

UNIVERSITE Dr. TAHAR MOULAY DE SAID
FACULTE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE



MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

Spécialité : PHYSIQUE

Option : Physique Numérique

Par

M^r Timimoun Mohamed Badreddine

Sur le thème :

**Introduction à l'analyse des propriétés
chimiques des composés cristallins via la
théorie de l'atome dans une molécule (AIM)
Algorithme et Application**

Soutenu le 01 /06/2015 devant la commission d'examen :

M ^r Lasri Boumediene	Professeur (U. Saïda)	Président
M ^r Ouahrani Tarik	Maître de Conférences (EPST Tlemcen)	Encadreur
Mr Boudali Abdelkader	Maître de Conférences A (U Saida)	Co-Encadreur
Mr Djedid Ahmed	Maître de Conférences A (U Saida)	Examineur
M ^{elle} Benhalima Nadia	Maître de Conférences B (U Saida)	Examinatrice

Année Universitaire 2014 - 2015

Remerciements

Par la grâce d'«Allah» le tout puissant, ce travail a pu sortir à la lumière.

Il est malheureusement impossible de donner ici les noms de tous ceux qui m'ont aidé d'une manière ou d'une autre durant tous mon cursus universitaire.

Certaines personnes, cependant méritent une mention particulière.

Je suis profondément reconnaissant à Monsieur T. Ouahrani pour avoir, dirigé mon travail et mis à ma disposition ses connaissances scientifiques et son temps précieux ainsi que l'intérêt et l'attention qu'il a apportés à ce mémoire.

Il serait ingrat de ma part d'oublier Madame F. Labani , pour sa générosité, sa patience et sa serviabilité et pour ses qualités scientifiques de haut niveau, qui ont facilités la réalisation de ce projet.

Je remercie M^r Lasri , Professeur à l'université Dr Tahar Moulay

–Saida- d'avoir accepté de présider le jury d'examen. Je remercie également les membres de jury M^{elle} Nadia Benhalima et Mr Djedid Ahmed maîtres assistants à l'université Dr Tahar Moulay –Saida-

Mr Amrouche Ahmed Directeur du C.E.M Sagi Ahmed et Mr Otmani Cheikh se sont évertués pour me permettre de concilier la préparation de ce Master avec la tache qui m'était dévolue en tant que professeur de 4AM (classe d'examen) je leur dois beaucoup.

Je tiens à exprimer une profonde gratitude aux enseignants de la faculté. J'adresse mes amitiés à mes amis de la promo physique numérique.

Dédicaces

Je dédie ce travail:

❖ A toute ma famille :

- Mes Parents qui m'ont tout donné,

*pour tous vos sacrifices, c'est à vous que je dois
cette réussite. Et je suis fier de vous l'offrir*

- Ma sœur ,

*Je vous dédie ce travail avec tous mes vœux de
bonheur, santé et de réussite*

- A Mon frère, le bijou de la famille : Zoheir,

*Je te souhaite un avenir plein de joie, de bonheur,
de réussite et de sérénité.*

❖ A tous mes enseignants du primaire à l'université.

❖ A tous mes amis, mes collègues et à tous ceux qui
m'aiment.

J'espère seulement que ce travail sera une empreinte qui marquera mon passage à l'université.

Table des matières

Résumé

Table des figures

Introduction générale	01
<u>Chapitre I</u>: Avant propos	04
I.1-La Théorie des Atomes dans une Molécule	05
I.2- La densité de charge ou densité électronique.....	05
I.3-Visualisation de la densité de charge	06
I.4-L'atome moléculaire	08
I.5-Les points critiques	10
I.6-Le Laplacien et l'ellipticité	13
<u>Chapitre II</u>: Algorithme	17
II-1 Description de l'algorithme	18
II-2Construction de la grille récursive	19
II-3Extraction des informations contenue dans les bassins.....	21
II-4Construction des bassins atomiques	24
<u>Chapitre III</u>: Liaison Atomique	29
III.1-Liaison covalente.....	32
III.2-Liaison ionique.....	37
III.3-Liaison métallique.....	39

<u>Chapitre IV:</u> Calcul et Discussion	41
Avant propos.....	41
IV.1 Comment utiliser le code <i>critic</i>	43
IV.1.1 Représentation de la topologie de la densité électronique en deux dimensions...43	
IV.1.2 Représentation en 3 dimensions des bassins atomiques.....47	
IV.1.3 Représentation en 3 dimensions du flux atomique.....48	
IV.2 Application aux systèmes cristallins.....	50
Conclusion	60

Abstract

In spite of the proved usefulness of first principle technique based density functional theory (DFT). Electronic density has been calculated and analyzed. The ability of atom in molecule theory to perform a partition of the unit cell volume of crystalline solids into well-defined, disjoint, and space filling regions allows us to decompose the unite cell into local contributions with a full chemical meaning. This partition was applied to a set of solid crystals with different chemical behavior. An overview was provided along with this master on the theory and the algorithm used by the AIM method. A detailed chapter was also presented as aguidetool for using the numerical method. Systematic comparison of the results of calculation results demonstrates the accuracy of the used numerical method.

Résumé

En dépit de l'utilité certifiée de la technique basée sur la technique du premier principe (DFT). La densité électronique a été calculée et analysée. La capacité de la théorie de l'atome dans une molécule (AIM) d'effectuée une partition du volume de la maille élémentaire des solides cristallins en des parties bien définies, disjointes dans l'espace : permet de décomposer la cellule unitaire en contributions locales avec une signification chimique. Cette partition a été appliquée à un ensemble de cristaux solides avec différent comportement chimique. Un aperçu à était fournie le long de ce mémoire sur la théorie et l'algorithme utilisé par la méthode AIM. Un chapitre détaillé a aussi était présenté sous forme d'un guide d'utilisation de l'outil numérique. La confrontation systématique des résultats à l'expérience à démontrer la précision de la méthode numérique utilisée.

ملخص

على الرغم من الأهمية المصادق عليها لصحة تقنية المبدأ الأول على أساس النظرية الوظيفية (DFT) قد تم احتساب الكثافة الإلكترونية وتحليلها. تكمن خصوصية نظرية الذرة في الجزيء (AIM) في قدرتها على تجزأت حجم من الخلية الأساسية للمواد الصلبة البلورية إلى أجزاء واضحة المعالم، مفككة في الفضاء تسمح لنا بتقسيم وحدة من الخلية في المساهمات المحلية بمعنى كيميائي وقد طبق هذا التقسيم على مجموعة من البلورات الصلبة مع سلوكات كيميائية مختلفة.

خلال هذا البحث تم تقديم لمحة حول النظرية و الخوارزمية المستخدمة من قبل طريقة (AIM). ولقد قدم أيضا فصلا كاملا و مفصلا على شكل دليل استخدام الأداة الرقمية.

قد بينت المقارنة المنهجية لنتائج الحسابات دقة النظرية الرقمية المستخدمة.

Table des figures

I-1 : tracé de contour de la densité de charge du méthanal dans son plan de symétrie.....	06
I-2 : explication de la construction du chemin du gradient.....	07
I-3 :le champ de gradient du méthanal superposé sur le contour de densité de charge	07
I-4 : le champ de gradient du méthanal.....	09
I-5 : représentation 3D du bassin atomique de l'atome d'oxygène dans le méthanal.....	09
I-6: deux chemins du gradient terminant à un point critique.....	10
I-7 : le point critique de liaison BCP	13
II-1 : diagramme de Voronoï	18
II-2 : Division de la cellule unitaire	18
II-3 : Le schéma de partitionnement.....	19
II-4 : La cellule WS et sont IWS décomposé	20
II-5:Formes de $P(\theta, \phi) = \int_{r_\beta}^{r_{IAS}} r^2 p(r, \theta, \phi) dr$ du NaCl.....	23
II-6 : Premières étapes de la démonstration pour le cube	24
II-7 : représentation de la face b, l'arête r, et le sommet c sur un crystal d'un composé binaire.....	27
III-1 Configuration électroniques du lithium et du fluor.....	38
IV-1 : représentation de la densité de charge électronique du composé ionique	43
IV-2 : la topologie du Laplacien du composé ionique la pérovskite CsHgF ₃	44
IV-3 :Les bassins atomiques pour les atomes Cs,Hg et F dans la pérovskite CsHgF ₃	47
IV-4 : les points critiques.....	49
IV-5 : contour de la densité électronique du ZnTe.	50

IV-6 : représentation tridimensionnelle des bassins atomique du Zn et Te dans le composé ZnTe....	50
IV-7 : contour de la densité électronique du GaAs.	53
IV-8 : représentation tridimensionnelle des bassins atomique du Ga et As dans le composé GaAs..	53
IV-9 : contour de la densité électronique du VTe	55
IV-10 : représentation tridimensionnelle des bassins atomique du V et Te dans le composé VTe.....	55
IV-11 : contour de la densité électronique du <i>diamant</i>	57
IV-12 : contour de la densité électronique du <i>Co₂VGa</i>	57
IV-13 : contour de la densité électronique du <i>GeO₂</i>	58

Chapitre I

Avant-propos

Il est bien connu que les atomes s'assemblent en molécule en mettant en commun ou en cédant des électrons. Le but étant que la molécule soit plus stable que chaque atome isolé. Ainsi, dans certains cas, des électrons seront cédés d'un atome à un autre afin que chacun des deux atomes atteigne un état stable. Dans certains cas, l'attraction réciproque entre des atomes, la liaison entre eux, se justifiera par le fait qu'ils sont chargés de signes contraires (+/-). Il peut y avoir des liaisons basées sur la simple attraction électrostatique (Forces de Coulomb) ou basée sur le partage d'électron de façon équitable ou pas entre les atomes. Expliquer comment les atomes sont unis est aussi ancien que la notion d'atome elle-même. Les philosophes et les alchimistes ont évoqué la notion d'atomes crochus (pour qu'ils s'accrochent entre eux), au même titre que l'acidité était expliquée par des atomes piquants et l'alcalinité par la présence d'atomes râpeux. D'autres interprétations de la liaison chimique, dès le début du XII^e siècle, supposaient que certains types d'espèces chimiques étaient liés par certains types d'affinité chimique.

Beaucoup de méthodes ont été proposées pour obtenir une approximation de l'équation de Schrödinger afin de prédire et comprendre des propriétés de quelques systèmes qui nous intéressent. Tel que l'énergie, la densité de charge, les liaisons, la structure, la stabilité structurale, et les propriétés magnétiques de la matière.

Le professeur **Richard F. Bader** (les années 1990) a été le premier à utiliser une approche topologique pour décrire les molécules dans le cadre de la théorie **AIM** et a proposé une définition mathématique de la liaison chimique [1].

I.1-La Théorie des Atomes dans une Molécule :

L'approche Atomes dans les molécules, **Atoms Incide Molecules (AIM)** ou théorie quantique des atomes dans les molécules [1] (en anglais QTAIM) est un modèle de chimie quantique caractérisant la liaison chimique d'un système en se basant sur une approche topologique de la densité électronique. En plus de la liaison, l'AIM permet le calcul de certaines propriétés physiques sur une base d'atome, en divisant l'espace en volumes atomiques. Contenant chacun exactement un noyau, développée par le professeur Richard Bader dès le début des années 1960, elle est devenue progressivement dans les dernières décennies une théorie pour proposer des réponses à certaines questions sur les systèmes chimiques. En QTAIM, un atome est défini comme un système propre, pouvant transporter de l'énergie et de la densité électronique, qui est localisé dans l'espace tridimensionnel. Chaque atome agit comme un attracteur local de la densité électronique. Et peut ainsi être défini en termes de courbures locales de la densité électronique. L'étude mathématique de ces comportements est référée dans la littérature comme « topologie de densité de charge ou densité électronique » [2].

I.2- La densité de charge ou densité électronique

La recherche des informations exactes à partir de la fonction d'onde présente quelques problèmes : le premier est que la fonction d'onde est très complexe. Ceci peut être surmonté en la multipliant avec son complexe conjugué $\psi \cdot \psi^*$, qui est égale au carré de la valeur absolue de la fonction d'onde $|\psi|^2$ dans cette voie la partie complexe disparaît. Le second problème, vient du principe d'incertitude d'Heisenberg : où il n'est possible au même temps de déterminer la position d'une particule et sa vitesse avec une précision égale. Ainsi, les particules mouvant avec le temps, la fonction d'onde varie aussi avec le temps. La solution de ce problème est que pour les électrons dans des atomes ou dans des molécules la valeur de $|\psi|^2$ est indépendante du temps, tant que l'atome ou la molécule est dans un état d'énergie bien définie.

Les calculs qui ont été effectués tous résultent dans des molécules qui ont un état d'énergie définie. On peut donc utiliser $|\psi|^2$ sans en préoccupant de l'issue du temps. Dans cette voie on n'a pas besoin d'être inquiet sur la perte de précision. Le dernier problème est que les particules se déplacent dans un espace tridimensionnel, dont elles sont décrites par quatre coordonnées, trois spatial et une coordonnée de spin.

Avec N électrons dans le système, la fonction d'onde est décrite par $4N$ coordonnées, dénoté par Q . Ce problème est contourné en intégrant partout, premièrement les coordonnées spatiales des électrons et ensuite faire une sommation des coordonnées de spin, dénoté par $\int d\tau'$. Par la multiplication de celle-ci avec le nombre d'électrons N dans la molécule on obtient la densité de charge $\rho(\vec{r})$.

$$\rho(\vec{r}) = N \cdot \int d\tau' \psi^*(Q)\psi(Q) \quad (\text{I-1})$$

Un autre grand détail est ce que c'est possible d'obtenir la densité de charge de la molécule expérimentalement par rayon X.

I.3-Visualisation de la densité de charge

Maintenant que nous avons validé notre utilisation de la densité de charge, la question est comment faire pour utiliser les informations qui sont fournies. La première voie de la représentation de la densité de charge est simplement de faire des tracés de contour où de relief (**fig I-1 (a) et (b)**).

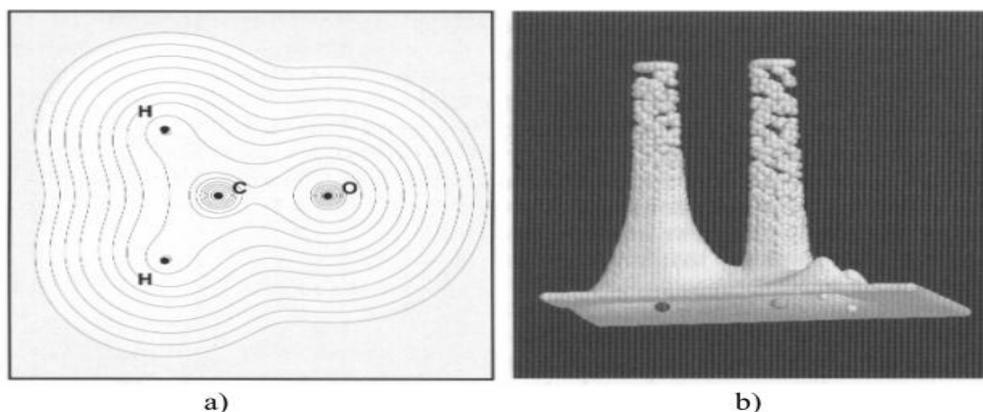


Figure I-1 : a) tracé de contour de la densité de charge du méthanal dans son plan de symétrie. b) le tracé en relief correspondant à la figure a).

Le problème avec la grande densité des électrons autour des noyaux est qu'on ne peut pas observer les fines détails n'importe où dans la molécule. La première voie pour résoudre ce problème est de redimensionner la densité électronique enfermée aux noyaux.

Le redimensionnement présente des approximations ou l'incorporation de quelques données empiriques. Au lieu d'utiliser ces approximations ; Bader fait utiliser des fonctions mathématiques, le gradient.

Le gradient est un vecteur tangentiel à la courbe de la densité électronique au point évalué. Puisque $\rho(\vec{r})$ est une fonction scalaire il est possible de prendre sa dérivée suivant les trois axes orthogonaux, ainsi on trouve $\nabla\rho$. A partir du chemin du gradient on peut construire en évaluant $\nabla\rho$ à un point une tangente à la longueur donnée ε . A ce nouveau point $\nabla\rho$ est encore évaluée et la procédure est répétée résultant des petits segments de vecteur construisant à des parcelles de trajectoire. En réduisant la distance entre les vecteurs, $\varepsilon \rightarrow 0$, le chemin du gradient devient une ligne continue (**figure I-2**).

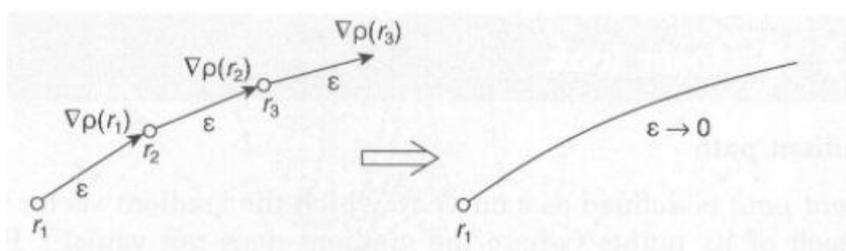


Figure I-2 : explication de la construction du chemin du gradient. En prenant des petites longueurs ε résulte un chemin continu.

La procédure pour analyser une molécule entière est de prendre un nombre donné de points autour du noyau et d'appliquer la procédure précédente. Ainsi résultera un nombre de chemins de gradient, aussi appelé un champ. Un exemple est donné dans la **figure(I-3)**, où le champ de gradient est superposé sur le tracé du contour de la densité de charge.

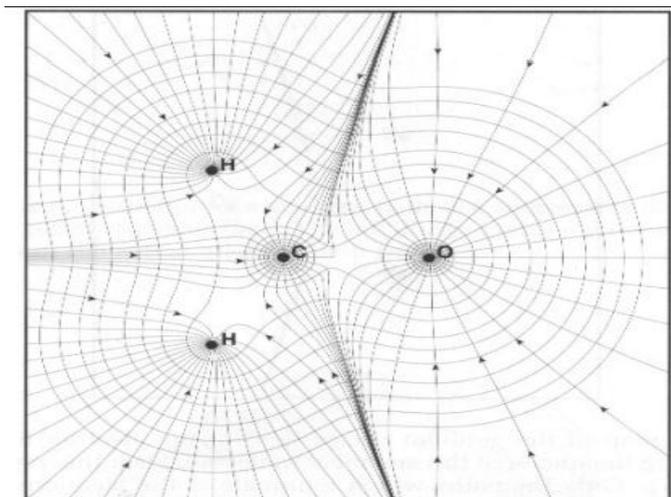


Figure (I-3) : le champ de gradient du méthanal superposé sur le contour de densité de charge.

Le chemin du gradient peut être vu comme une théorie mathématique, elle a vivement définie des propriétés qui sont très utiles. Ces propriétés ont montré que ; le gradient est toujours pointé dans la direction du maximum d'accroissement dans la densité de charge, le gradient est toujours perpendiculaire à la surface de densité d'électron. Sur la **figure(I-3)** on voit bien que les lignes de champs sont toutes perpendiculaires aux lignes du contour. Il y a seulement un gradient à tous points donné dans l'espace. Cependant, nous savons que deux chemins du gradient ne traverseront jamais l'un le long de l'autre $\nabla\rho \neq 0$. Une autre propriété est que chaque chemin a son début et sa fin, qui est logique en sachant qu'ils sont faits de petits segments de vecteurs, dont chacun a un point d'origine et un point de fin. Les points d'origine et le terminus auront lieu quand $\nabla\rho = 0$. En regardons encore la **figure (I-3)** on voit que tous les lignes de champs visibles se terminent sur des noyaux. Puisqu'il y a un maximum de densité de charge et le gradient se dirige toujours vers le maximum d'accroissement dans la densité.

I.4-L'atome moléculaire :

Maintenant avec les informations sur les propriétés des chemins du gradient, nous continuons dans la théorie. En enlevant les contours de la **figure (I-3)** résulte la **figure (I-4)**, qui révèle une autre propriété de comment regarder le champ du gradient dans une molécule. Chaque atome dans la molécule possède un domaine défini, d'où provient le terme « atoms inside molecule ». Chaque ligne dans le domaine termine dans le noyau de l'atome, dont il n'y a pas de chevauchement entre ces domaines. On voit que tous les lignes pointent vers le noyau qui est appelé attracteur. Toutes les lignes dans un domaine sont appelées bassins d'atomes. Le terme atome moléculaire est défini comme l'union entre le noyau et le bassin.

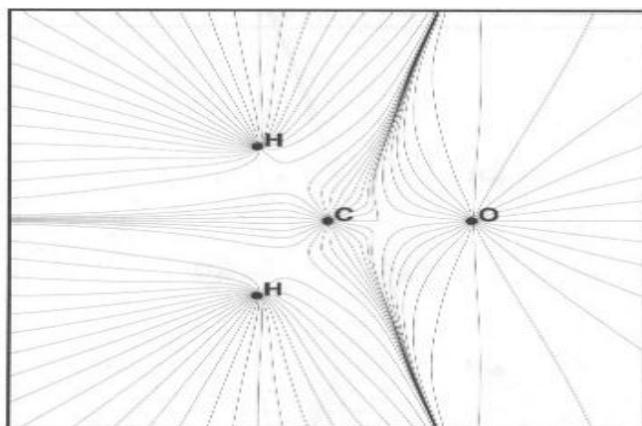


Figure (I-4) : le champ de gradient du méthanal.

La **figure (I-5)** est une représentation graphique de l'atome moléculaire de l'oxygène dans le méthanal. Il n'y a pratiquement pas de lignes originaires du côté où d'autres atomes dans la molécule sont présent, alors qu'un nombre multiple de lignes sont venue du côté de la molécule où l'atome d'oxygène est libre. Il n'y a pas donc de chemins du gradient à la droite du noyau de l'oxygène, ceux-ci doivent aller vers d'autres noyaux dans la molécule.

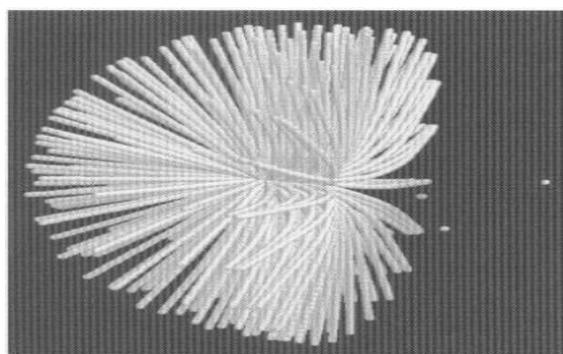


Figure (I-5) : représentation 3D du bassin atomique de l'atome d'oxygène dans le méthanal. Les lignes sont des chemins de gradient qui terminent au noyau d'oxygène. Les petits points sont des atomes, une de carbone et les deux d'hydrogènes.

Parmi les propriétés du bassin atomique qui sont connue, et qui peuvent être calculées. Premièrement le volumes d'espace d'atome et son bassin occupé, $v(\Omega)$. En suite est la population électronique, $N(\Omega)$. En fin le calcul d'intégration de la densité électronique sur le volume du bassin. Le chemin du gradient, peut atteindre des valeurs lointaines, alors une valeur du Cutoff est choisie.

I.5-Les points critiques :

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

Un point critique (CP) dans la densité électronique est un point de l'espace où la première dérivée de la densité disparaît :

$$\nabla\rho = \mathbf{i} \frac{d\rho}{dx} + \mathbf{j} \frac{d\rho}{dy} + \mathbf{k} \frac{d\rho}{dz} \rightarrow \begin{cases} = \vec{0} & (\text{aupoints critiques et à } \infty) \\ \text{généralement } \neq \vec{0} & (\text{dans les autres points}) \end{cases}$$

Où le vecteur zéro signifie que chaque dérivée individuel dans l'opérateur du gradient ∇ est nul et pas juste leurs somme. Le gradient d'une fonction scalaire tel que $\rho(\mathbf{r})$ dans un point de l'espace est un vecteur que se dirige dans la direction où $\rho(\mathbf{r})$ subi le grand taux d'accroissement et a une grandeur égale au taux d'accroissement dans cette direction. Le maximum dans la position du noyau constitue un type de CP point critique nucléaire (NCP).

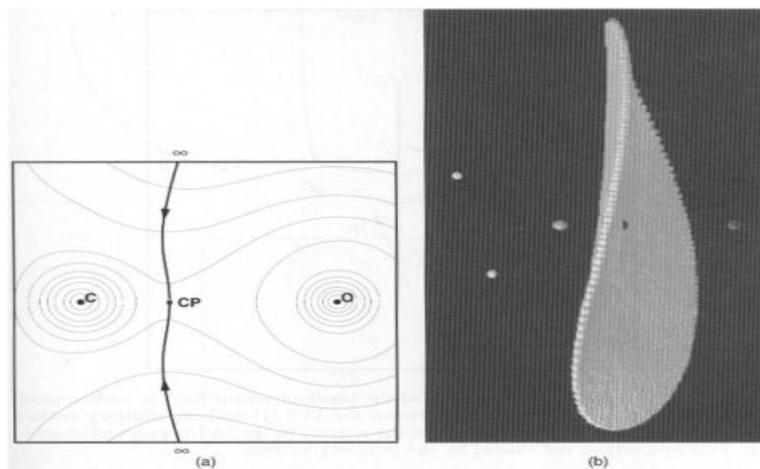


Figure (I-6) : Figure a : deux chemins du gradient terminant à un point critique

Figure b : les chemins de toutes les directions terminent en point constituant une surface, avec le point critique au centre.

La **figure(I-6)** montre le CP au centre, ce point est situé entre les atomes de carbone et d'oxygène, ce point est appelé point critique de liaison.

On peut distinguer parmi ces points un minimum local, un maximum local, ou un point selle en prenant en considération la seconde dérivée.

Il y a neuf seconde dérivée de $\rho(\mathbf{r})$ qui peut être arrangées dans la matrice Hessienne, où quand elle est évaluée au CP localisés au r_c , elle est écrite comme suite :

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

La matrice Hessienne peut être diagonalisée parce que elle est réelle et symétrique. La diagonalisation de $A(r_c)$ est équivalente à la rotation de système de coordonnées $\mathbf{r}(x, y, z) \rightarrow \mathbf{r}(x', y', z')$ en superposant les nouveau axe x', y', z' avec les axes de courbure principaux du point critique. La rotation du système de coordonnées est accompli via une transformation unitaire, $r' = rU$, où U est la matrice unitaire construite à partir de trois équations de valeurs propres $Au_i = \lambda_i u_i$ ($i = 1, 2, 3$) où u_i est la i ème colonne de vecteurs propres dans U . une transformation similaire $U^T A U = A$, transforme le Hessienne à sa forme diagonale qui est écrite explicitement comme :

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

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

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

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

Les points critiques sont classifiés suivant leurs rang (ω) et signature (σ) et sont symbolisés par (ω, σ). Le rang est un nombre des valeurs propres non nul de ρ au point critique. Un point critique qui a $\omega < 3$ est mathématiquement instable et disparaîtra sous des petites perturbations de la densité causé par le mouvement nucléaire. La présence d'un tel point indique un changement dans la topologie de la densité, d'où un changement dans la structure de la molécule. Pour cette raison que les points critiques avec $\omega < 3$ ne se trouvent pas généralement dans les distributions de charge à l'équilibre et on trouve presque toujours $\omega=3$. La signature est la somme algébrique des signes des courbures, c.-à-d. chacun des trois valeurs courbatures contribuent par ± 1 .

Il y a quatre types de points critiques stables qui ont des valeurs propres non nulles [3]:

- (3,-3) les trois courbures négatives : ρ est un maximum local.
- (3,-1) deux courbures négatives : ρ est un maximum dans le plan définie par les valeurs propres mais il est un minimum le long des trois axes qui est perpendiculaire à ce plan.
- (3,+1) deux courbures positives : ρ est un minimum dans le plan définie par les valeurs propres correspondantes et un maximum le long des trois axes qui est perpendiculaire à ce plan.
- (3,+3) les trois courbatures sont positives : ρ est un minimum local.

Chaque type de point critique décrit ci-dessus est identifié avec un élément de la structure chimique :

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

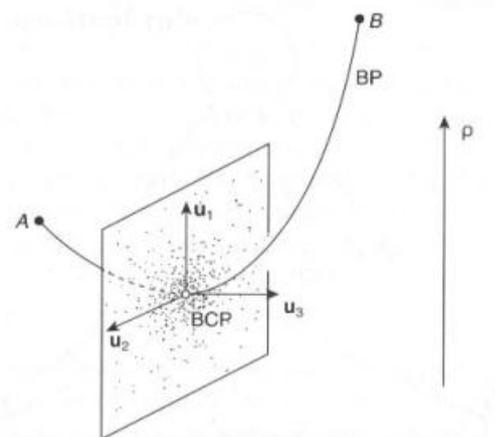


Figure (I-7) : le point critique de liaison BCP est un minimum concernant une des trois valeurs propres.

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

$$n_{NCP} - n_{BCP} + n_{RCP} - n_{CCP} = \begin{cases} 1 & (\text{molécules isolés}) \\ 0 & (\text{cristaux}) \end{cases} \quad (\text{I-3})$$

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

I.6-Le Laplacien et l'ellipticité :

Antérieurement on a montré que l'évaluation de la matrice Hessienne résulte trois valeurs propres. En prenant la somme des trois valeurs propres, résulte dans le Laplacien de densité électronique noté par $\nabla^2\rho$. Le Laplacien révèle encore une finesse de détail sur la densité de charge. Le Laplacien n'est pas évalué seulement aux points critiques mais sur la molécule ou le cristal entier où le champ de gradient existe. Quand $\nabla^2\rho > 0$ le point évalué est une charge localement diminuée, cela signifie que $\rho(\vec{r})$ est inférieur à la valeur moyenne dans la petite sphère autour de \mathbf{r} . De même pour $\nabla^2\rho < 0$ le point est localement concentré. Ainsi le laplacien montre la concentration et la déplétion de charges. De cette façon les détails des coquilles autour des noyaux peut être observé.

Le laplacien montre une grande correspondance avec le model de Lewis et le model de répulsion Shell Valence de pair d'électron (VSEPR) [4] .

Pour rendre le Laplacien plus intuitive, le terme $L(r)$ est introduit, ceci est égale au négative du Laplacien, $L(r) = -\nabla^2\rho$. De cette façon $L(r)$ est négative quand elle est évaluée au point de déplétion de charge et positive dans un point de concentration de charge.

Une autre propriété qui vient des valeurs propres est l'ellipticité, qui détermine la direction, chemin de liaison. L'ellipticité est évaluée au point critique de liaison et calculée en divisant les valeurs propres négatives, $\varepsilon = \lambda_1/\lambda_2 - 1$.

Les principaux constats de l'approche AIM sont :

*/ une molécule ou un cristal peuvent être divisés de manière unique en un ensemble de volume atomique.

*/ ces volumes sont séparés par une série de surfaces aux travers desquelles : le champ vectoriel du gradient de densité électronique n'a pas de Flux : $\vec{\nabla}\rho = \vec{0}$

*/ les propriétés atomiques comme la charge atomique, le moment dipolaire et les énergies peuvent être calculées en intégrant les opérateurs correspondant sur le volume atomique.

*/ deux atomes sont liés si leurs volumes possèdent une interface inter atomique commune.

*/ les points critiques sont classés comme suite :

- (3,+3) : trois valeurs propres positives, ce point critique est un minimum local de V.

- (3,+1) : deux valeurs propres positives et une négative, ce point critique est un minimum selon deux coordonnées et un maximum selon une, c'est un point selle.

- (3,-1) : une valeur propre positive et deux négatives, soit un minimum selon une coordonnée et un maximum selon les deux autres, on parlera, ici aussi, de point selle.

- (3,-3) : trois valeurs propres négatives, soit un maximum local du potentiel V.

- Les points critiques peuvent être classifiés selon la dimension de leurs bassins attractifs ou répulsifs.
- Quatre particularités topologiques sont identifiées et correspondent à un point critique :
 - NCP (nucleir critical point) : point critique de noyau.
 - BCP (bond critical point) : point critique de liaison.
 - RCP (ring critical point) : point critique de cycle.
 - CCP (cage critical point) : point critique de cage.

- les liaisons inter atomiques sont classés soit comme confinée ou apportée, selon le Laplacien de la densité électronique au point critique qu'il soit positif ou négatif, respectivement.
- la tension géométrique de la liaison peut être évaluée en examinant la déviation du point critique liant à partir des axes inter atomiques entre les deux atomes.

Références

[1] Bader, R. F. W. (1990), *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford

[2] Bader, R. F. W. (1991), «A Quantum-Theory of Molecular-Structure and its applications», *Chem. Rev.*, vol. 91, pp. 893–928.

[3] Bader, R. F. W. (2001), «The Zero-Flux Surface and the Topological and Quantum Definitions of an Atom in a Molecule», *Theor.Chem. Acc.*, vol. 105, pp. 276–283

[4] G. N. Lewis, *Valence and structure of atoms and Molecules*, Dovers, New York, 1966

Chapitre II

Algorithmes

Les techniques de subdivision peuvent être générées selon le nombre de points de division a priori connu. Elles sont basées sur des algorithmes récurrents de grandeurs variables. Une technique très répandue est celle du diagramme de Voronoï [1], aussi appelé décomposition de Voronoï ou partition de Voronoï, polygones de Voronoï, tessellation de Dirichlet ou polygones de Thiessen, représente une décomposition particulière d'un espace métrique déterminée par les distances à un ensemble discret d'objets de l'espace **OCTREE** intègre les propriétés atomiques en utilisant la subdivision hiérarchie de l'unité de cellule. Cette subdivision peut être aussi être considéré comme une construction adaptative de grille. Par exemple,

- Dans le cas d'un octree de type "**point région PR**", le nœud mémorise explicitement un point tridimensionnel qui est le "**centre**" de la subdivision pour ce nœud, le point définit alors l'un des coins de chacun des huit enfants.

Le nœud racine d'un octree de type PR peut représenter un espace infini.

- Dans le cas d'un octree de type "**MX**", le point de subdivision est implicitement le centre de l'espace.

Le nœud racine d'un octree de type MX doit représenter un espace infini.

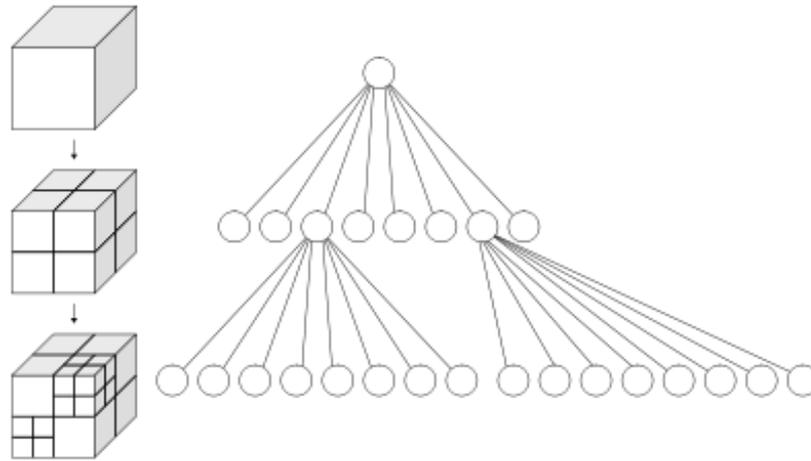


Figure II-1 :diagramme de Voronoï

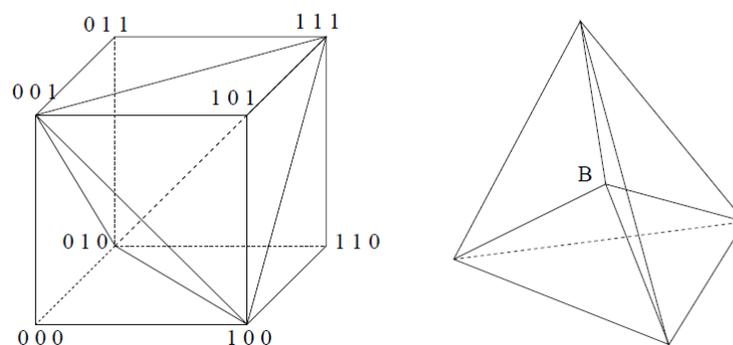
II-1 Description de l'algorithme :

Dans le cas des composés cristallin, on s'intéresse à l'aspect symétrique. La Maille de Wigner-Seitz est un type particulier de maille primitive qui est construite comme la région de l'espace la plus proche d'un nœud du réseau que de n'importe quel autre nœud.

La subdivision de cette cellule peut être aussi considérée comme une construction adaptative de grille.

Dans cette section, on décrit les aspects de cet algorithme :

- 1- La cellule de WS est réduite à un nombre de tétraèdre, chacun d'eux est récursivement subdivisé en une grille tétraédrique.



FigureII-2 : Division de la cellule unitaire en cinq tétraèdres à gauche et son barycentre de voronoï à droite

- 2- Les nœuds de la grille sont assimilés à des atomes par le traçage en montant des chemins de gradients, plusieurs tracés techniques du chemin du gradient et leurs effets sur l'intégration sont étudiés, incluant le choix de traceur du chemin et l'utilisation de l'information de la grille pour activer l'attribution de l'atome à la grille de points.
- 3- Le tétraèdre généré dans le premier pas est intégré pour récupérer les propriétés atomiques. Plusieurs méthodes d'intégration avec une variation d'ordre de précision sont comparées dans la section d'intégration du tétraèdre.

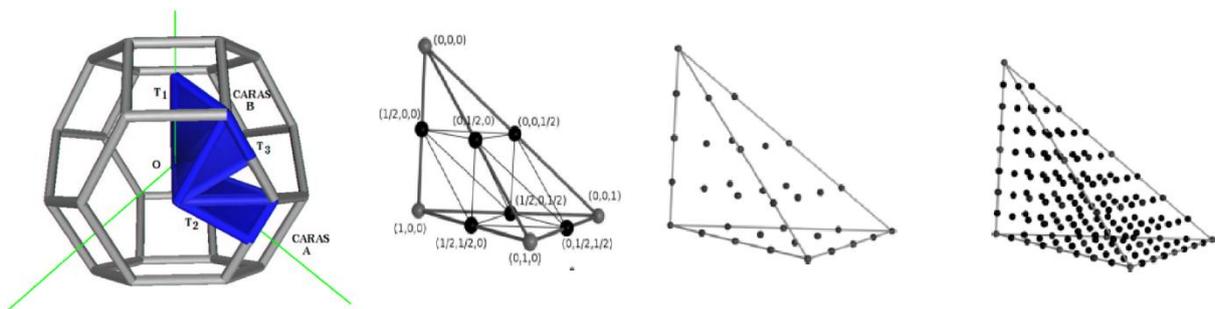


Figure II-3 : Le schéma de partitionnement: les sommets du tétraèdre originaux (boules grises), les nouveaux sommets (boules noires) et leurs coordonnées convexes et les bords du nouveau tétraèdre. La seconde ($L = 2$) et troisième ($L = 3$) au niveau des grilles.

II-2 Construction de la grille récursive :

En première étape, on doit trouver les (coins) de la cellule de WS comme sommets du polyèdre de Voronoi. Un nombre relativement faible aux points du réseau est favorisé selon un simple algorithme $O(N^3)$: les (coins) sont représentés comme des centres de sphères qui passent à travers les points du réseau non collinéaire et l'origine $(0, 0, 0)$ [2]. On ne prend que les cristaux obtenus par les petites déformations de formes des cellules à forte symétrie.

Ensuite, la cellule de WS est partitionnée en tétraèdre en reliant les (coins), et éventuellement les centres de faces à l'origine. En utilisant la symétrie locale de l'origine, on trouve une symétrie unique du tétraèdre, réduisant la WS en (la cellule irréductible de WS, IWS) n_1 tétraèdre (le tétraèdre de l'IWS, IWST). La WS, IWS, et IWST de NaCl et ZnS (la phase wurtzite) sont montrés sur la **figure II-3**.

L'intégration de IWS est équivalent par la symétrie, à l'intégration de la cellule entière.

Ce processus diminue le coût d'intégration par un facteur égal à l'ordre du groupe de symétrie de l'origine. C'est possible de déplacer l'origine de la cellule de WS pour trouver la symétrie la plus favorable.

L'utilisation des tétraèdres au lieu des cubes ajoute une complexité à la subdivision, cependant cela a un grand avantage dans le cas des systèmes de haute symétrie comme les cubes à face centrée [2].

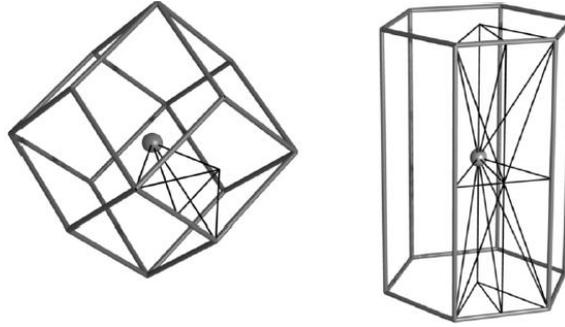


Figure II-4 : La cellule WS et sont IWS décomposé pour le composé NaCl (à gauche) et ZnS (la phase wurtzite, à droite). L'ordre du groupe de symétrie est de 48 (m3m) et 6 (3m) respectivement. Le nombre de tétraèdres est réduit de 96 à 2 dans NaCl et de 72 à 12 dans le ZnS.

Focalisons nous sur la cellule irréductible de WS (IWST), les (coins) de coordonnées cartésiennes x_0, \dots, x_3 . Si $v_i = x_i - x_0, i=1,2,3$ représente les bords de volumes de IWST, IWT, et WS donnés par [2]:

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

$$V_{IWS} = \sum_{t=1}^{nt} V_0^t$$

$$V_{WS} = N_g \sum_{t=1}^{nt} V_0^t \quad (\text{II-2})$$

Où N_g est l'ordre du groupe de symétrie origine et t répète le nombre des IWST.

Généralement, si P_Ω^t est l'intégrale de $\rho(r), t$ assimile le nombre de bassin Ω dans IWST.

La cellule et les propriétés atomiques sont données par [2]:

$$P_{\Omega}^{WS} = N_g \sum_t P_{\Omega}^t$$

$$P_{\Omega} = \frac{N_g}{m(\Omega)} \sum_t P_{\Omega}^t \quad (\text{II-3})$$

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

L'intégration est procédée en appliquant le schéma de la subdivision récursive à l'IWST. Dans la première étape, l'IWST est fractionnée en huit en placent de nouvelles coins dans le milieu de chaque bord. Les petits tétraèdres sont subdivisés encore en huit, etc.

La représentation graphique de cette procédure est montrée dans la figure 3. On remarque bien que : L'IWST est partagée en nombre de fois fixe, L_{max} . On dit que le tétraèdre appartient au niveau L s'il est obtenu en partitionnant IWST original en L fois. Il est facile de prouver que tous les tétraèdres de niveau L forme une IWST commune partageant le même volume : $V_L^t = \frac{V_0^t}{g^L}$

II-3 Extraction des informations contenues dans les bassins

Extraire les propriétés atomiques des bassins Ω demeure le principal challenge dans la théorie de l'atome dans les molécules (QTAIM) [3,4]. Dans la QTAIM, l'espace réel est partagé en bassins qui sont associés à des atomes. Les points situent sur la surface qui délimite ces bassins accomplis la condition suivante :

$$\nabla\rho(\mathbf{r}) \cdot n(\mathbf{r}) = 0 \quad (\text{II-4})$$

Où $n(\mathbf{r})$ est le vecteur normale et $\nabla\rho$ le gradient de la densité électronique. Dans cette voie, chaque atome est attribué à une région qui est composée de points traversés par les chemins de $\nabla\rho$ provenant d'une petite sphère centrée au noyau. Les bassins atomiques sont les régions les plus petites possibles contenant un atome, où l'énergie est uniquement définie. Les propriétés atomiques (P) sont calculés par l'intégration de leurs propriétés de densités associés ($p(\mathbf{r})$) dans les bassins (Ω) :

$$P_{\Omega} = \int_{\Omega} p(\mathbf{r}) dr \quad (\text{II-5})$$

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

La détermination exacte des bassins atomiques reste un grand problème. Beaucoup de méthodes ont été proposées pour l'intégration de ce problème principalement désigné pour les molécules avec variation de degré de réussite. Ceux-ci incluent : l'intégration dans les coordonnées naturelles (flux) [5], quadratures de sphère autour des atomes couplées avec l'intégration radiale [6], l'intégration des éléments finis [5] et les méthodes basées sur les grilles de densité [7].

Dans cette contribution, nous nous intéressons seulement aux propriétés atomiques dans les solides, et notre argument est que ce problème nécessite un traitement différent que dans les molécules. Les bassins atomiques dans les solides présentent des caractéristiques particulières, qui sont décrites dans la réf [7]. De plus cet algorithme est confronté aux problèmes avec des bassins qui contiennent des points critiques de ring et de cage, la caractéristique qui est rare dans les molécules, mais qui s'applique dans les solides à nature infinie et périodique de la densité. Pour justifier cet énoncé, une méthode d'intégration basée sur les quadratures de sphère a été choisie, en utilisant l'exemple de chlorure de sodium. Pour cela deux quadratures de sphère connues ont été choisies : **Lebedev et Gauss-Legendre**, et intégrées aux coordonnées radiales avec précision d'erreur qui évite l'interférence avec le test.

$$|P_\Omega - \tilde{P}_\Omega| \leq |\varepsilon_{ang}| + 4\pi(m_{rad} + \delta_{ias}m_{ias}) \quad (\text{II-6})$$

Avec ε_{ang} est l'erreur dans la quadrature angulaire

δ_{ias} , la précision IAS, et :

$$m_{rad} = \max |\varepsilon_{rad}(\theta, \phi)| \quad (\text{II-7})$$

$$m_{ias} = \max \max |r^2 p(r, \theta, \phi)| \quad (\text{II-8})$$

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

$$\Delta Q_{cell} = \left| \frac{\sum_{\alpha} Q_{\alpha} - \sum_{\alpha} Z_{\alpha}}{\sum_{\alpha} Z_{\alpha}} \right| \quad (\text{II-9})$$

$$\Delta V_{cell} = \left| \frac{\sum_{\alpha} V_{\alpha} - V_0}{V_0} \right| \quad (\text{II-10})$$

$$L_{cell} = \left| \sum_{\alpha} L_{\alpha} \right| \quad (\text{II-11})$$

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

Les résultats de l'intégration des bassins de NaCl au nombre grandissant de nœuds sont montrés dans la figure 5. Les erreurs du volume et en particulier de la charge convergent à un faible taux de quadratures de **Lebedev** et légèrement rapide mais irrégulière pour **Gauss-Legendre**. Ces erreurs peuvent être attribuées exclusivement à l'erreur de la quadrature angulaire, et légèrement à la forme des bassins.

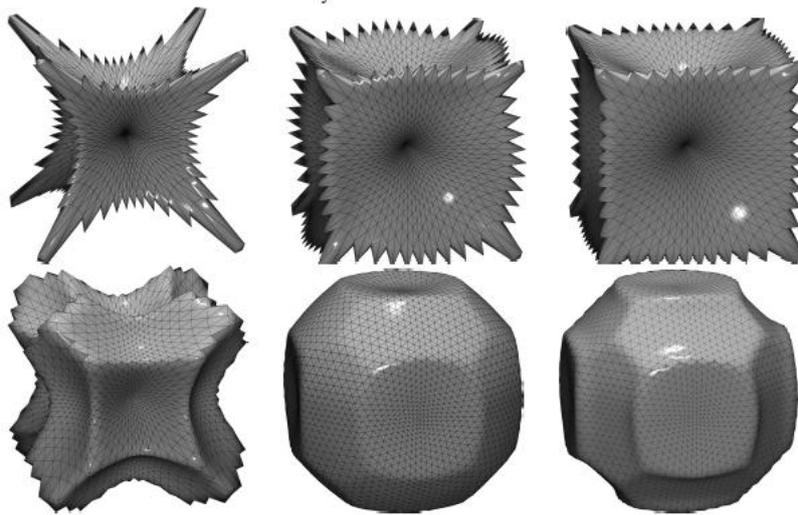


Figure II-5 : Formes de $P(\theta, \phi) = \int_{r_{\beta}}^{r_{IAS}} r^2 p(r, \theta, \phi) dr$ du NaCl. $V(\theta, \phi)$ (à gauche), $N(\theta, \phi)$ (Milieu) et $L(\theta, \phi)$ (à droite) pour les atomes Na (en haut) et Cl (en bas).

Pour la propriété atomique P_Ω , la quantité intégrée sur une sphère autour chaque atome est donnée par :

$$P(\theta, \phi) = \int_{r_\beta}^{r_{IAS}} r^2 p(r, \theta, \phi) dr \quad (\text{II-12})$$

La figure 5 représente les cas particuliers où le volume ($P = V$, $P = 1$), le nombre d'électron ($P = N$, $P = \rho$), et le Laplacien ($P=L, -\frac{1}{4}\nabla^2\rho$) intégrant dans les bassins du NaCl. L'intégration radiale entoure la région entre l'IAS (r_{IAS}) et une sphère complète contenant à l'intérieur un bassin de rayon r_β .

II-4 Construction des bassins atomiques,

Théorème de Descartes Euler

En 1752 Leonhard Euler énonce une formule mathématique qui relie le nombre de côtés, de sommets, et de faces dans un polyèdre de genre 0 (c'est-à-dire, intuitivement, un polyèdre « sans trou ») tout polyèdre convexe est de genre 0.

Le théorème est énoncé comme suite :

Soit un polyèdre de genre 0, on note :

- b le nombre de faces.
- r le nombre d'arêtes.
- c le nombre de sommets.

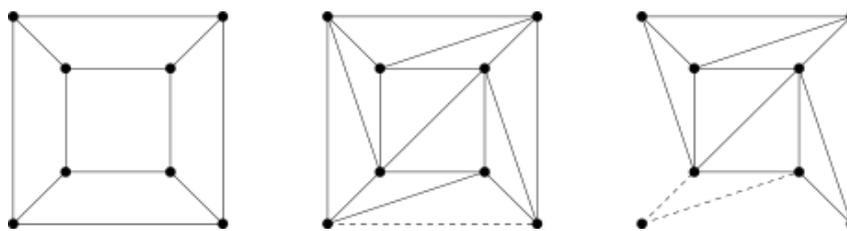


Figure II-6 : Premières étapes de la démonstration pour le cube

On peut démontrer que : $c - r + b = 2$

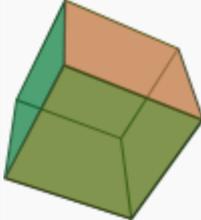
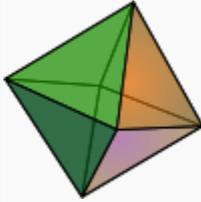
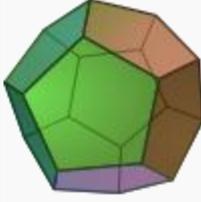
Sur la figure 6, on enlève une face à notre polyèdre, en écartant vers l'extérieur les côtés de cette face manquante, on déforme le polyèdre en l'aplatissant et on obtient alors un graphe plan dont les nœuds sont les sommets et les arcs sont les arêtes déformées (cette déformation est appelée un homéomorphisme).

Le nombre de sommets, d'arêtes et de faces n'a pas changé par rapport au polyèdre. A chaque fois, qu'on voit une face ayant plus de trois côtés, on trace une diagonale (c'est-à-dire un arc joignant deux sommets non directement reliés). Cette opération ajoute une face et une arête à notre graphe et ne modifie pas le nombre de sommets, donc l'expression $c - r + b$ reste stable, on répète cette opération jusqu'à qu'on aura que des faces triangulaires.

Arrivé à ce stade, on répète les deux opérations suivantes :

1. On supprime un à un tous les triangles qui comportent un seul côté aux frontières extérieures de notre graphe. À chaque suppression, on enlève une arête et une face (pas de modification au niveau des sommets). Cela conserve donc l'expression $c - r + b$.
2. On supprime un à un tous les triangles qui comportent deux arêtes aux frontières extérieures de notre graphe. À chaque suppression, on enlève un sommet, deux arêtes et une face. Cela conserve donc à nouveau l'expression $c - r + b$.

En répétant les deux étapes précédentes, l'une après l'autre, il ne finit par rester qu'un seul triangle. Ce triangle seul compte deux faces (l'intérieur et l'extérieur du triangle), trois arêtes et trois sommets. Ainsi $b=2$, $r=3$, et $c=3$, donc $c - r + b = 2$. Cette expression est égale à l'expression $c - r + b$ d'origine car chaque étape maintenait l'égalité de cette expression. On en conclut que notre polyèdre de départ vérifiait l'expression $c - r + b = 2$. La relation est donc prouvée. On peut procéder à la vérification de la propriété pour les cinq solides platoniciens :

Nom	Image	c (sommets)	r (arêtes)	b (faces)	Caractéristique d'Euler : $c - r + b$
<u>Tétraèdre</u>		4	6	4	2
<u>Hexaèdre</u> ou <u>cube</u>		8	12	6	2
<u>Octaèdre</u>		6	12	8	2
<u>Dodécaèdre régulier</u>		20	30	12	2
<u>Icosaèdre</u>		12	30	20	2

Pour le cas d'un Crystal, revenons à la relation de Morse

$$n_{NCP} - n_{BCP} + n_{RCP} - n_{CCP} = 0.$$

La construction du bassin nécessite pas le point n (n_{NCP}), la relation d'Euler $c - r + b = 2$, peut ainsi être représentée sur la figure 7.

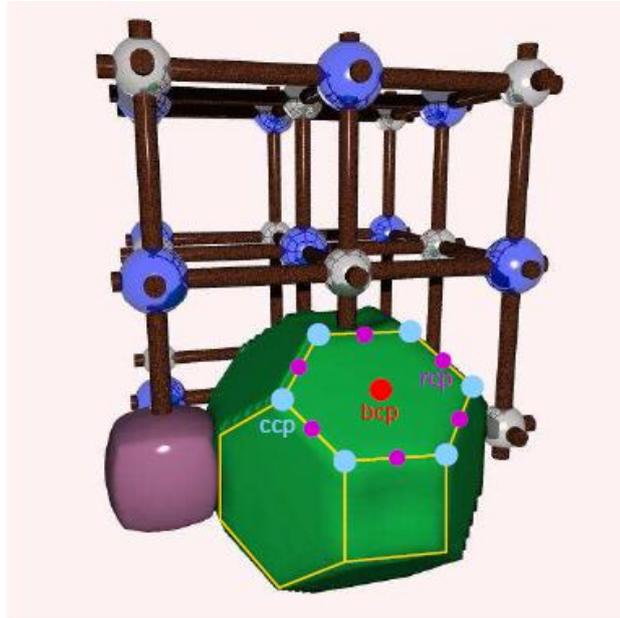


Figure II-7 : représentation de la face b , l'arête r , et le sommet c sur un cristal d'un composé binaire.

Ces bassins ainsi définis, nécessitent un outil numérique adéquat pour les visualiser.

Références

- [1] Steven Johnson, *The Ghost Map : The Story of London's Most Terrifying Epidemic – and How it Changed Science, Cities and the Modern World*, Riverhead Books, 2006 (ISBN 1-59448-925-4), p. 195–196
- [2] Finney, J. L. (1979), «Procedure for the construction of Voronoipolyhedra», *J. Comput. Phys.*, vol. 32 (1), pp. 137–143
- [3] Bader, R. F. W. (1990), *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford.
- [4] Bader, R. F. W. (1991), «A Quantum-Theory of Molecular-Structure and its applications», *Chem. Rev.*, vol. 91, pp. 893–928
- [5] Biegler-König, F. W., Bader, R. F. W. and Tang, T. H. (1982), «Calculation of the average properties of atoms in molecules.2.», *J. Comput. Chem.*, vol. 3, pp. 317–328
- [6] Davis, P. J. and Rabinowitz, P. (1975), *Methods of numerical integration*, Academic Press, New York.
- [7] Rodríguez, J. I., Koester, A. M., Ayers, P. W, Santos-Valle, A., Vela, A. and Merino, G. (2009) «An Efficient Grid-Based Scheme to Compute QTAIM Atomic Properties without Explicit Calculation of Zero-Flux Surfaces», *J. Comput. Chem.*, vol. 30 (7), pp. 1082–1092.
- [8] Piessens, R., deDoncker, Kapenga, E., Uberhuber, C. and Kahaner, D. (1983), *Quadpack: a subroutine package for automatic integration*, Springer Verlag

Chapitre III

Liaison Atomique

Expliquer comment les atomes sont unis est aussi ancien que la notion d'atome elle-même. Les philosophes et les alchimistes ont évoqué la notion d'atomes crochus (pour qu'ils s'accrochent entre eux), au même titre que l'acidité était expliquée par des atomes piquants et l'alcalinité par la présence d'atomes râpeux.

D'autres interprétations de la liaison chimique, dès le début du XII^e siècle, supposaient que certains types d'espèces chimiques étaient liés par certains types d'affinité chimique. Quelques siècles plus tard, le physicien anglais Isaac Newton posait la question des forces qui rassemblent les atomes dans la célèbre "question 31" de son traité *Opticks*. Ainsi écrit-il : "Les particules s'attirent les unes les autres par des forces qui, à leur proximité sont fortes et permettent les opérations chimiques".

Antoine Lavoisier, Claude Louis Berthollet et surtout Pierre-Simon de Laplace ont précisé la notion d'affinité chimique en la basant sur l'existence de forces de même nature que les forces de gravitation (ce en quoi ils avaient tort). Ce sont les découvertes sur l'électricité et les premières électrolyses de Humphry Davy qui permirent d'orienter la réflexion vers des interactions de nature électrique (et non gravitationnelle). Pour Davy, l'affinité entre atomes résultait de charges électriques opposées, ce que généralisa Jöns Jacob Berzelius en 1812. Il fallut attendre plus d'un siècle pour que cette piste se concrétise, mais pas dans la direction envisagée par ses auteurs. En effet, leur théorie ne pouvait expliquer la liaison entre deux atomes identiques comme dans H_2 , Cl_2 , O_2 etc. Ainsi en vint-on à distinguer des composés polaires comme $NaCl$ et des composés non polaires comme CH_4 , avec toutes sortes de composés intermédiaires mal définis, par exemple HCl .

Au milieu du XIX^e siècle, Edward Frankland, F.A. Kekule, A.S. Couper, A.M. Boutlerov et Hermann Kolbe, construisant la théorie des radicaux, développèrent la théorie des valences, appelée au départ "pouvoir de combiner" dans laquelle les composés étaient liés grâce à l'attraction de pôles positif et négatif. En 1916, le chimiste Gilbert Lewis développa l'idée de la liaison par mise en commun d'électrons. Cette paire d'électrons constitue un lien chimique représenté par un trait. Walter Heitler et Fritz London sont les auteurs de la première explication par la mécanique quantique de la liaison chimique, spécialement celle de l'hydrogène moléculaire, en 1927, utilisant la théorie de liaisons de valence. En 1930, la première description quantique de la liaison chimique simple fut développée dans la thèse de doctorat de Edward Teller.

En 1931, le chimiste Linus Pauling publia ce qui est parfois considéré comme le texte le plus important de l'histoire de la chimie : "On the Nature of the Chemical Bond". Dans cet article basé sur les travaux de Lewis, Heitler et London, et sur son propre travail, il présente six règles pour la liaison avec électrons partagés ; les trois premières étaient généralement connues :

1. la liaison par partage d'électrons se forme par l'interaction d'un électron célibataire de chacun des deux atomes
2. les spins des deux électrons doivent être opposés
3. une fois accouplés, les deux électrons ne peuvent pas entrer dans une autre liaison

Ses trois autres règles étaient nouvelles :

1. l'échange d'électrons pour la liaison comprend une seule fonction d'onde pour chaque électron,
2. les électrons disponibles dans le niveau d'énergie inférieur forment les liaisons les plus fortes,
3. de deux orbitales d'un atome, c'est celle qui peut se superposer le plus à l'orbitale d'un autre atome qui formera la liaison la plus forte.

On appelle **liaison chimique** toute interaction attractive qui maintient des atomes à courte distance. Cette interaction peut être directionnelle comme la liaison entre deux atomes au sein d'une molécule, ou non-directionnelle comme l'interaction électrostatique qui maintient les ions d'un cristal ionique au contact. Elle peut être forte comme les deux précédents exemples, ou faible comme les interactions de van der Waals qui sont de nature dipolaire.

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

Les liaisons plus faibles sont expliquées, en général, par des polarités entre des molécules. C'est le cas des interactions très faibles comme les forces de London qui font partie des forces de van der Waals. De telles forces interprètent le maintien dans un état condensé solide ou liquide de composés moléculaires comme la diode ou les hydrocarbures.

La description d'une liaison chimique doit préciser le modèle utilisé et l'énergie de la liaison.

III.1-Liaison covalente

Une **liaison covalente** est une liaison chimique dans laquelle deux atomes partagent deux électrons (un électron chacun ou deux électrons venant du même atome) d'une de leurs couches externes afin de former un doublet d'électrons liant les deux atomes. C'est une des forces qui produit l'attraction mutuelle entre atomes.

La liaison covalente implique généralement le partage équitable d'une seule paire d'électrons, appelé doublet liant. Chaque atome fournissant un électron, la paire d'électrons est délocalisée entre les deux atomes. Le partage de deux ou trois paires d'électrons s'appelle respectivement « liaison double » et « liaison triple ».

Au contraire des liaisons ioniques où les atomes sont liés par attraction coulombienne non-directionnelle, les liaisons covalentes sont fortement directionnelles. En conséquence, les molécules liées par covalence tendent à adopter des formes caractéristiques possédant des angles de liaison spécifiques.

Une liaison covalente est une liaison dans laquelle deux électrons de valence sont partagés entre deux non-métaux. Dans ce type de liaison, il doit y avoir une différence d'électronégativité inférieure à 1,7 sur l'échelle de Pauling. Il y a formation d'une liaison covalente (sauf pour les liaisons de coordinence), lorsqu'il y a un recouvrement de deux orbitales atomiques ayant chacune un électron de valence. Grâce à ce recouvrement, il y aura la formation d'une seule et unique orbitale commune. Ce recouvrement d'orbitales atomiques conduit à la formation d'une orbitale moléculaire. Il y a un partage d'électrons entre deux atomes d'hydrogène afin de former une seule molécule de dihydrogène. Cette liaison covalente est présentée comme étant : H-H.

L'idée de la liaison covalente remonte à Lewis, qui en 1916 décrit le partage de paires d'électrons entre atomes. Il présenta la « notation de Lewis » dans laquelle les électrons de valence (de la couche électronique externe) sont représentés comme des points autour des symboles atomiques. Les paires d'électrons situés entre les atomes représentent les liaisons covalentes et les paires multiples représentent des liaisons doubles ou triples.

Tandis que l'idée des paires partagées d'électrons fournit une image qualitative efficace de la liaison covalente, la mécanique quantique est nécessaire pour comprendre la nature de ces liaisons et pour pouvoir prévoir les structures et les propriétés des molécules simples.

En 1927, Walter Heitler et Fritz London furent crédités de la première explication quantique correcte de la liaison chimique, spécifiquement celle de la molécule de dihydrogène. Leur travail était basé sur le modèle de liaison de valence, qui suppose qu'une liaison chimique est formée lorsqu'il y a un bon recouvrement entre orbitales atomiques. Ces orbitales sont connues pour avoir des angles spécifiques les unes avec les autres. Le modèle de lien de valence put donc prévoir avec succès les angles de liaison observés dans des molécules simples.

Aujourd'hui le modèle des liaisons de valence a été en grande partie supplanté par le modèle des orbitales moléculaires. Dans ce modèle, lorsque les atomes se rapprochent, leurs orbitales atomiques interagissent et forment alors un ensemble d'orbitales moléculaires qui s'étend sur toute la molécule. La moitié de ces orbitales tend à être des orbitales liantes et l'autre moitié anti-liantes. Les électrons des orbitales liantes provoquent la formation d'une liaison chimique, alors que ceux des orbitales anti-liantes tendent à les empêcher. La formation d'une liaison chimique n'est possible que lorsque les électrons occupant des orbitales liantes sont plus nombreux que ceux occupant des orbitales anti-liantes.

ORDRE DE LIAISON

La différence entre le nombre de paires d'électrons contenues dans des orbitales liantes et anti-liantes détermine l'ordre de liaison. Par exemple, dans une molécule diatomique, il y a une liaison simple qui se forme s'il y a un excès de deux électrons dans les orbitales liantes (H_2), une liaison double si quatre électrons sont en excès (O_2) et une liaison triple si cet excès est de six électrons (N_2). Les liaisons triples sont relativement rares dans la nature ; on en trouve par exemple dans le monoxyde de carbone (CO).

L'ordre de liaison n'a pas besoin d'être un nombre entier et les liaisons peuvent être délocalisées sur plus de deux atomes. Par exemple, dans le benzène, l'ordre de liaison entre deux atomes de carbone adjacent est de $3/2$. Les électrons des orbitales liantes sont répartis uniformément sur chacun des 6 atomes de carbone : c'est la résonance (chimie). D'autres exemples sont les anions dérivés du dioxygène O_2^- : l'ajout d'électrons dans des orbitales π^* anti liantes fait passer l'ordre de liaison de 2 à $3/2$ pour le super oxyde O_2^- et à 1 pour le

peroxyde O_2^{2-} .

Les longueurs et les énergies de dissociation des liaisons sont inversement proportionnelles à l'ordre de liaison : plus l'ordre de liaison est élevé, plus cette liaison est courte et forte.

Lorsque les électrons sont délocalisés sur de nombreux atomes, on a une liaison métallique.

Polarisabilité et électronégativité

La liaison covalente se produit le plus fréquemment entre des atomes d'électronégativités semblables. La différence de niveau d'énergie entre les deux atomes n'est pas suffisante pour produire le transfert d'électrons d'un atome vers l'autre. Cependant, la répartition des électrons dans une liaison covalente entre atomes différents ne sera pas exactement symétrique. En effet, la densité électronique sera déplacée vers l'atome le plus électronégatif : la liaison covalente est polarisée. La direction de la polarisation est donnée par des charges partielles ($\Delta+$ pour l'atome le moins électronégatif et $\Delta-$ pour le plus électronégatif). Plus la différence d'électronégativité est grande entre les atomes, plus les charges partielles sont élevées : la liaison est polarisée et a un caractère « ionique ». Les liaisons covalentes sont plus communes entre non-métaux, tandis que la liaison ionique est plus fréquente lorsqu'un ou chacun des deux atomes est un métal.

Par exemple, dans une liaison comme H–Cl, les électrons ne sont pas rigoureusement au centre de la liaison. En effet, le noyau du chlore ($Z = 17$) contient 17 protons tandis que l'hydrogène ($Z = 1$) n'en contient qu'un seul. Par conséquent, des électrons de valence placés entre les deux noyaux seront plus attirés par le noyau du chlore que par le noyau de l'hydrogène. L'électronégativité est ainsi une grandeur servant à décrire par quel atome les électrons seront le plus attirés.

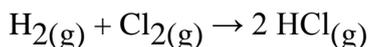
ENTHALPIE DE LIAISON

Dans une liaison covalente, plus le nombre de liaisons augmente, plus cela requiert de l'énergie pour les briser. Le bris d'une liaison covalente est un processus endothermique (qui requiert de l'énergie) tandis que la formation d'une liaison covalente est un processus exothermique. Pour calculer la variation d'enthalpie dans une réaction chimique, il est nécessaire de calculer la différence entre l'énergie requise pour rompre les liaisons dans les réactifs et l'énergie requise pour former les liaisons dans les produits :

$$\Delta H = \sum D (\text{liaisons rompues des réactifs}) - \sum D (\text{liaisons formées des produits})$$

où D représente l'énergie de liaison par mole de liaison et est toujours affecté d'un signe positif.

Par exemple, pour déterminer si la réaction



est exothermique ou endothermique à l'aide de la formule précédente :

sachant que $D(\text{H-H}) = 432 \text{ kJ/mol}$, $D(\text{Cl-Cl}) = 239 \text{ kJ/mol}$ et $D(\text{H-Cl}) = 427 \text{ kJ/mol}$,

$$\Delta H = D(\text{H-H}) + D(\text{Cl-Cl}) - 2 D(\text{H-Cl})$$

$$\Delta H = 432 + 239 - (2 \times 427) = -183 \text{ kJ/mol.}$$

Cette réaction est exothermique : il est donc plus favorable de former HCl.

PROPRIETES ELECTRONIQUES DE LA LIAISON COVALENTE

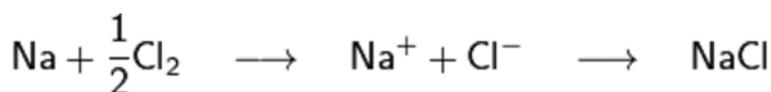
En utilisant les résultats de la mécanique quantique, il est possible en théorie de calculer la structure électronique, les niveaux d'énergie, les distances et les angles de liaisons, les moments dipolaires et le spectre électromagnétique de molécules simples. Malheureusement en pratique les distances et les angles de liaisons ne peuvent pas être raisonnablement prévus par la mécanique quantique, les calculs étant trop lourds et trop complexes. À la place on utilise des approximations sans réel fondement théorique (méthodes de Slater) mais qui donnent des résultats à quelques % près.

Pour les petites molécules, les calculs concernant les niveaux d'énergie sont suffisamment précis pour qu'ils puissent être utilisés afin de déterminer leur chaleur de formation et l'énergie de leur barrière d'activation cinétique.

III.2-Liaison ionique

Une **liaison ionique** (ou **liaison électrovalente**) est un type de liaison chimique qui peut être formé par une paire d'atomes possédant une grande différence d'électronégativité (par convention, supérieure à 1,7) typiquement entre un non-métal et un métal. Le métal donne un ou plusieurs électrons pour former un ion chargé positivement (cation). Le non-métal capte ces électrons pour former un ion chargé négativement (anion). Les deux ions formés possèdent fréquemment une configuration électronique de gaz rare (ils respectent la règle de l'octet). La liaison résulte de l'attraction entre le cation dérivant du métal et l'anion dérivant du non-métal.

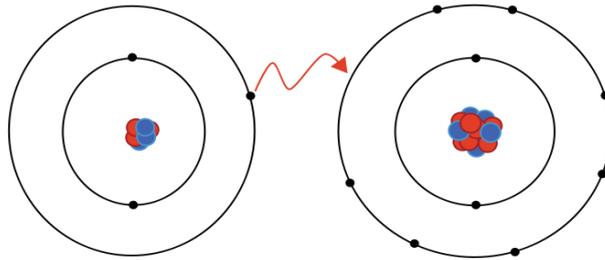
Par exemple, le sel de cuisine est du chlorure de sodium (NaCl). Quand le sodium (Na) réagit avec le chlore (gaz de dichlore, Cl₂), les atomes de sodium perdent un électron et les atomes de chlore gagnent un électron (la molécule de dichlore est d'abord dissociée). Les ions se combinent dans un rapport 1 : 1 pour former le sel de cuisine.



Le fait d'enlever des électrons à des atomes est endothermique (les potentiels d'ionisation sont supérieurs à 0) : les cations produits sont toujours de plus haute énergie que l'atome de départ. L'addition d'électrons aux atomes pour former des anions est au contraire un processus exothermique mais la stabilisation peut être nulle, faible ou très importante (voir l'article affinité électronique). L'attraction électrostatique entre des ions de charge opposée, est, elle, toujours favorable. Le bilan de la formation d'une liaison ionique est donc favorable pour la combinaison d'un atome perdant facilement un ou des électron(s) (potentiel d'ionisation faible) avec un autre atome possédant une affinité électronique élevée. Autrement dit, la combinaison la plus favorable est celle d'un non-métal d'électronégativité élevée avec un métal d'électronégativité faible. Par extension, des ions poly atomiques (comme l'ammonium NH₄⁺ ou le carbonate CO₃²⁻) peuvent se combiner avec des ions de charge opposée pour former des solides stables.

Contrairement à la liaison covalente, la liaison ionique n'est pas dirigée ni localisée. Dans un cristal ionique, les anions et les cations s'attirent mutuellement dans toutes les directions de l'espace. Il n'y a pas de paires d'atomes liés. Même si le chlorure de sodium s'écrit NaCl, cela ne signifie pas que des molécules de NaCl séparées les unes des autres existent.

La liaison ionique pure n'existe pas. Tous les composés présentent un degré de liaison covalente. Plus la différence d'électronégativité entre deux atomes est importante, plus la liaison est ionique. Les composés ioniques conduisent l'électricité à l'état fondu ou en solution. Ils possèdent généralement un point de fusion élevé et sont souvent solubles dans l'eau.



III-1 Configuration électroniques du lithium et du fluor.

Le lithium a un électron dans sa couche de valence alors que le fluor en a sept. Si un électron est transféré du lithium au fluor, les deux atomes deviennent des ions qui possèdent la configuration électronique d'un gaz rare. Ces deux ions de charge opposée s'attirent d'où le concept de **liaison ionique**.

III.3-Liaison métallique

La **liaison métallique** est un type de liaison chimique, la liaison qui permet la cohésion des atomes d'un métal. Une liaison métallique met en jeu un très grand nombre d'atomes (typiquement plusieurs millions voire plus). Ces atomes mettent en commun un ou plusieurs électrons, appelés « électrons libres » — ces électrons sont à l'origine de la conductivité électrique des métaux.

Par rapport à la liaison covalente, on peut voir les électrons libres comme des électrons délocalisés à toute la pièce métallique. On peut décrire les niveaux d'énergie des atomes par la théorie des bandes.

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

L'énergie entre deux atomes de ce type de liaison s'inscrit sous la forme de l'énergie d'une liaison covalente :

$$U(r) = -A/r^m + B/r^n \quad (m < n).$$

L'influence de $m < n$, implique qu'à longue distance (r), le terme attractifs qui est négatif, est prépondérant. De ce fait les atomes s'attirent entre eux, jusqu'au puits d'énergie où l'énergie est minimale et en équilibre.

On considère que les atomes sont immobiles, ceci n'est vrai qu'à 0°K .

A la température ambiante, les atomes ont une certaines mobilités, de ce fait la positions de ces derniers se trouve légèrement décalé de cette position d'équilibre, cette variation est la caractéristique du coefficient de dilatation.

Références

- 1 Bohr's 1913 molecular model revisited, PNAS August 23, 2005 vol. 102 no. 34 11985–11988
- 2 <http://www.science.uwaterloo.ca/~cchieh/cact/c120/bondel.html>

Chapitre IV

Calcul et Discussion

Avant-propos :

La topologie de la densité d'électrons est dominée par les forces d'attraction des noyaux conférant avec son principal caractéristique topologique - un maximum local substantielle à la position de chaque noyau. Une conséquence de la domination du maxima nucléaire de la distribution de la densité d'électrons est l'association d'un atome avec une région de l'espace dont les limites sont déterminées par la balance en les forces des noyaux voisins exercent sur les électrons. Dans ce chapitre, nous allons essayer de présenter la méthode numérique et l'outil que nous avant utiliser dans le concept la théorie de l'atome dans une molécule. Durant ce chapitre nous traiterons plusieurs exemples cristallins en contournant la majorité des liaisons existantes. Ces exemples sont traité via la théorie de **la Fonctionnelle de la Densité** [1,2].

Bref aperçu de la théorie de la Fonctionnelle de la Densité

La fonctionnelle de la Densité ou DFT(en anglais *Density Functionnal Theory*) a été considérablement développée pour l'étude des systèmes chimiques et s'est imposée comme une alternative performante aux méthodes Post HF (Hartree-Fock).

Initialement conçue et appliquée aux problèmes de l'état solide, plusieurs raison sont contribué à sa popularité quant aux applications chimiques :

- Cette théorie inclut dans son formalisme une grande part de corrélation électronique.

- La méthode peut être appliquée à tout type de système : covalent, ionique ou métallique.
- Les ressources informatiques requises sont moins contraignantes que pour les calculs de type Post HF, rendant ainsi accessibles les études des systèmes moléculaires de plus grande taille.
- L'aspect mono déterminant permet une interprétation « chimique » de la fonction d'onde issue de ce type de formalisme.

Contrairement aux méthodes Hartree-Fock qui expriment l'énergie du système comme une fonctionnelle de sa fonction d'onde (ψ), les méthodes DFT font apparaître l'énergie comme une fonctionnelle de la densité électronique (ρ) du système. Un des grands attraits des méthodes DFT est de résoudre l'équation de Schrödinger en ne faisant intervenir que l'observable ρ définie dans l'espace physique R^3 qui se substitue dès lors à l'espace de configurations à $3N$ variables dans lequel est définie la fonction d'onde. A la différence de la fonction d'onde, la densité électronique constitue un observable et donc elle est apte à la détermination complète des propriétés de systèmes poly électroniques ; c'est pour cette raison que plusieurs tentatives de mise en place d'un formalisme quantique basé sur cette quantité ont été proposées. C'est à Hohenberg et Kohn [3] que nous devons la proposition d'un formalisme exact exempt de toute approximation énoncé sous la forme de deux théorèmes.

Pour le travail de master présenté dans ce manuscrit, nous avons essentiellement utilisé le programme *critic* développé dans les années 1997 par Pendás et collaborateurs [4] et constamment amélioré depuis 2008 par Otero-de-la-Roza [5]. Ce code est basé sur un processus de calcul séquentiel et parallèle et requière des fichiers input issus de plusieurs logiciels *ab initio* traitant un modèle de la densité électronique dans une grille. Du fait qu'il fournit une plate-forme généralisée et interfacée avec le programme de l'état solide WIEN2k (méthode FPLAPW), tous nos calculs de la densité électronique seront basés sur le fichier donnant la structure (file.struct) et la densité électronique (file.clmsum) de ce code. Le fichier clmsum contient la densité totale de charge dans la représentation des harmoniques de réseau et comme coefficients de Fourier. Et le fichier struct, les paramètres de maille de la structure cristalline, les positions atomique ainsi que les opérations de symétrie de la zone de Brillouin utilisé dans l'algorithme de subdivision du code *critic*.

IV.1 Comment utiliser le code *critic*

IV.1.1 Représentation de la topologie de la densité électronique en deux dimensions

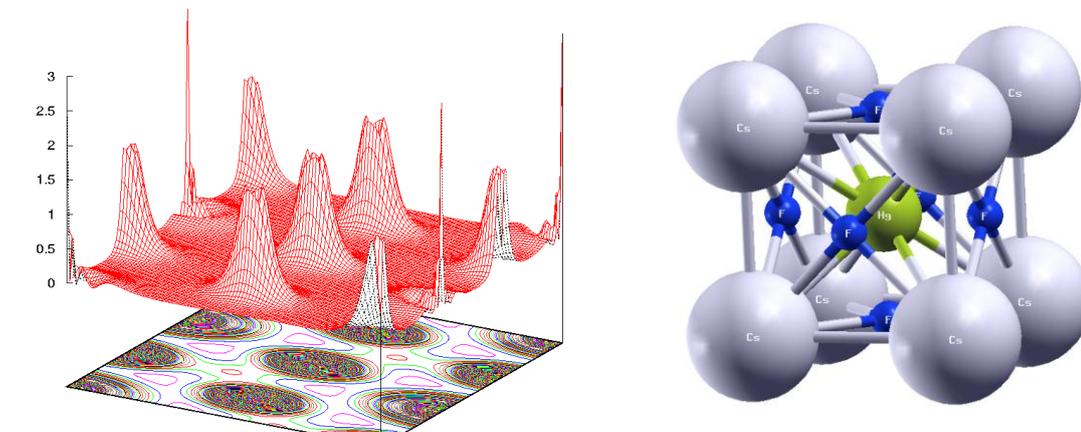


Figure IV-1 : à gauche, représentation de la densité de charge électronique du composé ionique la pérovskite CsHgF_3 issue d'un calcul avec le code wien2k, à droite la représentation de sa structure.

Pour commencer, essayons de comprendre comment on peut utiliser le code *critic*. Pour cette tâche, nous avons choisi un composé ionique type pérovskite, CsHgF_3 . Les positions de ces atomes sont comme suite :Cs (0.0,0.0,0.0), Hg (0.5,0.5,0.5) et F(0.5,0.5,0.0). Ce composé étant cubique cristallisant dans le groupe de symétrie #221 ($\text{Pm}-3\text{m}$), possède 48 opérations de symétrie.

Sur la figure IV-1, nous représentons et la densité électronique et la structure du composé CsHgF_3 . La densité électronique issue directement du code wien2k donne de très pauvres informations. Utilisée dans son état brut, aucune quantité électronique ni valeur de transfert de charge ni charge électronique est accessible. Pour cela essayant de faire une analyse topologique de cette densité électronique (voire figure III-2).

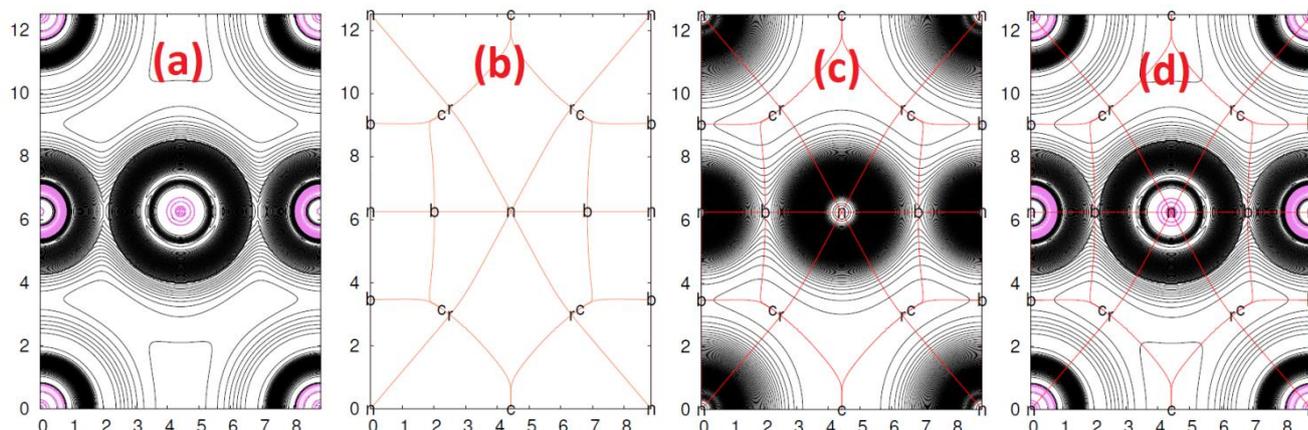


Figure IV-2 : de gauche à droite respectivement, (a) le Laplacien, (b) la représentation du gradient donnant les bassins atomiques, (c) la topologie de de la densité électronique, et (d) la topologie du Laplacien du composé ionique la pérovskite CsHgF_3

Pour avoir les contours de la figure III-2, on procède comme suite :

Sur shell on écrit `criticw catio2d.incritic out`

Le code *critic* lit un fichier d'entrée qui contient l'information structurale et électronique pour le système et les commandes à exécuter.

Le contenu du fichier `inputcatio2d.incritic` du code *critic* devrait être comme :

```

crystal
struct CsHgF3.struct
clm CsHgF3.clmsum
endcrystal
iws 2
auto newton 1d-15
setnewgnuplot
grdvec
files CsHgF3
plane 0 0 0 1 0 0 0 1 1
rbcvall 2 2 2 2
rhoatan 301 301 251
endgrdvec
end

```

On obtient les fichiers suivants:

`CsHgF3.struct` (fichier donnant la structure du composé)
`CsHgF3.clmsum` (fichier donnant la densité électronique ($\rho(\mathbf{r})$) calculer a partie du code ab initio, dans ce cas le code wien2k)
`catiao2d.incritic` (fichier donnant les commandes à exécuter pour le code *critic*)
`criticw` (l'exécutable du code *critic*)
`CsHgF3-lap.dat` (le Laplacien($\nabla^2\rho(\mathbf{r})$) extrait de la densité électronique)
`CsHgF3-grd.dat` (le gradient($\nabla\rho(\mathbf{r})$) extrait de la densité électronique)
`CsHgF3-rho.dat` (la densité électronique ($\rho(\mathbf{r})$), figure 1 (c), seulement la partie noire)
`CsHgF3-iso.dat` (l'iso surface complet du Laplacien, figure 1(a))
`CsHgF3-isoneg.dat` (l'iso surface des attracteurs noyaux, partie en violet sur la figure 1 (a))
`CsHgF3-isopos.dat` (l'iso surface des électrons, partie noire de la figure 1 (a))
`CsHgF3.gnu` (le fichier d'entré de gnuplot donnant les contours)
`CsHgF3-label.gnu` (le fichier d'entré de gnuplot donnant les positions des points critiques, figure 1 (b))
`CsHgF3.outcritic` (fichier de sortie du code *critic* donnant les informations de la topologie)

En peut écrire un fichier gnuplot pour les contours, comme suite

```
set output 'CsHgF3.eps' (pour le transformer en pdf, utiliser un epstopdf)
set terminal postscript eps color enhanced size 10,7 'Helvetica' 40
set style line 1 lt 1 lrcgbcolor 'coral' lw 3.0
set style line 2 lt 1 lrcgbcolor 'light-blue'
set style line 3 lt 4 lrcgbcolor 'violet'
unset key
set size ratio -1
set xrange [ 0.000: 8.848]
set yrange [ 0.000: 12.513]
load "CsHgF3-label.gnu"
plot "CsHgF3-iso.dat" with lines ls -1, "CsHgF3-grd.dat" with lines ls 10
```

Information sur la structure du composé (dans notre exemple, la pérovskite CsHgF_3) analysé

```
No. of nonequivalent atoms in prim.cell:    3
No. of atoms in the primitive cell:    5
.....X.....  .....Y.....  .....Z.....  ....Type.....
0.000000D+00  0.000000D+00  0.000000D+00  Cs
0.500000D+00  0.500000D+00  0.500000D+00  Hg
   0.500000D+00  0.500000D+00  0.000000D+00  F
0.500000D+00  0.000000D+00  0.500000D+00  F
0.000000D+00  0.500000D+00  0.500000D+00  F
```

Information sur construction de la cellule de wignerseitz et des polyèdres, aussi liste des points critiques trouvés)

WIGNER-SEITZ POLYHEDRON CREATED:

----> 8 VERTICES
----> 6 FACES

IRREDUCIBLE WIGNER-SEITZ TETRAHEDRA CREATED:

----> 1 INDEPENDENT TETRAHEDRA

FINAL REPORT

TOPOL. CLASS:	3(5)	2(18)	1(24)	2(11)								
n	type	x	y	z	mult	name	st	gradient				
1	Oh (3,-3) (Nucleus)	->	0.00000	0.00000	0.00000	1	Cs	---				
2	Oh (3,-3) (Nucleus)	->	0.50000	0.50000	0.50000	1	Hg	---				
3	D4h (3,-3) (Nucleus)	->	0.50000	0.50000	0.00000	3	F	---				
4	C4v (3,-1) Bond	--->	0.22750	0.50000	0.50000	6	=		0.122E-15			
5	C2v (3,-1) Bond	--->	0.72284	0.00000	0.27716	12	=		0.810E-16			
6	Cs (3, 1) Ring	--->	0.23781	0.23781	0.28310	24	=		0.496E-15			
7	D4h(3, 3) Cage	--->	0.50000	0.00000	0.00000	3	=		0.269E-16			
8	C3v (3, 3) Cage	--->	0.74650	0.74650	0.25350	8	=		0.475E-16			

La relation de Morse bien vérifiée

Maximum Number :	5	5
Bond Number :	18	18
Ring Number :	24	24
Cage Number :	11	11
Morse Sum equals :	0	0

Information sur les liaisons atomiques et angles de la structure

*** ANALYSIS OF SYSTEM BONDS :

CP	Atom1	Atom2	r1(bohr)	r2(bohr)	r1/r2	r1-B-r2(degree)
4	Hg	F	2.4110	2.0128	1.1978	180.0000
5	Cs	F	3.4680	2.7883	1.2438	180.0000

*** ANALYSIS OF SYSTEM RINGS :

CP	Atom1	Atom2	r1(bohr)	r2(bohr)	r1/r2	r1-R-r2(degree)
6	CP-7	CP-8	3.5408	0.3273	10.8191	159.6763

Nous remarquons que la relation de morse est bien vérifiée, et l'analyse des liaisons donne les liaisons et angles existant.

IV.1.2 Représentation en 3 dimensions des bassins atomiques

Afin de visualiser nos bassins atomiques en 3 dimensions, on utilise le langage Tessel. Tessel est un compilateur 3D pour produire des cristaux et des modèles moléculaires, surfaces paramétriques et plusieurs formes de pavages de sphère. La cellule cristallographique (parallélépipédique), ainsi que la cellule de Wigner-Seitz ou les composantes irréductibles de la cellule WS peuvent être facilement manipulées. Plusieurs méthodes pour le pavage de la sphère sont mises en œuvre, y compris: la subdivision récursive d'un cube de tétraèdre ou d'octaèdre. Pour plus d'explication voir la page <http://azufre.quimica.uniovi.es/src/tessel/examples/tessel.html>

Le programme produit une sortie qui peut être visualisée avec POV-Ray 2 ou 3, Geomview (format OFF), ou de tout moteur de réalité virtuelle (format VRML V1.0).

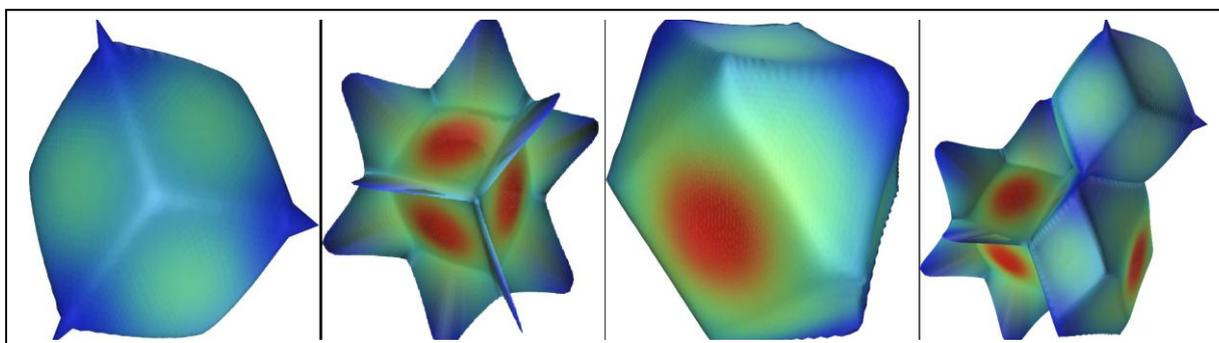


Figure III-3 : Les bassins atomiques pour les atomes Cs (à gauche), Hg (centre) et F (à droite) dans la pérovskite CsHgF_3 . L'échelle de couleur représente le logarithme de la densité électronique. Tout à droite: les trios bassinsatomiques reliés entre eux

Pour obtenir ces bassins la commande suivante est utilisée

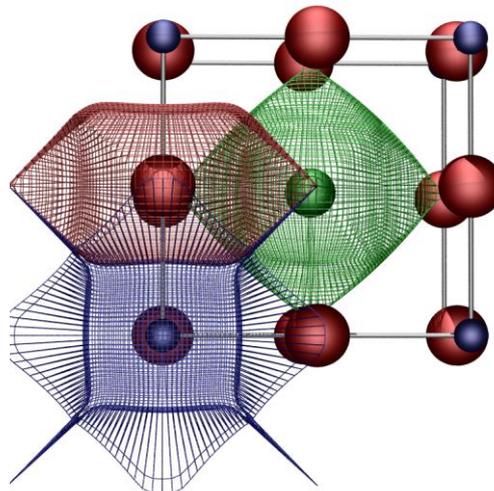
```
BASINPLOT [lvl.i [delta.r [phasetheta.r [phasephi.r]]]]
```

Le niveau de la subdivision est déterminé par la valeur absolue de lvl, ici 5. Les bassins peuvent se produire lorsque certains rayons sont tracés le long des éléments de symétrie. Le fichier input utilisé pour le calcul des bassins de la figure 2, est donné ci-dessus .

```
titlerunwien.awklapw
calculation, v.1.0.5
iws 3
crystal
structCsHgF3.struct
clmCsHgF3.clmsum
endcrystal
auto newton 1.d-15
basinplot -5
end
```

Pour la visualisation avec le compilateur tessel, on utilise le code suivant

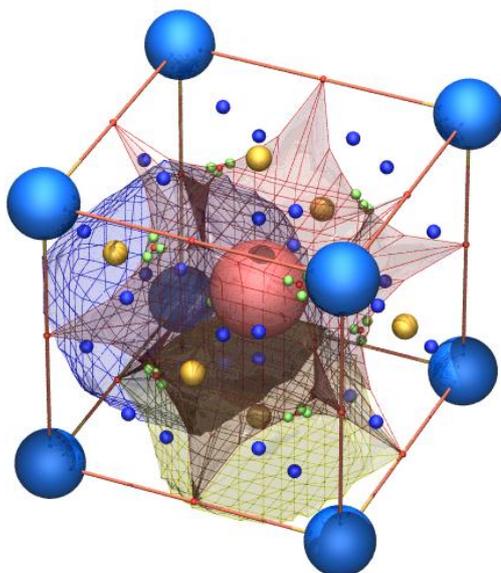
```
set camera cop 3.366 4.366 4.366
sky 0 0 1 rht 1 0 0 drt 0 3 0 vrp
0 0 0
set background background {color
rgb<1,1,1>}
setuse_planes .false.
setball_texture finish{specular
0.2 roughness 0.1 reflection 0.1}
tessellation
basinplot property 1 colormode
full
colorscale log write pov files
Cs.basin
endtessellation
runpovray -D +ft +I Cs.pov +O
Cs.tga +W400 +H400 +A
run convert Cs.tgaCs.pdf
runrmCs.tga
end
```



IV.1.3 Représentation en 3 dimensions du flux atomiques

Il est aussi possible de représenter le flux atomique du gradient de la densité électronique, on utilise le fichier d'entrée du code critic suivant :

```
titlerunwien.awklapw calculation, v.1.0.5
crystal
struct CsHgF3.struct
clm CsHgF3.clmsum
endcrystal
iws 3
auto newton 1.d-15
fluxprint options spg P m -3 m
fluxprint options stdoutCsHgF3.fluxsout
fluxprint options tessoutCsHgF3.fluxtout
fluxprint options titleCsHgF3 gradient paths
fluxprint options every 50
fluxprintncp 1 4 4 1.d-3 1.d-7
fluxprintbcp 6 0 10 1.d-3 1.d-7
fluxprintrcp 12 0 10 1.d-3 1.d-7
fluxprintccp 12 4 4 1.d-3 1.d-7
fluxprint end
end
```



La figure IV-4 : en rouge claire au centre en a l'atome Hg, en doré l'atome F et en bleu claire l'atome Cs, les petite boule on peut voire : en bleu les BCP, en vert les RCP et en rouge les CCP, les basins sont centré parleur atome respectives et délimité par les points critiques

IV.2 Application aux systèmes cristallins

Dans cette partie nous allons étudier 3 systèmes cristallins différents, un cristal ionique, covalent et un autre métallique.

Le ZnTe

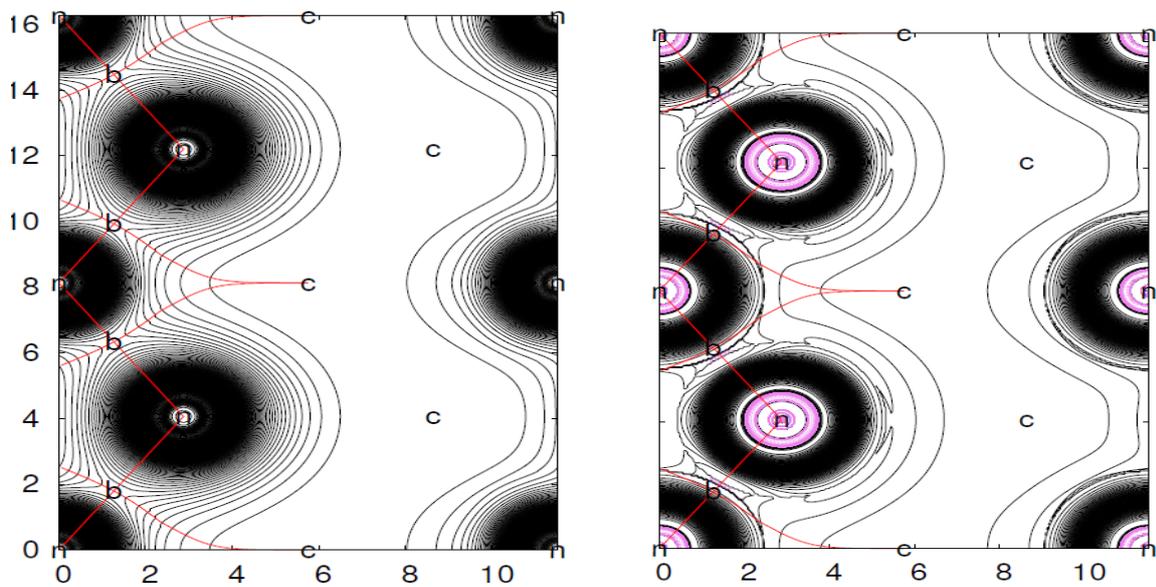
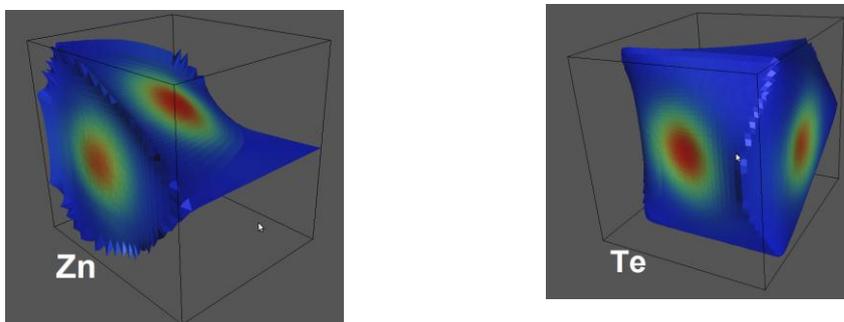


Figure IV-5 : contour de la densité électronique du ZnTe, à gauche dans le plan $0\ 0\ 0\ 1\ 0\ 0\ 0\ 1$ et à droite son laplacien.



La Figure IV-6 : représentation tridimensionnelle des bassins atomique du Zn et Te dans le composé ZnTe.

L'intégration des propriétés des bassins donne

```

++++ Integrated properties for attractor : 1 (ZN) ++++
Pos. : 0.0000E+00 0.0000E+000.0000E+00
Z : 30
Cell multiplicity : 1
--- Basin properties ---
Volume (<1>) : 1.2503695015E+02
Average population (<rho>) : 2.9492529398E+01
Charge (Z - <rho>) : 5.0747060245E-01
++++
++++ Integrated properties for attractor : 2 (TE) ++++
Pos. : 2.5000E-01 2.5000E-012.5000E-01
Z : 52
Cellmultiplicity : 1
--- Basin properties ---
Volume (<1>) : 2.7465121992E+02
Average population (<rho>) : 5.2526723513E+01
Charge (Z - <rho>) : -5.2672351299E-01
++++

```

Dans la pratique, l'analyse QTAIM commence par la détermination des points critiques (CP) de la densité d'électrons. Ceux-ci sont classés selon la matrice de courbure en: maxima ou de CP nucléaire (NCP ou n); première point selle ou de liaison CP (BCP ou b); seconde selle de cycle CP (RCP ou r); et minima ou de cage CP (CCP ou c). Le nombre de CP de est réglementée par invariants topologiques. Dans le cas des solides les relations de Morse assurent légalité $n_{NCP} - n_{BCP} + n_{RCP} - n_{CCP} = 0$ sur la cellule de l'unité du cristal. On peut noter que la classification des points critiques de la densité électronique ressemble étroitement à la classification des singularités de Van Hove de la densité d'état électronique ou de vibration. La surface de flux nul qui sépare deux bassins voisins est faite des lignes vers le bas gradient originaires d'un BCP. Bassins atomiques sont, dans les solides, ce qui équivaut à des polyèdres dans la molécule. Chaque face contient un seul point de liaison BCP et correspond à la surface de flux nul, chaque bord contient un seul RCP, et chaque sommet est au minimum de la densité d'électrons ou PCC. Le caractère polyédrique est tout à fait évident sur les bassins atomiques du chalcogenide ZnTe, représenté sur la figure III-5. En effet, tous les bassins sont équivalents aux tétraèdres courbes. Il est également possible d'observer dans la figure l'existence de voies de liaison entre l'anion Te et le cation Zn.

La technique de calcul FPLAPW utilisé dans ce document présente un certain nombre d'avantages et des inconvénients pour l'analyse QTAIM. Sur le côté positif, FPLAPW est une des méthodes les plus précises disponibles pour obtenir la densité électronique des solides et fournit directement la densité tout-électronique nécessaire à l'analyse topologique, car il évite d'utiliser des pseudo-potentielle. La contrepartie négative est que le jeu de base, et donc la densité, est composée de discontinue de la fonction, il est donc possible que les PC parasites apparaissent à la surface du muffin tin RMT. On a pris soin, à travers une série de tests numériques, de vérifier la validation de notre densité d'électrons à cet égard. En conséquence, la densité électronique de nos composés a été obtenu à la géométrie d'équilibre calculée dans de plus stricte conditions. A savoir, les paramètres de FPLAPW $R_{mt} * K_{max} = 9.0$.

Sur la figure IV-5 donnant et le contour de ρ et de son Laplacien, on distingue bien les points critiques NCP (n), BCP (b) et CCP(c). Dans cette figure, le Laplacien semble plus informatif que sa densité brute ; en remarque bien qu'il n'y a pas de partage d'électrons et que la charge électronique est plutôt localisée sur l'anion Te. Ce genre de comportement est généralement observé sur un composé ionique. On peut extraire les bassins atomiques, voir figure IV-6.

Le GaAs

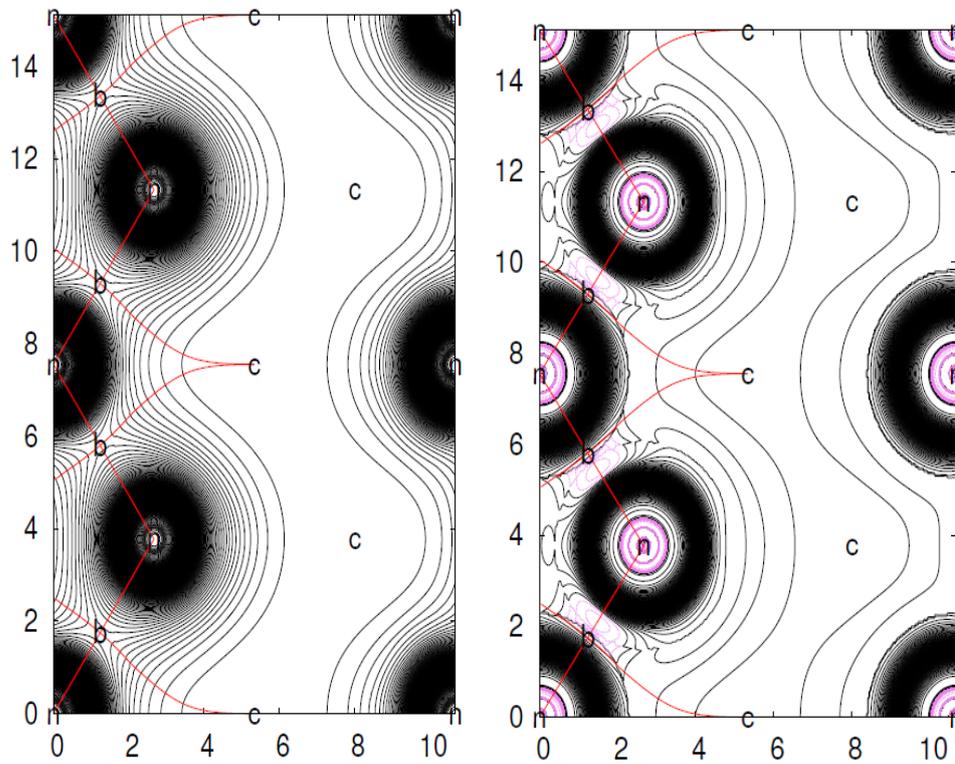


Figure IV-7 : contour de la densité électronique du GaAs à gauche dans le plan $000\ 100\ 011$ et à droite son laplacien.

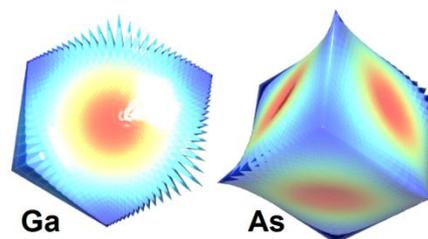


Figure IV-8 : représentation tridimensionnelle des bassins atomique du Ga et As dans le composé GaAs.

Après intégration des bassins atomiques représentés sur la figure III-8 du composé covalent GaAs, les charges atomiques révèlent un transfert net d'électrons de l'atome Ga vers l'atome As. Les charges finales, (-0.415627893660000 pour le As et 0.427542808840023 pour le Ga) cependant, sont loin d'être les états d'oxydation nominales (-3 pour le As) (et +3 pour le Ga). Nous pouvons déterminer un seul paramètre décrivant le transfert global de charge faisant la moyenne des ratios entre les frais réels et les états d'oxydation nominaux: voir cela sur la figure III-7 ; ou le Laplacian, montre clairement la forte réaction de transfert de charges en violet.

Le Vte

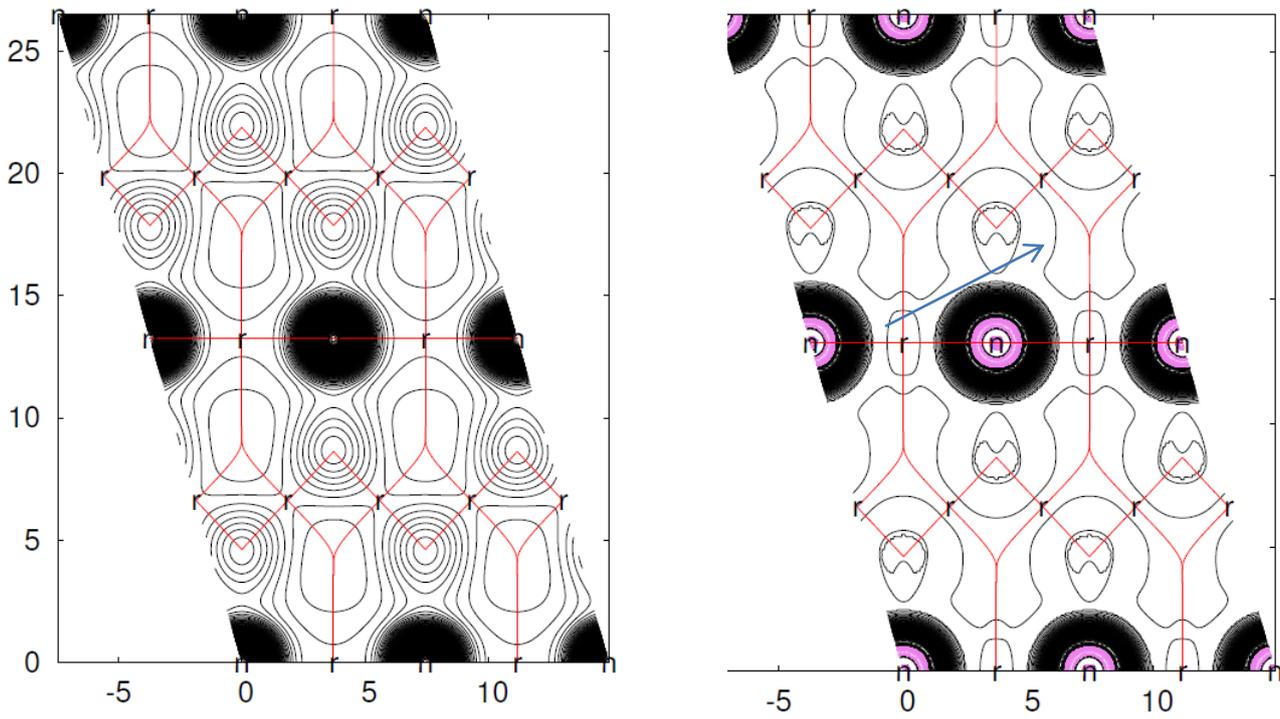
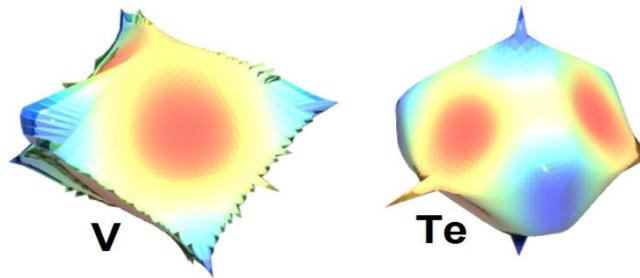


Figure IV-9 : contour de la densité électronique du VTe à gauche dans le plan $0\ 0\ 0\ 1\ 0\ 0\ 0\ 1\ 1$ et à droite son Laplacien. Des attracteurs NNM sont aussi indiqués



La Figure IV-10 : représentation tridimensionnelle des bassins atomique du V et Te dans le composé VTe.

L'intégration des bassins de la figure III-10 donne

```

* Critical point list, final report (non-equivalent cps)
topological class (n|b|r|c): 2( 4) 2( 14) 2( 12) 1( 2)
morse sum : 0
# n pg      type          position (cryst. coords.)      mult  name
1 D3d (3, -3) nucleus      0.00000000 0.00000000 0.00000000      2  V
2 D3h (3, -3) nucleus      0.33333333 0.66666667 0.25000000      2  Te
3 D3h (3, -1) bond         1.00000000 0.00000000 0.75000000      2  b002
4 Cs (3, -1) bond          0.71677816 0.85838908 0.11923048     12  b001
5 C2h (3, 1) ring          0.50000000 0.50000000 0.00000000      6  r001
6 C2v (3, 1) ring          0.00943969 0.00471984 0.75000000      6  r002
7 D3h (3, 3) cage          0.33333333 0.66666667 0.75000000      2  c001
                                rho          |grad|          lap
                                9.98229E-02  0.00000E+00  -3.00000E-3
                                3.22295E-03  0.00000E+00  -3.00000E-3
                                2.73029E-02  5.39873E-17  2.23399E-02
                                4.40023E-02  4.33481E-15  6.58134E-02
                                1.94512E-02  1.13222E-17  2.22717E-02
                                2.73026E-02  2.64724E-17  2.23658E-02
                                5.62132E-03  5.81704E-16  1.54679E-02

* Charge and volume summary
at  name  Z  mult  Volume(a.u.)  Num. elec.  Charge
1  V      23  2     85.10479816  22.13683919  0.86316081
2  Te     52  2    193.06336058  52.86427453 -0.86427453

+ Flatness (rho_min / rho_b,max): 0.216473984005

```

La caractéristique la plus importante de topologies du composé VTe est la très faible valeur trouvée pour la densité ρ (inférieure à 0,01 e / bohr) et Laplaciens (moins de 0,01 UA) au point de liaison BCP. Ceci est une conséquence de la grande planéité et la nature diffuse de la densité d'électrons dans la région interatomique. Le rapport de la valeur minimum de densité en un point de la cage et la densité maximale à un point de liaison, fournit une mesure de la planéité de la densité et, par conséquent, peut être comprise comme un indice de métallicité topologique. Le plus proche de cet indice ($\text{Flatness}(\rho_{\min} / \rho_{b,\max})$: 0.216473984005) est de 1, plus le système est métallique. Dans de telles situations il existe des attracteurs non nucléaires notés NNM très peu profondes et très délocalisés. D'autre part, compacité de la densité de valence est la source d'un significatif comportement topologique. Les ponts délocalisés forment une sorte de réseau tridimensionnels qui facilitent le mouvement des électrons, d'où le comportement conducteur du métal.

Autres cas intéressants

Le diamant

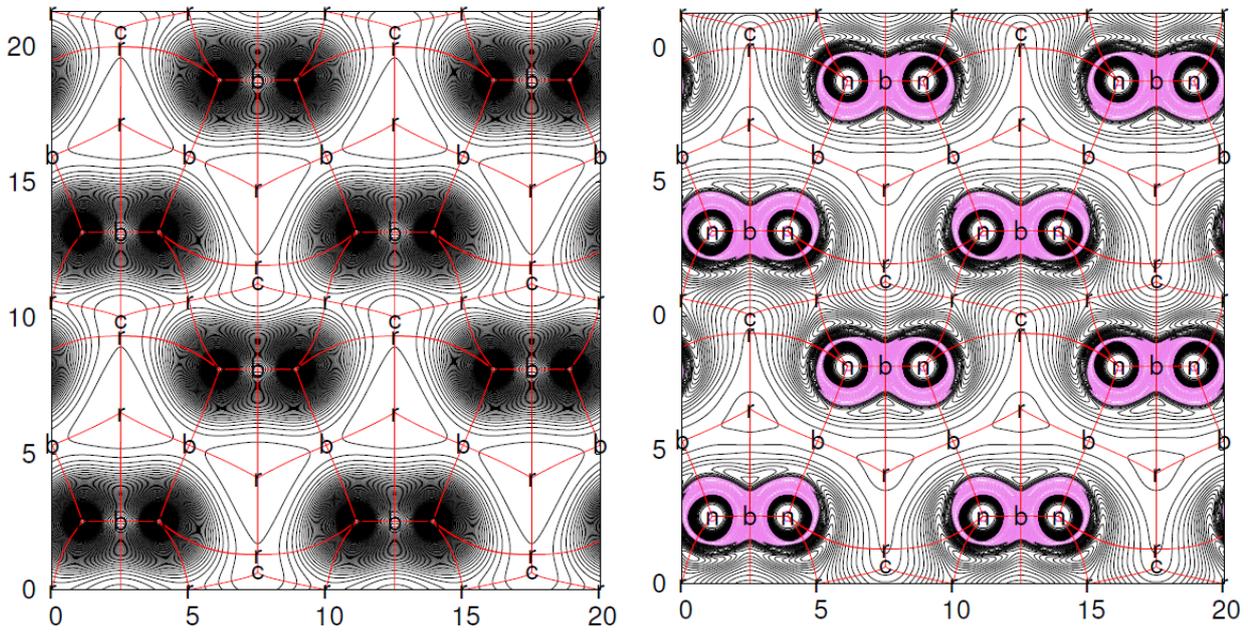


Figure IV-11 : contour de la densité électronique du *diamant* à gauche dans le plan $0\ 0\ 0\ 01\ 0\ 0\ 0\ 1$ et à droite son Laplacien.

Le composé Heusheuler magnétique Co_2VGa

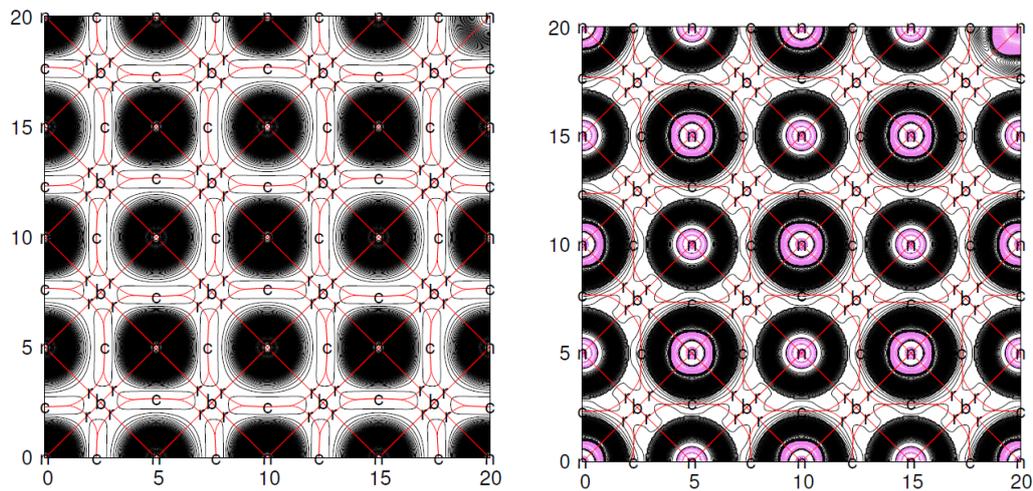


Figure IV-12 : contour de la densité électronique du Co_2VGa à gauche dans le plan $0\ 0\ 0\ 01\ 0\ 0\ 0\ 1$ et à droite son Laplacien.

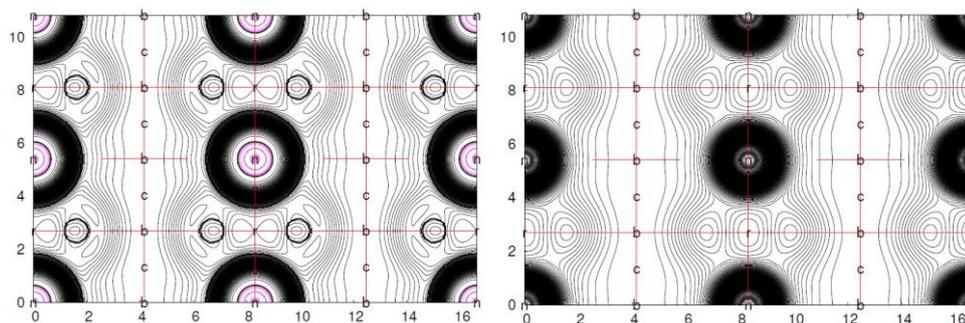
Le composé de type moléculaire GeO_2 

Figure IV-13 : contour de la densité électronique du GeO_2 à gauche dans le plan $0\ 0\ 0\ 01\ 0\ 0\ 0\ 1$ et à droite son Laplacien.

Une première remarque dicte que la périodicité d'un réseau cristallin est l'origine d'un ensemble de particularités de la topologie de la densité de charge qui mérite une analyse plus détaillée. La périodicité a également une autre conséquence importante qui n'a pas encore été reconnue. Il existe une partition de l'espace en trois dimensions des régions entourées par des surfaces de flux nul qui est plus mince que la partition dans des bassins atomiques. La surface limite d'un paquet primaire est, évidemment, une surface de flux nul et, surtout, la division de l'espace en faisceaux primaires est le plus mince une possible. Tous les CP doivent se trouver sur la limite d'un faisceau primaire. La structure générale d'un faisceau primaire est simple. Ce régime induit un homéomorphisme entre un faisceau primaire et un polyèdre convexe. À chaque CP on associe un sommet du polyèdre, et un bord de chaque trajectoire sur la surface se connecte deux de CP. Le topologique plus élémentaire de la structure du cristal est alors celui qui distinct deux faisceaux primaires et de leurs interconnexions. En analysant l'attracteur calculé à partir de densités électroniques $\rho(r)$ du Co_2VGa , on peut trouver une apparition possible de maxima locaux de $\rho(r)$ à des positions non-nucléaires ou attracteur non nucléaire (de NNMS). Ces points sont causés par atomes non convexe: le point critique de BCP se divise dans une NNM et deux nouveaux points de liaison. NNMS devraient s'attendre à des liaisons homopolaires (vaguement liés) entre atomes identiques aux distances dictées par des liaisons analogues homo diatomic ou dans une liaison métal-métal. Ces sortes d'électrons non appariés ont donc une identité distincte; Ils se comportent comme un système ouvert de la mécanique quantique et ont leurs propres ensembles de propriétés.

Références

- [1] S. Cottenier, DFT and the family of (L)APW-methods : a step-by-step introduction, K.U. Leuven (<http://www.wien2k.at/reg-user/textbooks>), (2002).
- [2] X. Rocquefelte, Université de Nantes, Thèse (2001).
- [3] W. Kohn, L.J. Sham . “Self-consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects”.*Phys. Rev.* **140**, (1965) A1133–A1138.
- [4] Pendás, A. M., Costales, A. and Luaña, V. (1997), «Ions incrystals: the topology of the electron density in ionic materials.Fundamentals», *Phys. Rev. B*, vol. 55, pp. 4275–4284.
- [5] A. Otero-de-la-Roza, V. Luaña, *Comput. Phys. Comm.* 180 (2009) 800.

Conclusion

La description théorique de la densité électronique est depuis quelques décennies un véritable défi pour la communauté des chimistes. En effet, le développement des méthodes *ab-initio* combiné à celui de la puissance informatique a permis un essor appréciable des résultats théoriques sur de nombreux systèmes d'intérêt chimique qui n'ont pu, jadis, être modélisés.

Sur le plan strictement théorique et afin de mieux cerner les contours de notre travail, nous avons présenté de façon assez brève la théorie des atomes dans les molécules, un algorithme décrivant la subdivision de la densité électronique dans un solide cristallin et un guide détaillé du comment utiliser et représenté des propriétés locales.

Du point de vue pratique et dans le souci d'enrichir notre quête vers la compréhension du sujet traité, nous avons traité plusieurs composés avec différents comportements chimiques, covalent, ionique, métallique et moléculaire (force d'interaction de dipôle ou de van der Waals). Rétrospectivement, nous avons structuré le chapitre des résultats comme un guide pour l'utilisation du code *critic*. Il s'est avéré que le Laplacien forme une base plus informative que la densité de charge elle-même, des chemins de liaisons et des procédures numériques des calculs des bassins et les propriétés locales sont aussi présentés. De cette manière nous atteignons à une description quantitative de la topologie de la densité électronique, nous donnons ainsi un outil plus adéquat à l'analyse de nature chimique des solides avec une méthode plus sophistiquée et de loin plus précise.

