque atome, de manière à pouvoir comparer quantitativement entre la réactivité de plusieurs sites ; cette valeur « atomique » est appelée « indice condensé ». Il ne faut toutefois pas oublier que la condensation d'une propriété sur un atome implique forcément une perte d'information.

Pour condenser une propriété locale sur un atome, il est nécessaire de définir l'atome dans la molécule. Il existe donc différents schémas de condensation selon la définition de l'atome, qui dépend de la partition de la molécule (en atomes) utilisée. Parmi les différentes partitions existantes (Mulliken, Hirshfeld, QTAIM...), nous nous intéresserons à la partition QTAIM qui sera présentée en détail au chapitre suivant.

Nous prendrons ici comme exemple de grandeurs locales les fonctions de Fukui, qui seront intégrées sur des bassins atomiques  $\Omega_A$  (voir la partition QTAIM au chapitre suivant) afin d'obtenir les indices condensés correspondants[186], les fonctions de Fukui étant généralement calculées soit par différences finies (équation 2.21), soit en utilisant l'approximation de Koopmans (équation 2.23). Dans le cas de l'approximation de Koopmans, on aura :

$$\begin{aligned} f_{KA,N}^+(A) &= \int_{\Omega_A(N)} \rho_{N,LUMO}(\vec{r}) d^3r. \\ \text{et} & \\ f_{KA,N}^-(A) &= \int_{\Omega_A(N)} \rho_{N,HOMO}(\vec{r}) d^3r. \end{aligned} \tag{2.25}$$

En ce qui concerne le calcul d'indices condensés pour les fonctions de Fukui évaluées par différences finies  $f_{FDL,N}^\pm(A)$ , deux approches existent selon le fait que l'on prenne en compte ou pas la variation de la topologie lorsqu'une perturbation du nombre d'électrons  $N \pm 1$  est appliquée, i. e. selon le fait que l'on relaxe ou pas les bassins atomiques. Lorsqu'on

relaxe les bassins atomiques, on parle de l'approche RMF[187] (pour « Response of Molecular Fragment » en anglais). Dans ce cas, on aura pour  $f_{FDL,N}^+(A)$  :

$$f_{FDL,N}^+(A) = \int_{\Omega_A(N+1)} \rho_{N+1}(\vec{r}) d^3r - \int_{\Omega_A(N)} \rho_N(\vec{r}) d^3r = \quad (2.26)$$

$$Pop_{N+1}(A) - Pop_N(A) = q_N(A) - q_{N+1}(A).$$

où  $Pop_{N/N+1}(A)$  et  $q_{N/N+1}(A)$  sont respectivement les populations et les charges de l'atome A .

Cela correspond à une condensation du même type que celle introduite par Yang et Mortier[188]. L'approche RMF est simple et est directement accessible avec les logiciels d'analyse topologique existants ; elle nécessite toutefois deux analyses topologiques pour chaque fonction condensée. Lorsque l'on ne relaxe pas les bassins atomiques, i. e. lorsque l'on intègre les réponses locales aux perturbations en prenant en compte la topologie du système non perturbé, à  $N$  électrons, on parle de l'approche FMR (pour « Fragment of Molecular Response » en anglais). L'équation (2.26) devient ainsi :

$$f_{FDL,N}^+(A) = \int_{\Omega_A(N)} [\rho_{N+1}(\vec{r}) - \rho_N(\vec{r})] d^3r = \quad (2.27)$$

$$\int_{\Omega_A(N)} \rho_{N+1}(\vec{r}) d^3r - \int_{\Omega_A(N)} \rho_N(\vec{r}) d^3r = \int_{\Omega_A(N)} \rho_{N+1}(\vec{r}) d^3r - Pop_N(A).$$

L'approche FMR ne nécessite qu'une seule analyse topologique par fonction condensée. Elle a l'avantage de donner de meilleurs résultats et de ne pas produire d'artéfacts tels des valeurs négatives d'indices condensés[187, 189]. Toutefois, son implémentation dans un code et le développement de ce dernier sont nécessaires.

#### 2.4.4. Descripteurs de réactivité et profils de réaction

En plus de l'évaluation ponctuelle (i. e. pour une géométrie donnée) de certains descripteurs de réactivité, il est intéressant de suivre l'évolution de ces indices au cours d'une réaction chimique, le long d'un chemin réactionnel en passant par les points dits « critiques » du profil de réaction, i. e. les minimas et les états de transition. Les chemins réactionnels sont généralement décrits par une « coordonnée de réaction »  $\xi$  et le formalisme le plus utilisé de nos jours pour décrire un chemin de réaction est celui de la « coordonnée intrinsèque de réaction » de Fukui[190] (IRC pour « Intrinsic Reaction Coordinate » en anglais). L'IRC est en fait un chemin de réaction d'énergie minimale ; il est obtenu dans un système de coordonnées nucléaires pondérées en masse.

De l'étude de descripteurs de réactivité le long de chemins de réaction ont résulté certains principes de réactivité tels le « principe de dureté maximum » de Pearson[191, 192] ou le « principe d'électrophilie minimum »[193, 194]. Mais ont résulté aussi de nouveaux outils servant à décrire les profils de réaction tels la « force de réaction » et le « flux électronique de réaction », introduits par Toro-Labbé[195-198], qui sont deux descripteurs globaux de réactivité utilisés dans ces travaux de thèse.

La force de réaction  $F(\xi)$  est définie comme étant l'opposé de la dérivée première de l'énergie potentielle du système étudié  $E_{mol}(\xi)$  (évaluée le long du chemin de réaction) par rapport à la coordonnée de réaction  $\xi$  :

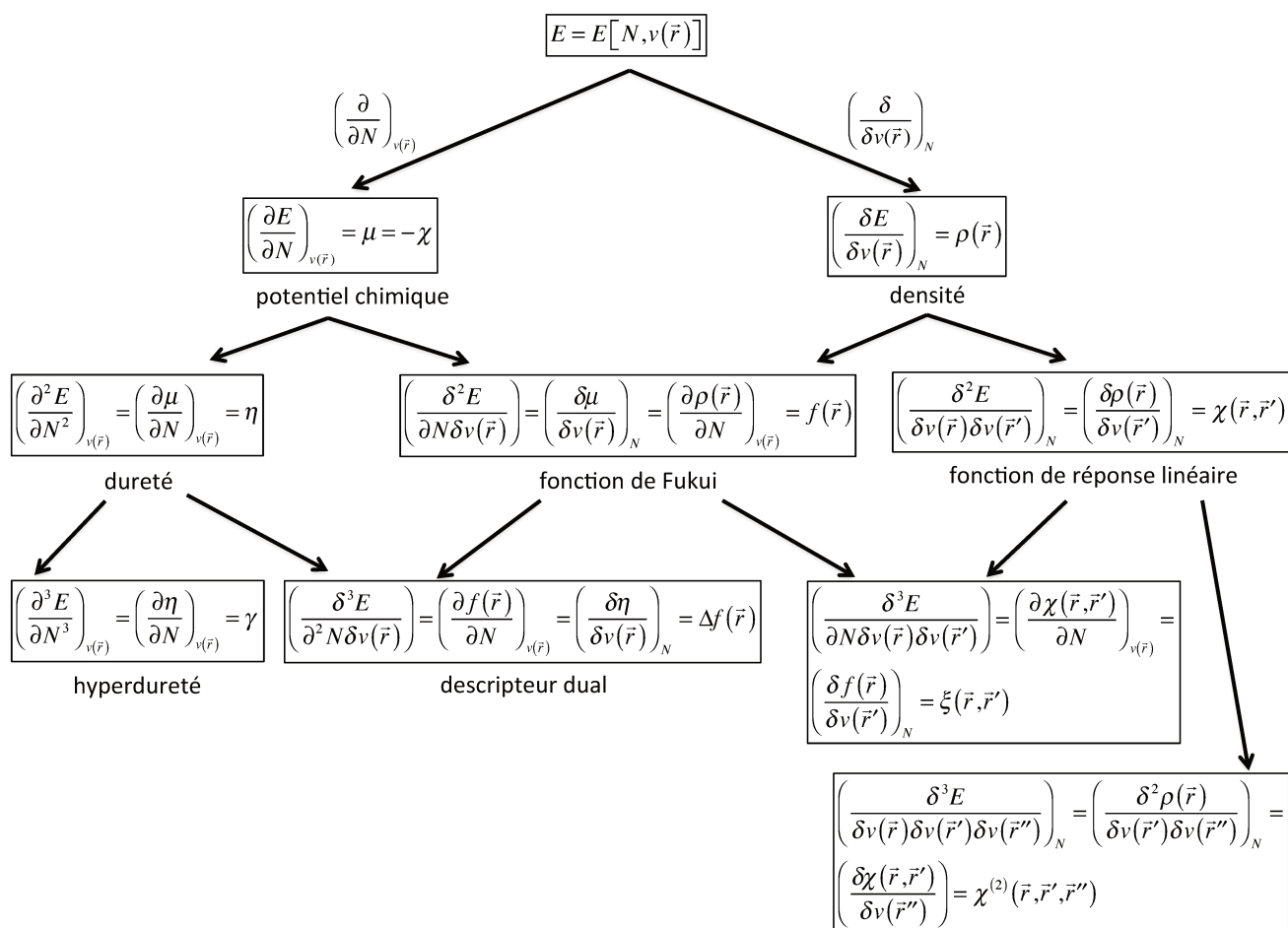
$$F(\xi) = -\frac{dE_{mol}(\xi)}{d\xi}. \quad (2.28)$$

Pour un profil de réaction élémentaire, elle définit plusieurs « zones » le long du chemin de réaction, chacune de ces zones étant caractéristique d'un certain type de processus mis en jeu : réarrangements structuraux, transferts électroniques et relaxation du système. Le flux électronique de réaction  $J(\xi)$  quant à lui est défini comme étant la dérivée première du potentiel chimique électronique  $\mu(\xi)$  par rapport à la coordonnée de réaction :

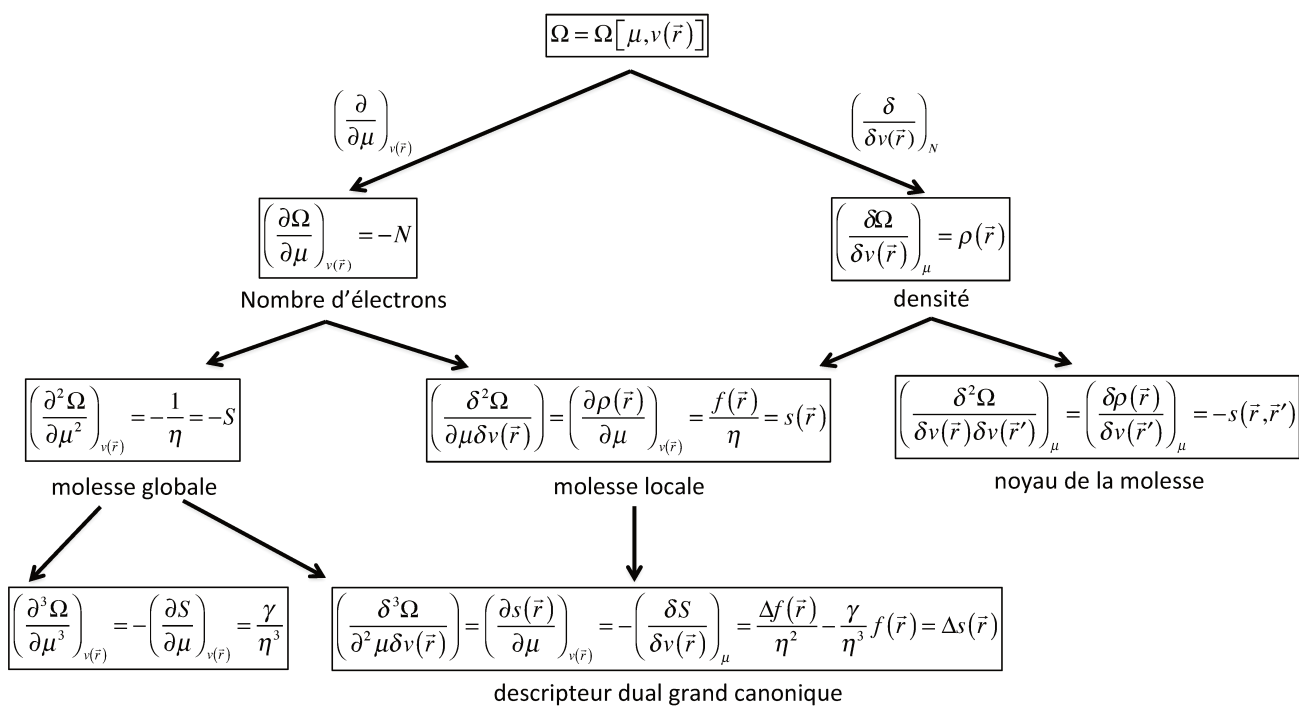
$$J(\xi) = -\frac{d\mu(\xi)}{d\xi}. \quad (2.29)$$

Son signe traduit le caractère « spontané » ou non d'un processus au cours d'une réaction chimique. On reviendra plus en détail sur ces grandeurs dans la partie « résultats » de ce manuscrit.

Les nombreux autres descripteurs de CDFT cités précédemment ne seront pas abordés ici d'une part parce qu'ils n'ont pas été utilisés dans ce travail et d'autre part parce que la description des indices de réactivité que nous proposons n'a pas vocation à être exhaustive. Pour plus de références et une discussion plus détaillée sur les différents descripteurs et indices de réactivité en CDFT, nous invitons le lecteur intéressé à consulter les publications suivantes[114, 161, 162, 199].



**Figure 2.1 :** Dérivée successive de l'énergie en CDFT dans l'ensemble canonique.



**Figure 2.2 :** Dérivée successive de l'énergie en CDFT dans l'ensemble grand canonique.





## CHAPITRE 3 : ANALYSE TOPOLOGIQUE DE LA DENSITÉ ÉLECTRONIQUE

Le but des méthodes de calcul de chimie quantique décrites précédemment, que ce soit celles basées sur la fonction d'onde ou bien celles basées sur la densité électronique, est de correctement décrire la structure électronique d'un système moléculaire dans un état donné. Le rôle du chimiste théoricien consiste à analyser la structure électronique du système en question afin d'en extraire le maximum d'informations permettant de remonter à des concepts « chimiques » exploitables.

L'information brute contenue dans la fonction d'onde ou la densité électronique (ainsi que dans l'énergie qui y est associée) peut être analysée de différentes façons. Par exemple, l'analyse des populations d'électrons permet de remonter aux charges partielles portées par les atomes. Aussi, comme nous l'avons vu précédemment dans le cadre de la DFT conceptuelle, évaluer les dérivées successives de l'énergie (par rapport au nombre d'électrons du système ou par rapport au potentiel externe) permet de définir un certain nombre de descripteurs de réactivité. Grâce à des algorithmes d'optimisation, il est possible d'identifier des points stationnaires (minima et états de transition) sur la surface d'énergie potentielle sur laquelle évolue le système considéré ; cela permet d'obtenir de précieuses informations sur le chemin réactionnel suivi par ce dernier et sur les mécanismes qui y sont associés. De plus, à partir de ces structures et à l'aide de calculs de fréquences, il est possible de déduire nombre de propriétés thermochimiques telles que l'enthalpie, l'entropie ou l'énergie libre de Gibbs mais aussi de calculer les constantes de vitesse pour des réactions chimiques.

Enfin, il est possible de se borner à l'analyse de la densité électronique (produite par une fonction d'onde ou par un calcul DFT) ; en effet, en vertu du théorème de Hohenberg-Kohn, cette dernière contient toute l'information « chimique » et permet de remonter à n'importe quelle observable du système quantique étudié. De plus, la densité électronique présente l'avantage de pouvoir être obtenue expérimentalement (par diffraction des rayons X).

Néanmoins, malgré toutes les avancées qu'a connues la chimie grâce à la mécanique quantique et aux méthodes de calcul décrites plus haut, certains concepts fondamentaux tels que l'atome ou la liaison chimique sont encore loin d'être définis de manière claire et

univoque. Les méthodes de chimie quantique ne considèrent qu'un ensemble d'électrons et de noyaux et non des atomes ; aussi, les orbitales moléculaires ne sont pas centrées sur des noyaux mais s'étendent sur toute la molécule. Une fois que l'on résout l'équation de Schrödinger pour une molécule, comment peut-on savoir quels atomes sont liés entre eux ? Comment peut-on définir un atome dans une molécule et délimiter ce dernier dans l'espace ? Comment peut-on définir une liaison chimique ? Comment évoluent ces liaisons lorsque la position des noyaux change et comment quantifier le transfert de charge qui a lieu dans ce cas ? En somme, comment faire le lien entre mécanique quantique et concepts chimiques empiriques ?

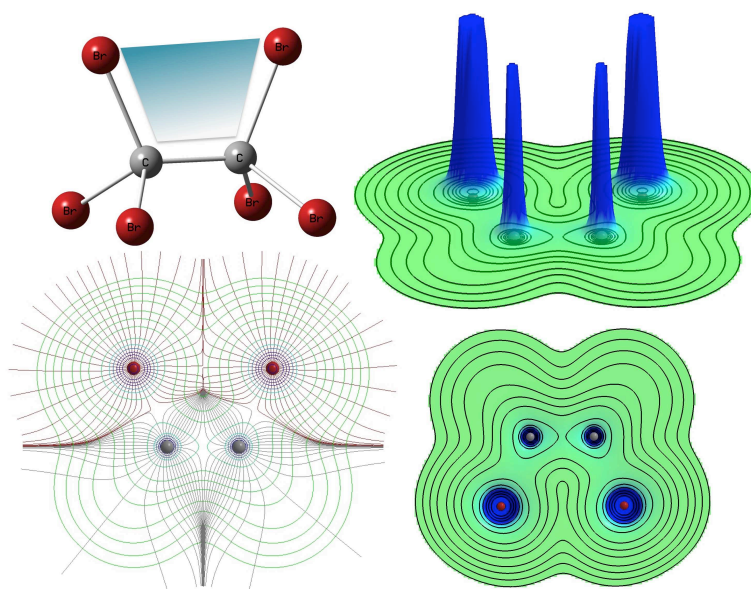
Une façon intelligente d'aborder le problème est d'analyser la densité électronique ; cette dernière est une fonction définie dans l'espace réel (elle est fonction de trois coordonnées spatiales seulement) et est une observable quantique contrairement à la fonction d'onde. Cela a donné naissance à toute une famille de méthodes visant à analyser la topologie de la densité électronique ou de fonctions dérivées de celle-ci. On peut citer par exemple la fonction ELF[200, 201] (« Electron Localisation Function ») qui s'intéresse à la localisation des paires électroniques, NCI[202, 203] (« Non-Covalent Interactions ») qui étudie les interactions non-covalentes et enfin la théorie QTAIM[204-206]. Ces méthodes peuvent être regroupées au sein de ce que l'on appelle les méthodes topologiques de chimie quantique, ou QCT (pour Quantum Chemical Topology) qui forment une sous-branche de la chimie théorique.

### **3.1. La théorie QTAIM**

La théorie QTAIM (« Quantum Theory of Atoms in Molecules »), développée par Richard Bader et son groupe est la plus ancienne et la plus connue des méthodes d'analyse topologique de la densité électronique. Elle propose une définition rigoureuse de ce qu'est un atome dans une molécule et offre ainsi un moyen de « partitionner » de manière univoque une molécule en atomes ; cela permet ensuite de clairement définir et caractériser la liaison chimique. D'un point de vue QTAIM, une molécule est définie dans l'espace réel comme un ensemble d'atomes en interaction par la mécanique quantique des systèmes ouverts[207]. Une telle partition vise à calculer des propriétés « atomiques » dans une molécule et retrouver la transférabilité de ces propriétés vers des structures moléculaires diverses.

Si l'on considère la seule densité électronique (voir Figure 3.1), la seule information que l'on peut en tirer à première vue est la position des noyaux qui est indiquée dus à la forte densité d'électrons dans ces régions. Ces contributions dominant largement le paysage de densité électronique et nous empêchent d'appréhender les subtilités qui gouvernent la « chimie » de la molécule, particulièrement au niveau des liaisons entre atomes. Afin de se débarrasser de ces contributions encombrantes, les cristallographes introduisirent « la densité électronique de déformation ». Cette dernière est définie comme étant la différence entre la densité de la molécule et celle d'un système de référence constitué des mêmes atomes que la molécule centrés sur les positions des noyaux, atomes à l'état fondamental, sphériques et non liés (n'interagissant pas entre eux).

Dans bien des cas, ce schéma arrive à mettre en évidence certaines caractéristiques chimiques telles les zones de liaison ou les paires libres. Cependant, le système de référence décrit plus haut pose problème car, ne laissant pas la densité électronique se réorganiser, il viole le principe d'exclusion de Pauli. En conséquence, les limitations de ce modèle, qui invoque une référence pouvant être qualifiée d'arbitraire, se font clairement ressentir et les densités électroniques obtenues avec sont souvent défailtantes. C'est pourquoi la théorie QTAIM se base directement sur la densité électronique moléculaire sans faire appel à une référence quelconque.



**Figure 3.1** : À droite, un graphe en relief de la densité électronique de la molécule  $C_2Br_6$  (en bas à droite vue du dessous) montrant aussi les contours d'isodensité. En bas à gauche, superposition des contours d'isodensité (en vert) et chemins de gradient (en rouge pour le brome et en gris pour le carbone). Vues en coupe dans le plan montré par la figure de la molécule en haut à gauche.

### 3.1.1. Gradient de densité électronique et chemin de gradient

Le gradient  $\nabla\rho$  de la densité électronique  $\rho(x,y,z)$  est une grandeur vectorielle définie via des dérivées partielles :

$$\nabla\rho = \frac{\partial\rho}{\partial x}\mathbf{u}_x + \frac{\partial\rho}{\partial y}\mathbf{u}_y + \frac{\partial\rho}{\partial z}\mathbf{u}_z. \quad (3.1)$$

avec  $\mathbf{u}_x, \mathbf{u}_y$  et  $\mathbf{u}_z$  trois vecteurs unitaires. Le gradient de densité est défini en chaque point de l'espace ; le vecteur gradient est perpendiculaire à une surface d'isodensité ( $\rho$  constante, voir figure 3.1) et pointe vers une autre surface d'isodensité de plus grande valeur de  $\rho$ . Ayant défini le gradient de densité, on peut définir maintenant ce que l'on appelle le chemin de gradient (de densité électronique) qui est construit comme suit : premièrement il faut évaluer le gradient de densité en un point de l'espace, puis il faut suivre ce vecteur sur une très courte distance et ensuite réévaluer le gradient de densité et suivre de nouveau le vecteur gradient et ainsi de suite. En effectuant des déplacements infinitésimaux dans la direction et dans le sens du gradient, on définit le chemin de gradient qui est une courbe dans l'espace sur laquelle le vecteur gradient est tangent en chacun de ses points. Le chemin de gradient peut être défini par l'équation :

$$\frac{d\vec{r}}{d\ell} = \lim_{\Delta\ell \rightarrow 0} \frac{\vec{r}(\ell + \Delta\ell) - \vec{r}(\ell)}{\Delta\ell} = \frac{\nabla\rho}{|\nabla\rho|}, \quad (3.2)$$

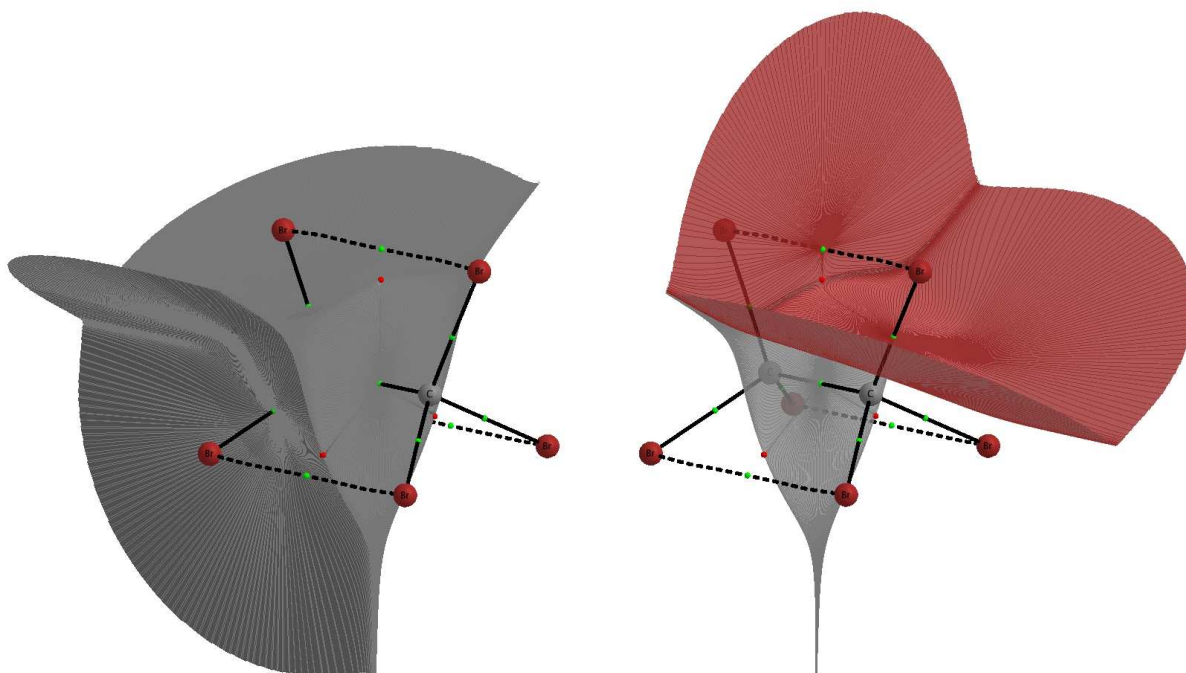
où  $\ell \in [0, +\infty]$  désigne la position le long du chemin de gradient (longueur du chemin). L'équation (3.2) est en fait un système de trois équations différentielles dont la résolution analytique est ardue du fait de la nature compliquée de la densité électronique ; en pratique, des méthodes d'intégration numérique sont employées telle celle de Runge-Kutta-Cash-Karp. On peut attribuer certaines propriétés aux chemins de gradient de densité. Premièrement, ils sont en tout point orthogonaux aux surfaces d'isodensité. Aussi, les chemins de gradient ne se croisent jamais entre eux, hormis en certains points où  $|\nabla\rho| = 0$  ; il n'y a qu'un seul chemin de gradient passant par un point donné dans l'espace, à la condition qu'en ce point  $|\nabla\rho| \neq 0$ . On reviendra dans ce qui suit sur ces points particuliers qui sont le point de départ et le point d'arrivée d'un chemin de gradient de densité. Les chemins de gradient et les surfaces d'isodensité sont deux moyens complémentaires servant à décrire la distribution des électrons dans l'espace.

### 3.1.2. Champ de vecteurs gradient, points critiques et topologie de la densité

A partir du champ scalaire qu'est la densité électronique, l'ensemble infini des chemins de gradient définit un champ vectoriel qui est le champ de vecteurs gradient (de densité électronique). L'analyse du champ de vecteurs gradient et de certains points particuliers permet d'étudier la topologie de la densité électronique d'une molécule.

On remarque tout d'abord, en jetant un coup d'œil à la figure 3.1, que quasiment tous les chemins de gradient finissent leur course au niveau d'un noyau ; ainsi les chemins de gradient sont « attirés » par les noyaux, c'est pourquoi on dit de ces derniers qu'ils sont des « attracteurs nucléaires » (NA pour « Nuclear Attractor »). Les noyaux sont a priori des points où le gradient de densité s'annule  $|\nabla\rho|=0$  (en réalité, la densité exacte au niveau des noyaux présente un point de rebroussement où le gradient n'est pas défini, mais l'assertion reste valable puisque la densité électronique est généralement calculée en utilisant des bases de gaussiennes qui ne présentent pas de points de rebroussement aux noyaux) et où les chemins de gradient, qui ne se croisent jamais entre eux, se rencontrent. Les points de l'espace où  $|\nabla\rho|=0$  sont appelés « points critiques » (CP pour « Critical Point »). Les NA sont un premier type de CP.

On se rend compte ensuite que chaque noyau domine un certain volume dans l'espace, attirant à lui tous les chemins de gradients qui s'y trouvent ; un chemin de gradient appartient toujours au même volume de telle sorte que la molécule se trouve partitionnée en plusieurs « bassins atomiques » disjoints. Selon la théorie QTAIM, un atome (dans une molécule) est défini par l'union d'un noyau et du bassin atomique qui lui est associé.



**Figure 3.2** : À droite, d'une part le bassin atomique d'un atome de brome dans la molécule  $C_2Br_6$ , délimité par deux surfaces interatomiques (IAS, en rouge) entre deux atomes de brome et entre un atome de brome et un carbone ; d'autre part l'IAS entre les deux atomes de carbone (en gris). A gauche, l'atome de carbone dans la molécule  $C_2Br_6$ , délimité par les quatre IAS impliquant le carbone considéré. À droite comme à gauche, la topologie de la molécule est bien visible avec les BCP en vert et les RCP en rouge, ainsi que les BP.

Il existe des chemins de gradient qui n'aboutissent pas en un NA ; ils finissent leur course en des CP n'appartenant à aucun bassin atomique. Ces CP, qui se trouvent entre deux noyaux, sont situés sur des surfaces séparant deux bassins atomiques (voir figure 3.2) ; ce sont les « surfaces interatomiques » (IAS pour « Interatomic Surface ») qui constituent les frontières entre atomes. Une IAS est composée de tous les chemins de gradients aboutissant en un CP qui ne soit pas un NA. Une IAS n'appartient à aucun atome et est un objet topologique indépendant. La principale propriété d'une IAS est qu'en tout point appartenant à celle-ci, le flux de gradient de densité est nul ; en d'autres termes, une IAS n'est traversée par aucun chemin de gradient.

$$\forall \vec{r} \in S, \mathbf{n}(\vec{r}) \cdot \nabla \rho(\vec{r}) = 0, \quad (3.3)$$

où  $\mathbf{n}(\vec{r})$  un vecteur unitaire localement orthogonal à la surface interatomique  $S$ .

Dans certains cas, des chemins de gradient peuvent aboutir en un attracteur (dominant un bassin dans l'espace et attirant à lui les chemins de gradient qui s'y trouvent) qui ne coïncide avec aucun noyau. Ce type d'attracteur est appelé « attracteur non nucléaire »[208-212] (NNA pour « Non Nuclear Attractor »). Ce type d'attracteurs n'est pas un artefact dû à une quelconque approximation et se retrouve dans le cas de la molécule  $Li_2$  (par exemple) entre les deux noyaux de lithium ; on le retrouve dans le cas de petits clusters de lithium (jusqu'à  $Li_6$ ) ainsi que dans le cas de clusters de sodium et même dans certains solides. D'un point de vue topologique, les attracteurs non nucléaires et les attracteurs nucléaires ont des propriétés similaires (nous opterons ainsi pour la notation (N)NA) ; comme nous le verrons un peu plus loin, ce sont des maxima en trois dimensions de la densité électronique. En théorie un atome dans une molécule peut s'étendre à l'infini dans la direction où il n'est pas borné par une IAS. En pratique en revanche, on se limite à un volume fini contenu par une surface d'isodensité de très faible valeur de  $\rho$ .

La topologie d'un système moléculaire est en partie décrite par les CP. Afin de distinguer les différents types de points critiques, de les caractériser et de les classer, il est utile d'étudier la densité électronique en ces points afin de déterminer si ce sont des maxima, des minima ou des points selle ; en trois dimensions, les points critiques comprennent en plus des minima et des maxima deux types de points selles. Pour ce faire, on considère la matrice Hessienne de la densité électronique (matrice 3x3, réelle et symétrique, dont les éléments sont les dérivées secondes de  $\rho$  par rapport aux différentes combinaisons des coordonnées spatiales  $x, y, z$ ) aux CP :

$$\underline{\underline{H}} = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial x \partial y} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial x \partial z} \\ \frac{\partial^2 \rho}{\partial y \partial x} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial y \partial z} \\ \frac{\partial^2 \rho}{\partial z \partial x} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial z \partial y} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2} \end{bmatrix} \quad (3.4)$$

On peut considérer que chacun des éléments de cette matrice décrit la courbure des chemins de gradients selon une direction donnée. L'expression de la Hessienne dépend du système de coordonnées  $x, y, z$  choisi. En diagonalisant la Hessienne on obtient les valeurs propres  $\lambda_1, \lambda_2$  et  $\lambda_3$  correspondant aux courbures intrinsèques (le long des axes de courbures principaux), associées aux vecteurs propres  $\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2$  et  $\mathbf{u}_3$  correspondant aux axes de courbure



principaux. Par convention, on prend  $\lambda_1 \leq \lambda_2 \leq \lambda_3$ . Le signe de ces valeurs propres est important ; une courbure négative (ou positive) implique que la densité électronique est maximale (ou minimale) le long de l'axe de courbure considéré. La trace de la Hessienne définit le « Laplacien » de la densité électronique (dont nous reparlerons un peu plus tard) défini par l'équation suivante :

$$\nabla^2 \rho(\vec{r}) = \text{Tr}[\underline{\underline{H}}] = \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2} = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3. \quad (3.5)$$

L'ensemble des valeurs propres de la Hessienne de la densité en un point critique définit le « spectre » de ce dernier. Le « rang »  $r$  d'un CP est le nombre de valeurs propres non nulles de la Hessienne de  $\rho$  en ce point. La « signature » d'un CP quant à elle est la somme des signes des valeurs propres. Les CP sont ainsi classés suivant leur rang et leur signature  $(r, s)$ . Le tableau 3.1 présente les différents points critiques de rang 3.

$(r, s)$	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_3$	Type - Nom (Acronyme)
(3, -3)	-	-	-	Maximum local – Attracteur (non) nucléaire (N(NA))
(3, +1)	-	+	+	Point selle – Point critique d'anneau (RCP)
(3, -1)	-	-	+	Point Selle – Point critique de liaison (BCP)
(3, +3)	+	+	+	Minimum local – Point critique de cage (CCP)

**Tableau 3.1 :** Classement des différents types de points critiques en terme de leur rang et de leur signature.

Les points critiques de rang inférieur à 3 ( $r < 3$ ) sont dits dégénérés. Ils possèdent au moins une courbure (valeur propre) nulle et sont topologiquement instables. Une petite perturbation de la densité due à un déplacement des noyaux conduirait à la disparition d'un tel CP ou de son évolution vers un nombre de CP de rang 3. Pour un même système, les nombres de points critiques non-dégénérés de chaque type sont liés entre eux par une relation appelée « règle de Poincaré-Hopf » :

$$n_{(N)NA} - n_{BCP} + n_{RCP} - n_{CCP} = 1. \quad (3.6)$$

où  $n_{(N)NA}$ ,  $n_{BCP}$ ,  $n_{RCP}$  et  $n_{CCP}$  le nombre de (N)NA, BCP, RCP et CCP respectivement. Les nombres  $n_{(N)NA}$ ,  $n_{BCP}$ ,  $n_{RCP}$  et  $n_{CCP}$  sont caractéristiques de la structure d'une molécule. En pratique (lors d'un calcul), une violation de la règle de Poincaré-Hopf indique que la structure

de la molécule est incomplète, i. e. qu'un ou plusieurs points critiques n'ont pas été détectés. En revanche, si la règle est satisfaite, cela n'implique pas nécessairement que l'ensemble de CP associé à la topologie d'une molécule soit complet.

On remarquera en observant la figure 3.2 que les « points critiques de liaison » ou BCP relient deux (N)NA à travers une « ligne » qui passe par ces derniers. Cette ligne est appelée « ligne d'interaction atomique » (AIL pour « Atomic Interaction Line »). L'AIL est en fait composée de deux chemins de gradient ayant pour origine le même BCP et reliant chacun des deux (N)NA. Si le système est à l'équilibre (un minimum sur la surface d'énergie potentielle, i. e. les forces agissant sur les noyaux étant nulles), on parle alors de chemin de liaison (BP pour « Bond Path ») plutôt que d'AIL. La théorie QTAIM propose ainsi une définition claire et univoque de la liaison chimique : deux atomes sont chimiquement liés s'il y a présence d'un BCP entre eux, ce qui bien sûr entraîne l'apparition d'un BP. Cette définition de la liaison chimique est valable quel que soit le type de liaison : covalente, ionique, van der Waals, etc. L'ensemble de tous les BP constitue ce que l'on appelle le « graphe moléculaire » (MG pour « Molecular Graph »), qui schématise ainsi la « structure » du système moléculaire étudié en représentant la connectivité topologique entre les différents atomes. Il ne faut pas confondre la structure d'un système avec sa géométrie ; en effet, plusieurs géométries peuvent avoir une même structure.

Les différents CP de rang 3 ont un sens physique clair, ils permettent de décrire la distribution des électrons entre les atomes. Tout d'abord, un BCP ou  $(3, -1)$  est en fait un minimum de densité le long du chemin de liaison et un maximum par rapport à tout déplacement latéral dans le plan tangent à l'IAS. Un RCP apparaît quant à lui au centre de plusieurs liaisons lorsque celles-ci forment un cycle. Un nombre infini de chemins de gradients apparaissent au RCP et finissent leur course au niveau d'un BCP ou d'un (N)NA ; ces lignes définissent une surface (bornée par le cycle en question) sur laquelle le RCP constitue un minimum de densité électronique. Il existe deux chemins de gradient ayant comme origine un point à l'infini et terminant leur course au RCP ; ils définissent une ligne (qui est au RCP ce que le BP est au BCP) le long de laquelle le RCP constitue un maximum de densité. Le BCP et le RCP sont ainsi deux points selle complémentaires (l'un étant en quelque sorte l'inverse de l'autre). Enfin et comme nous l'avons vu plus haut, un (N)NA ou  $(3, -3)$  est un maximum de densité électronique en 3D, tandis qu'un CCP ou  $(3, +3)$  est un

minimum de densité en 3D. Il est à noter qu'un chemin de gradient ne peut jamais finir sa course en un CCP.

### 3.1.3. Propriétés locales aux points critiques

Il est possible d'évaluer nombre de propriétés locales aux points critiques. Cela se révèle être un outil puissant pour caractériser les interactions entre atomes ; on peut par exemple caractériser les liaisons chimiques en évaluant ces propriétés aux BCP, ce qui permet de différencier les liaisons et de les classer selon leur type (covalentes, ioniques, van der Waals...).

#### 3.1.3.1. Densité électronique aux CP

Evaluer la densité électronique aux points critiques de liaison permet de calculer de manière empirique l'ordre de liaison (« BO » pour « Bond Order ») ; on peut ainsi avoir une estimation de la force de liaison.

$$BO = \exp[A(\rho_{BCP} - B)]. \quad (3.7)$$

avec  $A$  et  $B$  des constantes dépendant du couple d'atomes  $A, B$ . De manière générale, nous avons  $\rho_{BCP} > 0,20$  pour les interactions dites « partagées » ou « polaires », qui représentent les liaisons de type covalent, et  $\rho_{BCP} < 0,10$  pour les interactions dites « à couches fermées », i. e. liaisons ioniques, interactions de van der Waals, liaison hydrogène, etc.

#### 3.1.3.2. Ellipticité

L'ellipticité au BCP, que l'on notera  $\varepsilon_{BCP}$ , est définie comme étant :

$$\varepsilon_{BCP} = (\lambda_1 / \lambda_2 - 1). \quad (3.8)$$

Avec  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  des valeurs propres de la Hessienne de la densité électronique au BCP. Cette quantité estime dans quelle mesure la densité électronique est déformée dans une direction par rapport à une autre (en d'autres termes, comment la densité s'accumule préférentiellement selon l'axe en question), les deux directions définissant un plan orthogonal au BP (ou à l'AIL). Lorsque  $\varepsilon_{BCP} = 0$ , i. e. lorsque  $\lambda_1 = \lambda_2$ , la liaison possède une symétrie cylindrique. Dans le cas d'une liaison multiple, l'ellipticité au BCP permet de mesurer le caractère  $\pi$  de la liaison,  $\varepsilon_{BCP}$  augmentant avec l'augmentation du caractère  $\pi$ . Pour une liaison double on aura une valeur de  $\varepsilon_{BCP}$  maximale ; la valeur de l'ellipticité redescend ensuite à 0 pour une liaison

triple (BO=3) où l'on retrouve à nouveau une symétrie cylindrique (liaison avec deux composantes  $\pi$  perpendiculaires).

### 3.1.3.3. Laplacien de la densité électronique aux CP

Le Laplacien de la densité électronique  $\nabla^2\rho(\vec{r})$  (défini plus haut comme étant la trace de la Hessienne) évalué au BCP traduit un appauvrissement (ou un enrichissement) local de la densité électronique si  $\nabla^2\rho_{BCP} > 0$  (ou si  $\nabla^2\rho_{BCP} < 0$ ). Pour des interactions à électrons partagés, il y a accumulation de la densité électronique entre deux noyaux ; on a donc des valeurs de  $\rho_{BCP}$  relativement importantes et  $\nabla^2\rho_{BCP} < 0$ . Pour des interactions à couches fermées en revanche, on observe un appauvrissement de la densité électronique entre les noyaux ; on a ainsi de faibles valeurs de  $\rho_{BCP}$  et  $\nabla^2\rho_{BCP} > 0$ . Ces deux types d'interactions constituent des cas limites entre lesquels il existe divers types d'interactions intermédiaires. En pratique, on utilise plutôt la quantité  $L$  telle que :  $L = -\nabla^2\rho$ . La visualisation du Laplacien de la densité électronique (voir figure 3.3) permet de mettre en évidence des zones de concentration de charge entre les atomes (en rouge), zones correspondant aux couches de valence ; il est ainsi possible de faire le lien avec les modèles de Lewis et VSEPR[213, 214], impliquant des paires d'électrons localisées.

### 3.1.3.4. Densité d'énergies potentielle et cinétique aux CP

Le signe de la valeur du Laplacien au BCP peut être relié à un excès de densité d'énergie potentielle  $\mathcal{V}(\vec{r})$  (baisse locale de la valeur de  $\mathcal{V}(\vec{r})$ ), de signe toujours négatif si  $\nabla^2\rho_{BCP} < 0$ , ou inversement à un excès de densité d'énergie cinétique  $G(\vec{r})$  (de signe toujours positif) lorsque  $\nabla^2\rho_{BCP} > 0$  ; les deux quantités ainsi que le Laplacien étant reliés par l'expression locale du théorème du viriel :

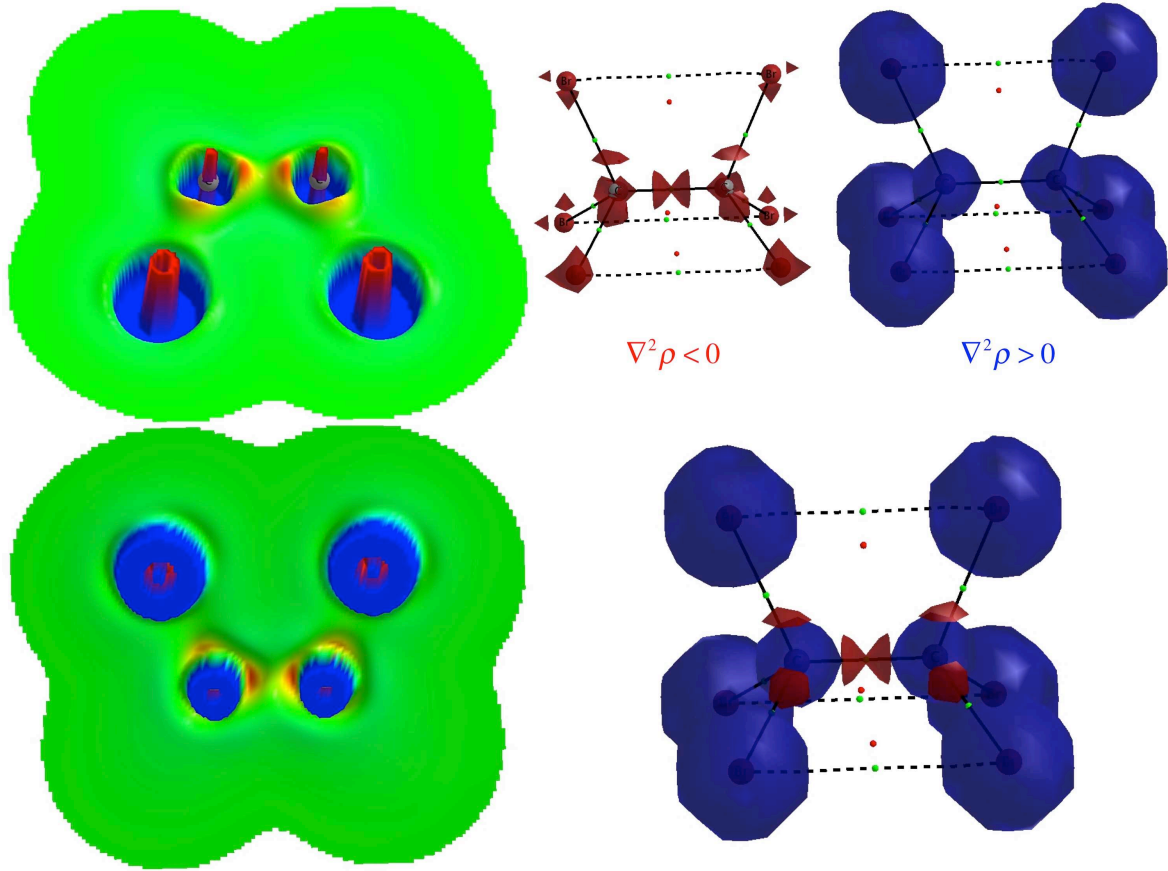
$$2G(\vec{r}) + \mathcal{V}(\vec{r}) = \frac{1}{4}\nabla^2\rho(\vec{r}). \quad (3.9)$$

Les densités d'énergie potentielle  $\mathcal{V}(\vec{r})$  et d'énergie cinétique  $G(\vec{r})$  sont définies par l'expression :

$$\begin{cases} \mathcal{V}(\vec{r}) = -\vec{r} \cdot \nabla \cdot \vec{\sigma} + \nabla \cdot (\vec{r} \cdot \vec{\sigma}) \\ G(\vec{r}) = \frac{1}{2}n \int_{x_2} \dots \int_{x_n} [\nabla\Psi^* \cdot \nabla\Psi] dx_2 \dots dx_n \end{cases} \quad (3.10)$$

$\vec{\sigma}$  étant le tenseur de contrainte quantique (tenseur dyadique) défini par :

$$\bar{\sigma}(\vec{r}) = \frac{1}{4} \left[ n \int_{x_2} \dots \int_{x_n} (-\nabla\Psi\nabla\Psi^* + \Psi^*\nabla\nabla\Psi - \nabla\Psi^*\nabla\Psi + \Psi\nabla\nabla\Psi^*) dx_2 \dots dx_n \right]. \quad (3.11)$$



**Figure 3.3 :** Le Laplacien de la densité électronique  $\nabla^2 \rho$ . À gauche un graphe en relief et à droite des isosurfaces (+/- 0,3).

### 3.1.3.5. La fonction source

Outre l'évaluation de la densité électronique aux CP, il est possible d'exprimer la valeur de cette même densité en n'importe quel point de l'espace comme étant une somme de contributions associées à chacun des atomes. Cela se fait en utilisant la fonction source[215-219] (SF pour « Source function ») :

$$\rho(\vec{r}) = -\frac{1}{4\pi} \int \frac{\nabla^2 \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 r'. \quad (3.12)$$

qui considère la densité électronique  $\rho(\vec{r})$  en chaque point de l'espace  $\vec{r}$  comme étant l'intégrale des contributions de sources locales agissant à tous les autres points  $\vec{r}'$ . En

intégrant sur les bassins atomiques de la partition QTAIM au lieu d'intégrer sur tout l'espace, on obtient :

$$\rho(\vec{r}) = -\frac{1}{4\pi} \sum_i \int_{\Omega_i} \frac{\nabla^2 \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 r' = \sum_i S(r, \Omega_i). \quad (3.13)$$

Chacune des contributions atomiques (associée à un seul bassin) est de la forme

$$S(r, \Omega_i) = -\frac{1}{4\pi} \int_{\Omega_i} \frac{\nabla^2 \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 r' ;$$

elle est appelée « Source » lorsque sa valeur est positive et « Sink » lorsque sa valeur est négative. Il est intéressant d'évaluer la fonction source aux points critiques de liaison par exemple ; cela permet de savoir quels atomes contribuent le plus à la liaison.

### 3.1.4. Propriétés atomiques intégrées

L'un des principaux atouts de la théorie QTAIM est sa capacité à partitionner une molécule en atomes disjoints (AIM), séparés par des surfaces de flux nul (IAS). Une telle partition permet de décomposer des propriétés électroniques moléculaires en contributions « atomiques », spécifiques à chaque atome, le tout dans le cadre d'un formalisme rigoureux. En effet, « l'atome dans une molécule » (AIM) évoqué jusque là n'est pas qu'une entité purement topologique. L'AIM est un concept fermement ancré dans la mécanique quantique[220] puisque la théorie QTAIM elle-même peut être considérée comme une généralisation de la mécanique quantique appliquée aux systèmes quantiques ouverts[207, 221] ; l'AIM étant un « système ouvert propre » tel que défini par Bader, c'est à dire un sous-espace satisfaisant le principe d'action stationnaire de Schwinger[222, 223] (théorie quantique des champs). La formulation de la mécanique quantique pour un système ouvert propre se trouve considérablement simplifiée par l'annulation de certains termes surfaciques grâce à la présence de surfaces de flux nul (IAS) bornant l'AIM et ce, en vertu du théorème de la divergence de Gauss.

#### 3.1.4.1. Energie d'un AIM

Il existe une formulation alternative (équivalente) à celle de l'équation (3.10) pour la densité d'énergie cinétique[224, 225].

$$K(\vec{r}) = -\frac{1}{4} n \int_{x_2} \dots \int_{x_n} [\Psi^* \nabla^2 \Psi + \Psi \nabla^2 \Psi^*] dx_2 \dots dx_n. \quad (3.14)$$

Les deux types de densité d'énergie cinétique sont reliés par la relation suivante, qui fait intervenir le Laplacien de la densité électronique[226] :

$$K(\vec{r}) = G(\vec{r}) - \frac{1}{4} \nabla^2 \rho(\vec{r}). \quad (3.15)$$

L'intégrale de chacune des densités d'énergie cinétique  $K(\vec{r})$  et  $G(\vec{r})$  sur un volume arbitraire  $\omega$  donnera deux résultats différents car l'intégrale du Laplacien ne s'annule pas,  $\int_{\omega} \nabla^2 \rho(\vec{r}) d^3r \neq 0$ . Obtenir deux valeurs différentes de l'énergie cinétique pour un même volume n'a physiquement pas de sens. A priori, l'énergie cinétique d'un volume quelconque n'est pas définie de manière univoque. Cependant, l'intégrale dont il est question ici s'annule dans deux cas particuliers : le premier cas étant le système dans son ensemble, le second étant celui d'un système ouvert propre. En écrivant l'intégrale de l'équation (3.15) sur le domaine arbitraire  $\omega$  on a :

$$K(\omega) = G(\omega) - \frac{1}{4} \int_{\omega} \nabla \cdot \nabla \rho(\vec{r}). \quad (3.16)$$

Si le volume  $\omega$  est borné par une surface  $S(\omega, \vec{r})$ , alors l'intégrale de volume dans le deuxième terme de droite peut être transformée en intégrale de surface en utilisant le théorème de la divergence de Gauss :

$$\int_{\omega} \nabla \cdot \nabla \rho(\vec{r}) \equiv \iiint_{\omega} \nabla \cdot \nabla \rho(\vec{r}) = \iint_S dS(\omega, \vec{r}) \nabla \rho(\vec{r}) \cdot \mathbf{n}(\vec{r}). \quad (3.17)$$

$\mathbf{n}(\vec{r})$  étant un vecteur unitaire orthogonal à la surface  $S(\omega, \vec{r})$ . Dans le cas où  $S(\omega, \vec{r})$  est une surface de flux nul, que l'on notera  $S(\Omega, \vec{r})$ , (une IAS par exemple) on a  $\nabla \rho(\vec{r}) \cdot \mathbf{n}(\vec{r}) = 0$  pour tous les points appartenant à la surface, et ainsi :

$$\iint_S dS(\Omega, \vec{r}) \nabla \rho(\vec{r}) \cdot \mathbf{n}(\vec{r}) = 0. \quad (3.18)$$

Pour un système ouvert propre  $\Omega$ , nous avons donc :

$$K(\Omega) = G(\Omega) = T(\Omega). \quad (3.19)$$

L'énergie cinétique d'un AIM est donc définie de façon univoque. La différence entre  $K(\Omega)$  et  $G(\Omega)$  devant être exactement nulle pour un AIM, tout écart par rapport à la valeur zéro peut être considéré comme une erreur d'intégration. Puisque l'intégrale du Laplacien sur un bassin atomique  $\Omega$  est nulle, si on intègre l'équation (3.9) sur  $\Omega$  on obtient une relation pour le viriel atomique.

$$-2T(\Omega) = \mathcal{V}(\Omega). \quad (3.20)$$

$\mathcal{V}(\Omega)$  étant le viriel total pour l'AIM  $\Omega$ . L'énergie électronique « atomique » pour l'atome  $\Omega$  est :

$$E^{el}(\Omega) = T(\Omega) + \mathcal{V}(\Omega). \quad (3.21)$$

Pour un système à l'équilibre, i. e. dont la géométrie est optimisée, les forces (de Hellmann-Feynman) agissant sur les noyaux sont nulles, le viriel est égal à l'énergie potentielle  $\mathcal{V} = V$ . L'équation (3.20) devient donc :

$$-2T(\Omega) = V(\Omega). \quad (3.22)$$

avec  $V(\Omega)$  l'énergie potentielle de l'AIM  $\Omega$ . L'énergie totale d'un atome  $E(\Omega)$  peut ainsi être obtenue seulement à partir de l'énergie potentielle ou de l'énergie cinétique.

$$E(\Omega) = E^{el}(\Omega) = T(\Omega) + V(\Omega) = -T(\Omega) = \frac{1}{2}V(\Omega). \quad (3.23)$$

L'énergie moléculaire totale  $E^{tot}$  s'exprime comme étant la somme des énergies atomiques  $E(\Omega_i)$  :

$$E^{tot} = \sum_{i=1}^N E(\Omega_i). \quad (3.24)$$

L'équation (3.24) est très importante car elle exprime la propriété d'additivité des énergies atomiques. Une telle partition permet par exemple d'expliquer l'origine atomique de la différence d'énergie entre deux isomères.

Il est à noter qu'en pratique, dans le cas de calculs de structure électronique, le théorème du viriel qui est exprimé par l'équation (3.24) n'est pas toujours satisfait exactement ( $-2T(\Omega) \approx V(\Omega)$ ) en raison de la propagation d'erreurs (due à la taille de la base, à des forces résiduelles sur les noyaux et autres erreurs numériques). En conséquence, la somme des énergies atomiques ne donne pas exactement l'énergie moléculaire totale. Une solution à ce problème consiste à mettre à l'échelle l'ensemble des valeurs des énergies cinétiques atomiques  $T(\Omega)$  en multipliant chacune de ces dernières par un facteur  $1 - \gamma$  au lieu de -1 pour obtenir les énergies atomiques totales  $E(\Omega)$ ; avec  $\gamma = -\frac{V}{T}$ . Un problème similaire se pose dans le cas de calculs DFT-KS en raison de la contribution de l'énergie cinétique de corrélation  $T_c$  (en plus de celle de Kohn-Sham  $T_s$ ) qui n'est pas prise en compte dans ce type de formalisme. La solution consiste soit à mettre à l'échelle les énergies, comme expliqué précédemment, soit à prendre en compte la contribution  $T_c$  dans les calculs QTAIM.



La valeur moyenne d'une propriété  $O$  évaluée sur un bassin atomique  $\Omega$  est calculée à partir de la relation suivante :

$$O(\Omega) = \langle \hat{O} \rangle_{\Omega} = \int_{\Omega} \underbrace{\left\{ \int_{x_2} \cdots \int_{x_n} \frac{n}{2} [\Psi^* \hat{O} \Psi + (\hat{O} \Psi) \Psi^*] dx_2 \cdots dx_n \right\}}_{\rho_o(\vec{r})} d^3r. \quad (3.25)$$

$\hat{O}$  étant un opérateur monoélectronique ou une somme d'opérateurs monoélectroniques. La propriété atomique  $O(\Omega)$  est déterminée en intégrant la densité de la propriété  $O$ ,  $\rho_o(\vec{r})$  sur le bassin atomique. La valeur moyenne de l'observable évaluée sur toute la molécule  $\langle \hat{O} \rangle_{molécule}$  est égale à la somme de ses contributions atomiques.

$$\langle \hat{O} \rangle_{molécule} = \sum_{i=1}^N O(\Omega). \quad (3.26)$$

#### 3.1.4.2. Population électronique atomique et charge atomique

Si l'on pose  $\hat{O} = 1$ , l'équation (3.25) donnera la population électronique  $n(\Omega)$  du bassin atomique  $\Omega$  :

$$n(\Omega) = \int_{\Omega} \rho(\vec{r}) d^3r. \quad (3.27)$$

La charge de l'atome  $\Omega$  quant à elle est obtenue en soustrayant  $n(\Omega)$  de la charge nucléaire  $Z_{\Omega}$  :

$$q(\Omega) = Z_{\Omega} - n(\Omega). \quad (3.28)$$

#### 3.1.4.3. Volume atomique

Le volume d'un atome  $v(\Omega)$  est défini comme étant l'espace délimité par l'intersection entre la (ou les) IAS bornant le bassin atomique  $\Omega$  de l'intérieur et l'enveloppe d'isodensité extérieure (de faible valeur de  $\rho$ ) délimitant la zone où l'on considère que le gradient de densité s'annule (en théorie à l'infini). En pratique on prend comme valeur de la densité  $\rho = 0,001$  u.a. Cette isosurface permet de retrouver les volumes de van der Waals expérimentaux en phase gaz ainsi que de tenir compte de 99% de la population électronique de la molécule.

### 3.1.4.4. Laplacien atomique

Tout comme il est possible d'évaluer le Laplacien de la densité électronique aux points critiques, on peut intégrer ce dernier sur un bassin atomique  $\Omega$ .

$$L(\Omega) = K(\Omega) - G(\Omega) = -\frac{1}{4} \int_{\Omega} [\nabla^2 \rho(\vec{r})] d^3r = -\frac{1}{4} \oint dS(\Omega, \vec{r}) \nabla \rho(\vec{r}) \cdot \mathbf{n}(\vec{r}). \quad (3.29)$$

Comme l'atome  $\Omega$  est un AIM, donc un système ouvert propre délimité par des surfaces de flux de gradient nul, on a :

$$L(\Omega) = 0. \quad (3.30)$$

comme mentionné plus haut. La valeur du Laplacien intégré sur un AIM, qui doit se rapprocher le plus de zéro, constitue une mesure de la qualité, de la précision de l'intégration atomique. Une valeur du Laplacien inférieure à  $10^{-3}$  semble acceptable.

### 3.1.4.5. Moment dipolaire atomique

Il est possible d'exprimer la population électronique d'un atome  $n(\Omega)$  comme un moment électrostatique en utilisant la relation :

$$n(\Omega) = \int_{\Omega} \rho(\vec{r}) d^3r = -M_0(\Omega). \quad (3.31)$$

avec  $M_0(\Omega)$ , le moment électrostatique atomique d'ordre zéro, i. e. un monopôle, premier terme d'un développement multipolaire, les termes suivants étant les multipôles. Ainsi on définit le moment multipolaire d'ordre un, ou dipôle  $\mu(\Omega)$ , évalué sur un bassin atomique  $\Omega$  :

$$\mu(\Omega) = \begin{pmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\int_{\Omega} x_{\Omega} \rho(\vec{r}) d^3r \\ -\int_{\Omega} y_{\Omega} \rho(\vec{r}) d^3r \\ -\int_{\Omega} z_{\Omega} \rho(\vec{r}) d^3r \end{pmatrix} \equiv -\int_{\Omega} \vec{r}_{\Omega} \rho(\vec{r}) d^3r. \quad (3.32)$$

avec  $|\mu(\Omega)| = \sqrt{\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2}$ .  $\vec{r}_{\Omega} = \begin{pmatrix} x_{\Omega} \\ y_{\Omega} \\ z_{\Omega} \end{pmatrix}$  un vecteur ayant pour origine le noyau de l'atome

$\Omega$ . Le moment dipolaire atomique mesure la polarisation de la densité électronique, i. e. la déformation du nuage électronique par rapport à la densité sphérique de l'atome isolé. Outre cette contribution due à l'anisotropie de la distribution électronique à l'intérieur de chaque bassin, les contributions liées au transfert de charge entre atomes doivent être aussi considérées, si bien que le moment dipolaire moléculaire s'exprime comme suit :

$$\mu_{molécule} = \sum_{i=1}^N Z_{\Omega_i} \vec{R}_{\Omega_i} - \int_{\Omega} \vec{r} \rho(\vec{r}) d^3r. \quad (3.33)$$

où les vecteurs position électronique et nucléaire  $\vec{r}$  et  $\vec{R}$ , respectivement, sont mesurés à partir d'un repère commun tel que  $\vec{r} = \vec{r}_{\Omega} + \vec{R}_{\Omega}$ . L'équation (3.33) peut se réécrire :

$$\mu_{molécule} = \sum_{i=1}^N q(\Omega_i) \vec{R}_{\Omega_i} + \sum_{i=1}^N \mu(\Omega_i) = \mu_{CT} + \mu_{Atom}. \quad (3.34)$$

Le premier terme  $\mu_{CT}$  est lié au transfert de charge interatomique tandis que le second terme  $\mu_{Atom}$  est une contribution liée aux différentes polarisations intra-atomiques. Par exemple, pour la molécule CO, le transfert électronique du carbone vers l'oxygène, en conformité avec les différences d'électronégativité, est compensé par les deux moments dipolaires intraatomiques (phénomène de contre-polarisation[227]), expliquant la très faible valeur du moment dipolaire moléculaire total.

#### 3.1.4.6. Moment quadrupolaire atomique

Le moment quadrupolaire (multipôle d'ordre deux) atomique est un tenseur (matrice 3x3) symétrique, il a donc 9 composantes qui se réduisent à 5 composantes indépendantes en raison de la symétrie :

$$\underline{\underline{Q}}(\Omega) = \begin{pmatrix} Q_{xx} & Q_{xy} & Q_{xz} \\ Q_{yx} & Q_{yy} & Q_{yz} \\ Q_{yz} & Q_{yz} & Q_{zz} \end{pmatrix} = -\frac{1}{2} \begin{pmatrix} \int_{\Omega} (3x_{\Omega}^2 - |\vec{r}_{\Omega}|^2) \rho(\vec{r}) d^3r & 3 \int_{\Omega} x_{\Omega} y_{\Omega} \rho(\vec{r}) d^3r & 3 \int_{\Omega} x_{\Omega} z_{\Omega} \rho(\vec{r}) d^3r \\ 3 \int_{\Omega} y_{\Omega} x_{\Omega} \rho(\vec{r}) d^3r & \int_{\Omega} (3y_{\Omega}^2 - |\vec{r}_{\Omega}|^2) \rho(\vec{r}) d^3r & 3 \int_{\Omega} y_{\Omega} z_{\Omega} \rho(\vec{r}) d^3r \\ 3 \int_{\Omega} z_{\Omega} x_{\Omega} \rho(\vec{r}) d^3r & 3 \int_{\Omega} z_{\Omega} y_{\Omega} \rho(\vec{r}) d^3r & \int_{\Omega} (3z_{\Omega}^2 - |\vec{r}_{\Omega}|^2) \rho(\vec{r}) d^3r \end{pmatrix}. \quad (3.35)$$

La trace de ce tenseur, i. e. la somme des termes diagonaux, est égale à zéro. Pour une symétrie sphérique de la densité électronique, on aura  $Q_{xx} = Q_{yy} = Q_{zz} = 0$ . Le moment quadrupolaire est une autre mesure de la polarisation de la densité électronique atomique (déviation par rapport à la symétrie sphérique). Par exemple si la densité électronique d'un atome a la forme d'une sphère aplatie aux pôles (un sphéroïde oblate), alors  $Q_{zz} > 0$  ; si au

contraire la densité est un sphéroïde prolata (allongée dans la direction de l'axe  $z$ ), alors  $Q_{zz} < 0$ .

### 3.1.5. Indice de délocalisation

L'indice de délocalisation (DI pour « Delocalization Index »),  $\delta(A,B)$ , entre deux atomes  $A$  et  $B$  peut être considéré comme une mesure de l'ordre de liaison, i. e. du nombre de paires d'électrons partagées entre les deux atomes. Le DI s'exprime comme étant l'échange des électrons du bassin de l'atome  $A$  avec ceux du bassin de l'atome  $B$  [228-231] et s'exprime dans le cas d'une fonction d'onde monodéterminantale par :

$$\delta(A,B) = 2|F^\alpha(A,B)| + 2|F^\beta(A,B)|.$$

$$\text{avec } F^\alpha(A,B) = -\sum_i \sum_j \int_A dr_1 \int_B dr_2 \{ \Phi_i^*(\vec{r}_1) \Phi_j(\vec{r}_1) \Phi_j^*(\vec{r}_2) \Phi_i(\vec{r}_2) \} dr_2. \quad (3.36)$$

Cette quantité, bien que décrivant une liaison (ou interaction) entre deux atomes, peut être définie comme étant une propriété atomique car elle fait intervenir une double intégration de la densité électronique d'échange sur les bassins de deux AIM. La corrélation électronique a tendance à abaisser légèrement les valeurs de DI[232].

Il est à noter que la méthode QTAIM n'est pas l'unique schéma de partitionnement d'une molécule en atomes ; d'autres modèles existent aussi dont celui de Hirshfeld[233] par exemple.

## 3.2. Décomposition énergétique IQA

Les chimistes se représentent généralement les molécules comme des assemblages d'atomes ou de groupements d'atomes interagissant entre eux par des liaisons chimiques et possédant diverses propriétés plus ou moins transférables d'une molécule à une autre. Dans une démarche visant à relier ces concepts chimiques de base que sont (entre autres) l'atome et la liaison chimique à la mécanique quantique (dont les principaux résultats sont la fonction d'onde d'une molécule et son énergie associée), de nombreux modèles furent construits dans le but de partitionner/décomposer l'énergie totale d'une molécule en différentes contributions révélatrices et caractéristiques des concepts chimiques en question.

Parmi les schémas de partitionnement et les méthodes de décomposition énergétique proposés dans la littérature, certains s'appuient sur une description orbitale des fragments moléculaires, ce qui rend les composantes énergétiques (ou d'autres propriétés) extraites à partir de tels modèles dépendantes du protocole de calcul utilisé (les fonctions de base par exemple). D'autres partitions font appel à des références arbitraires pour décrire les fragments ou encore à des états intermédiaires fictifs pour décrire la formation des liaisons[234-238]. Aussi, nous avons vu dans ce qui précède que l'on pouvait partitionner des propriétés moléculaires (l'énergie entre autres) en contributions atomiques en usant du théorème du viriel[221, 239]. Cependant, cette méthode n'est valable que pour une géométrie à l'équilibre lorsque les forces de Hellmann-Feynman sur les noyaux s'annulent.

Une méthode de partitionnement/décomposition énergétique constituera un outil de choix pour les chimistes si cette dernière offre un moyen d'identifier les atomes et les groupes fonctionnels dans une molécule, dont les propriétés devront être transférables dans une certaine mesure ; elle devra aussi prendre en compte les énergies d'interaction entre atomes et fragments. La méthode devra être basée sur un formalisme rigoureux et être directement dérivée de la fonction d'onde sans dépendre des approximations utilisées pour calculer celle-ci. De plus, la partition devra être univoque et ne devra pas faire appel à une quelconque référence arbitraire. Elle devra permettre de retrouver l'énergie totale du système, obtenue par les calculs de chimie quantique. Une telle méthode existe bel et bien ; c'est l'approche « Interacting Quantum Atoms » (IQA)[240-242] développée par Pendás et son groupe.

L'approche IQA partitionne l'énergie totale d'un système moléculaire  $E_{tot}$  tout d'abord en une somme de termes intra-atomiques  $E_A^{self}$  et de termes d'interactions interatomiques  $E_{AB}^{int}$ .

$$E_{tot} = \sum_A E_A^{self} + \frac{1}{2} \sum_A \sum_{B \neq A} E_{AB}^{int}. \quad (3.37)$$

Pour ce faire, les matrices densité réduite d'ordre 1 et d'ordre 2 sont partitionnées sur les bassins atomiques QTAIM. Les matrices densité réduites d'ordre 1 et 2 sont définies respectivement comme :

$$\rho_1(\vec{r}_1; \vec{r}_1') = n \int \Psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) d^3r_2 \dots d^3r_n.$$

et

$$\rho_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2; \vec{r}_1', \vec{r}_2') = \frac{n(n-1)}{2} \int \Psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_n) \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_n) d^3r_3 \dots d^3r_n. \quad (3.38)$$

$\Psi$  étant la fonction d'onde polyélectronique du système à  $n$  électrons. L'énergie moléculaire totale exprimée grâce aux matrices densités s'écrit :

$$E_{tot} = E_e + E_{nn}.$$

$$\text{avec } \begin{cases} E_e = \int \hat{h} \rho_1(\vec{r}_1; \vec{r}_1') \Big|_{\vec{r}_1 = \vec{r}_1'} d^3 r_1 + \underbrace{\int \int \frac{\rho_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2; \vec{r}_1, \vec{r}_2)}{r_{12}} d^3 r_1 d^3 r_2}_{E_{ee}} \\ E_{nn} = \frac{1}{2} \sum_{A \neq B} E_{nn}^{AB} = \frac{1}{2} \sum_A \sum_{B \neq A} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \end{cases} \quad (3.39)$$

$\hat{h}$  étant l'opérateur hamiltonien monoélectronique usuel (contenant l'énergie cinétique  $T$  et l'attraction électron-noyau  $E_{ne}$ ), le terme  $\frac{1}{r_{12}} = \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$  la répulsion entre électrons et  $\rho_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2; \vec{r}_1, \vec{r}_2)$  l'élément diagonal de la matrice densité réduite d'ordre 2. Le terme de répulsion internucléaire  $E_{nn}$  se partitionne aisément en une somme de termes impliquant deux noyaux, contribuant aux interactions interatomiques  $E_{AB}^{int}$ . Pour obtenir une partition de l'énergie totale (de la forme de 3.35) il faut donc partitionner le terme d'énergie électronique  $E_e$ .

En définissant une fonction échelon de type Heaviside relative à un bassin atomique (qui joue le rôle poids) :

$$\Theta_{\Omega}(\vec{r}_1) = \begin{cases} 1 & \text{si } \vec{r} \in \Omega \\ 0 & \text{sinon} \end{cases}, \quad (3.40)$$

$$\text{avec } \sum_A \Theta_A(\vec{r}) = 1.$$

on arrive à construire une partition AIM (suivant les bassins atomiques) de la matrice densité d'ordre 1 :

$$\rho_1(\vec{r}_1; \vec{r}_1') = \sum_A \rho_1(\vec{r}_1; \vec{r}_1') \Theta_A(\vec{r}_1') = \sum_A \rho_1^A(\vec{r}_1; \vec{r}_1'). \quad (3.41)$$

ce qui conduit à la partition de toute propriété monoélectronique  $O$ , dont  $\hat{O}$  est l'opérateur, comme suit :

$$O = \int \hat{O} \rho_1(\vec{r}_1; \vec{r}_1') d^3 r_1 = \int \sum_A \hat{O} \rho_1^A(\vec{r}_1; \vec{r}_1') d^3 r_1 = \sum_A \int \Theta_A(\vec{r}_1') \hat{O} \rho_1(\vec{r}_1; \vec{r}_1') d^3 r_1 = \sum_A \int_{\Omega_A} \hat{O} \rho_1(\vec{r}_1; \vec{r}_1') d^3 r_1 = \sum_A O^A. \quad (3.42)$$

Puisque  $\hat{h} = \hat{T} + \hat{E}_{ne}$ , on a  $h = T + E_{en} = \sum_A h^A = \sum_A T^A + \sum_A E_{en}^A$ . Le premier terme de l'expression de l'énergie électronique dans l'équation (3.39) se trouve ainsi partitionné en contributions monoatomiques. L'attraction électron-noyau quant à elle se définit comme suit :

$$E_{en} = \sum_A \sum_B E_{en}^{AB} = \sum_A E_{en}^A. \quad (3.43)$$

avec  $E_{en}^{AB} = \int_{\Omega} \frac{\rho(\vec{r}_1) Z^B}{r_{1B}} d^3 r_1.$

$E_{en}^{AB}$  est l'énergie d'interaction électrostatique entre les électrons de l'atome  $A$  et le noyau de l'atome  $B$ . C'est un terme interatomique quand  $A \neq B$  ; dans le cas contraire ( $A = B$ ), cela devient un terme intra-atomique. On a en général  $E_{en}^{AB} \equiv E_{ne}^{BA} \neq E_{en}^{BA} \equiv E_{ne}^{AB}$ .

Une fois la partition de la matrice densité d'ordre 1 (monoélectronique) effectuée, c'est la matrice densité d'ordre 2 (contributions biélectroniques)  $\rho_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2; \vec{r}_1', \vec{r}_2')$  qui doit être partitionnée. Cela se fait également en utilisant des fonctions poids atomiques  $\Theta_{\Omega}(\vec{r})$ . Lee et Parr ont montré que si  $\rho = \rho_A + \rho_B = \Theta_A \rho + \Theta_B \rho$ , alors il existe une partition de la matrice densité d'ordre 2 qui fait que le second terme de l'énergie électronique dans l'équation (3.39) peut être décomposé en une somme de contributions monoatomiques et de contributions d'interactions (diatomiques) ayant un sens physique clair. Cette partition est de la forme :

$$\rho_2^{AB}(\vec{r}_1, \vec{r}_2; \vec{r}_1', \vec{r}_2') = \rho_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2; \vec{r}_1', \vec{r}_2') \cdot \left( \frac{1}{2} \right) \left[ \Theta_A(\vec{r}_1) \Theta_B(\vec{r}_2) + \Theta_B(\vec{r}_1) \Theta_A(\vec{r}_2) \right]. \quad (3.44)$$

On a finalement :

$$\rho_2 = \sum_{A,B} \rho_2^{AB}. \quad (3.45)$$

En effectuant cette partition de  $\rho_2$ , on partitionne également l'énergie de répulsion électron-électron :

$$E_{ee} = \frac{1}{2} \iint \sum_{A,B} \frac{\rho_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2; \vec{r}_1, \vec{r}_2)}{r_{12}} d^3 r_1 d^3 r_2 = \sum_A E_{ee}^{AA} + \frac{1}{2} \sum_A \sum_{B \neq A} E_{ee}^{AB}.$$

avec  $\left\{ \begin{array}{l} E_{ee}^{AA} = \frac{1}{2} \int_{\Omega_A} \int_{\Omega_A} \frac{\rho_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2; \vec{r}_1, \vec{r}_2)}{r_{12}} d^3 r_1 d^3 r_2 \\ E_{ee}^{AB} = \int_{\Omega_A} \int_{\Omega_B} \frac{\rho_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2; \vec{r}_1, \vec{r}_2)}{r_{12}} d^3 r_1 d^3 r_2 \end{array} \right. . \quad (3.46)$

En se basant sur la partition QTAIM de la densité électronique, on arrive donc à partitionner l'énergie d'une molécule en des contributions monoatomiques et des contributions diatomiques dites d'interaction (entre deux atomes). Ces contributions sont :

$$T^A, E_{ee}^{AA}, E_{en}^{AA}, E_{en}^{AB}, E_{ne}^{AB}, E_{nn}^{AB} \text{ et } E_{ee}^{AB}. \quad (3.47)$$

Evaluer le terme  $E_{ee}^{AB}$  nécessite une grande puissance de calcul en raison des intégrales biélectroniques qu'il contient et ce n'est qu'avec le développement d'un algorithme plus rapide[243, 244] pour calculer ces dernières qu'il a été possible de prendre en compte  $E_{ee}^{AB}$  dans une partition énergétique basée sur une partition QTAIM de la densité électronique.

Une fois l'énergie partitionnée en différentes contributions (3.45), ces dernières sont classées et réorganisées selon les idées de McWeeny[245] en les regroupant d'une part en termes monoatomiques ou monobassins et d'autre part en contributions d'interaction (à deux corps) :

$$E_{tot} = \sum_A T^A + \underbrace{E_{ee}^{AA} + E_{en}^{AA}}_{E_{self}^A} + \frac{1}{2} \sum_A \sum_{B \neq A} \underbrace{E_{nn}^{AB} + (E_{en}^{AB} + E_{ne}^{AB}) + E_{ee}^{AB}}_{E_{inter}^{AB}}. \quad (3.48)$$

L'équation (3.48) constitue l'équation principale du schéma de partition énergétique IQA. De plus, en incluant pour chaque atome les termes d'interaction de l'atome en question avec tous les autres dans le terme d'énergie monoatomique (self), on arrive à partitionner l'énergie moléculaire totale en contributions « atomique » (self+inter).

$$E_{tot} = \sum_A E_{self}^A + \frac{1}{2} \sum_A \sum_{B \neq A} E_{inter}^{AB} = \sum_A \left( E_{self}^A + \frac{1}{2} \sum_{B \neq A} E_{inter}^{AB} \right) = \sum_A E(A). \quad (3.49)$$

En plus de la partition évoquée précédemment, il est possible de partitionner la matrice densité d'ordre 2 en un terme de Coulomb et un terme d'échange auxquels sera rajouté par la suite un terme de corrélation :

$$\rho_2 = \rho_2^{Coul} + \rho_2^X + \rho_2^{corr}. \quad (3.50)$$

$$\text{avec } \begin{cases} \rho_2^{Coul}(\vec{r}_1, \vec{r}_2; \vec{r}_1, \vec{r}_2) = \rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2) \\ \rho_2^X(\vec{r}_1, \vec{r}_2; \vec{r}_1, \vec{r}_2) = -\rho_1(\vec{r}_2; \vec{r}_1) \rho_1(\vec{r}_1; \vec{r}_2) \end{cases}$$

Cela conduit à une décomposition de l'énergie de répulsion électron-électron  $E_{ee}^{AB}$  en un terme de Coulomb, d'échange et de corrélation :



$$\begin{aligned}
E_{ee}^{AB} = & \underbrace{\int_{\Omega_A} \int_{\Omega_B} \frac{\rho_2^{Coul}(\vec{r}_1, \vec{r}_2; \vec{r}_1, \vec{r}_2)}{r_{12}} d^3r_1 d^3r_2}_{E_{Coul}^{AB}} + \underbrace{\int_{\Omega_A} \int_{\Omega_B} \frac{\rho_2^X(\vec{r}_1, \vec{r}_2; \vec{r}_1, \vec{r}_2)}{r_{12}} d^3r_1 d^3r_2}_{E_X^{AB}} + \\
& \underbrace{\int_{\Omega_A} \int_{\Omega_B} \frac{\rho_2^{corr}(\vec{r}_1, \vec{r}_2; \vec{r}_1, \vec{r}_2)}{r_{12}} d^3r_1 d^3r_2}_{E_{cor}^{AB}}.
\end{aligned} \tag{3.51}$$

Cette opération permet de décomposer l'énergie d'interaction  $E_{inter}^{AB}$  en une partie dite classique (électrostatique) et une autre d'échange-corrélation, purement quantique (qui exprime en quelque sorte la covalence). Cela se justifie par le fait que les valeurs des énergies atomiques  $E_{self}^A$  (qui en général varient peu lors de réactions chimiques) sont supérieures à celles des énergies d'interactions  $E_{inter}^{AB}$  entre paires d'atomes ( $A, B$ ) (et ce, de plusieurs ordres de grandeur), et qu'il est donc nécessaire de connaître la nature de ces termes biatomiques pour étudier finement les interactions chimiques. On aura donc :

$$\begin{aligned}
E_{inter}^{AB} &= E_{cl}^{AB} + E_{xc}^{AB}. \\
\text{avec } \begin{cases} E_{cl}^{AB} &= E_{nm}^{AB} + E_{ne}^{AB} + E_{en}^{AB} + E_{Coul}^{AB}. \\ E_{xc}^{AB} &= E_X^{AB} + E_{corr}^{AB}. \end{cases}
\end{aligned} \tag{3.52}$$

Le schéma IQA est donc à la fois une partition énergétique se basant sur une partition QTAIM et une décomposition énergétique. C'est une partition en théorie exacte de l'énergie, dans la mesure où l'on récupère l'énergie moléculaire dans sa totalité lorsque l'on somme toutes les contributions (atomiques et d'interactions). De plus, les énergies atomiques étant additives, la partition peut être étendue aux groupements d'atomes, molécules et autres fragments ; ce qui permet d'étudier les interactions intramoléculaires aussi bien que les interactions intermoléculaires. La méthode IQA ne fait pas de distinction entre les atomes liés (connectés par une liaison chimique) et ceux non-liés ; cela en fait un outil puissant permettant d'étudier n'importe quel type d'interaction : que ce soit les liaisons covalentes, non-covalentes, liaisons de van der Waals et autres interactions.

C'est une méthode qui ne dépend d'aucune référence arbitraire (dans le calcul de la fonction d'onde) et d'aucun état (fictif) intermédiaire puisqu'elle est basée sur la densité électronique (les matrices densité réduites d'ordre un et deux) qui est une propriété physique du système. La partition IQA est valide en n'importe quel point de la surface d'énergie potentielle, y compris des géométries hors-équilibre, contrairement à la partition QTAIM

basée sur le théorème du viriel qui n'est valide qu'aux géométries à l'équilibre. L'approche IQA est valable pour tout type de fonction d'onde qu'elle soit mono-déterminant (HF) ou multi-déterminants. Il faut noter toutefois que, l'élément diagonal de la matrice densité d'ordre 2  $\rho_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2; \vec{r}_1, \vec{r}_2)$  étant très lourd à calculer pour des fonctions d'ondes corrélées, il est en pratique exprimé en fonction des orbitales naturelles (ON, orbitales qui diagonalisent la matrice densité d'ordre 1) en utilisant l'approximation de Müller[246], approximation qui est exacte pour des fonctions d'onde HF (monodéterminant).

Pour résumer, IQA est une méthode rigoureuse qui permet une étude qualitative aussi bien que quantitative des interactions chimiques, en révélant la nature physique de ces dernières. Elle est de plus en plus utilisée au sein de la communauté des chimistes théoriciens (plus particulièrement la communauté QCT). Son utilisation a contribué avec succès à mieux appréhender et à mieux décrire certains systèmes et phénomènes chimiques tels les liaisons au sein de molécules diatomiques[241, 247], certaines interactions non-covalentes comme la liaison hydrogène[248, 249] ou la liaison halogène, ainsi que les liaisons dans des complexes organométalliques[242, 250, 251].

### 3.3. IQA et la DFT-KS

Il faut noter que dans le cas particulier de la DFT-KS, la méthode IQA n'est plus « exacte » mais approximative[252, 253] dans la mesure où la somme de toutes les contributions ne donne pas l'énergie totale du système, tout comme pour les énergies viriel (la différence étant toutefois très faible). Cela s'explique principalement par le fait que ce sont les orbitales de Kohn-Sham qui sont utilisées pour évaluer respectivement les énergies cinétiques et d'échange.

Cependant, l'expression de l'énergie moléculaire totale dans le formalisme Kohn-Sham de la DFT est de la forme :

$$\begin{aligned}
E^{KS} = & T_s \left[ \left\{ \Phi_i^{KS} \right\} \right] + E_{nn} + \underbrace{\int \rho(\vec{r}) V_{s,ext}(\vec{r}) d^3r}_{E_{en}[\rho]} + \\
& \underbrace{\frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d^3r_1 d^3r_2}_{E_{ee}[\rho]} + \underbrace{E_{ee}^X + E_{ee}^{corr} + T_c[\rho]}_{E_{xc}[\rho]}. \tag{3.53}
\end{aligned}$$

$$\text{avec } E_{xc} = \frac{1}{2} \iint \frac{2\rho_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2; \vec{r}_1, \vec{r}_2) - \rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d^3r_1 d^3r_2 + T_c.$$

avec  $\{\Phi_i^{KS}\}$  les orbitales de Kohn-Sham,  $E_{ee}^X$  l'énergie d'échange,  $E_{ee}^{corr}$  l'énergie de corrélation électronique et  $E_{xc}$  l'énergie d'échange-corrélation regroupant les deux termes précédents. Les quatre premiers termes de l'équation (3.53) peuvent être partitionnés « exactement » (comme indiqué précédemment) selon la partition QTAIM de la densité électronique. Le terme d'échange-corrélation exact  $E_{xc}$  quant à lui n'est pas connu en DFT, étant approximé par une fonctionnelle d'échange-corrélation. L'expression de l'énergie d'échange-corrélation en DFT dépend donc du type de fonctionnelle utilisée (LDA, GGA, méta-GGA, hybride ...); c'est cette fonctionnelle qu'il faudra partitionner sur les AIM si l'on veut retrouver la propriété d'additivité des énergies atomiques. Pour l'instant, seules quelques fonctionnelles d'échange-corrélation ont fait l'objet d'une décomposition IQA sur une partition QTAIM (implémentée dans le logiciel d'analyse topologique QTAIM « AIMAll[254] ») à savoir : LSDA, B3LYP et M062X. L'évaluation des composantes intraatomiques et interatomiques du terme d'échange-corrélation DFT  $E_{xc}$  pose toutefois problème car ce dernier est (au moins en partie, et cela dépend de la fonctionnelle) un terme monoélectronique, comme  $E_X^{PBE}$  dans l'exemple qui suit :

$$E_{xc}^{PBE0} = \frac{1}{4} \underbrace{\left[ -\frac{1}{2} \iint \frac{|\rho_1^{KS}(\vec{r}_1; \vec{r}_2)|^2}{r_{12}} d^3r_1 d^3r_2 \right]}_{E_X^{HF}} + \frac{3}{4} \underbrace{\int e_X^{PBE}(\vec{r}) d^3r}_{E_X^{PBE}} + E_c^{PBE}. \tag{3.54}$$

la composante interatomique de l'énergie d'échange-corrélation  $E_{xc}^{AB}$  est donc en pratique approché par l'échange HF.

En ce qui concerne les autres fonctionnelles DFT, tout le terme d'échange-corrélation  $E_{xc}[\rho]$  est approché en utilisant la densité de paire associée aux orbitales de Kohn-Sham (système fictif). La matrice densité d'ordre 2 pour un système de Kohn-Sham (dont la

fonction d'onde est un monodéterminant) peut être exprimée en fonction de la matrice densité d'ordre 1. La densité de paire pour un tel système s'exprime alors comme suit :

$$\rho_2^{KS}(\vec{r}_1, \vec{r}_2; \vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{2} \left[ \rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2) - \rho_1^{KS}(\vec{r}_1; \vec{r}_2)^2 \right]. \quad (3.55)$$

En remplaçant  $\rho_2$  par  $\rho_2^{KS}$  dans l'équation (3.53), on obtient une expression approchée pour l'énergie d'échange-corrélation :

$$E_{XC}[\{\Phi_i^{KS}\}] = -\frac{1}{2} \iint \frac{|\rho_1^{KS}(\vec{r}_1; \vec{r}_2)|^2}{r_{12}} d^3r_1 d^3r_2 + T_c[\rho]. \quad (3.56)$$

On remarquera que l'intégrale dans l'équation (3.56) correspond à l'échange exact Hartree-Fock, calculé cependant à partir des orbitales de KS. C'est pourquoi  $E_{XC}[\{\Phi_i^{KS}\}]$  diffère de  $E_{XC}[\rho]$ . La contribution du terme  $T_c[\rho]$  étant complexe à implémenter (nécessite le potentiel d'échange-corrélation[255]) et généralement négligeable, il est tout simplement ignoré. Le terme  $E_{XC}[\{\Phi_i^{KS}\}]$ , qui dépend de la matrice densité d'ordre 1, peut maintenant être partitionné afin d'obtenir la partition IQA de l'énergie totale  $E^{KS}$ . C'est en raison de ces approximations de l'énergie d'échange-corrélation que l'on ne retrouve pas l'énergie moléculaire totale obtenue par les calculs DFT-KS.

La partition énergétique IQA se révèle être un outil très puissant pour étudier la nature des interactions chimiques, toutefois, elle présente certains inconvénients. Un premier désagrément d'IQA étant des temps de calcul relativement longs, principalement dus aux intégrales biélectroniques servant à exprimer les termes de répulsion interélectronique entre deux AIM. Ces temps de calculs peuvent devenir vite prohibitifs avec l'augmentation de la taille des systèmes étudiés ; évidemment, les temps de calcul dépendent aussi du nombre de fonctions de base utilisées pour décrire la fonction d'onde avec laquelle sont construites les matrices densité.

Un deuxième inconvénient de la méthode est le fait qu'elle génère une incroyable quantité de données dont il devient difficile d'extraire celles qui sont les plus pertinentes. Si l'on s'intéresse par exemple à deux composantes des énergies monoatomiques « self » ( $E_{\text{self}}^A$  et  $T(A)$ ) ainsi qu'aux trois composantes des énergies d'interaction diatomique  $E_{\text{inter}}^{AB}$ ,  $E_{\text{xc}}^{AB}$  et  $E_{\text{cl}}^{AB}$ , on aura  $\frac{3}{2}N^2 + \frac{1}{2}N$  valeurs à prendre en considération (avec  $N$  le nombre d'atomes du

système) ; pour un système comportant huit atomes (voir premier article) ce nombre sera donc de 100. Aussi, comment savoir parmi toutes les interactions possibles au sein d'un système celles qui influencent le plus une réaction chimique ? En effet, ce ne sont peut-être pas les interactions les plus fortes en amplitude qui sont les plus importantes si ces dernières évoluent peu au cours de la réaction ; au contraire, des interactions faibles en amplitude peuvent grandement influencer le cours d'une réaction si la nature de celles-ci change sensiblement. Ceci est illustré par des cas simples qui seront abordés plus tard dans la partie « résultats » de ce manuscrit.

Enfin, l'approche IQA n'offre pas de décomposition en contributions par orbitale, concept plus familier aux chimistes et toujours plus utilisé par ces derniers que la densité électronique.

## **PARTIE II : RÉSULTATS**



## INTRODUCTION

Dans cette partie nous présenterons les principaux résultats obtenus dans le cadre de ces travaux de thèse qui portent principalement sur l'étude des liaisons « faibles », ou non-covalentes. Les résultats seront présentés sous la forme d'articles, qui sont au nombre de quatre, déjà publiés dans des journaux internationaux à comité de lecture.

Au cours de cette thèse ont aussi été entamés des travaux qui portent sur l'étude de la réactivité de certains composés aromatiques vis-à-vis des réactions de substitution électrophiles (SEA). Cette étude ne fera pas l'objet d'une discussion approfondie dans ce manuscrit dans la mesure où elle n'est pas encore achevée. Nous en parlerons toutefois brièvement dans la partie « conclusion générale et perspectives » et en définirons le cadre général.

L'objectif de ces travaux de thèse est d'utiliser des outils modernes de chimie théorique afin d'analyser et de caractériser certaines interactions de type non-covalent et tâcher de mieux appréhender leur nature ainsi que leur rôle dans la réactivité des molécules étudiées.

Dans le premier article, nous revisiterons un type d'interactions intramoléculaires observées entre deux halogènes dans des dérivés substitués de l'éthane. Nous nous intéresserons à la nature (électrostatique et/ou covalente) de ces interactions et à l'influence du type d'halogène sur ces dernières. Le second article portera sur l'étude d'interactions entre atomes de fluor dans des dérivés du cyclohexane et de systèmes aromatiques. Cette étude est complémentaire d'un précédent travail mené par d'autres auteurs et vise à clarifier certains points et à répondre à certaines questions restées en suspens. Dans le troisième article, ce sera la liaison halogène intramoléculaire, que l'on retrouve dans certains systèmes de forme triangulaire synthétisés par Widner et. al.[73], qui sera étudiée et caractérisée. Nous la comparerons ensuite à sa version intermoléculaire. Enfin, dans le quatrième et dernier article nous présenterons une méthode de décomposition de grandeurs globales de DFT conceptuelle (dérivées de l'énergie) en contributions atomiques. Nous illustrerons cette méthode par l'étude de transferts de protons impliquant la rupture et la formation d'une liaison hydrogène.





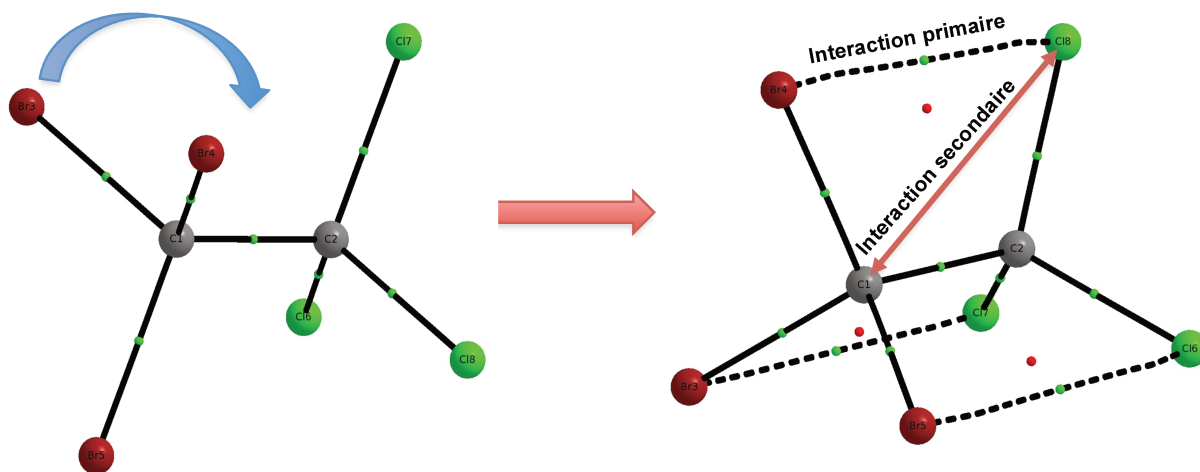
## CHAPITRE 4 : INTERACTIONS HALOGÈNE-HALOGÈNE DANS DES DÉRIVÉS PERHALOGÉNÉS DE L'ÉTHANE.

Ce travail porte sur l'étude des interactions halogène-halogène ( $X\cdots X$ ) intramoléculaires que l'on peut observer dans les dérivés perhalogénés de l'éthane. On ne retrouve dans littérature que peu d'études concernant ce genre d'interactions ; parmi ces dernières se trouve celle de Johansson et Swart, qui eux se sont limités aux dérivés fluorés et chlorés et se sont bornés à l'étude des minima globaux et des états de transition. Ils effectuèrent des calculs à un très haut niveau de théorie et firent usage de plusieurs méthodes d'analyse complémentaires (analyse topologique QTAIM, NCI et décomposition énergétique).

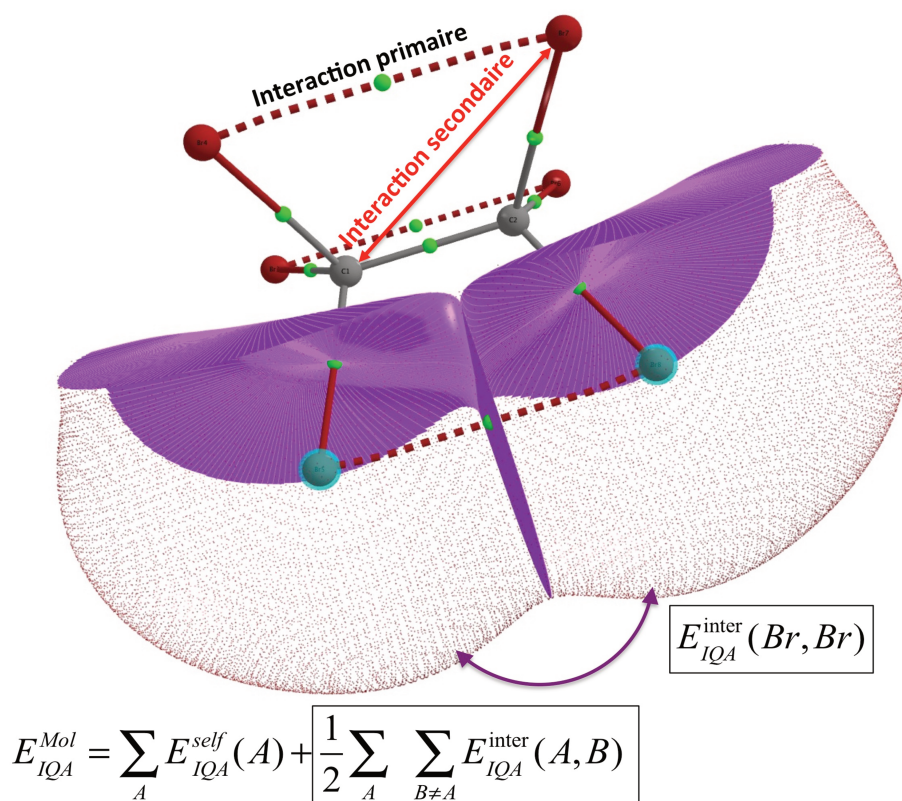
Dans notre étude, en plus des systèmes étudiés par Johansson et Swart, nous nous sommes aussi intéressés aux dérivés bromés correspondants et nous avons suivi l'évolution de l'interaction totale entre les deux halogènes le long du chemin d'isomérisation menant de la conformation décalée à la conformation éclipsée (voir figure 4.1). Nous avons observé tout d'abord l'évolution de la topologie QTAIM (apparition de points critiques (ou pas)) puis celle de l'énergie d'interaction entre les deux halogènes ( $E_{QA}^{inter}(X,X')$ ) dans l'article, voir figure 4.2), évaluée grâce au schéma de décomposition énergétique IQA.

La décomposition de cette énergie d'interaction totale en termes d'échange et électrostatique ( $E_{xc}(X,X')$  et  $E_{cl}(X,X')$  respectivement) nous a permis de mieux caractériser ce type d'interactions et de mieux décrire leur nature. Ensuite, la caractérisation des interactions secondaires (et de leurs composantes d'échange et électrostatique respectives) nous a renseigné sur le rôle très important de ces dernières dans la stabilisation des systèmes étudiés. Cela nous a en outre permis de rationaliser la présence ou non de points critiques dans les différentes topologies observées le long du chemin de torsion tout en mettant en lumière le rôle fondamental de l'échange dans ce type d'interactions.

Nous nous sommes aussi intéressés à l'évolution des indices de délocalisation le long du chemin de torsion et au rôle des énergies « self » i. e. monobassins dans la stabilisation des molécules ; nous avons enfin évalué l'effet du protocole de calcul et de la prise en compte (ou non) de la dispersion sur les résultats.



**Figure 4.1 :** Topologie des conformations décalée et éclipsée respectivement. Les BCP sont en vert et les RCP en rouge.



**Figure 4.2 :** Illustration de la décomposition énergétique IQA sur  $C_2Br_6$ . En mauve les surfaces interatomiques bornant deux atomes de brome.



Contents lists available at ScienceDirect

# Computational and Theoretical Chemistry

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/comptc](http://www.elsevier.com/locate/comptc)

## Halogen–halogen interactions in perhalogenated ethanes: An interacting quantum atoms study



Meziane Yahia-Ouahmed, Vincent Tognetti\*, Laurent Joubert\*

Normandy Univ., COBRA UMR 6014 &amp; FR 3038, Université de Rouen, INSA Rouen, CNRS, 1 rue Tesnière, 76821 Mont St Aignan Cedex, France

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 26 July 2014

Received in revised form 3 September 2014

Accepted 4 September 2014

Available online 16 September 2014

#### Keywords:

Halogen bonds

Quantum theory of atoms in molecules (QTAIM)

(QTAIM)

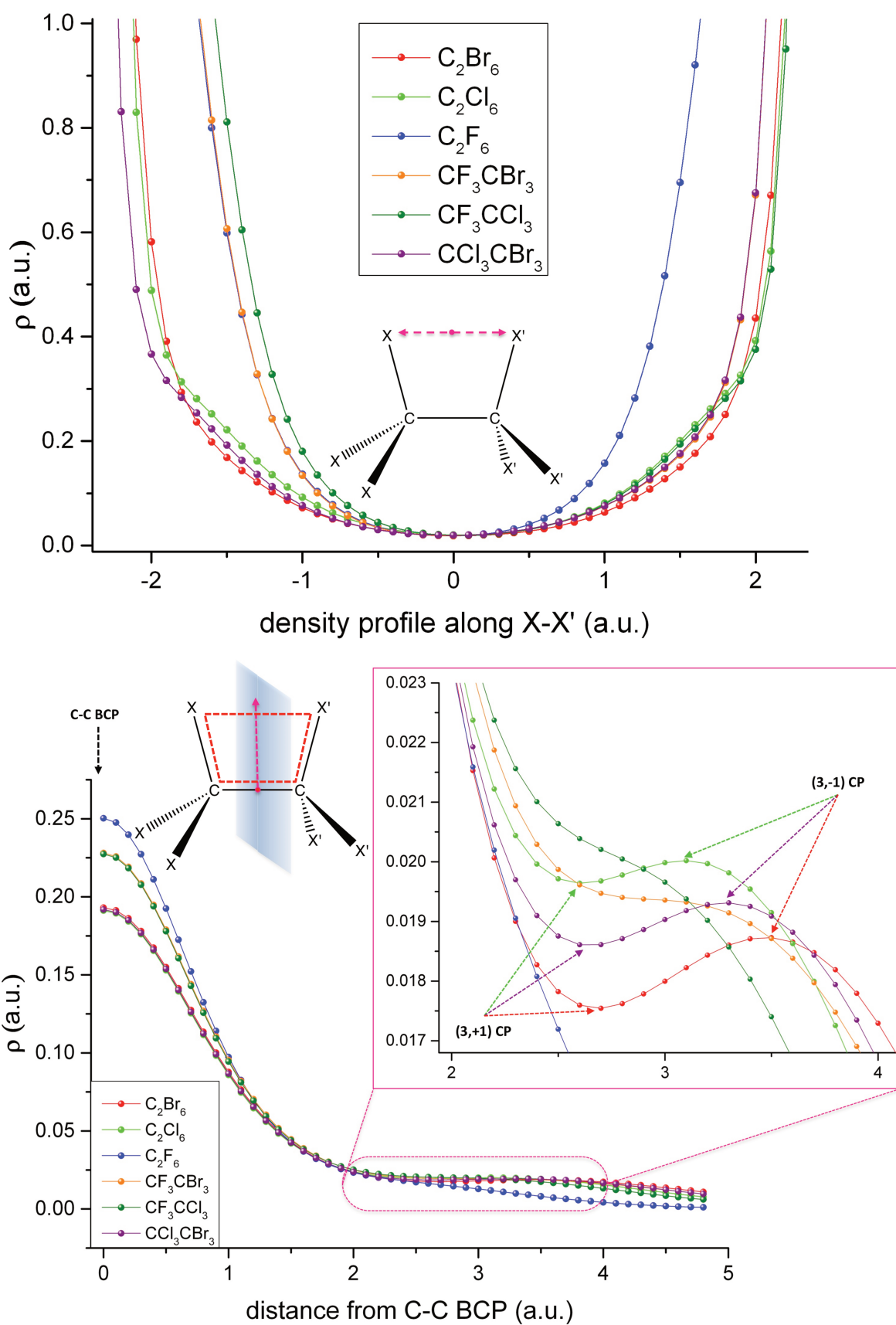
Interacting quantum atoms (IQA)

Bond critical points

### ABSTRACT

In this paper, intramolecular halogen–halogen interactions in perhalogenated ethanes  $CX_3-CX'_3$  ( $X, X' = F, Cl, Br$ ) were investigated using Bader's theory of Atoms in Molecules along the potential energy surface defined by the  $XCCX'$  torsion angle. Besides examining the topology of the electron density in terms of critical points, we made use of Pendás' interacting quantum atoms energy decomposition scheme in order to cast light on the nature of those interactions. Previous conclusions on the important role of the exchange interaction energy in such non-covalent interactions were confirmed, the presence or absence of bond critical points between halogens being rationalized in terms of the competition between primary and secondary exchange channels. Moreover, additional information was inferred from the source function that enables to quantify the role of distant atoms. Finally, we assessed the influence of the chosen computational protocol (basis set and dispersion correction) on the reported energetic decomposition.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.



**Figure 4.3 :** Profil de densité électronique au niveau de la « zone d'interaction » entre les deux halogènes.

La figure 4.3 représente les profils de densité électronique d'une part le long de la ligne d'interaction entre les deux halogènes (que l'on assimilera ici à un segment de droite), qu'il y ait ou non présence d'un CP entre ces derniers (figure du haut), et d'autre part le long de la ligne (ou demi-droite) qui part du CP (3,-1) entre les deux carbones et qui se prolonge vers la ligne d'interaction  $X \cdots X'$  dans le plan perpendiculaire à cette dernière (figure du bas).

Lorsqu'un CP (3,-1) apparaît entre les deux halogènes, un point critique d'anneau (3,+1) ou RCP apparaît aussi en vertu de la relation de Poincaré-Hopf. Comme signalé précédemment, le CP (3,+1) est un minimum de densité sur la surface définie par le « cycle » (en pointillés rouges). Ce minimum (local) de densité est clairement visible lorsque l'on suit la valeur de la densité électronique du CP C-C le long de la droite qui relie ce dernier au CP  $X-X'$  lorsque ce dernier existe (voir figure du bas); quand on continue à suivre la valeur de  $\rho$  au-delà de ce point, on voit bien que le CP (3,-1) est un maximum (local) le long de la droite en question, en fait un maximum dans le plan qui contient cette droite (plan représenté en bleu). Lorsque le CP  $X \cdots X'$  n'existe pas (dans les cas où un des halogènes est un atome de fluor), il n'y a pas de minimum (CP (3,+1)) ni de maximum (CP (3,-1)  $X \cdots X'$ ) locaux et la densité décroît de façon monotone en s'éloignant du CP C-C. En revanche, le long de la ligne d'interaction  $X \cdots X'$  existe toujours un minimum de densité (voire figure du haut).

La caractérisation des interactions  $X \cdots X$  dans les systèmes simples que nous venons de voir a mis en lumière le caractère singulier des interactions impliquant des atomes de fluor, par rapport à celles impliquant d'autres halogènes. Les interactions  $F \cdots F$  par exemple étant principalement de nature électrostatique, dues aux charges ponctuelles portées par les atomes plus précisément. Il se trouve que juste avant la publication de notre précédent travail a été publié un article traitant de ce type d'interactions entre fluors mais dans des systèmes un peu plus complexes, comprenant des dérivés fluorés de composés aromatiques. Ce travail a débouché sur des résultats apparemment contradictoires, alimentant une controverse quant à la capacité des approches topologiques locales (de type QTAIM locale ou NCI) à correctement décrire ce type d'interactions non-covalentes. Nous avons vu alors une opportunité d'apporter des informations complémentaires à cette étude en vue de dissiper le flou relatif aux contradictions évoquées et ainsi d'avoir une bien meilleure compréhension des interactions étudiées. Cela a donné lieu aux travaux exposés au chapitre suivant.



## **CHAPITRE 5 : COMMENTAIRE SUR L'ARTICLE : « ANALYSIS OF CF...FC INTERACTIONS ON CYCLOHEXANE AND NAPHTHALENE FRAMEWORKS »**

Dans ce travail, nous apportons plus de précisions ainsi que certaines clarifications par rapport à l'étude menée par Cormanich et. al. et qui porte sur la caractérisation des interactions non-covalentes CF...FC intramoléculaires rencontrées dans certains systèmes dérivés du cyclohexane et du naphthalène. Dans leur étude, Cormanich et. al. ont utilisé d'une part les analyses topologiques QTAIM et NCI et d'autre part des calculs de constantes de couplage spin-spin FF. Ils ont en plus de cela caractérisé quelques interactions CF...FC intermoléculaires, dans le cas de dimères notamment.

Bühl et son équipe ont obtenu des résultats contradictoires ; l'analyse topologique NCI indiquant des interactions « attractives » (selon la terminologie employée par les auteurs) entre atomes de fluor (l'analyse QTAIM quant à elle montre des BCP qui apparaissent entre deux fluors dans certains cas) tandis que l'étude des réactions isodesmiques indique des énergies d'interaction positives, (donc « répulsives ») en accord avec l'analyse NBO et les calculs de déplacements chimiques  $^{19}\text{F}$ .

Dans notre travail, nous avons caractérisé les mêmes interactions entre atomes de fluor dans les mêmes systèmes cités plus haut (voir figure 5) en faisant usage des méthodes utilisées dans notre précédente étude, i. e. l'analyse topologique QTAIM et la décomposition énergétique IQA, grâce à laquelle nous avons pu d'une part rationaliser les topologies observées dans les différents systèmes et d'autre part avoir une idée plus précise de la nature de telles interactions tout en mettant fin aux contradictions évoquées précédemment.

Nous avons ainsi montré comment l'approche « intégrée » QTAIM/IQA peut venir à bout des faiblesses d'autres approches locales et comment cette méthode peut être utilisée comme outil prédictif.

Enfin, nous avons montré que l'énergie d'échange et la valeur de la constante de couplage spin-spin sont corrélées, avec un très bon fit quadratique obtenu en prenant comme variable  $E_x^{F_1F_2} \cos \phi^{F_1F_2}$  (voir Annexe n°2).



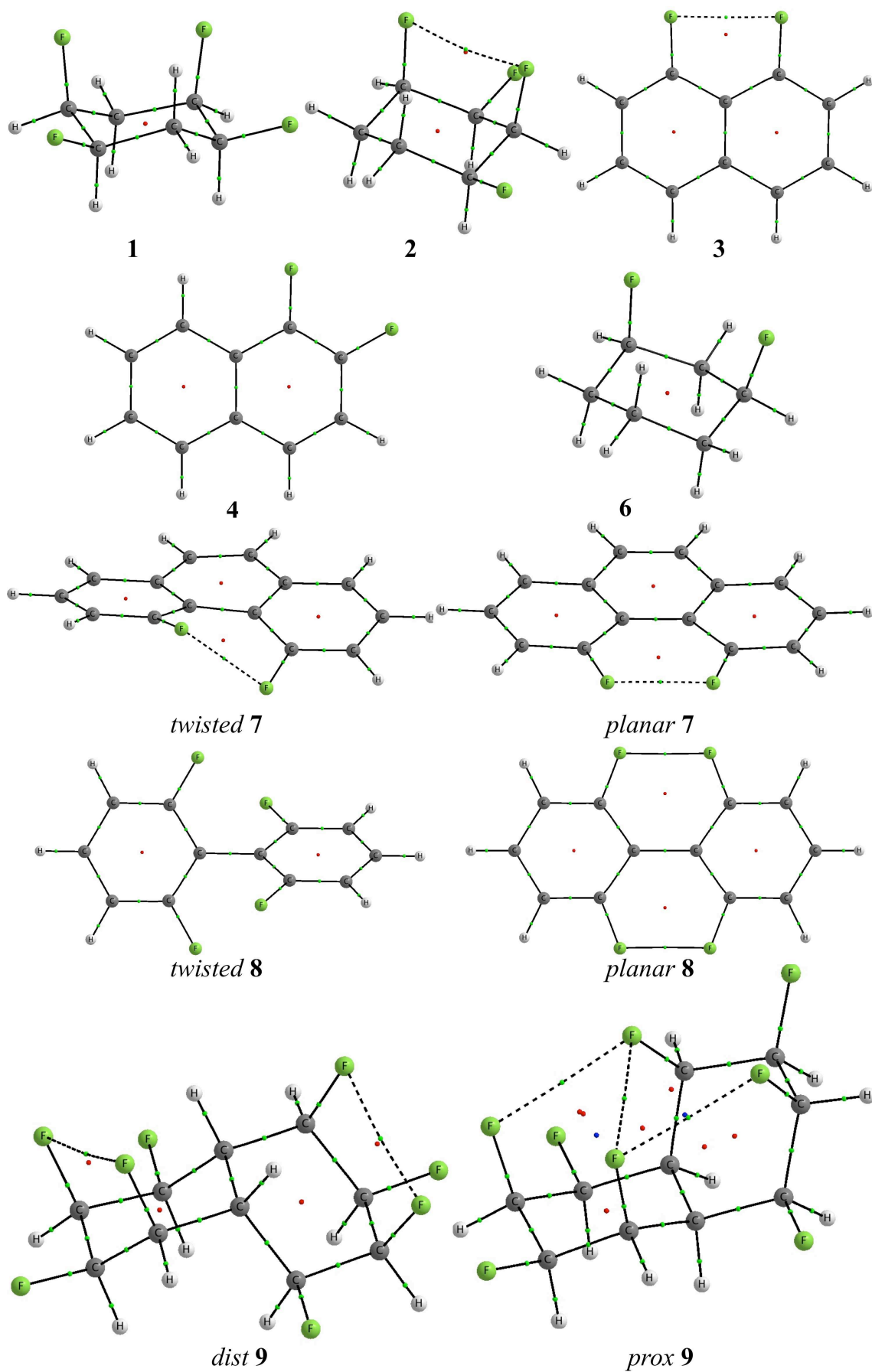



Figure 5.0 : Graphes moléculaires des composés étudiés dans ce travail.

## Comment on “Analysis of CF $\cdots$ FC Interactions on Cyclohexane and Naphthalene Frameworks”

Vincent Tognetti,\* Meziane Yahia-Ouahmed, and Laurent Joubert\*

Normandy University, COBRA UMR 6014 & FR 3038, Université de Rouen, and INSA Rouen, CNRS, 1 rue Tesnière 76821 Mont St Aignan, Cedex, France

*J. Phys. Chem. A* **2014**, *118* (36), 7901–7910. DOI: 10.1021/jp504568c

 Supporting Information

## CHAPITRE 6 : LIAISONS HALOGÈNE INTRAMOLÉCULAIRES – UNE ÉTUDE IQA

Dans cet article, nous présentons une étude théorique des liaisons halogène ( $X\cdots Y$ ) intramoléculaires que l'on retrouve dans des composés synthétisés par Widner et. al. Ce sont des composés de forme triangulaire comprenant un halogénoaryle (qui joue le rôle de donneur d'halogène) et un groupement carbonyle ou un noyau quinoléique (qui eux jouent le rôle d'accepteurs) liés entre eux par des groupements de type 1,2-aryldiène.

Un travail qui porte sur l'étude de ces mêmes liaisons halogène et au sein des mêmes systèmes a été mené presque en même temps par Zhang et. al. Cependant les auteurs se sont contentés d'une approche topologique locale (QTAIM et NCI) pour décrire les interactions en question tandis que dans notre étude nous fîmes usage de la même approche intégrée utilisée précédemment, à savoir le schéma QTAIM/IQA. De plus, nous avons fait varier certains substituants ainsi que leur position au sein des différents systèmes étudiés ; cela porte le nombre de liaisons intramoléculaires que nous avons caractérisées à 34. Nous nous sommes aussi intéressés aux versions intermoléculaires de certaines de ces liaisons halogène (12 systèmes au total). Le fait que plusieurs équipes aient travaillé en même temps sur ces systèmes prouve bien que ces derniers sont actuellement de grand intérêt pour les chimistes.

En tout, cinq types de topologies ont été observés (voir figure 2 dans l'article). Nous avons discuté l'influence des substituants et de leur position ainsi que de la nature de l'atome halogène sur le caractère stabilisant ou déstabilisant de ces interactions. Nous nous sommes intéressés aux contributions d'échange (covalence) et électrostatiques des liaisons halogène, en prenant aussi en compte les interactions secondaires ; cela nous a permis de rationaliser d'une part certains résultats contre-intuitifs (notamment le caractère déstabilisant de certaines liaisons) et d'autre part les topologies observées (présence ou non de BCP). Enfin, nous avons comparé quelques-uns des systèmes étudiés avec leurs versions intermoléculaires.

# Intramolecular halogen bonding: an interacting quantum atoms study

Meziane Yahia-Ouahmed<sup>1</sup> · Vincent Tognetti<sup>1</sup> · Laurent Joubert<sup>1</sup>

Received: 15 October 2015 / Accepted: 16 December 2015  
© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2016

**Abstract** In this paper, we study the nature of recently synthesized intramolecular halogen bonds (Widner et al. in *J Org Chem* 79:6269–6278, 2014) within the framework of atoms-in-molecules theory using the interacting quantum atoms energy decomposition. This scheme not only enables us to determine the stabilizing or destabilizing character of such interactions depending on the nature of the halogen atom and of the main substituents, but also provides a clear estimation of electrostatic and covalency contributions. Furthermore, it affords useful tools for the rationalization of the sometimes unusual observed topologies through the exchange channels competition paradigm. Finally, comparisons with intermolecular halogen bonds are presented, and terminology issues are discussed in light of some unexpected counterintuitive results.

**Keywords** Halogen bonds · Quantum theory of atoms in molecules (QTAIM) · Interacting quantum atoms (IQA) · Electrostatic interaction · Covalency · Bond critical points

---

Published as part of the special collection of articles “CHITEL 2015 - Torino - Italy.”

---

✉ Vincent Tognetti  
vincent.tognetti@univ-rouen.fr

✉ Laurent Joubert  
laurent.joubert@univ-rouen.fr

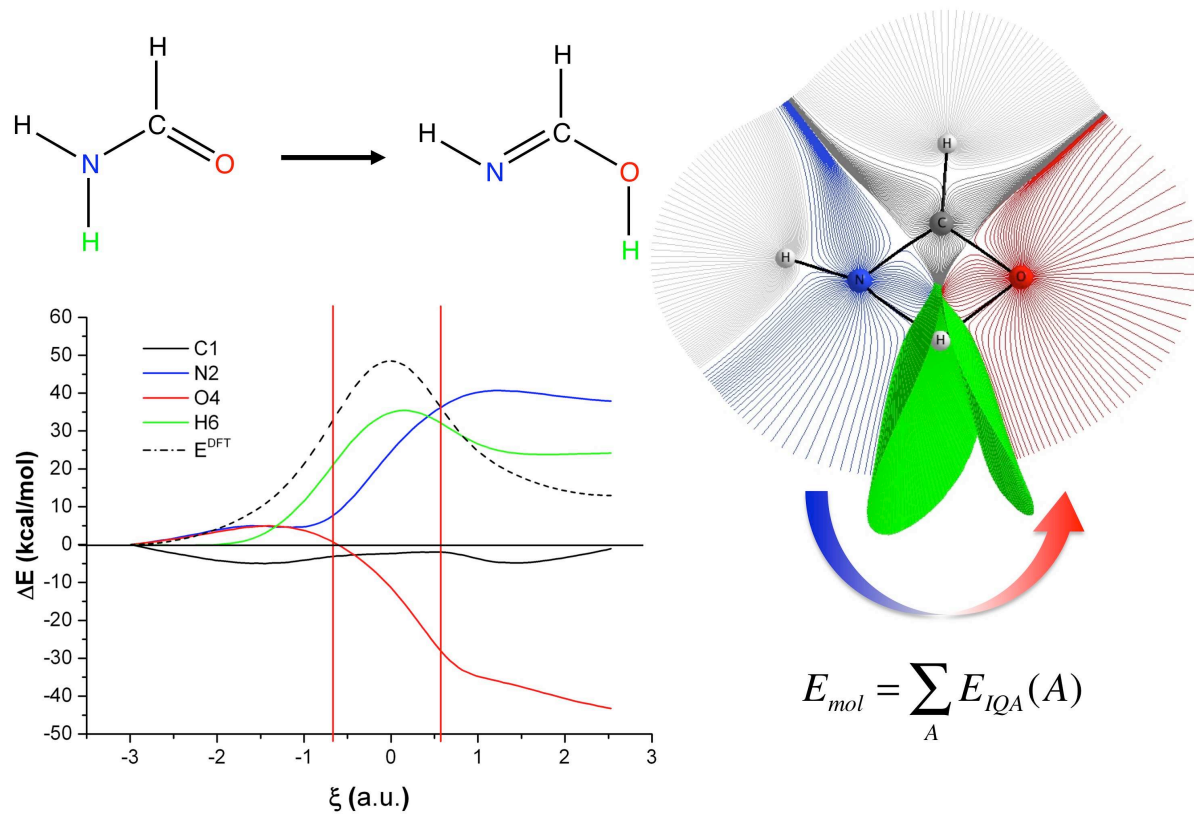
<sup>1</sup> Normandy University, COBRA UMR 6014 & FR 3038, INSA Rouen, CNRS, Université de Rouen, 1 rue Tesnière, 76821 Mont St Aignan Cedex, France

## **CHAPITRE 7 : DÉCOMPOSITION ATOMIQUE DE DESCRIPTEURS DE DFT CONCEPTUELLE – APPLICATION À UN TRANSFERT DE PROTON**

Dans nos précédents travaux nous nous sommes efforcés de caractériser plusieurs types de liaisons impliquant des halogènes en utilisant l'approche quantitative IQA. Dans cette étude, c'est la liaison hydrogène qui sera étudiée à travers des transferts de proton intramoléculaires dans de petits systèmes d'intérêt biologique. Toutefois, l'objectif premier de ce travail n'est pas tant l'étude de la liaison hydrogène que proposer un protocole visant à décomposer des grandeurs globales de DFT conceptuelles en contributions monoatomiques. Ce travail a été mené en collaboration avec le groupe du Professeur Toro-Labbé de l'université Pontificale du Chili à Santiago.

Dans cet article, nous proposons une méthode de décomposition de descripteurs globaux de DFT conceptuelle, notamment la force de réaction, le potentiel chimique électronique et le flux électronique de réaction. Grâce à cette méthode, qui est basée sur la décomposition énergétique IQA (et la partition QTAIM), nous avons montré qu'il est possible de déterminer la contribution de chaque atome ou de tout groupement fonctionnel à ces propriétés globales. Comme preuve de concept, la méthode est appliquée à des réactions de transfert de proton dans des systèmes modèles, à savoir le formamide et la 2-pyridone.

Nous avons ainsi montré dans cette étude que les différents outils utilisés (DFT conceptuelle, QTAIM, IQA) sont complémentaires. La décomposition nous a permis d'étudier l'évolution de la liaison hydrogène, et en particulier la rupture et la formation de cette dernière, le long du chemin réactionnel décrivant le transfert de proton. Une nouvelle façon de caractériser les états de transition a ainsi été proposée. Les descripteurs monoatomiques nous ont montré qu'un simple transfert de proton est, à l'échelle atomique, un processus beaucoup plus complexe que ne le laisserait suggérer la simple observation des mouvement des noyaux. De plus, il est aussi possible de décomposer chacune des contributions atomiques en une composante intraatomique et interatomique.



$$E_{mol} = \sum_A E_{IQA}(A)$$

**Figure 7.0 :** Décomposition de l'énergie moléculaire en contributions monoatomiques-transfert de proton dans le formamide. On peut voir à droite les différents bassins atomiques ainsi que le graphe moléculaire du formamide, à l'état de transition.



Cite this: *Phys. Chem. Chem. Phys.*,  
2015, **17**, 17797

## Atomic decomposition of conceptual DFT descriptors: application to proton transfer reactions

Ricardo Inostroza-Rivera,<sup>a</sup> Meziane Yahia-Ouahmed,<sup>b</sup> Vincent Tognetti,<sup>\*b</sup>  
Laurent Joubert,<sup>b</sup> Bárbara Herrera<sup>\*a</sup> and Alejandro Toro-Labbé<sup>a</sup>

Received 15th March 2015,  
Accepted 26th May 2015

DOI: 10.1039/c5cp01515d

[www.rsc.org/pccp](http://www.rsc.org/pccp)

In this study, we present an atomic decomposition, in principle exact, at any point on a given reaction path, of the molecular energy, reaction force and reaction flux, which is based on Bader's atoms-in-molecules theory and on Pendás' interacting quantum atoms scheme. This decomposition enables the assessment of the importance and the contribution of each atom or molecular group to these global properties, and may cast the light on the physical factors governing bond formation or bond breaking. The potential use of this partition is finally illustrated by proton transfers in model biological systems.

## CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

Dans le cadre de ces travaux de thèse, nous souhaitons étudier et caractériser certaines interactions non-covalentes intramoléculaires (mais aussi quelques interactions intermoléculaires) par des méthodes qui à la fois offrent un cadre théorique, conceptuel, rigoureux et permettent en même temps une bonne « compréhension » des phénomènes physiques mis en jeu : interactions électrostatiques, interactions d'échange purement quantiques....

Ainsi, nous nous sommes placés dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité et avons opté pour la théorie QTAIM afin d'explorer la topologie des systèmes étudiés. Cela nous a permis de revenir vers une description dans l'espace réel (plutôt que dans un espace de Hilbert) de ces systèmes, avec des définitions claires et univoques de la liaison chimique (d'un point de vue QTAIM) et de « l'atome dans une molécule ». L'utilisation de la décomposition énergétique IQA nous a permis d'approfondir nos connaissances sur la nature de ces interactions (termes électrostatiques et covalents) qui ne peut être appréhendée en considérant seulement des paramètres géométriques, ou en se limitant à une approche topologique locale (descripteurs aux points critiques). IQA a aussi permis la rationalisation des éventuelles observations qui ont été faites suite à l'analyse topologique (présence ou non de points critiques).

Dans les deux premiers articles, nous montrons comment nous avons pu caractériser des interactions intramoléculaires entre atomes halogènes (fluor, chlore et brome). On remarquera que le fait que ces interactions soient parfois (lorsque l'un des deux atomes n'est pas un fluor) stabilisantes est contre-intuitif, les halogènes étant des atomes électronégatifs sensés à première vue se repousser. Le rôle très important de l'échange dans de telles interactions a été mis en lumière et leur caractère stabilisant a été ainsi rationalisé. La nature électrostatique des interactions impliquant des atomes de fluor, où la contribution des charges ponctuelles est prépondérante, a été constatée. La topologie de tels systèmes, plus précisément la présence ou non de points critiques entre deux atomes halogènes, a été rationalisée en termes de compétition entre canaux d'échange primaires et secondaires.



Le rôle primordial des interactions secondaires dans la stabilisation d'adduits non-covalents ou de complexes a aussi été montré dans le troisième article où l'on a observé, en comparant des liaisons halogène intramoléculaires avec leurs versions intermoléculaires, que certaines des interactions (liaisons halogène) intermoléculaires étaient déstabilisantes malgré l'existence d'un minimum d'énergie potentielle pour ce genre de complexes. Nous pouvons ainsi affirmer avec certitude que la stabilité d'une molécule résulte de l'ensemble des interactions impliquant les atomes qui la constituent. On ne peut donc pas considérer une interaction (primaire) indépendamment des autres interactions (secondaires). Cela est d'autant plus vrai pour des interactions intramoléculaires. De plus, il ne faut pas oublier de considérer les contributions des énergies monoatomiques (« self », liées à la réorganisation des électrons au sein d'un même atome), qui peuvent compenser le caractère déstabilisant d'une interaction.

La partition de l'énergie d'une molécule en contributions monoatomiques (partition IQA) peut être étendue à toute grandeur dérivée de cette même énergie, notamment des grandeurs globales de DFT conceptuelle. Une telle partition a l'avantage d'être valable en n'importe quel point de la surface d'énergie potentielle. Ainsi, il est possible de suivre l'évolution de ces contributions atomiques à l'énergie (ou à toute autre grandeur dérivée de cette dernière) le long d'un chemin réactionnel. Cela montre comment chaque atome contribue à la réactivité du système au cours de la réaction, permettant de ce fait de définir une nouvelle façon de caractériser les barrières d'activation ainsi que les états de transition. Aussi, chacune des contributions atomiques peut être décomposée à son tour en une contribution intraatomique et une contribution interatomique (incluant pour cette dernière des effets électrostatiques et d'échange). Dans notre étude (quatrième article), des transferts de protons ont été pris comme réactions chimiques modèles ; ces dernières faisant intervenir une liaison hydrogène qui se rompt puis se reforme au gré du déplacement de l'atome d'hydrogène de l'azote vers l'atome d'oxygène, et vice-versa. Cela passe aussi par la rupture d'une double liaison et la formation d'une autre. Tout ceci montre bien que, malgré une apparente simplicité, le processus de transfert de proton est en réalité particulièrement complexe.

Le dialogue entre différentes théories et méthodes interprétatives (CDFT, QTAIM, IQA, DFT, etc.) s'est avéré fructueux. Néanmoins, malgré son efficacité, la décomposition énergétique IQA présente certaines limites dues, entre autres, à son coût de calcul élevé et à la très grande quantité d'informations (dont il faut évaluer l'importance pour en extraire les plus pertinentes) qu'elle génère. Ainsi, la décomposition de grandeurs globales en contributions

atomique, par exemple, ne pourrait s'appliquer que sur des systèmes de taille relativement modeste.

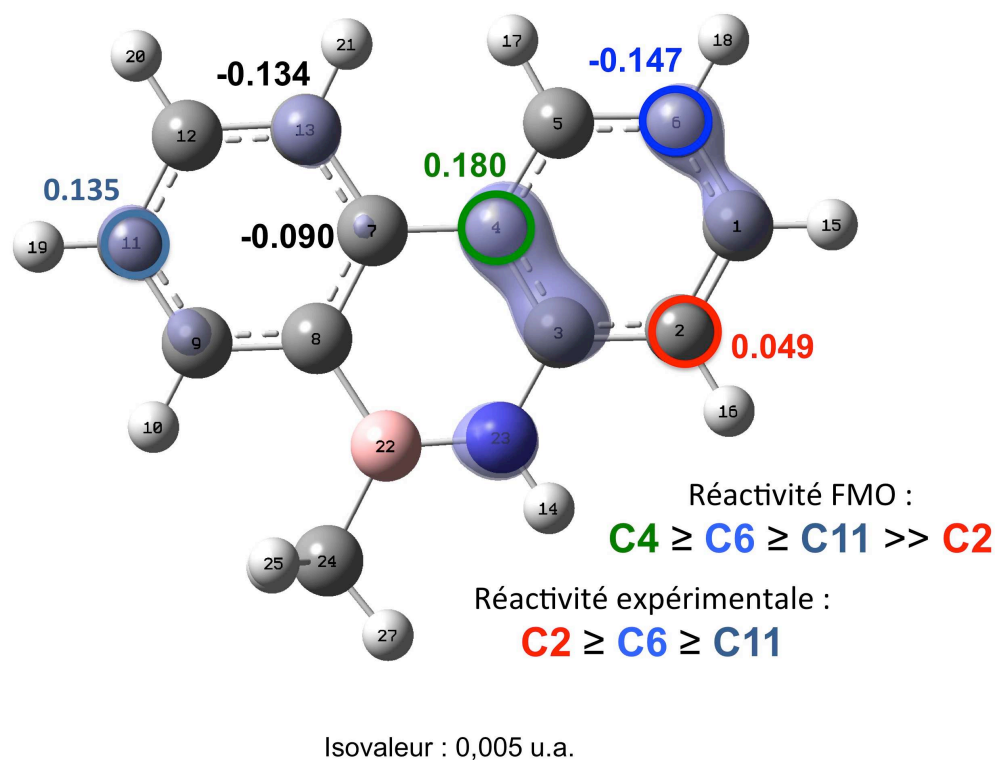
Concernant les perspectives que l'on pourrait envisager à la suite de ces travaux de thèse, on pourrait déjà songer à explorer d'autres interactions non-covalentes telles les liaisons pnictogènes, chalcogènes, ou les interactions agostiques qui présentent un intérêt évident pour l'industrie. Mais plus intéressant encore, on pourrait considérer l'application des méthodes précédemment utilisées à des systèmes et des réactions chimiques plus complexes.

En collaboration avec le groupe du Professeur Christophe Morell à l'Université de Lyon, une étude qui porte sur la réactivité de composés synthétisés à la fin des années 1950 par M. J. S. Dewar[256] a été entamée dans le cadre de cette thèse. Les composés en question sont des dérivés du phénanthrène où deux atomes de carbone adjacents ont été remplacés par un atome de bore et un atome d'azote. Il a été montré que ces molécules sont aromatiques, pouvant subir des réactions de substitutions électrophiles aromatiques (SEA)[257-259]. La réactivité de ces composés vis-à-vis d'une SEA dépend non seulement des substituants présents sur le cycle mais aussi des électrophiles employés pour réaliser la réaction. En dépit du fait que les travaux portant sur la synthèse de ces composés ne soient pas des plus récents, les descripteurs de réactivité usuels (la théorie des orbitales frontières en particulier[260]) peinent à prédire la régiosélectivité observée expérimentalement.

Afin de réconcilier théorie et expérience, nous avons décidé d'étudier la réactivité de ces systèmes à la lumière de précédents travaux[261], et sous différents angles : DFT conceptuelle, analyse topologique QTAIM et méthode NOCV d'analyse de liaisons.

Jusqu'à-là, nous nous sommes contentés d'étudier la chloration du 10-méthyl-10:9-borazarophénanthrène (que l'on appellera A). Nous avons dans un premier temps reproduit certains des calculs effectués par Dewar et. al. mais en utilisant un meilleur niveau de théorie (qui n'existait pas à l'époque). Nous avons effectué des calculs DFT en utilisant une fonctionnelle hybride à séparation de portée avec prise en compte des effets de dispersion :  $\omega$ B97XD ; avec une base de qualité triple zêta avec fonctions diffuses et fonctions de polarisation : 6-311++G(d,p). Les résultats de ces calculs préliminaires sont représentés sur la figure 8. On remarquera que la théorie des orbitales frontières (FMO, pour une attaque

électrophile, on considère l'orbitale HOMO, la plus haute occupée) indique que le site le plus réactif est l'atome C4 (encerclé en vert), ce qui contredit l'expérience où l'on obtient à la fin un seul dérivé chloré du composé A, monosubstitué en C2 (rouge). L'utilisation du descripteur dual (DD) donne des résultats similaires (voir figure 9). Avec le carbone 4 comme site réactif le plus nucléophile.

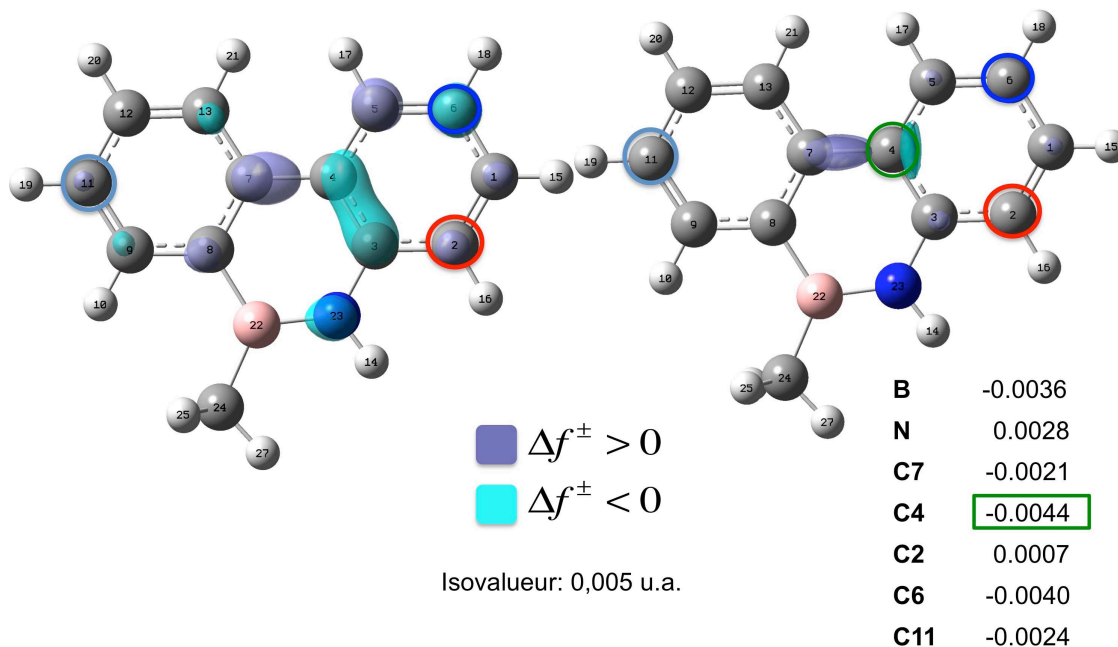


**Figure 8.0** : Orbitale HOMO du 10-méthyl-10:9-borazarophénanthrène et les coefficients atomiques correspondants.

Une hypothèse qui pourrait expliquer les difficultés à prédire la régiosélectivité rencontrées par les méthodes habituelles est que la réaction suit un mécanisme en plusieurs étapes. Un tel mécanisme pour la chloration du 10-méthyl-10:9-borazarophénanthrène sera donc proposé ; il débiterait par une attaque en C4. Les effets du solvant (acide acétique) seront évalués grâce à une représentation implicite (modèle PCM) et explicite (en tenant compte explicitement des molécules de solvant) de ce dernier.

Descripteur dual approximé par les orbitales frontières

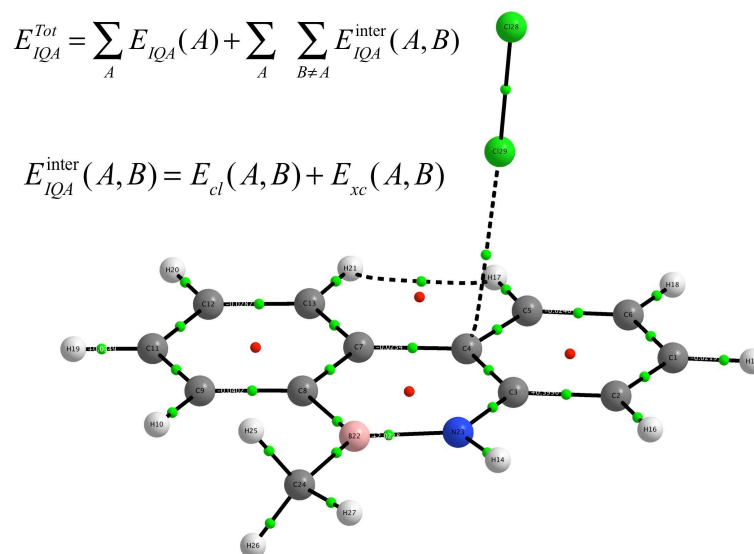
Descripteur dual « state specific » du 1<sup>er</sup> ordre  $\Delta f_1$



**Figure 9.0 :** Cartographies du DD, approximation des orbitales frontières (à gauche) et DD « state specific » du premier ordre (à droite). Le tableau indique les valeurs condensées (selon le procédé Yang-Mortier) du DD du premier ordre. Le DD « state specific » étant défini comme  $\Delta f_i(\vec{r}) = \rho_{ES,i}(\vec{r}) - \rho_{GS}(\vec{r})$ , avec  $\rho_{ES,i}$  et  $\rho_{GS}$  respectivement les densités électroniques du  $i^{\text{ème}}$  état excité et de l'état fondamental.

La poursuite de ces travaux s'inscrit très bien dans les perspectives que l'on peut envisager pour cette thèse. Parallèlement à l'utilisation de descripteurs de réactivité tel que le descripteur dual, la décomposition de grandeurs globales en contributions atomiques trouvera très bien sa place dans la description des étapes clés du mécanisme réactionnel, en révélant quels atomes participent le plus à la réactivité du système étudié, caractérisant les barrières d'activation et les états de transition. Ensuite, les observations faites pourront être rationalisées en tenant compte de la nature physico-chimique (dévoilée grâce à IQA) des liaisons et interactions impliquées dans la stabilisation des TS ou des adduits en cours de réaction (voir figure 10). En outre, comme le processus de « condensation » des valeurs du DD (selon le procédé Yang-Mortier évoqué précédemment) implique parfois une perte

d'information, il serait peut-être souhaitable de partitionner le descripteur dual en domaines de DD de même signe[262].



**Figure 10.0 :** Graphe moléculaire du complexe formé par les réactifs avant l'attaque en C4 par un atome de chlore. Une interaction non-covalente est clairement visible (présence d'un BCP entre les deux atomes, en vert).

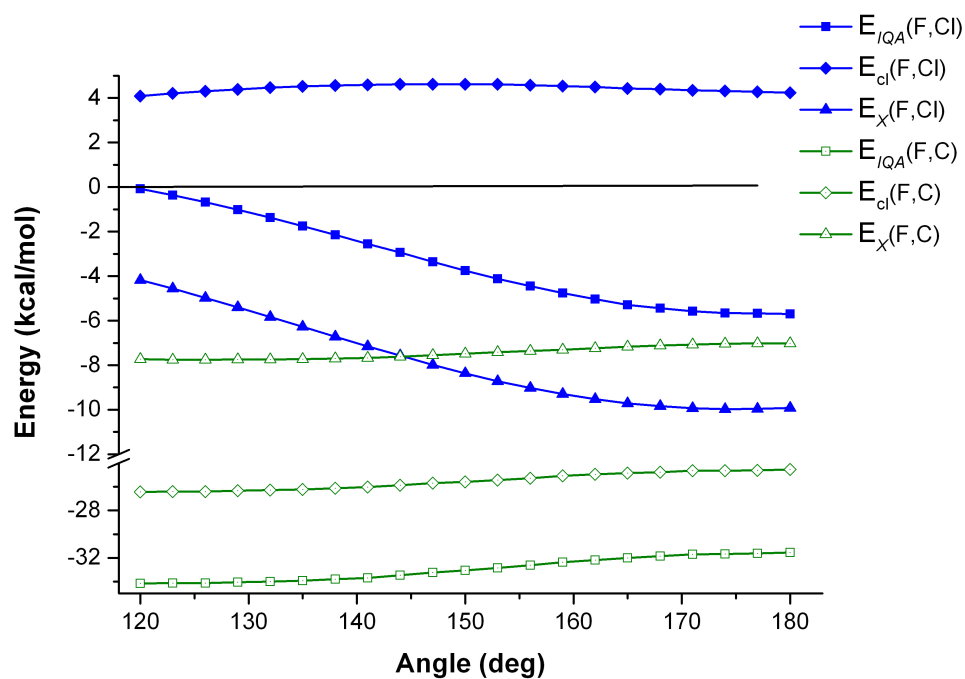
Enfin, il serait aussi judicieux d'étendre le dialogue entre méthodes interprétatives à d'autres outils tels les NOCV[263, 264], qui serviraient par exemple à comprendre comment la réorganisation de la densité électronique donne lieu à la formation de liaisons.

# ANNEXE 1 : Supplément d'information de l'article sur les interactions halogène-halogène dans des dérivés perhalogénés de l'éthane

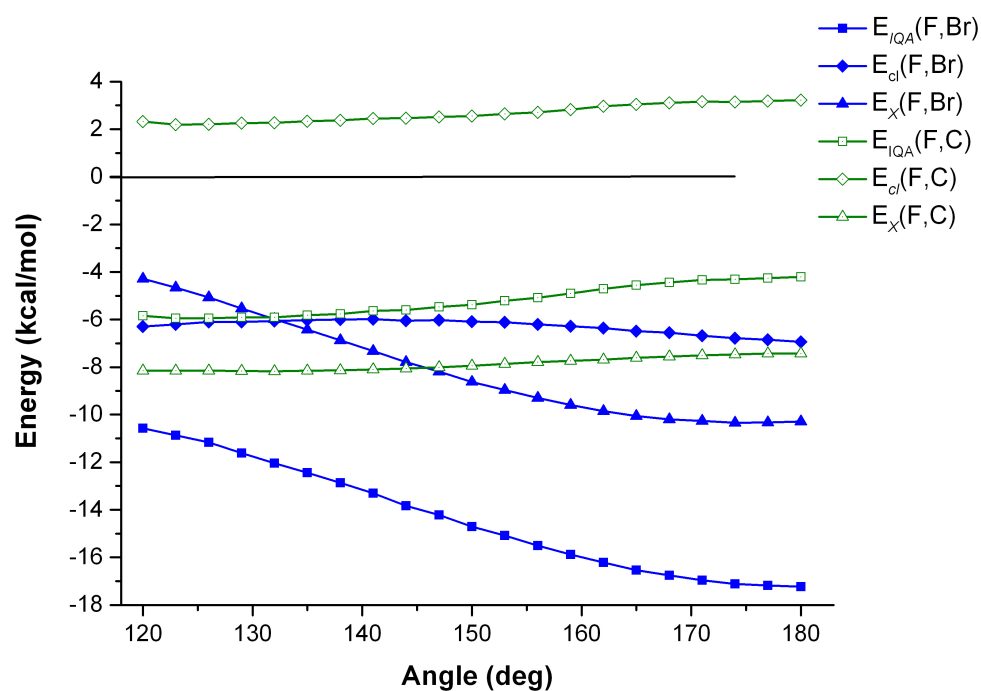
## Contents

<b>Graph S1.</b> IQA energy decomposition of the primary and secondary interactions in $\text{CF}_3\text{Cl}_3$ .....	122
<b>Graph S2.</b> IQA energy decomposition of the primary and secondary interactions in $\text{CF}_3\text{Br}_3$ .....	122
<b>Graph S3.</b> IQA energy decomposition of the primary and secondary interactions in $\text{C}_2\text{Cl}_6$ .....	123
<b>Graph S4.</b> IQA energy decomposition of the primary and secondary interactions in $\text{CCl}_3\text{Br}_3$ .....	123
<b>Graph S5.</b> Interaction exchange energy with respect to corresponding delocalization indices.....	124
<b>Graph S6.</b> Influence of the basis set choice on the IQA energetic decomposition for $\text{C}_2\text{Br}_6$ .....	124
<b>Graph S7.</b> Dispersion pair potential corrections for the secondary interactions.....	125
<b>Graph S8.</b> Variations of the C-C bond length and C-C-Cl angle in $\text{C}_2\text{Cl}_6$ .....	125

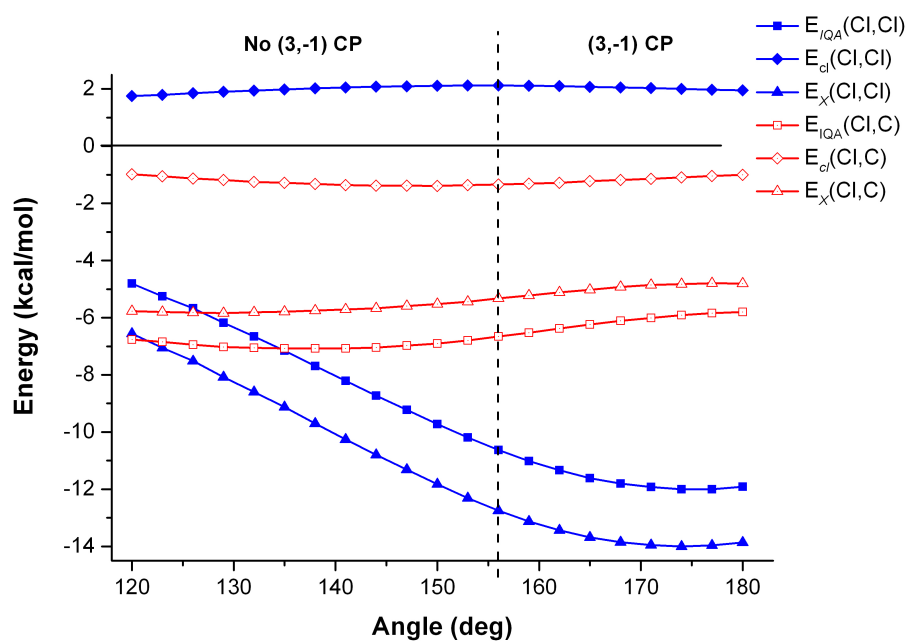
**Graph S1.** IQA energy decomposition of the primary and secondary interactions in  $\text{CF}_3\text{Cl}_3$ .



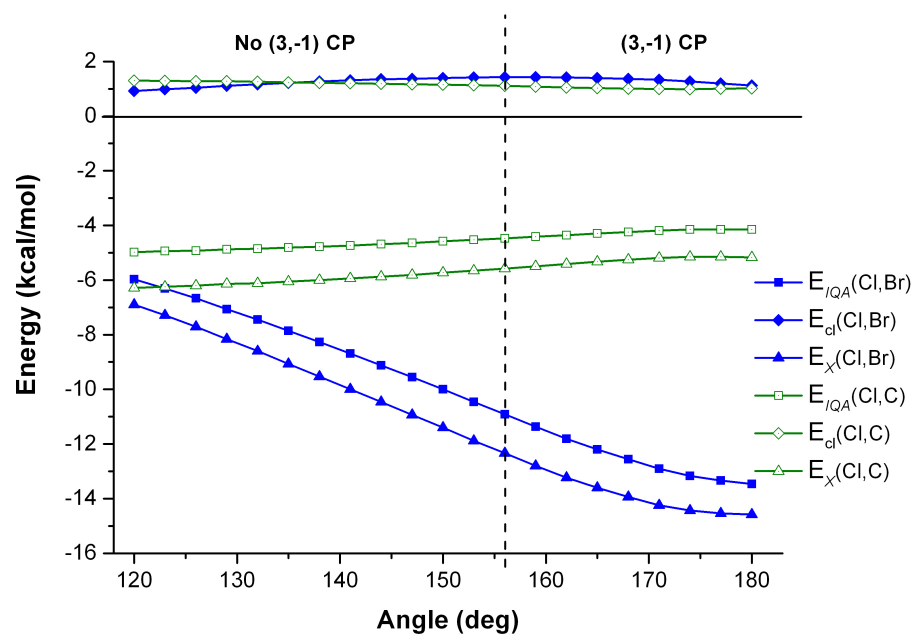
**Graph S2.** IQA energy decomposition of the primary and secondary interactions in  $\text{CF}_3\text{Br}_3$ .



**Graph S3.** IQA energy decomposition of the primary and secondary interactions in  $C_2Cl_6$ .

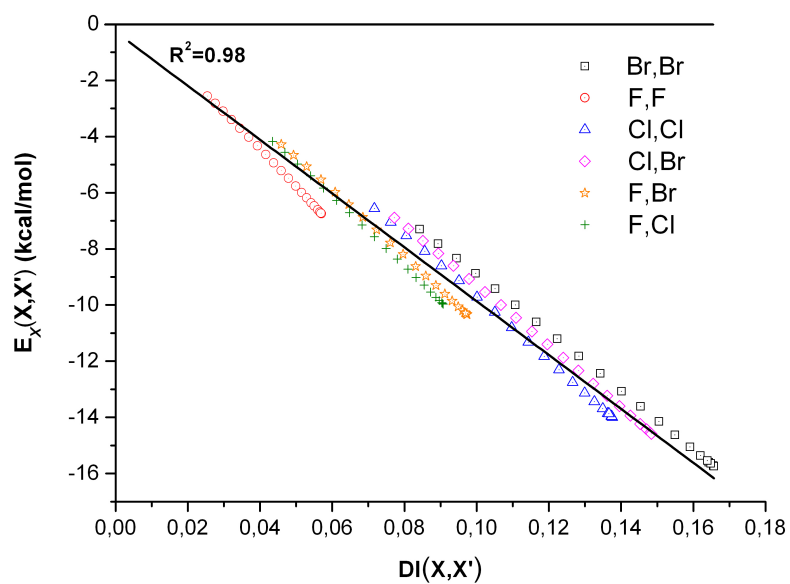


**Graph S4.** IQA energy decomposition of the primary and secondary interactions in  $CCl_3Br_3$ .

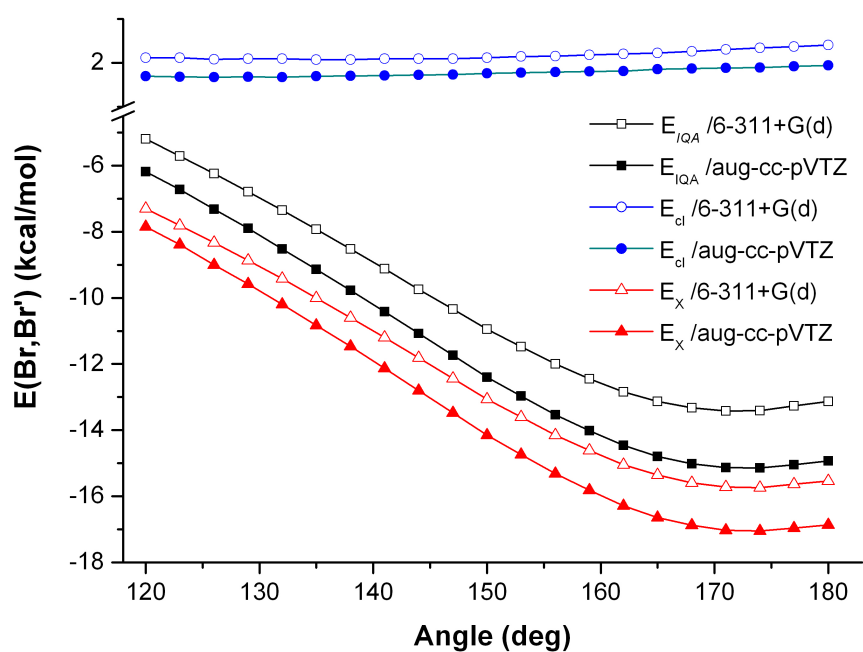




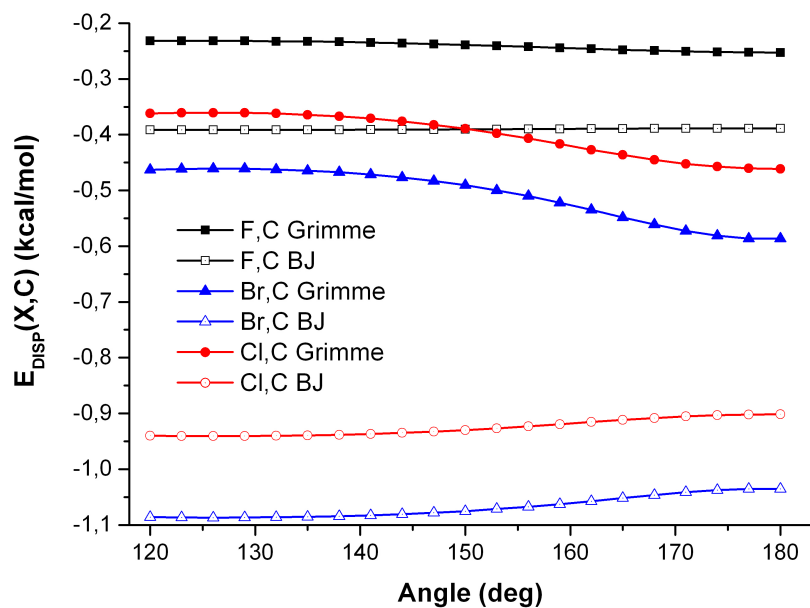
**Graph S5.** Interaction exchange energy with respect to corresponding delocalization indices.



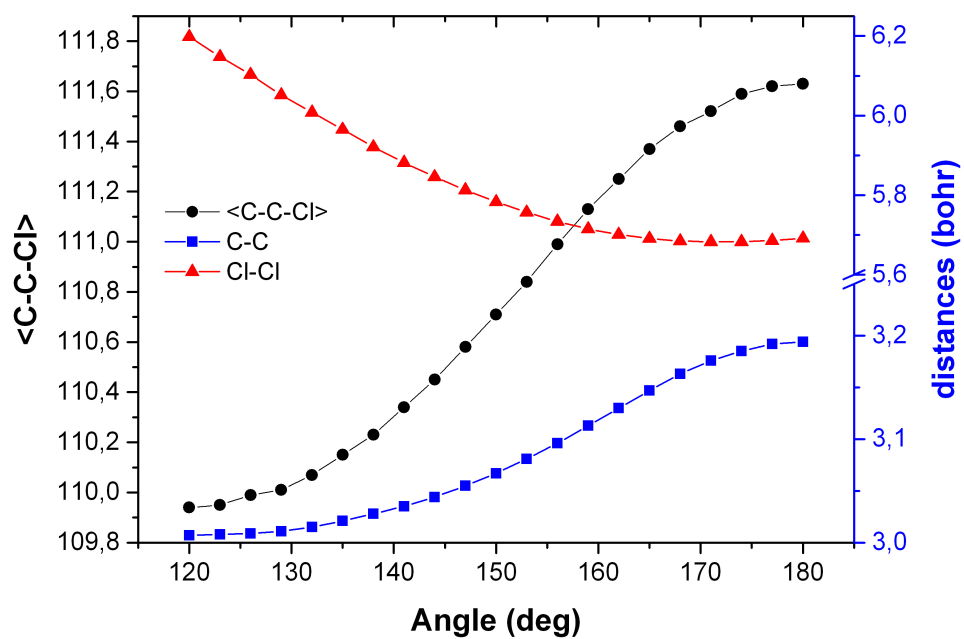
**Graph S6.** Influence of the basis set choice on the IQA energetic decomposition for  $C_2Br_6$ .



**Graph S7.** Dispersion pair potential corrections for the secondary interactions.



**Graph S8.** Variations of the C-C and C...Cl distances and average  $\langle\text{C-C-Cl}\rangle$  angle with respect to the torsion angle in  $\text{C}_2\text{Cl}_6$ .





## **ANNEXE 2 : Supplément d'information de l'article sur les interactions CFFC dans des dérivés du cyclohexane et du naphthalène.**

### **Contents**

TABLE S1. IQA energetic decomposition and spin-spin coupling constants.....	128
<b>Figure S1.</b> Absence or presence of BCP depending on interaction energies.....	129
<b>Graph S1.</b> Fluorine-fluorine spin-spin absolute coupling constant.....	130

TABLE S1. IQA decomposition for selected F...F interactions, and computed FF spin-spin coupling constants (in Hz). All energies in kcal/mol, calculated on optimized B3LYP/6-311++G(d,p) geometries. Compounds numbering is that defined by Cormanich *et al.*

Compound	Interaction	$E_{\text{int}}^{F_1F_2}$	$E_x^{F_1F_2}$	$E_{\text{elec}}^{F_1F_2}$	$q^{F_1F_2} / r_{F_1F_2}$	$J^{F_1F_2}$	F <sub>1</sub> F <sub>2</sub> BCP
<b>1</b>	F <sup>ax</sup> -F <sup>ax</sup>	39.7	-3.0	42.7	42.0	15.6	No
<b>1</b>	F <sup>ax</sup> -F <sup>eq</sup>	42.5	-3.0	45.5	44.3	-10.7	No
<b>2</b>	F <sup>ax</sup> -F <sup>ax</sup>	39.4	-3.6	43.0	42.5	26.5	Yes
<b>2</b>	F <sup>ax</sup> -F <sup>eq</sup>	41.9	-2.5	44.4	43.2	-9.4	No
<b>3</b>	F-F	40.9	-6.3	47.3	47.8	67.9	Yes
<b>4</b>	F-F	44.1	-3.7	47.9	45.9	-16.7	No
<b>6</b>	F <sup>ax</sup> -F <sup>ax</sup>	40.3	-2.2	42.5	42.0	10.7	No
<i>twisted 7</i>	F-F	38.3	-10.8	49.1	52.0	180.0	Yes
<i>planar 7</i>	F-F	35.5	-13.5	49.0	53.8	- <sup>a</sup>	Yes
<i>twisted 8</i>	F-F	41.1	-1.9	43.1	42.3	7.7	No
<i>planar 8</i>	F-F	32.6	-17.2	49.8	56.0	- <sup>a</sup>	Yes
<i>dist. 9</i>	F <sup>ax</sup> -F <sup>ax</sup> <sup>b</sup>	38.9	-3.9	42.9	42.3	28.7	Yes
<i>dist. 9</i>	F <sup>ax</sup> -F <sup>eq</sup> <sup>c</sup>	41.4	-2.7	44.1	42.8	-10.4	No
<i>prox. 9</i>	F <sup>ax</sup> -F <sup>ax</sup> <sup>d</sup>	38.3	-3.1	41.4	40.8	21.1	No
<i>prox. 9</i>	F <sup>ax</sup> -F <sup>eq</sup> <sup>e</sup>	41.5	-2.7	44.2	42.5	-8.7	No

<sup>a</sup> Not evaluated for non energy minima.

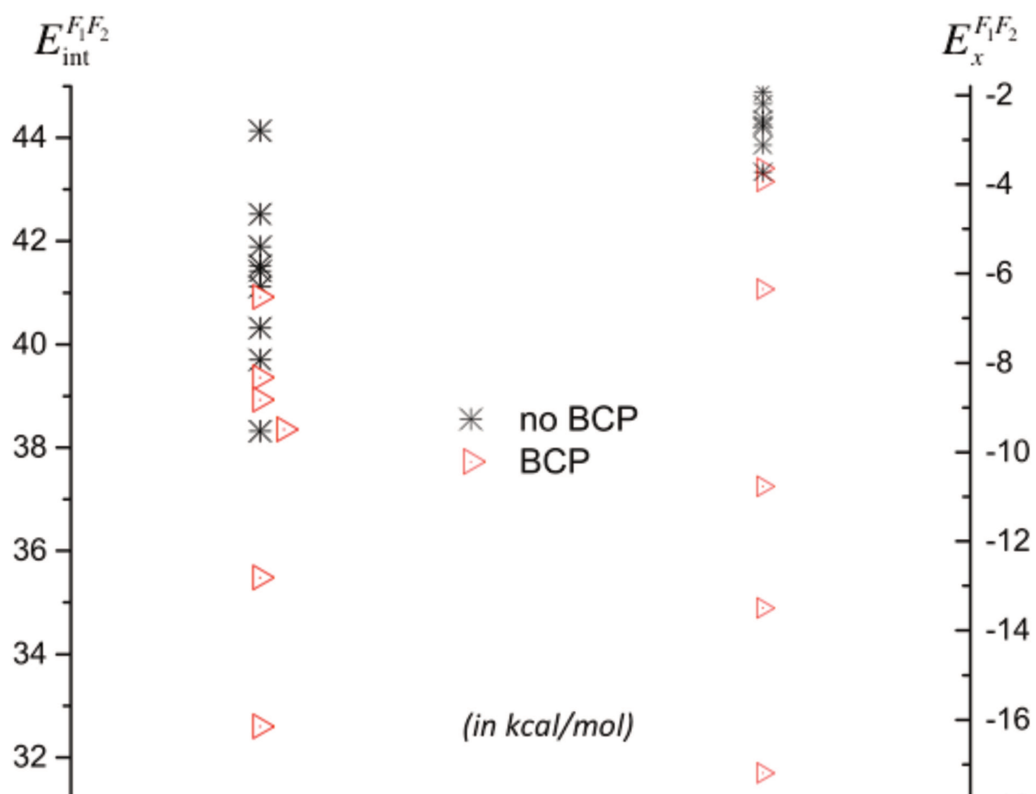
<sup>b</sup> Using the atom labelling of ref 1, it corresponds to the 11-14 interaction.

<sup>c</sup> Using the atom labelling of ref 1, it corresponds to the 12-14 interaction.

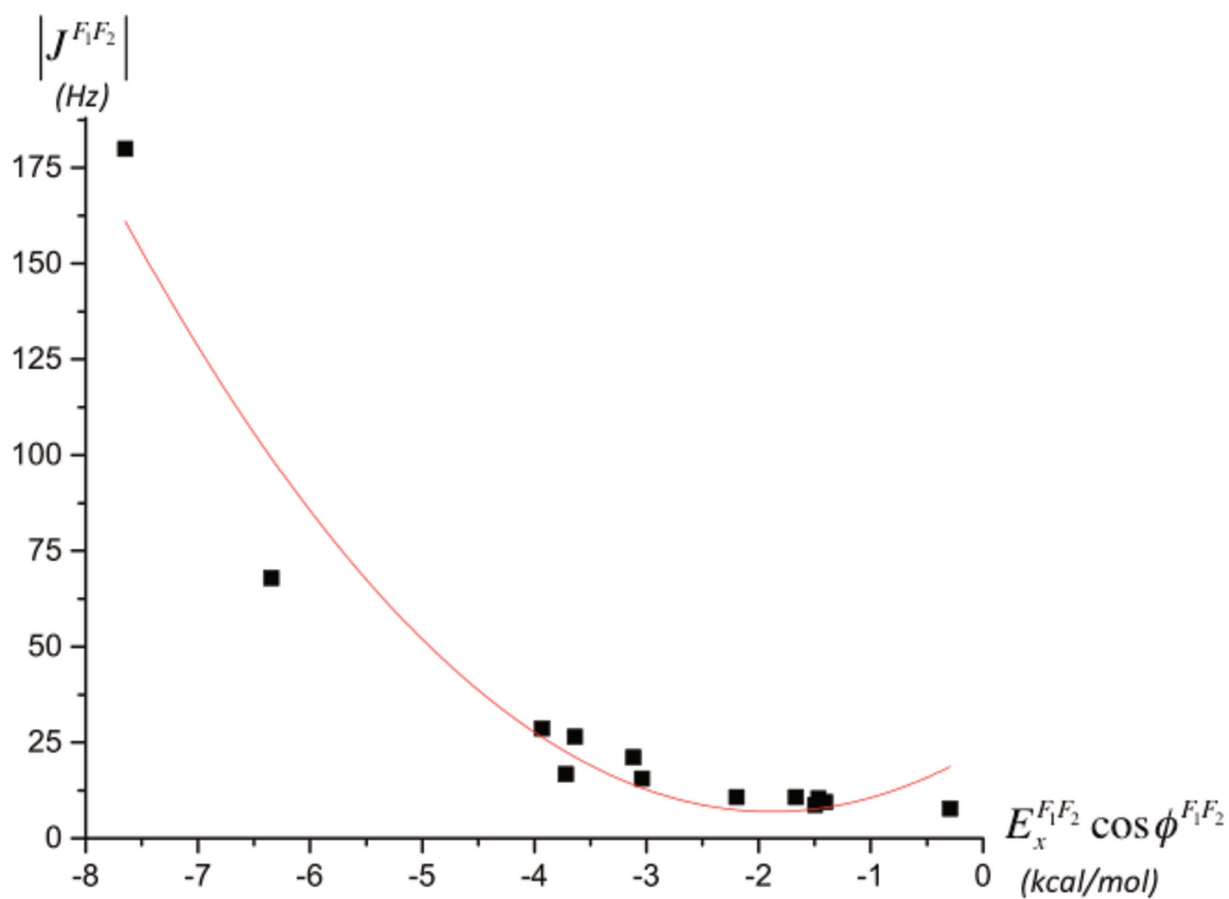
<sup>d</sup> Using the atom labelling of ref 1, it corresponds to the 12-27 interaction.

<sup>e</sup> Using the atom labelling of ref 1, it corresponds to the 12-28 interaction.

**Figure S1.** Absence or presence of a  $F_1\dots F_2$  bond critical point depending on  $E_{\text{int}}^{F_1F_2}$  and  $E_x^{F_1F_2}$  (at the B3LYP/6-311++G(d,p) level of theory).



**Graph S1.** Absolute fluorine-fluorine spin-spin coupling constants (in Hz) with respect to  $E_x^{F_1F_2} \cos \phi^{F_1F_2}$  (in kcal/mol) for all optimized minima. Quadratic fitting in red.



## BIBLIOGRAPHIE

- [1] M.D. Esrafil, F. Mohammadian-Sabet, Pnicogen–pnicogen interactions in O<sub>2</sub>XP:PH<sub>2</sub>Y complexes (X = H, F, CN; Y = H, OH, OCH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub>), *Chemical Physics Letters*, 638 (2015) 122-127.
- [2] H. Zhuo, Q. Li, Novel pnicogen bonding interactions with silylene as an electron donor: covalency, unusual substituent effects and new mechanisms, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17 (2015) 9153-9160.
- [3] I. Alkorta, J. Elguero, S.J. Grabowski, Pnicogen and hydrogen bonds: complexes between PH<sub>3</sub>X<sup>+</sup> and PH<sub>2</sub>X systems, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17 (2015) 3261-3272.
- [4] J.E. Del Bene, I. Alkorta, J. Elguero, Substituent Effects on the Properties of Pnicogen-Bonded Complexes H<sub>2</sub>XP:PYH<sub>2</sub>, for X, Y = F, Cl, OH, NC, CCH, CH<sub>3</sub>, CN, and H, *The Journal of Physical Chemistry A*, 119 (2015) 224-233.
- [5] S. Sarkar, M.S. Pavan, T.N. Guru Row, Experimental validation of 'pnicogen bonding' in nitrogen by charge density analysis, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17 (2015) 2330-2334.
- [6] M. Solimannejad, E. Bayati, M.D. Esrafil, Enhancement effect of lithium bonding on the strength of pnicogen bonds: XH<sub>2</sub>P···NCLi···NCY as a working model (X = F, Cl; Y = H, F, Cl, CN), *Molecular Physics*, 112 (2014) 2058-2062.
- [7] S. Scheiner, A new noncovalent force: Comparison of P···N interaction with hydrogen and halogen bonds, *J. Chem. Phys.*, 134 (2011) -.
- [8] S. Scheiner, The Pnicogen Bond: Its Relation to Hydrogen, Halogen, and Other Noncovalent Bonds, *Accounts of Chemical Research*, 46 (2012) 280-288.
- [9] L. Guan, Y. Mo, Electron Transfer in Pnicogen Bonds, *The Journal of Physical Chemistry A*, 118 (2014) 8911-8921.
- [10] S.J. Grabowski,  $\sigma$ -Hole Bond Versus Hydrogen Bond: From Tetravalent to Pentavalent N, P, and As Atoms, *Chemistry – A European Journal*, 19 (2013) 14600-14611.
- [11] S. Zahn, R. Frank, E. Hey-Hawkins, B. Kirchner, Pnicogen Bonds: A New Molecular Linker?, *Chemistry – A European Journal*, 17 (2011) 6034-6038.
- [12] S. Scheiner, Detailed comparison of the pnicogen bond with chalcogen, halogen, and hydrogen bonds, *International Journal of Quantum Chemistry*, 113 (2013) 1609-1620.
- [13] U. Adhikari, S. Scheiner, Substituent Effects on Cl···N, S···N, and P···N Noncovalent Bonds, *J. Phys. Chem. A*, 116 (2012) 3487-3497.
- [14] V.d.P.N. Nziko, S. Scheiner, Chalcogen Bonding between Tetravalent SF<sub>4</sub> and Amines, *The Journal of Physical Chemistry A*, 118 (2014) 10849-10856.



- [15] A. Lange, M. Günther, F.M. Büttner, M.O. Zimmermann, J. Heidrich, S. Hennig, S. Zahn, C. Schall, A. Sievers-Engler, F. Ansideri, P. Koch, M. Laemmerhofer, T. Stehle, S.A. Laufer, F.M. Boeckler, Targeting the Gatekeeper MET146 of C-Jun N-Terminal Kinase 3 Induces a Bivalent Halogen/Chalcogen Bond, *Journal of the American Chemical Society*, 137 (2015) 14640-14652.
- [16] J.W. Keller, Sulfur Dioxide–Pyridine Dimer. FTIR and Theoretical Evidence for a Low-Symmetry Structure, *The Journal of Physical Chemistry A*, 119 (2015) 10390-10398.
- [17] S.P. Thomas, K. Satheeshkumar, G. Muges, T.N. Guru Row, Unusually Short Chalcogen Bonds Involving Organoselenium: Insights into the Se–N Bond Cleavage Mechanism of the Antioxidant Ebselen and Analogues, *Chemistry – A European Journal*, 21 (2015) 6793-6800.
- [18] V.d.P.N. Nziko, S. Scheiner, Intramolecular S···O Chalcogen Bond as Stabilizing Factor in Geometry of Substituted Phenyl-SF<sub>3</sub> Molecules, *The Journal of Organic Chemistry*, 80 (2015) 2356-2363.
- [19] A. Bauzá, I. Alkorta, A. Frontera, J. Elguero, On the Reliability of Pure and Hybrid DFT Methods for the Evaluation of Halogen, Chalcogen, and Pnicogen Bonds Involving Anionic and Neutral Electron Donors, *Journal of Chemical Theory and Computation*, 9 (2013) 5201-5210.
- [20] G. Sánchez-Sanz, C. Trujillo, I. Alkorta, J. Elguero, Intermolecular Weak Interactions in HTeXH Dimers (X=O, S, Se, Te): Hydrogen Bonds, Chalcogen–Chalcogen Contacts and Chiral Discrimination, *ChemPhysChem*, 13 (2012) 496-503.
- [21] A. Bauzá, T.J. Mooibroek, A. Frontera, Tetrel-Bonding Interaction: Rediscovered Supramolecular Force?, *Angewandte Chemie International Edition*, 52 (2013) 12317-12321.
- [22] G. Mahmoudi, A. Bauza, M. Amini, E. Molins, J.T. Mague, A. Frontera, On the importance of tetrel bonding interactions in lead(ii) complexes with (iso)nicotinohydrazide based ligands and several anions, *Dalton Transactions*, 45 (2016) 10708-10716.
- [23] D. Mani, E. Arunan, The X-CY (X = O/F, Y = O/S/F/Cl/Br/N/P) 'carbon bond' and hydrophobic interactions, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15 (2013) 14377-14383.
- [24] D. Mani, E. Arunan, The X–C··· $\pi$  (X = F, Cl, Br, CN) Carbon Bond, *The Journal of Physical Chemistry A*, 118 (2014) 10081-10089.
- [25] S.J. Grabowski, Tetrel bond-[sigma]-hole bond as a preliminary stage of the SN<sub>2</sub> reaction, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16 (2014) 1824-1834.
- [26] P. Lipkowski, S.J. Grabowski, Could the lithium bond be classified as the  $\sigma$ -hole bond? – QTAIM and NBO analysis, *Chemical Physics Letters*, 591 (2014) 113-118.
- [27] M.D. Esrafil, P. Esmailpour, F. Mohammadian-Sabet, M. Solimannejad, Substituent effects on cooperativity between lithium bonds, *International Journal of Quantum Chemistry*, 114 (2014) 295-301.

- [28] R. Parajuli, E. Arunan, Comprehensive investigations on  $DNa\cdots A$  ( $D = H/F$ ) complexes show why ‘sodium bonding’ is not commonly observed, *Chemical Physics Letters*, 568–569 (2013) 63-69.
- [29] G.V. Kulkarni, C.N.R. Rao, A comparative study of lithium, sodium and hydrogen bonds formed by 1:1 interaction of electron donor molecules with lithium, sodium and hydrogen halides, *Journal of Molecular Structure*, 100 (1983) 531-537.
- [30] M. Kim, T.J. Taylor, F.P. Gabbaï,  $Hg(II)\cdots Pd(II)$  Metallophilic Interactions, *Journal of the American Chemical Society*, 130 (2008) 6332-6333.
- [31] H. Schmidbaur, The aurophilicity phenomenon: A decade of experimental findings, theoretical concepts and emerging applications, *Gold Bull.*, 33 (2000) 3-10.
- [32] R.-F. Liu, C.A. Franzese, R. Malek, P.S. Żuchowski, J.n.G. Ángyán, M.M. Szcześniak, G. Chałasiński, Aurophilic Interactions from Wave Function, Symmetry-Adapted Perturbation Theory, and Rangehybrid Approaches, *J. Chem.Theory Comput.*, 7 (2011) 2399-2407.
- [33] M. Brookhart, M.L.H. Green, G. Parkin, Agostic interactions in transition metal compounds, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 104 (2007) 6908-6914.
- [34] G. Cavallo, P. Metrangolo, R. Milani, T. Pilati, A. Priimagi, G. Resnati, G. Terraneo, The Halogen Bond, *Chemical Reviews*, 116 (2016) 2478-2601.
- [35] L.P. Wolters, P. Schyman, M.J. Pavan, W.L. Jorgensen, F.M. Bickelhaupt, S. Kozuch, The many faces of halogen bonding: a review of theoretical models and methods, *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, 4 (2014) 523-540.
- [36] M.R. Scholfield, C.M.V. Zanden, M. Carter, P.S. Ho, Halogen bonding (X-bonding): A biological perspective, *Protein Science*, 22 (2013) 139-152.
- [37] Y. Lu, Y. Wang, W. Zhu, Nonbonding interactions of organic halogens in biological systems: implications for drug discovery and biomolecular design, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12 (2010) 4543-4551.
- [38] Y. Lu, T. Shi, Y. Wang, H. Yang, X. Yan, X. Luo, H. Jiang, W. Zhu, Halogen Bonding—A Novel Interaction for Rational Drug Design?, *Journal of Medicinal Chemistry*, 52 (2009) 2854-2862.
- [39] P. Auffinger, F.A. Hays, E. Westhof, P.S. Ho, Halogen bonds in biological molecules, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 101 (2004) 16789-16794.
- [40] L.A. Hardegger, B. Kuhn, B. Spinnler, L. Anselm, R. Ecabert, M. Stihle, B. Gsell, R. Thoma, J. Diez, J. Benz, J.-M. Plancher, G. Hartmann, D.W. Banner, W. Haap, F. Diederich, Systematic Investigation of Halogen Bonding in Protein–Ligand Interactions, *Angewandte Chemie International Edition*, 50 (2011) 314-318.
- [41] E. Parisini, P. Metrangolo, T. Pilati, G. Resnati, G. Terraneo, Halogen bonding in halocarbon-protein complexes: a structural survey, *Chemical Society Reviews*, 40 (2011) 2267-2278.

- [42] A. Priimagi, G. Cavallo, P. Metrangolo, G. Resnati, The Halogen Bond in the Design of Functional Supramolecular Materials: Recent Advances, *Accounts of Chemical Research*, 46 (2013) 2686-2695.
- [43] L. Catalano, S. Pérez-Estrada, G. Terraneo, T. Pilati, G. Resnati, P. Metrangolo, M.A. Garcia-Garibay, Dynamic Characterization of Crystalline Supramolecular Rotors Assembled through Halogen Bonding, *Journal of the American Chemical Society*, 137 (2015) 15386-15389.
- [44] G. Lefèvre, G. Franc, C. Adamo, A. Jutand, I. Ciofini, Influence of the Formation of the Halogen Bond ArX...N on the Mechanism of Diketonate Ligated Copper-Catalyzed Amination of Aromatic Halides, *Organometallics*, 31 (2012) 914-920.
- [45] F. Kniep, S.H. Jungbauer, Q. Zhang, S.M. Walter, S. Schindler, I. Schnapperelle, E. Herdtweck, S.M. Huber, Organocatalysis by Neutral Multidentate Halogen-Bond Donors, *Angewandte Chemie International Edition*, 52 (2013) 7028-7032.
- [46] R. Wilcken, M.O. Zimmermann, A. Lange, A.C. Joerger, F.M. Boeckler, Principles and Applications of Halogen Bonding in Medicinal Chemistry and Chemical Biology, *Journal of Medicinal Chemistry*, 56 (2012) 1363-1388.
- [47] P. Metrangolo, G. Resnati, T. Pilati, S. Biella, Halogen Bonding in Crystal Engineering, in: P. Metrangolo, G. Resnati (Eds.) *Halogen Bonding: Fundamentals and Applications*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2008, pp. 105-136.
- [48] P. Metrangolo, G. Resnati, Halogen Bonding: Where We Are and Where We Are Going, *Cryst. Growth Des.*, 12 (2012) 5835-5838.
- [49] H.L. Nguyen, P.N. Horton, M.B. Hursthouse, A.C. Legon, D.W. Bruce, Halogen Bonding: A New Interaction for Liquid Crystal Formation, *Journal of the American Chemical Society*, 126 (2004) 16-17.
- [50] A. Vargas Jentzsch, D. Emery, J. Mareda, P. Metrangolo, G. Resnati, S. Matile, Ditopic Ion Transport Systems: Anion- $\pi$  Interactions and Halogen Bonds at Work, *Angewandte Chemie International Edition*, 50 (2011) 11675-11678.
- [51] A.V. Jentzsch, S. Matile, Anion Transport with Halogen Bonds, in: P. Metrangolo, G. Resnati (Eds.) *Halogen Bonding I: Impact on Materials Chemistry and Life Sciences*, Springer International Publishing, Cham, 2015, pp. 205-239.
- [52] N. Houbenov, R. Milani, M. Poutanen, J. Haataja, V. Dichiarante, J. Sainio, J. Ruokolainen, G. Resnati, P. Metrangolo, O. Ikkala, Halogen-bonded mesogens direct polymer self-assemblies up to millimetre length scale, *Nature Communications*, 5 (2014) 4043.
- [53] A. Vanderkooy, M.S. Taylor, Solution-Phase Self-Assembly of Complementary Halogen Bonding Polymers, *Journal of the American Chemical Society*, 137 (2015) 5080-5086.
- [54] J.W. Lauher, F.W. Fowler, N.S. Goroff, Single-Crystal-to-Single-Crystal Topochemical Polymerizations by Design, *Accounts of Chemical Research*, 41 (2008) 1215-1229.

- [55] T. Shirman, R. Kaminker, D. Freeman, M.E. van der Boom, Halogen-Bonding Mediated Stepwise Assembly of Gold Nanoparticles onto Planar Surfaces, *ACS Nano*, 5 (2011) 6553-6563.
- [56] R. Gutzler, C. Fu, A. Dadvand, Y. Hua, J.M. MacLeod, F. Rosei, D.F. Perepichka, Halogen bonds in 2D supramolecular self-assembly of organic semiconductors, *Nanoscale*, 4 (2012) 5965-5971.
- [57] H.A. Benesi, J.H. Hildebrand, A Spectrophotometric Investigation of the Interaction of Iodine with Aromatic Hydrocarbons, *Journal of the American Chemical Society*, 71 (1949) 2703-2707.
- [58] S.E. Novick, K.C. Janda, W. Klemperer, HFCIF: Structure and bonding, *The Journal of Chemical Physics*, 65 (1976) 5115-5121.
- [59] S.L. Stephens, N.R. Walker, A.C. Legon, Molecular geometries of H<sub>2</sub>S[three dots, centered]ICF<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>O[three dots, centered]ICF<sub>3</sub> characterised by broadband rotational spectroscopy, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13 (2011) 21093-21101.
- [60] S.L. Stephens, W. Mizukami, D.P. Tew, N.R. Walker, A.C. Legon, The halogen bond between ethene and a simple perfluoroiodoalkane: C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>···ICF<sub>3</sub> identified by broadband rotational spectroscopy, *Journal of Molecular Spectroscopy*, 280 (2012) 47-53.
- [61] M. Weingarth, N. Raouafi, B. Jouvelet, L. Duma, G. Bodenhausen, K. Boujlel, B. Schollhorn, P. Tekely, Revealing molecular self-assembly and geometry of non-covalent halogen bonding by solid-state NMR spectroscopy, *Chemical Communications*, (2008) 5981-5983.
- [62] R.A. Thorson, G.R. Woller, Z.L. Driscoll, B.E. Geiger, C.A. Moss, A.L. Schlapper, E.D. Speetzen, E. Bosch, M. Erdélyi, N.P. Bowling, Intramolecular Halogen Bonding in Solution: <sup>15</sup>N, <sup>13</sup>C, and <sup>19</sup>F NMR Studies of Temperature and Solvent Effects, *European Journal of Organic Chemistry*, 2015 (2015) 1685-1695.
- [63] R. Glaser, N. Chen, H. Wu, N. Knotts, M. Kaupp, <sup>13</sup>C NMR Study of Halogen Bonding of Haloarenes: Measurements of Solvent Effects and Theoretical Analysis, *Journal of the American Chemical Society*, 126 (2004) 4412-4419.
- [64] J. Viger-Gravel, J.E. Meyer, I. Korobkov, D.L. Bryce, Probing halogen bonds with solid-state NMR spectroscopy: observation and interpretation of J(<sup>77</sup>Se,<sup>31</sup>P) coupling in halogen-bonded P[double bond, length as m-dash]Se[three dots, centered]I motifs, *CrystEngComm*, 16 (2014) 7285-7297.
- [65] D. Hauchecorne, R. Szostak, W.A. Herrebout, B.J. van der Veken, C-X···O Halogen Bonding: Interactions of Trifluoromethyl Halides with Dimethyl Ether, *ChemPhysChem*, 10 (2009) 2105-2115.
- [66] O. Hassel, J. Hvoslef, The Structure of Bromine 1,4-Dioxanate, *Acta Chem. Scand.*, 8 (1954) 873.
- [67] O. Hassel, Structural Aspects of Interatomic Charge-Transfer Bonding, *Science*, 170 (1970) 497-502.

- [68] D. Cappelletti, P. Candori, F. Pirani, L. Belpassi, F. Tarantelli, Nature and Stability of Weak Halogen Bonds in the Gas Phase: Molecular Beam Scattering Experiments and Ab Initio Charge Displacement Calculations, *Crystal Growth & Design*, 11 (2011) 4279-4283.
- [69] V. Tognetti, L. Joubert, Following Halogen Bonds Formation with Bader's Atoms-in-Molecules Theory, in: R. Chauvin, C. Lepetit, B. Silvi, E. Alikhani (Eds.) *Applications of Topological Methods in Molecular Chemistry*, Springer International Publishing, Cham, 2016, pp. 435-459.
- [70] T. Brinck, J.S. Murray, P. Politzer, Surface electrostatic potentials of halogenated methanes as indicators of directional intermolecular interactions, *International Journal of Quantum Chemistry*, 44 (1992) 57-64.
- [71] T. Clark, M. Hennemann, J.S. Murray, P. Politzer, Halogen bonding: the  $\sigma$ -hole, *Journal of Molecular Modeling*, 13 (2007) 291-296.
- [72] J.S. Murray, P. Lane, P. Politzer, Expansion of the  $\sigma$ -hole concept, *Journal of Molecular Modeling*, 15 (2009) 723-729.
- [73] D.L. Widner, Q.R. Knauf, M.T. Merucci, T.R. Fritz, J.S. Sauer, E.D. Speetzen, E. Bosch, N.P. Bowling, Intramolecular Halogen Bonding Supported by an Aryldiyne Linker, *The Journal of Organic Chemistry*, 79 (2014) 6269-6278.
- [74] B. Vijaya Pandiyan, P. Deepa, P. Kolandaivel, Do resonance-assisted intramolecular halogen bonds exist without a charge transfer and a  $[\sigma]$ -hole?, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17 (2015) 27496-27508.
- [75] M. Palusiak, S. Grabowski, Do intramolecular halogen bonds exist? Ab initio calculations and crystal structures' evidences, *Structural Chemistry*, 19 (2008) 5-11.
- [76] M.a. Jabłoński, Energetic and Geometrical Evidence of Nonbonding Character of Some Intramolecular Halogen $\cdots$ Oxygen and Other Y $\cdots$ Y Interactions, *The Journal of Physical Chemistry A*, 116 (2012) 3753-3764.
- [77] R.D. Parra, Metal-ion binding via a cyclic network of intramolecular halogen-bonded interactions: a theoretical study, *Molecular Physics*, 114 (2016) 1485-1493.
- [78] M.P. Johansson, M. Swart, Intramolecular halogen-halogen bonds?, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15 (2013) 11543-11553.
- [79] V. Tognetti, L. Joubert, On the physical role of exchange in the formation of an intramolecular bond path between two electronegative atoms, *The Journal of Chemical Physics*, 138 (2013) -.
- [80] V. Tognetti, L. Joubert, On critical points and exchange-related properties of intramolecular bonds between two electronegative atoms, *Chemical Physics Letters*, 579 (2013) 122-126.
- [81] M. Causá, A. Savin, B. Silvi, Atoms and bonds in molecules and chemical explanations, *Foundations of Chemistry*, 16 (2014) 3-26.

- [82] F. Jensen, Introduction to Computational Chemistry, Second edition ed., John Wiley & Sons 2006.
- [83] A.O. Szabo, N. S., Modern Quantum Chemistry – Introduction to Advanced Electronic Structure Theory Dover Publications, New York, 1996.
- [84] W. Koch, M.C. Holthausen, A chemist's guide to density functional theory, John Wiley & Sons 2015.
- [85] R.G. Parr, Y. Weitao, Density-Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford University Press 1989.
- [86] C.J. Cramer, Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models, Wiley 2013.
- [87] L. De Broglie, Recherches sur la théorie des Quanta, Université de Paris, 1924.
- [88] E. Schrödinger, An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules, Physical Review, 28 (1926) 1049-1070.
- [89] E. Schrödinger, Quantisierung als Eigenwertproblem, Annalen der Physik, 384 (1926) 361-376.
- [90] M. Born, R. Oppenheimer, Zur Quantentheorie der Molekeln, Annalen der Physik, 389 (1927) 457-484.
- [91] L.J. Butler, Chemical Reaction Dynamics Beyond The Born-Oppenheimer Approximation, Annual Review of Physical Chemistry, 49 (1998) 125-171.
- [92] D.R. Hartree, The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods, Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 24 (1928) 89-110.
- [93] D.R. Hartree, The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part II. Some Results and Discussion, Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 24 (1928) 111-132.
- [94] D.R. Hartree, W. Hartree, Self-Consistent Field, with Exchange, for Beryllium, Proceedings of the Royal Society of London. Series A - Mathematical and Physical Sciences, 150 (1935) 9-33.
- [95] V. Fock, Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems, Zeitschrift für Physik, 61 (1930) 126-148.
- [96] L. Brillouin, Les champs "self-consistents" de Hartree et de Fock, Hermann, Paris, 1934.
- [97] J.C. Slater, Note on Hartree's Method, Physical Review, 35 (1930) 210-211.
- [98] C.C.J. Roothaan, New Developments in Molecular Orbital Theory, Reviews of Modern Physics, 23 (1951) 69-89.

- [99] G.G. Hall, The Molecular Orbital Theory of Chemical Valency. VIII. A Method of Calculating Ionization Potentials, Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences, 205 (1951) 541-552.
- [100] G. Berthier, Configurations éélectroniques incomplètes. 1. la méthode du champ moléculaire self-consistent et l'étude des états à couches incomplètes, journal de chimie physique et de physico-chimie biologique, 51 (1954) 363-371.
- [101] J.A. Pople, R.K. Nesbet, Self - Consistent Orbitals for Radicals, The Journal of Chemical Physics, 22 (1954) 571-572.
- [102] G. Berthier, Extension de la méthode du champ moléculaire self-consistent a l'étude des états à couches incomplètes, comptes rendus hebdomadaires des séances de l'académie des sciences, 238 (1954) 91-93.
- [103] J.C. Slater, Atomic Shielding Constants, Physical Review, 36 (1930) 57-64.
- [104] S.F. Boys, Electronic Wave Functions. I. A General Method of Calculation for the Stationary States of Any Molecular System, Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences, 200 (1950) 542-554.
- [105] T. Kato, On the eigenfunctions of many-particle systems in quantum mechanics, Communications on Pure and Applied Mathematics, 10 (1957) 151-177.
- [106] C.M. Reeves, M.C. Harrison, Use of Gaussian Functions in the Calculation of Wavefunctions for Small Molecules. II. The Ammonia Molecule, The Journal of Chemical Physics, 39 (1963) 11-17.
- [107] E. Clementi, D.R. Davis, Electronic structure of large molecular systems, Journal of Computational Physics, 1 (1966) 223-244.
- [108] W.J. Hehre, R.F. Stewart, J.A. Pople, Self - Consistent Molecular - Orbital Methods. I. Use of Gaussian Expansions of Slater - Type Atomic Orbitals, The Journal of Chemical Physics, 51 (1969) 2657-2664.
- [109] C. Møller, M.S. Plesset, Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems, Physical Review, 46 (1934) 618-622.
- [110] C. David Sherrill, H.F. Schaefer III, The Configuration Interaction Method: Advances in Highly Correlated Approaches, in: J.R.S.M.C.Z. Per-Olov Löwdin, B. Erkki (Eds.) Advances in Quantum Chemistry, Academic Press 1999, pp. 143-269.
- [111] J. Čížek, On the Correlation Problem in Atomic and Molecular Systems. Calculation of Wavefunction Components in Ursell - Type Expansion Using Quantum - Field Theoretical Methods, The Journal of Chemical Physics, 45 (1966) 4256-4266.
- [112] R.J. Bartlett, Coupled-cluster approach to molecular structure and spectra: a step toward predictive quantum chemistry, The Journal of Physical Chemistry, 93 (1989) 1697-1708.
- [113] R.G. Parr, L.J. Bartolotti, Some remarks on the density functional theory of few-electron systems, The Journal of Physical Chemistry, 87 (1983) 2810-2815.

- [114] P. Geerlings, F. De Proft, W. Langenaeker, Conceptual Density Functional Theory, *Chemical Reviews*, 103 (2003) 1793-1874.
- [115] F. De Proft, P.W. Ayers, K.D. Sen, P. Geerlings, On the importance of the “density per particle” (shape function) in the density functional theory, *The Journal of Chemical Physics*, 120 (2004) 9969-9973.
- [116] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, *Physical Review*, 136 (1964) B864-B871.
- [117] L.H. Thomas, The calculation of atomic fields, *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 23 (1927) 542-548.
- [118] P.A.M. Dirac, Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom, *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 26 (1930) 376-385.
- [119] W. Kohn, L.J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Physical Review*, 140 (1965) A1133-A1138.
- [120] S. Kurth, J.P. Perdew, Role of the exchange–correlation energy: Nature's glue, *International Journal of Quantum Chemistry*, 77 (2000) 814-818.
- [121] W.J. Carr, Energy, Specific Heat, and Magnetic Properties of the Low-Density Electron Gas, *Physical Review*, 122 (1961) 1437-1446.
- [122] W.J. Carr, A.A. Maradudin, Ground-State Energy of a High-Density Electron Gas, *Physical Review*, 133 (1964) A371-A374.
- [123] S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis, *Canadian Journal of Physics*, 58 (1980) 1200-1211.
- [124] J.P. Perdew, A. Zunger, Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems, *Physical Review B*, 23 (1981) 5048-5079.
- [125] J.P. Perdew, Y. Wang, Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy, *Physical Review B*, 45 (1992) 13244-13249.
- [126] D. Ceperley, Ground state of the fermion one-component plasma: A Monte Carlo study in two and three dimensions, *Physical Review B*, 18 (1978) 3126-3138.
- [127] D.M. Ceperley, B.J. Alder, Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method, *Physical Review Letters*, 45 (1980) 566-569.
- [128] J.C. Slater, A Simplification of the Hartree-Fock Method, *Physical Review*, 81 (1951) 385-390.
- [129] U.v. Barth, L. Hedin, A local exchange-correlation potential for the spin polarized case, *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 5 (1972) 1629.
- [130] O. Gunnarsson, B.I. Lundqvist, Exchange and correlation in atoms, molecules, and solids by the spin-density-functional formalism, *Physical Review B*, 13 (1976) 4274-4298.



- [131] P.M.W. Gill, J.A. Pople, Exact exchange functional for the hydrogen atom, *Physical Review A*, 47 (1993) 2383-2385.
- [132] A.D. Becke, Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior, *Physical Review A*, 38 (1988) 3098-3100.
- [133] R. van Leeuwen, E.J. Baerends, Exchange-correlation potential with correct asymptotic behavior, *Physical Review A*, 49 (1994) 2421-2431.
- [134] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *Physical Review B*, 37 (1988) 785-789.
- [135] K. Burke, J.P. Perdew, Y. Wang, Derivation of a Generalized Gradient Approximation: The PW91 Density Functional, in: J.F. Dobson, G. Vignale, M.P. Das (Eds.) *Electronic Density Functional Theory: Recent Progress and New Directions*, Springer US, Boston, MA, (1998), 81-111.
- [136] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Physical Review Letters*, 77 (1996) 3865-3868.
- [137] J. Tao, J.P. Perdew, V.N. Staroverov, G.E. Scuseria, Climbing the Density Functional Ladder: Nonempirical Meta-Generalized Gradient Approximation Designed for Molecules and Solids, *Physical Review Letters*, 91 (2003) 146401.
- [138] Y. Zhao, D.G. Truhlar, A new local density functional for main-group thermochemistry, transition metal bonding, thermochemical kinetics, and noncovalent interactions, *The Journal of Chemical Physics*, 125 (2006) 194101.
- [139] J. Harris, Adiabatic-connection approach to Kohn-Sham theory, *Physical Review A*, 29 (1984) 1648-1659.
- [140] C. Adamo, V. Barone, Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model, *The Journal of Chemical Physics*, 110 (1999) 6158-6170.
- [141] A.D. Becke, Density - functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, *The Journal of Chemical Physics*, 98 (1993) 5648-5652.
- [142] A.D. Becke, Density - functional thermochemistry. IV. A new dynamical correlation functional and implications for exact - exchange mixing, *The Journal of Chemical Physics*, 104 (1996) 1040-1046.
- [143] Y. Zhao, D.G. Truhlar, The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals, *Theor Chem Account*, 120 (2008) 215-241.
- [144] H. Iikura, T. Tsuneda, T. Yanai, K. Hirao, A long-range correction scheme for generalized-gradient-approximation exchange functionals, *The Journal of Chemical Physics*, 115 (2001) 3540-3544.

- [145] T. Leininger, H. Stoll, H.-J. Werner, A. Savin, Combining long-range configuration interaction with short-range density functionals, *Chemical Physics Letters*, 275 (1997) 151-160.
- [146] R.D. Adamson, J.P. Dombroski, P.M. Gill, Efficient calculation of short-range Coulomb energies, *Journal of computational chemistry*, 20 (1999) 921-927.
- [147] J.-D. Chai, M. Head-Gordon, Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom-atom dispersion corrections, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 10 (2008) 6615-6620.
- [148] S. Grimme, Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction, *Journal of Computational Chemistry*, 27 (2006) 1787-1799.
- [149] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu, *The Journal of Chemical Physics*, 132 (2010).
- [150] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory, *Journal of Computational Chemistry*, 32 (2011) 1456-1465.
- [151] S. Grimme, Semiempirical hybrid density functional with perturbative second-order correlation, *The Journal of Chemical Physics*, 124 (2006) 034108.
- [152] X. Ren, P. Rinke, C. Joas, M. Scheffler, Random-phase approximation and its applications in computational chemistry and materials science, *Journal of Materials Science*, 47 (2012) 7447-7471.
- [153] D. Bohm, D. Pines, A Collective Description of Electron Interactions: III. Coulomb Interactions in a Degenerate Electron Gas, *Physical Review*, 92 (1953) 609-625.
- [154] J.P. Perdew, K. Schmidt, Jacob's ladder of density functional approximations for the exchange-correlation energy, *AIP Conference Proceedings*, 577 (2001) 1-20.
- [155] R.G. Pearson, Hard and Soft Acids and Bases, *Journal of the American Chemical Society*, 85 (1963) 3533-3539.
- [156] R.G. Pearson, Hard and soft acids and bases, HSAB, part 1: Fundamental principles, *Journal of Chemical Education*, 45 (1968) 581.
- [157] R.G. Pearson, Hard and soft acids and bases, HSAB, part II: Underlying theories, *Journal of Chemical Education*, 45 (1968) 643.
- [158] K. Fukui, T. Yonezawa, H. Shingu, A Molecular Orbital Theory of Reactivity in Aromatic Hydrocarbons, *The Journal of Chemical Physics*, 20 (1952) 722-725.
- [159] K. Fukui, T. Yonezawa, C. Nagata, H. Shingu, Molecular Orbital Theory of Orientation in Aromatic, Heteroaromatic, and Other Conjugated Molecules, *The Journal of Chemical Physics*, 22 (1954) 1433-1442.

- [160] S. Kato, Perspective on “A molecular orbital theory of reactivity in aromatic hydrocarbons”, *Theor Chem Account*, 103 (2000) 219-220.
- [161] R.G. Parr, W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, 1989.
- [162] H. Chermette, Chemical reactivity indexes in density functional theory, *Journal of Computational Chemistry*, 20 (1999) 129-154.
- [163] Robert G. Parr, W. Yang, *Density-Functional Theory of the Electronic Structure of Molecules*, *Annual Review of Physical Chemistry*, 46 (1995) 701-728.
- [164] R.G. Parr, R.A. Donnelly, M. Levy, W.E. Palke, Electronegativity: The density functional viewpoint, *The Journal of Chemical Physics*, 68 (1978) 3801-3807.
- [165] R.P. Iczkowski, J.L. Margrave, Electronegativity, *Journal of the American Chemical Society*, 83 (1961) 3547-3551.
- [166] P.W. Ayers, The dependence on and continuity of the energy and other molecular properties with respect to the number of electrons, *Journal of Mathematical Chemistry*, 43 (2008) 285-303.
- [167] J.P. Perdew, R.G. Parr, M. Levy, J.L. Balduz, Density-Functional Theory for Fractional Particle Number: Derivative Discontinuities of the Energy, *Physical Review Letters*, 49 (1982) 1691-1694.
- [168] Y. Zhang, W. Yang, Perspective on “Density-functional theory for fractional particle number: derivative discontinuities of the energy”, *Theor Chem Account*, 103 (2000) 346-348.
- [169] W. Yang, Y. Zhang, P.W. Ayers, Degenerate Ground States and a Fractional Number of Electrons in Density and Reduced Density Matrix Functional Theory, *Physical Review Letters*, 84 (2000) 5172-5175.
- [170] R.T. Sanderson, An Interpretation of Bond Lengths and a Classification of Bonds, *Science*, 114 (1951) 670-672.
- [171] T. Koopmans, Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den Einzelnen Elektronen Eines Atoms, *Physica*, 1 (1934) 104-113.
- [172] R.G. Parr, W. Yang, Density functional approach to the frontier-electron theory of chemical reactivity, *Journal of the American Chemical Society*, 106 (1984) 4049-4050.
- [173] P.W. Ayers, M. Levy, Perspective on “Density functional approach to the frontier-electron theory of chemical reactivity”, in: C.J. Cramer, D.G. Truhlar (Eds.) *Theoretical Chemistry Accounts: New Century Issue*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2001, pp. 353-360.
- [174] C. Morell, A. Grand, A. Toro-Labbé, New Dual Descriptor for Chemical Reactivity, *The Journal of Physical Chemistry A*, 109 (2005) 205-212.
- [175] C. Morell, A. Grand, A. Toro-Labbé, Theoretical support for using the  $\Delta f(r)$  descriptor, *Chemical Physics Letters*, 425 (2006) 342-346.

- [176] W. Yang, R.G. Parr, R. Pucci, Electron density, Kohn–Sham frontier orbitals, and Fukui functions, *The Journal of Chemical Physics*, 81 (1984) 2862-2863.
- [177] P. Senet, Kohn-Sham orbital formulation of the chemical electronic responses, including the hardness, *The Journal of Chemical Physics*, 107 (1997) 2516-2524.
- [178] A. Michalak, F. De Proft, P. Geerlings, R.F. Nalewajski, Fukui Functions from the Relaxed Kohn–Sham Orbitals, *The Journal of Physical Chemistry A*, 103 (1999) 762-771.
- [179] W. Yang, A.J. Cohen, F. De Proft, P. Geerlings, Analytical evaluation of Fukui functions and real-space linear response function, *The Journal of Chemical Physics*, 136 (2012) 144110.
- [180] P.W. Ayers, F. De Proft, A. Borgoo, P. Geerlings, Computing Fukui functions without differentiating with respect to electron number. I. Fundamentals, *The Journal of Chemical Physics*, 126 (2007) 224107.
- [181] T. Fievez, N. Sablon, F. De Proft, P.W. Ayers, P. Geerlings, Calculation of Fukui Functions Without Differentiating to the Number of Electrons. 3. Local Fukui Function and Dual Descriptor, *Journal of Chemical Theory and Computation*, 4 (2008) 1065-1072.
- [182] T. Mineva, V. Parvanov, I. Petrov, N. Neshev, N. Russo, Fukui Indices from Perturbed Kohn–Sham Orbitals and Regional Softness from Mayer Atomic Valences, *The Journal of Physical Chemistry A*, 105 (2001) 1959-1967.
- [183] T. Mineva, N. Russo, Atomic Fukui indices and orbital hardnesses of adenine, thymine, uracil, guanine and cytosine from density functional computations, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 943 (2010) 71-76.
- [184] P.K. Chattaraj, A. Cedillo, R.G. Parr, Fukui function from a gradient expansion formula, and estimate of hardness and covalent radius for an atom, *The Journal of Chemical Physics*, 103 (1995) 10621-10626.
- [185] L.F. Pacios, Study of a gradient expansion approach to compute the Fukui function in atoms, *Chemical Physics Letters*, 276 (1997) 381-387.
- [186] F. Zielinski, V. Tognetti, L. Joubert, Condensed descriptors for reactivity: A methodological study, *Chemical Physics Letters*, 527 (2012) 67-72.
- [187] P. Bultinck, S. Fias, C. Van Alsenoy, P.W. Ayers, R. Carbó-Dorca, Critical thoughts on computing atom condensed Fukui functions, *The Journal of Chemical Physics*, 127 (2007) 034102.
- [188] W. Yang, W.J. Mortier, The use of global and local molecular parameters for the analysis of the gas-phase basicity of amines, *Journal of the American Chemical Society*, 108 (1986) 5708-5711.
- [189] N. Otero, M. Mandado, R.A. Mosquera, Revisiting the calculation of condensed Fukui functions using the quantum theory of atoms in molecules, *The Journal of Chemical Physics*, 126 (2007) 234108.

- [190] K. Fukui, The path of chemical reactions - the IRC approach, *Accounts of Chemical Research*, 14 (1981) 363-368.
- [191] R.G. Pearson, Recent advances in the concept of hard and soft acids and bases, *Journal of Chemical Education*, 64 (1987) 561.
- [192] R.G. Pearson, The principle of maximum hardness, *Accounts of Chemical Research*, 26 (1993) 250-255.
- [193] C. Morell, V. Labet, A. Grand, H. Chermette, Minimum electrophilicity principle: an analysis based upon the variation of both chemical potential and absolute hardness, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11 (2009) 3417-3423.
- [194] E. Chamorro, P.K. Chattaraj, P. Fuentealba, Variation of the Electrophilicity Index along the Reaction Path, *The Journal of Physical Chemistry A*, 107 (2003) 7068-7072.
- [195] A. Toro-Labbé, Characterization of Chemical Reactions from the Profiles of Energy, Chemical Potential, and Hardness, *The Journal of Physical Chemistry A*, 103 (1999) 4398-4403.
- [196] A. Toro-Labbé, S. Gutiérrez-Oliva, J.S. Murray, P. Politzer, A new perspective on chemical and physical processes: the reaction force, *Molecular Physics*, 105 (2007) 2619-2625.
- [197] E. Echeagaray, A. Toro-Labbé, Reaction Electronic Flux: A New Concept To Get Insights into Reaction Mechanisms. Study of Model Symmetric Nucleophilic Substitutions, *The Journal of Physical Chemistry A*, 112 (2008) 11801-11807.
- [198] C. Morell, V. Tognetti, E. Bignon, E. Dumont, N. Hernandez-Haro, B. Herrera, A. Grand, S. Gutiérrez-Oliva, L. Joubert, A. Toro-Labbé, H. Chermette, Insights into the chemical meanings of the reaction electronic flux, *Theor Chem Account*, 134 (2015) 133.
- [199] P. Geerlings, F. De Proft, Conceptual DFT: the chemical relevance of higher response functions, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 10 (2008) 3028-3042.
- [200] A.D. Becke, K.E. Edgecombe, A simple measure of electron localization in atomic and molecular systems, *The Journal of Chemical Physics*, 92 (1990) 5397-5403.
- [201] B. Silvi, A. Savin, Classification of chemical bonds based on topological analysis of electron localization functions, *Nature*, 371 (1994) 683-686.
- [202] J. Contreras-García, E.R. Johnson, S. Keinan, R. Chaudret, J.-P. Piquemal, D.N. Beratan, W. Yang, NCIPLOT: A Program for Plotting Noncovalent Interaction Regions, *Journal of Chemical Theory and Computation*, 7 (2011) 625-632.
- [203] E.R. Johnson, S. Keinan, P. Mori-Sánchez, J. Contreras-García, A.J. Cohen, W. Yang, Revealing Noncovalent Interactions, *Journal of the American Chemical Society*, 132 (2010) 6498-6506.
- [204] R.F.W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, 1990.
- [205] P.L.A. Popelier, *Atoms in Molecules An Introduction*, 2000.

- [206] A. Becke, C.F. Matta, R.J. Boyd, *The quantum theory of atoms in molecules: from solid state to DNA and drug design*, John Wiley & Sons 2007.
- [207] R.F.W. Bader, Principle of stationary action and the definition of a proper open system, *Physical Review B*, 49 (1994) 13348-13356.
- [208] G.K.H. Madsen, C. Gatti, B.B. Iversen, L. Damjanovic, G.D. Stucky, V.I. Srdanov, F center in sodium electrosodalite as a physical manifestation of a non-nuclear attractor in the electron density, *Physical Review B*, 59 (1999) 12359-12369.
- [209] D.R. Alcoba, L. Lain, A. Torre, R.C. Boicichio, Treatments of non-nuclear attractors within the theory of atoms in molecules, *Chemical Physics Letters*, 407 (2005) 379-383.
- [210] W.L. Cao, C. Gatti, P.J. MacDougall, R.F.W. Bader, On the presence of non-nuclear attractors in the charge distributions of Li and Na clusters, *Chemical Physics Letters*, 141 (1987) 380-385.
- [211] C. Gatti, P. Fantucci, G. Pacchioni, Charge density topological study of bonding in lithium clusters, *Theoretica chimica acta*, 72 (1987) 433-458.
- [212] E. Edgecombe Kenneth, J.V.H. Smith, F. Müller-Plathe, Nonnuclear Maxima in the Charge Density, *Zeitschrift für Naturforschung A*, 1993, pp. 127.
- [213] P.L.A. Popelier, On the full topology of the Laplacian of the electron density, *Coordination Chemistry Reviews*, 197 (2000) 169-189.
- [214] N.O.J. Malcolm, P.L.A. Popelier, On the Full Topology of the Laplacian of the Electron Density II: Umbrella Inversion of the Ammonia Molecule, *The Journal of Physical Chemistry A*, 105 (2001) 7638-7645.
- [215] R.F.W. Bader, C. Gatti, A Green's function for the density, *Chemical Physics Letters*, 287 (1998) 233-238.
- [216] C. Gatti, F. Cargnoni, L. Bertini, Chemical information from the source function, *Journal of Computational Chemistry*, 24 (2003) 422-436.
- [217] C. Gatti, L. Bertini, The local form of the source function as a fingerprint of strong and weak intra- and intermolecular interactions, *Acta Crystallographica Section A*, 60 (2004) 438-449.
- [218] C. Gatti, D. Lasi, Source function description of metal-metal bonding in d-block organometallic compounds, *Faraday Discussions*, 135 (2007) 55-78.
- [219] E.V. Bartashevich, E.A. Troitskaya, V.G. Tsirelson, The N...I halogen bond in substituted pyridines as viewed by the source function and delocalization indices, *Chemical Physics Letters*, 601 (2014) 144-148.
- [220] R.F.W. Bader, T.T. Nguyen-Dang, Quantum Theory of Atoms in Molecules–Dalton Revisited, in: L. Per-Olov (Ed.) *Advances in Quantum Chemistry*, Academic Press (1981), 63-124.

- [221] S. Srebrenik, R.F.W. Bader, Towards the development of the quantum mechanics of a subspace, *The Journal of Chemical Physics*, 63 (1975) 3945-3961.
- [222] J. Schwinger, The Theory of Quantized Fields. I, *Physical Review*, 82 (1951) 914-927.
- [223] R.F.W. Bader, S. Srebrenik, T.T. Nguyen - Dang, Subspace quantum dynamics and the quantum action principle, *The Journal of Chemical Physics*, 68 (1978) 3680-3691.
- [224] L. Cohen, Representable local kinetic energy, *The Journal of Chemical Physics*, 80 (1984) 4277-4279.
- [225] L. Cohen, Local kinetic energy in quantum mechanics, *The Journal of Chemical Physics*, 70 (1979) 788-789.
- [226] R.F.W. Bader, H.J.T. Preston, The kinetic energy of molecular charge distributions and molecular stability, *International Journal of Quantum Chemistry*, 3 (1969) 327-347.
- [227] C.F. Matta, R.J. Gillespie, Understanding and Interpreting Molecular Electron Density Distributions, *Journal of Chemical Education*, 79 (2002) 1141.
- [228] X. Fradera, M.A. Austen, R.F.W. Bader, The Lewis Model and Beyond, *The Journal of Physical Chemistry A*, 103 (1999) 304-314.
- [229] C.F. Matta, J. Hernández-Trujillo, Bonding in Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Terms of the Electron Density and of Electron Delocalization, *The Journal of Physical Chemistry A*, 107 (2003) 7496-7504.
- [230] C.F. Matta, J. Hernández-Trujillo, Bonding in Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Terms of the Electron Density and of Electron Delocalization, *The Journal of Physical Chemistry A*, 109 (2005) 10798-10798.
- [231] J. Poater, M. Solà, M. Duran, X. Fradera, The calculation of electron localization and delocalization indices at the Hartree-Fock, density functional and post-Hartree-Fock levels of theory, *Theor Chem Account*, 107 (2002) 362-371.
- [232] Y.-G. Wang, C. Matta, N.H. Werstiuk, Comparison of localization and delocalization indices obtained with Hartree-Fock and conventional correlated methods: Effect of Coulomb correlation, *Journal of Computational Chemistry*, 24 (2003) 1720-1729.
- [233] F.L. Hirshfeld, Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities, *Theoretica chimica acta*, 44 (1977) 129-138.
- [234] T. Ziegler, A. Rauk, Carbon monoxide, carbon monosulfide, molecular nitrogen, phosphorus trifluoride, and methyl isocyanide as  $\sigma$  donors and  $\pi$  acceptors. A theoretical study by the Hartree-Fock-Slater transition-state method, *Inorganic Chemistry*, 18 (1979) 1755-1759.
- [235] T. Ziegler, A. Rauk, A theoretical study of the ethylene-metal bond in complexes between copper(1+), silver(1+), gold(1+), platinum(0) or platinum(2+) and ethylene, based on the Hartree-Fock-Slater transition-state method, *Inorganic Chemistry*, 18 (1979) 1558-1565.

- [236] E.D. Glendening, A. Streitwieser, Natural energy decomposition analysis: An energy partitioning procedure for molecular interactions with application to weak hydrogen bonding, strong ionic, and moderate donor–acceptor interactions, *The Journal of Chemical Physics*, 100 (1994) 2900-2909.
- [237] A.E. Reed, L.A. Curtiss, F. Weinhold, Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor-acceptor viewpoint, *Chemical Reviews*, 88 (1988) 899-926.
- [238] K. Kitaura, K. Morokuma, A new energy decomposition scheme for molecular interactions within the Hartree-Fock approximation, *International Journal of Quantum Chemistry*, 10 (1976) 325-340.
- [239] R.F.W. Bader, P.M. Beddall, Virial Field Relationship for Molecular Charge Distributions and the Spatial Partitioning of Molecular Properties, *The Journal of Chemical Physics*, 56 (1972) 3320-3329.
- [240] M.A. Blanco, A. Martín Pendás, E. Francisco, Interacting Quantum Atoms: A Correlated Energy Decomposition Scheme Based on the Quantum Theory of Atoms in Molecules, *Journal of Chemical Theory and Computation*, 1 (2005) 1096-1109.
- [241] E. Francisco, A. Martín Pendás, M.A. Blanco, A Molecular Energy Decomposition Scheme for Atoms in Molecules, *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2 (2006) 90-102.
- [242] D. Tiana, E. Francisco, M.A. Blanco, P. Macchi, A. Sironi, A. Martín Pendás, Bonding in Classical and Nonclassical Transition Metal Carbonyls: The Interacting Quantum Atoms Perspective, *Journal of Chemical Theory and Computation*, 6 (2010) 1064-1074.
- [243] A.M.n. Pendás, M.A. Blanco, E. Francisco, Two-electron integrations in the quantum theory of atoms in molecules, *The Journal of Chemical Physics*, 120 (2004) 4581-4592.
- [244] A.M. Pendás, E. Francisco, M.A. Blanco, Two-electron integrations in the Quantum Theory of Atoms in Molecules with correlated wave functions, *Journal of Computational Chemistry*, 26 (2005) 344-351.
- [245] R. McWeeny, B.T. Sutcliffe, *Methods of molecular quantum mechanics*, Academic press 1969.
- [246] A.M.K. Müller, Explicit approximate relation between reduced two- and one-particle density matrices, *Physics Letters A*, 105 (1984) 446-452.
- [247] A. Martín Pendás, E. Francisco, M.A. Blanco, Binding Energies of First Row Diatomics in the Light of the Interacting Quantum Atoms Approach, *The Journal of Physical Chemistry A*, 110 (2006) 12864-12869.
- [248] A.M. Pendás, M.A. Blanco, E. Francisco, The nature of the hydrogen bond: A synthesis from the interacting quantum atoms picture, *The Journal of Chemical Physics*, 125 (2006) 184112.
- [249] J.M. Guevara-Vela, R. Chávez-Calvillo, M. García-Revilla, J. Hernández-Trujillo, O. Christiansen, E. Francisco, Á. Martín Pendás, T. Rocha-Rinza, Hydrogen-Bond Cooperative



Effects in Small Cyclic Water Clusters as Revealed by the Interacting Quantum Atoms Approach, *Chemistry – A European Journal*, 19 (2013) 14304-14315.

[250] D. Tiana, E. Francisco, P. Macchi, A. Sironi, A. Martín Pendás, An Interacting Quantum Atoms Analysis of the Metal–Metal Bond in  $[M_2(CO)_8]_n$  Systems, *The Journal of Physical Chemistry A*, 119 (2015) 2153-2160.

[251] D. Tiana, S.C.C. XXIII, Organometallic chemistry from the interacting quantum atoms approach, (2010).

[252] V. Tognetti, L. Joubert, Density functional theory and Bader's atoms-in-molecules theory: towards a vivid dialogue, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16 (2014) 14539-14550.

[253] L. Patrikeev, L. Joubert, V. Tognetti, Atomic decomposition of Kohn–Sham molecular energies: the kinetic energy component, *Molecular Physics*, 114 (2016) 1285-1296.

[254] T.A. Keith, AIMAll (Version 16.10.31), TK Gristmill Software 2016.

[255] J.I. Rodríguez, P.W. Ayers, A.W. Götz, F.L. Castillo-Alvarado, Virial theorem in the Kohn–Sham density-functional theory formalism: Accurate calculation of the atomic quantum theory of atoms in molecules energies, *The Journal of Chemical Physics*, 131 (2009) 021101.

[256] M.J.S. Dewar, V.P. Kubba, R. Pettit, 624. New heteroaromatic compounds. Part I. 9-Aza-10-boraphenanthrene, *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, (1958) 3073-3076.

[257] M.J.S. Dewar, V.P. Kubba, New Heteroaromatic Compounds. VII. Chloro and Bromo Derivatives of 10-Hydroxy-10,9-borazarophenanthrene, *The Journal of Organic Chemistry*, 25 (1960) 1722-1724.

[258] M.J.S. Dewar, V.P. Kubba, New heteroaromatic compounds—IV, *Tetrahedron*, 7 (1959) 213-222.

[259] M.J.S. Dewar, V.P. Kubba, New Heteroaromatic Compounds. Part XI.1 Friedel-Crafts Acetylation of 10-Methyl- and 10-Hydroxy-10,9-borazarophenanthrene, *Journal of the American Chemical Society*, 83 (1961) 1757-1760.

[260] M.J.S. Dewar, A critique of frontier orbital theory, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 200 (1989) 301-323.

[261] J.S.M. Anderson, J. Melin, P.W. Ayers, Conceptual Density-Functional Theory for General Chemical Reactions, Including Those That Are Neither Charge- nor Frontier-Orbital-Controlled. 2. Application to Molecules Where Frontier Molecular Orbital Theory Fails, *Journal of Chemical Theory and Computation*, 3 (2007) 375-389.

[262] V. Tognetti, C. Morell, L. Joubert, Quantifying electro/nucleophilicity by partitioning the dual descriptor, *Journal of Computational Chemistry*, 36 (2015) 649-659.

[263] A. Michalak, M. Mitoraj, T. Ziegler, Bond Orbitals from Chemical Valence Theory, *The Journal of Physical Chemistry A*, 112 (2008) 1933-1939.

[264] M. Mitoraj, A. Michalak, Natural orbitals for chemical valence as descriptors of chemical bonding in transition metal complexes, *Journal of Molecular Modeling*, 13 (2006) 347-355.

## Résumé

Ces travaux de thèse ont pour but l'étude théorique et la caractérisation d'interactions non-covalentes par des méthodes QCT (Quantum Chemical Topology), qui sont des outils interprétatifs de chimie quantique. Plusieurs interactions furent étudiées du point de vue de la densité électronique (calculs DFT), notamment des interactions intramoléculaires entre atomes halogènes ainsi que des liaisons halogène inter- et intramoléculaires. L'analyse topologique QTAIM complétée par la décomposition énergétique IQA (Interacting Quantum Atoms) nous a permis de dévoiler la nature physique des interactions étudiées, i.e. la part d'interaction électrostatique et la part d'échange (covalence). Il a été montré que l'échange tient un rôle majeur dans la stabilisation de telles interactions et permet de rationaliser les différentes topologies observées en terme de compétition entre canaux d'échange primaires et secondaires. Aussi, la formation et la rupture d'une liaison hydrogène au cours de transferts de protons a été étudiée grâce à la décomposition de grandeurs globales (de DFT-Conceptuelle) en contributions monoatomiques ; le schéma de décomposition proposé se base sur la partition QTAIM et la décomposition énergétique IQA. Cette approche permet de suivre l'évolution, le long d'un chemin réactionnel, de la contribution de chaque atome à la réactivité du système. Une nouvelle façon de caractériser les barrières d'énergie potentielle et les états de transition a ainsi été proposée.

## Abstract

This work aims to theoretically investigate and characterize non-covalent interactions by means of Quantum Chemical Topology (QCT) methods, which are quantum chemistry interpretative tools. Several interactions were studied from the point of view of the electron density (DFT calculations), including intramolecular interactions between halogen atoms as well as inter- and intramolecular halogen bonds. The QTAIM topological analysis complemented by the Interacting Quantum Atoms (IQA) energy decomposition revealed the physical nature of those interactions, i. e. the part of electrostatics and the part of exchange (covalency). It has been shown that exchange plays a significant role in stabilizing such interactions and enables rationalizing the different topologies observed in terms of competition between primary and secondary exchange channels. Also, the formation and breaking of a hydrogen bond during proton transfer reactions has been analyzed by utilizing an atomic decomposition of global quantities (from Conceptual DFT), the new decomposition scheme being based on the QTAIM partition and the IQA energy decomposition. This approach allows following the contribution of every atom to the reactivity of the whole system along a reaction path, introducing a new way of characterizing energy barriers and transition.

**Keywords :** Theoretical chemistry, DFT, QTAIM, IQA, halogen bonds, inter- and intramolecular interactions.