Description topologique de la liaison chimique.

Bernard SILVI
Laboratoire de Dynamique des Interactions moléculaires (UPR271)
Université Pierre et Marie Curie,
4, Place Jussieu, 75353 Paris cedex (FRANCE)

Table des matières

L'un des buts principaux de la Chimie est de décrire la matière à l'échelle microscopique et corrélativement de comprendre les mécanismes qui en assurent la cohésion. La rationalisation des connaissances en Chimie s'est longtemps heurtée à l'insuffisance des connaissances, insuffisance due aux limites des techniques expérimentales disponibles, à l'imprécision des résultats et au succès de schémas de pensée qui se sont vite révélés erronés.

la pratique expérimentale, seule, ne peut fournir qu'un catalogue de données qui devront ensuite être classées afin de dégager des tendances. Dès ses origines la chimie s'est intéressée à une infinie variété de substances complexes. Pour classer et rationaliser les connaissances, un cadre théorique est nécessaire. Ce cadre a d'abord été fourni par la Métaphysique, puis par la Physique. En 1699 Fontenelle écrivait : "La Chymie par des opérations visibles, résout les corps en certains principes grossiers et palpables, sels, soufres etc ..., mais la Physique, par des spéculations délicates, agit sur les principes comme la Chymie a fait sur les corps ; elle les résout eux-mêmes en d'autres principes encore plus simples, en petits corps mus et figurés d'une infinité de façons ... L'esprit de la Chymie est plus confus, plus enveloppé ; il ressemble aux mixtes, où les principes sont plus embarrassés les uns avec les autres ; l'esprit de Physique est plus simple, plus dégagé, enfin il remonte jusqu'aux premières origines, l'autre ne va pas jusqu'au bout." En 1699, bien que la théorie métaphysique des quatre éléments aristotéliciens soit toujours prépondérante, le texte de Fontenelle témoigne des rapports privilégiés entre Chimie et Physique et annonce le rôle que jouera cette dernière discipline dans l'avènement d'une véritable théorie scientifique en Chimie. Il suffit d'actualiser certains termes, de remplacer principe par élément, petit corps par atome ou par électron, pour s'en convaincre.

Dans ces conditions, pour que la Chimie ait le statut de science exacte, il est nécessaire de disposer d'une théorie non-empirique de la liaison chimique.

1 Limites des méthodes quantiques.

La description d'un atome, d'une molécule, d'un cristal et plus généralement de tout système de particules par la mécanique quantique est une description délocalisée qui ne correspond ni à l'expérience, ni à l'intuition du chimiste expérimental. Du point de vue de ce dernier, une molécule est d'abord constituée d'atomes unis par des liaisons chimiques. Ces liaisons chimiques n'existent qu'entre atomes voisins et le plus souvent sous réserve que certaines règles empiriques, telle la règle de l'octet soit satisfaites. Dans une molécule d'eau dans sa configuration nucléaire d'équilibre, seules les liaisons O-H sont considérées. La localisation des liaisons chimiques, repose plus sur la tradition et la confiance dans le modèle de Lewis[1] que sur des critères expérimentaux ou théoriques bien établis. La caractérisation des liaisons chimiques et la classification correspondante en covalent, datif, métallique, ionique, reposent également sur un ensemble diffus de concepts mal définis issus des modèles préquantiques de la structure de la matière. Les définitions relatives à la liaison chimique manquent d'après René Thom de scientificité[2]. Cependant elles existent, elles fonctionnent bien pour la plupart des systèmes moléculaires et cristallins donnant satisfaction à la plupart de leurs utilisateurs. L'un des buts des théories chimiques est de préciser ces définitions et de leur donner une meilleur assise du point de vue épistémologique.

La difficulté soulevée par l'utilisation exclusive des théories quantiques, la délocalisation c'est à dire l'incapacité de faire apparaître des liaisons chimiques locales tient à une raison simple : il n'est pas possible de décomposer l'hamiltonien moléculaire en contributions locales, atomiques ou de liaisons. Les efforts dépensés dans le but d'effectuer une partition "chimique" de l'hamiltonien[3] n'ont pas eu le succès espéré par leurs promoteurs. Confrontés à l'obligation de décrire la laison chimique, les quantochimistes ont, pour la plupart, choisi de faire l'exégèse du mode opératoire et de ses approximations, effectuant ainsi un transfert difficilement justifiable de techniques de calcul vers une réalité physique supposée. Tout en conservant le vocabulaire introduit par Lewis avant 1916[1], la chimie quantique analyse comment pour un système donné elle a pu arriver à déterminer une fonction d'onde approchée, elle s'interroge sur le poids relatif de fonctions valence-bond covalentes et ioniques, elle ausculte les orbitales moléculaires. Dans un cas comme dans l'autre, la pierre angulaire de la discussion est le développement de ces intermédiaires de calculs sur une base de fonctions centrées sur les noyaux. Le développement des orbitales moléculaires, ou la construction de fonctions valence-bond à partir de fonctions atomiques monoélectroniques (qui sont tout comme les orbitales moléculaires des intermédiaires de calcul) n'est pas le seul développement possible et viable. Des calculs souvent plus précis peuvent être effectués par d'autres techniques (développement monocentrique, utilisation d'ondes planes, fonctions numériques, fonctions multicentriques de type James-Coolidge, Monte-Carlo quantique). L'application des méthodes d'analyse décrites précédemment à ce type de fonction est mal aisée voire impraticable. Et, ce qui est plus grave encore, ces méthodes seraient inopérantes si l'on disposait d'une fonction d'onde exacte. De telles discussions ne sont pas inutiles, si leur but est de rationaliser le choix de la technique de calcul pour une classe de composés ou d'étayer un raisonnement prédictif semi-quantitatif. La mécanique quantique est un outil quantitatif et prédictif très puissant qui permet le calcul de grandeurs physiques bien définies dans le cadre de ses postulats interprétatifs. Aller au delà du point de vue qualitatif, en donnant une signification physique à d'autres quantités sans introduire de nouveaux postulats, est difficilement justifiable, serait-ce au nom de la nécessité. Le résultat de telles analyses est souvent peu convaincant et de plus n'apporte ni informations nouvelles, ni idées nouvelles par rapport aux résultats expérimentaux interprétés à la lumière des modèles empiriques. Cette démarche a donc une portée très limitée et peu novatrice, elle est incapable de définir précisément les mots du vocabulaire utilisé pour décrire la liaison chimique tels que ionique ou covalent, à partir des résultats de la chimie quantique. Elle est aussi responsable de l'introduction et de la popularisation d'un langage eronné et d'idées fausses sur la structure de la matière qui sont devenues des paradigmes dans de nombreuses branches de la chimie.

Sans remettre en cause les certitudes des chimistes nées de leur expérience et de la pratique expérimentale, il est possible d'introduire une méthode d'analyse des fonctions d'onde et de caractérisation des liaisons chimiques beaucoup plus rigoureuse pouvant servir, à terme, à améliorer le vocabulaire en augmentant le contenu scientifique des mots. Une telle méthode doit reposer sur une théorie mathématique, elle doit être praticable (c'est à dire applicable aux cas concrets de complexité raisonnable), elle doit pouvoir s'appliquer (en principe) aux fonctions d'onde exactes ou mieux être capable de puiser l'information à la source de l'expérience. Le but à atteindre est de donner des définitions qualitatives *mathématisables* des types de liaisons chimiques tout en conservant leur caractère local.

2 Analyse des fonctions d'onde en Chimie Quantique.

2.1 L'hamiltonien moléculaire.

Une molécule est constituée de deux types de particules :

- les noyaux de masse M_A, de charge $Z_A e$, qui peuvent être des fermions ou des bosons

- les électrons de masse m_e, de charge $-e$ qui sont des fermions.

En unités atomiques, l'hamiltonien correspondant à un tel système a pour expression :

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{1}{2}\sum_A \frac{\nabla_A^2}{M_A}}_{\hat{T}_N} - \underbrace{\frac{1}{2}\sum_i \nabla_i^2}_{\hat{T}_{el}} + \underbrace{\sum_{i<j}\frac{1}{r_{ij}} - \sum_i\sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{A<B}\frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}}_{\hat{V}(\mathbf{R},\mathbf{r})} \tag{1}$$

L'opérateur $\hat{H}$ classique dépend uniquement des variables d'espace : les coordonnées $\{\mathbf{R}_A\}$ des noyaux et $\{\mathbf{r}_i\}$ des électrons. Le caractère fermionique ou bosonique des particules n'apparait pas dans l'opérateur.

Le premier problème à résoudre est de séparer le mouvement des noyaux de celui des électrons. Ceci est d'autant plus justifié que ces particules ont des masses très différentes et qu'elles peuvent avoir des spins différents. $\hat{H}$ peut être décomposé en une contribution cinétique purement nucléaire $\hat{T}_N$ et un hamiltonien électronique :

$$\hat{H}_{el} = \hat{T}_{el} + \hat{V}(\mathbf{R},\mathbf{r}) \tag{2}$$

qui est un opérateur hermitique paramétrique en $\mathbf{R}$. Dans la pratique les calculs électroniques sont effectués dans l'approximation de Born-Oppenheimer.

L'expression de l'hamiltonien électronique $\hat{H}_{el}$ fait apparaitre explicitement les contributions correspondant à l'énergie cinétique et à l'énergie potentielle. Aucune décomposition "chimique" en contributions atomiques et de liaison n'apparait.

2.1.1 L'hamiltonien chimique de Mayer.

La décomposition de l'hamiltonien moléculaire en contributions atomiques et de liaison ne peut pas être réalisée dans le cadre d'une théorie exacte. Mayer a proposé une méthode afin d'extraire les différentes interactions chimiquement significatives de l'hamiltonien électronique $\hat{H}_{el}$[3]. Cette partition est réalisée dans le cadre de l'approximation LCAO-MO et consiste à réécrire $\hat{H}_{el}$ dans sa représentation de seconde quantification dans la base des fonctions atomiques $\{\boldsymbol{\chi}\}$.

$$\begin{aligned}\hat{H}_{el} = \quad & \sum_{A<B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \sum_{\mu,\nu,\lambda} S^{-1}_{\lambda\mu} \langle \chi_\mu | \hat{h} | \chi_\nu \rangle \hat{\chi}^+_\lambda \hat{\varphi}^-_\nu \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\mu,\nu,\kappa,\lambda,\sigma,\tau} S^{-1}_{\sigma\mu} S^{-1}_{\tau\nu} \langle \chi_\mu \chi_\nu | \chi_\kappa \chi_\lambda \rangle \hat{\chi}^+_\sigma \hat{\chi}^+_\tau \hat{\varphi}^-_\lambda \hat{\varphi}^-_\kappa \end{aligned} \qquad (3)$$

où $\hat{\chi}^+_\sigma$ et $\hat{\varphi}^-\kappa$ désignent les opérateurs de création et d'anihilation de la spinorbitale de base χ_σ et de la spinorbitale biorthogonale φ_κ :

$$\varphi_\kappa = \sum_\mu S^{-1}_{\mu\kappa} \chi_\mu \qquad (4)$$

$\hat{h}$ est la partie monoélectronique de l'hamiltonien et $S_{\mu\nu}$ le recouvrement des orbitales χ_μ et χ_ν. Mayer a montré que l'hamiltonien électronique (eq. 3) pouvait être exprimé sous la forme d'une somme de six contributions.

$$\hat{H}_{el} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \hat{H}_3 + \hat{H}_4 + \hat{H}_5 + \hat{H}_6 \qquad (5)$$

$\hat{H}_1$ est la somme des contributions atomiques effectives :

$$\hat{H}_1 = \sum_A \hat{H}'_A \qquad (6)$$

avec

$$H'_A = \sum_{\mu,\nu,\lambda \in A} S^{-1}_{\lambda\mu} \langle \chi_\mu | \hat{h} | \chi_\nu \rangle \hat{\chi}^+_\lambda \hat{\varphi}^-_\nu + \frac{1}{2} \sum_{\mu,\nu,\kappa,\lambda,\sigma,\tau \in A} \langle \chi_\mu \chi_\nu | \chi_\kappa \chi_\lambda \rangle \hat{\chi}^+_\sigma \hat{\chi}^+_\tau \hat{\varphi}^-_\lambda \hat{\varphi}^-_\kappa \quad (7)$$

H_2 correspond aux interactions électrostatiques dans l'approximation des charges ponctuelles :

$$\hat{H}_2 = \frac{1}{2} \sum_{A \neq B} \frac{1}{R_{AB}} (Z_A Z_B - Z_B \hat{N}_A - Z_A \hat{N}_B + \hat{N}_A \hat{N}_B) \qquad (8)$$

où

$$\hat{N}_A = \sum_{\mu \in A} \chi_\mu^+ \hat{\varphi}_\mu^- \tag{9}$$

est l'opérateur de charge atomique qui a pour valeur moyenne la charge de Mulliken

$$q_A = \langle \hat{N}_A \rangle \tag{10}$$

$\hat{H}_3$ correspond aux interaction électrostatiques restantes et $\hat{H}_4$ aux effets de recouvrement bicentriques. Ces différentes contributions, que Mayer appelle "physiques", sont toutes mono ou bicentriques. $\hat{H}_5$ et $\hat{H}_6$ n'ont pas de signification physique et sont attribuées à des corrections de base finie mono et bicentriques.

Cette méthode d'analyse permet de décomposer l'énergie en différentes contributions auxquelles est assignée une signification qui peut ne pas être physique. Cette partition ne peut être réalisée que sur la base d'orbitales atomiques utilisée pour calculer une fonction d'onde approchée, ce qui interdit l'analyse des fonctions d'onde obtenues par une méthode n'employant pas de fonctions atomiques. La dépendance explicite de la base est d'autre part la source de l'instabilité des résultats d'une telle analyse.

2.2 L'analyse de population

Au lieu de chercher une interprétation des fonction d'onde à partir d'une partion de l'hamiltonien, on peut chercher à distribuer les électrons sur les atomes d'une molécule. Le problème à résoudre est alors la partitition et l'affectation des orbitales moléculaires au différents atomes. Ce type de technique suppose que la fonction d'onde soit exprimée à l'aide d'orbitales ce qui n'est pas toujours le cas.

2.2.1 Le développement LCAO-MO.

La solution approchée de l'équation de Schrödinger la plus simple et satisfaisant le principe d'antisymétrie est un déterminant de Slater construit sur des spinorbitales orthonormées :

$$\Phi = \mathcal{A}\varphi_1(1)\varphi_2(2)\ldots\varphi_n(n) \tag{11}$$

Les spinorbitales sont le produit d'une fonction d'espace (orbitale) par une fonction de spin :

$$\varphi_i(\mathbf{r},\sigma) = \begin{cases} \phi_i(\mathbf{r})\alpha(\sigma) \\ \phi_i(\mathbf{r})\beta\sigma \end{cases} \tag{12}$$

Le même déterminant peut être construit à l'aide de spinorbitales différentes si celles-ci sont des combinaisons unitaires les unes des autres. Considérons deux ensembles de N spinorbitales $\{\varphi\}$ et $\{\varphi'\}$, tels que les $\boldsymbol{\varphi}'$ soit des combinaisons linéaires des $\boldsymbol{\varphi}$:

$$\boldsymbol{\varphi}' = \boldsymbol{\varphi}\mathbf{A} \tag{13}$$

$$\begin{aligned} D &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \boldsymbol{\varphi} \\ D' &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \boldsymbol{\varphi}' \end{aligned} \tag{14}$$

En substituant $\boldsymbol{\varphi}$ par son expression en fonction de φ :

$$\begin{aligned} D' &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \boldsymbol{\varphi}\mathbf{A} \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \boldsymbol{\varphi} \det \mathbf{A} \\ &= D \times \det \mathbf{A} \end{aligned} \tag{15}$$

Les deux déterminants sont égaux à une constante multiplicative près. Ils représentent la même situation physique, de plus si $\boldsymbol{\varphi}$ et $\boldsymbol{\varphi}'$ sont tout deux normés, alors D et D' sont identiques.

Dans l'approximation LCAO, les orbitales moléculaires sont développées sur une base de fonctions atomiques $\chi_\mu(\mathbf{r})$ de dimension N_b :

$$\phi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mu=1}^{N_b} c_{i\mu}\chi_\mu(\mathbf{r}) \tag{16}$$

La matrice $\mathbf{P}$ telle que

$$P_{\mu\nu} = \sum_i n_i c_{i\mu} c_{i\nu}^* \tag{17}$$

où n_i est l'occupation de l'orbitale moléculaire i, est appelée matrice densité.

2.2.2 Analyse de Mulliken.

En fonction de la base, la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ a pour expression :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mu}\sum_{\nu} P_{\mu\nu}\chi_{\mu}(\mathbf{r})\chi_{\nu}(\mathbf{r}) \tag{18}$$

donc

$$N = \int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} = \sum_{\mu}\sum_{\nu} P_{\mu\nu}\int \chi_{\mu}(\mathbf{r})\chi_{\nu}(\mathbf{r})d\mathbf{r} = \sum_{\mu}\sum_{\nu} P_{\mu\nu}S_{\mu\nu} \tag{19}$$

où $\mathbf{S}$ est la matrice des recouvrements des orbitales atomiques. La quantité $P_{\mu\nu}S_{\mu\nu}$ est appelée population de recouvrement ($P^{ov}_{\mu\nu}$). On a donc

$$N = \sum_{\mu}\sum_{\nu} P_{\mu\nu}S_{\mu\nu} = \sum_{\mu}(\mathbf{PS})_{\mu\mu} = \mathrm{tr}\mathbf{PS} \tag{20}$$

La population de recouvrement des atomes A et B a pour expression :

$$P^{ov}_{AB} = \sum_{\mu\in A}\sum_{\nu\in B} P^{ov}_{\mu\nu} \tag{21}$$

La population de l'orbitale atomique μ est définie par

$$N_{\mu} = (\mathbf{PS})_{\mu\mu} \tag{22}$$

et la population de l'atome A par :

$$N_A = \sum_{\mu\in A} N_{\mu} = P^{ov}_{AA} + \frac{1}{2}\sum_{B\neq A} P^{ov}_{AB} \tag{23}$$

La partition des populations de recouvrement entre atomes est effectuée arbitrairement par le facteur $\frac{1}{2}$ sans tenir compte de l'extension spatiale des orbitales moléculaires. Pour cette raison, entre autres, l'analyse de population de Mulliken est très dépendante de la base. D'autre part, lorsque l'on utilise des fonctions de base non-orthogonales, et c'est le plus souvent le cas, les populations orbitalaires peuvent avoir des valeurs sans sens physique (négatives ou supérieures à 2).

Des définitions de l'ordre interatomique de liaison B_{AB} et de la valence v_A ont été proposées par Mayer[4]

$$B_{AB} = \sum_{\mu\in A}\sum_{\nu\in B} \mathbf{PS}_{\mu\nu}\mathbf{PS}_{\nu\mu} \tag{24}$$

$$v_A = \sum_{B\neq A} B_{AB} \tag{25}$$

2.2.3 Population de Löwdin.

Une amélioration mineure est obtenue en utilisant une base orthogonalisée par la transformation symétrique de Löwdin[5].

$$\xi_\mu = \sum_s S_{\mu s}^{-1/2} \chi_s \tag{26}$$

Les coefficients $d_{i\mu}$ du développement des orbitales moléculaires sur la base des ξ_μ s'expriment en fonction des c_{is}

$$d_{i\mu} = \sum_s S_{\mu s}^{1/2} c_{is} \tag{27}$$

Avec cette base

$$N = \sum_i n_i \sum_\mu d_{i\mu}^2 = \sum_i n_i \sum_\mu \sum_s \sum_t S_{\mu s}^{1/2} c_{is} S_{\mu ts}^{1/2} c_{it} = \sum_s (\mathbf{S}^{1/2}\mathbf{P}\mathbf{S}^{1/2})_{ss} \tag{28}$$

La population atomique est obtenue en faisant la somme des éléments diagonaux correspondant aux indices des orbitales atomiques centrées sur un même atome[6]

$$N_A = \sum_{s\in A} (\mathbf{S}^{1/2}\mathbf{P}\mathbf{S}^{1/2})_{ss} \tag{29}$$

tandis que l'indice de liaison est défini par[7]

$$B_{AB} = \sum_{s\in A} \sum_{t\in B} (\mathbf{S}^{1/2}\mathbf{P}\mathbf{S}^{1/2})_{st} \tag{30}$$

Par rapport aux populations de Mulliken, cette analyse est moins sensible aux effets de base.

2.2.4 Analyses NPA et NBO.

L'analyse NBA (natural population analysis) a été développée par Reed, Weinstock et Weinhold[8]. Les orbitales naturelles sont obtenues par diagonalisation de la matrice densité du premier ordre. Par analogie Reed, Weinstock et Weinhold ont introduit des orbitales atomiques naturelles qui diagonalisent les blocs atomiques de la matrice densité plutôt que la matrice densité en entier. La procédure d'obtention de ces orbitales est assez compliquée. Les orbitales atomiques naturelles une fois déterminées, on obtient les populations atomiques en faisant la somme des élements diagonaux de la matrice densité formée sur les orbitales atomiques naturelles qui correspondent aux indices orbitalaires d'un même atome.

L'analyse NBO (natural bond orbital) est un développement plus récent dû à Weinhold *et al*[9], dans lequel on considère les blocs bicentriques entre orbitales atomiques naturelles.

2.3 Localisation des orbitales.

Les orbitales moléculaires sont définies à une transformation unitaire près. Il peut être avantageux de trouver une transformation des orbitales canoniques (celles qui diagonalisent la matrice de Fock) en orbitales localisées ayant une plus grande signification chimique. Les orbitales localisées présentent deux intérêts supplémentaires : elles sont transférables de façon approchée et elle permettent une convergence plus rapide des développements d'interaction de configurations. Les orbitales peuvent être localisées soit a priori soit a posteriori. Les orbitales localisées a priori ne sont pas des solutions variationelles des équations Hartree-Fock tandis que les orbitales localisées a posteriori le sont. La localisation est réalisée afin de satisfaire un critère qui peut être énergétique, de densité ou spatial.

2.3.1 Localisation d'Edmiston et Ruedenberg.

Pour un système à couches fermées, la partie coulombienne de l'énergie de répulsion biélectronique a pour expression :

$$E_J = 2\sum_{i,j}^{occ}\langle\phi_i\phi_i|\phi_j\phi_j\rangle = 2\sum_{i}^{occ}\langle\phi_i\phi_i|\phi_i\phi_i\rangle + 2\sum_{j\neq i}^{occ}\langle\phi_i\phi_i|\phi_j\phi_j\rangle \tag{31}$$

E_J est invariant par rapport à une transformation unitaire des orbitales. La procédure de localisation d'Edmiston et Ruedenberg[10] a pour but de maximiser la contribution des éléments diagonaux $\langle\phi_i\phi_i|\phi_i\phi_i\rangle$. Les orbitales localisées obtenues à l'aide de cette procédure sont en général très proches de l'intuition chimique.

2.3.2 Le critère de von Niessen.

Le recouvrement des densités de charge des orbitales i et j est défini par :

$$D_{ij} = \int \rho_i(\mathbf{r})\rho_j(\mathbf{r})d\mathbf{r} \tag{32}$$

La somme de tous les recouvrements des densités de charge $\sum\limits_{ij}^{occ} D_{ij}$ est invariante par transformation unitaire des orbitales. Le critère de von Niessen[11] consiste à trouver la transformation unitaire qui maximise $\sum\limits_{i}^{occ} D_{ii}$.

2.3.3 Le critère de Foster et Boys.

Foster et Boys[12] définissent la position du centroïde d'une orbitale par $\langle\phi_i|\mathbf{r}|\phi_i\rangle$. Les orbitales localisées de Foster et Boys sont telles que leurs centroïdes soient le plus éloignés possible les uns des autres. La transformation unitaire doit donc maximiser la somme :

$$S = \sum_{i<j} |\langle\phi_i|\mathbf{r}|\phi_i\rangle - \langle\phi_j|\mathbf{r}|\phi_j\rangle| \tag{33}$$

2.4 Propriétés locales.

Les propriétés locales sont, à la différences des objets examinés dans les paragraphes précédents, évaluables à partir des fonctions d'onde exactes quelle que soit leur expression. La théorie des matrices densité[13] fournit un cadre approprié au développement de telles fonctions.

2.4.1 Matrices densité.

Pour un système à N particules de coordonnées d'espace et de spin $\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \ldots, \mathbf{x}_N$ représenté par la fonction d'onde $\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \ldots, \mathbf{x}_N)$ la probabilité de trouver les électrons $1, 2, \ldots, N$ en $\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \ldots, \mathbf{x}_N$ est donnée par :

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \ldots, \mathbf{x}_N) \times \Psi^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \ldots, \mathbf{x}_N) \tag{34}$$

Compte tenu de l'indiscernabilité des électrons, la probabilité totale de trouver un électron quelconque aux positions $\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \ldots, \mathbf{x}_N$ est égale au produit de cette fonction par $N!$. La fonction

$$\begin{aligned} \Gamma^{(N)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \ldots, \mathbf{x}_N; \mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2, \ldots, \mathbf{x}'_N) &= N!\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \ldots, \mathbf{x}_N) \\ &\quad \times\Psi^*(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2, \ldots, \mathbf{x}'_N) \end{aligned} \tag{35}$$

est appelée matrice densité d'ordre N du système. Plus généralement, on définira les matrices densité d'ordre k par les fonctions :

$$\begin{aligned}\Gamma^{(k)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \ldots, \mathbf{x}_k; \quad & \mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2, \ldots, \mathbf{x}'_k) = \frac{N!}{(N-k)!} \int d\tau_{k+1} \int d\tau_{k+2} \ldots \int d\tau_N \\ & \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \ldots, \mathbf{x}_N) \times \Psi^*(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2, \ldots, \mathbf{x}'_N) \end{aligned} \tag{36}$$

En particulier les matrices densité du second et du premier ordre ont pour expressions :

$$\begin{aligned}\pi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2; \mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2) &= \Gamma^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2; \mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2) \\ &= N(N-1) \int d\tau_3 \int d\tau_4 \ldots \int d\tau_N \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \ldots, \mathbf{x}_N) \\ & \quad \times \Psi^*(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2, \ldots, \mathbf{x}'_N) \end{aligned} \tag{37}$$

et

$$\begin{aligned}\rho(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}'_1) &= \Gamma^{(1)}(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}'_1) \\ &= N \int d\tau_2 \int d\tau_3 \ldots \int d\tau_N \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \ldots, \mathbf{x}_N) \\ & \quad \times \Psi^*(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2, \ldots, \mathbf{x}'_N) \end{aligned} \tag{38}$$

La densité électronique est égale aux éléments diagonaux de $\rho(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}'_1)$ après intégration sur le spin :

$$\rho(\mathbf{r}) = \int \rho(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}_1) d\sigma \tag{39}$$

Lorsque la fonction d'onde est une fonction d'onde représentée par un simple déterminant, les matrices densité du premier et du second ordre s'expriment de façon très simple en fonction des spinorbitales :

$$\begin{aligned}\rho(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}'_1) &= \sum_i^N \varphi_i(\mathbf{x}_1) \varphi_i^*(\mathbf{x}'_1) \\ \pi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2; \mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2) &= \sum_i^N \sum_j^N \varphi_i(\mathbf{x}_1) \varphi_j(\mathbf{x}_2) \varphi_i^*(\mathbf{x}'_1) \varphi_j^*(\mathbf{x}'_2) \\ & \quad - \varphi_i(\mathbf{x}_2) \varphi_j(\mathbf{x}_1) \varphi_i^*(\mathbf{x}'_1) \varphi_j^*(\mathbf{x}'_2) \\ &= \rho(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}'_1) \rho(\mathbf{x}_2; \mathbf{x}'_2) - \rho(\mathbf{x}_2; \mathbf{x}'_1) \rho(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}'_2) \end{aligned} \tag{40}$$

2.4.2 Densité de transition.

Si l'on considère le même système dans deux états différents K et L les densités de transition du premier et du second ordre sont définies par :

$$\begin{aligned}\rho(KL|\mathbf{x}_1;\mathbf{x}'_1) &= N\int d\tau_2\int d\tau_3\ldots\int d\tau_N\Psi_K(\mathbf{x}_1,\mathbf{x}_2,\ldots,\mathbf{x}_N)\\ &\quad\times\Psi^*_L(\mathbf{x}'_1,\mathbf{x}'_2,\ldots,\mathbf{x}'_N)\\ \pi(KL|\mathbf{x}_1,\mathbf{x}_2;\mathbf{x}'_1,\mathbf{x}'_2) &= N(N-1)\int d\tau_3\int d\tau_4\ldots\int d\tau_N\Psi_K(\mathbf{x}_1,\mathbf{x}_2,\ldots,\mathbf{x}_N)\\ &\quad\times\Psi^*_L(\mathbf{x}'_1,\mathbf{x}'_2,\ldots,\mathbf{x}'_N)\end{aligned}\tag{41}$$

2.4.3 Fonctions de paires.

La matrice densité du second ordre est la somme de six contributions après séparation des fonctions de spin et des fonctions d'espace.

$$\begin{aligned}\pi(\mathbf{x}_1,\mathbf{x}_2;\mathbf{x}'_1,\mathbf{x}'_2) = \;& \pi_{\alpha\alpha,\alpha\alpha}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2;\mathbf{r}'_1,\mathbf{r}'_2)\alpha(\sigma_1)\alpha(\sigma_2)\alpha(\sigma'_1)\alpha(\sigma'_2)+\\ & \pi_{\alpha\beta,\alpha\beta}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2;\mathbf{r}'_1,\mathbf{r}'_2)\alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2)\alpha(\sigma'_1)\beta(\sigma'_2)+\\ & \pi_{\alpha\beta,\beta\alpha}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2;\mathbf{r}'_1,\mathbf{r}'_2)\alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2)\beta(\sigma'_1)\alpha(\sigma'_2)+\\ & \pi_{\beta\alpha,\alpha\beta}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2;\mathbf{r}'_1,\mathbf{r}'_2)\beta(\sigma_1)\alpha(\sigma_2)\alpha(\sigma'_1)\beta(\sigma'_2)+\\ & \pi_{\beta\alpha,\beta\alpha}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2;\mathbf{r}'_1,\mathbf{r}'_2)\beta(\sigma_1)\alpha(\sigma_2)\beta(\sigma'_1)\alpha(\sigma'_2)+\\ & \pi_{\beta\beta,\beta\beta}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2;\mathbf{r}'_1,\mathbf{r}'_2)\beta(\sigma_1)\beta(\sigma_2)\beta(\sigma'_1)\beta(\sigma'_2)\end{aligned}\tag{42}$$

Après intégration sur le spin il ne reste que quatre contributions à l'élément diagonal

$$\pi(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)=\pi_{\alpha\alpha}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)+\pi_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)+\pi_{\beta\alpha}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)+\pi_{\beta\beta}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)\tag{43}$$

Dans le cas d'une fonction d'onde représentée par un simple déterminant :

$$\begin{aligned}\pi_{\alpha\alpha}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) &= \rho_\alpha(\mathbf{r}_1)\rho_\alpha(\mathbf{r}_2)-\rho_\alpha(\mathbf{r}_1;\mathbf{r}_2)\rho_\alpha(\mathbf{r}_2;\mathbf{r}_1)\\ \pi_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) &= \rho_\alpha(\mathbf{r}_1)\rho_\beta(\mathbf{r}_2)\end{aligned}\tag{44}$$

Le trou de Fermi $f^{\alpha\alpha}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)$ est défini par

$$\pi_{\alpha\alpha}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)=\rho_\alpha(\mathbf{r}_1)\rho_\alpha(\mathbf{r}_2)\left[1+f^{\alpha\alpha}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)\right]\tag{45}$$

En intégrant sur tout l'espace

$$\int \rho_\alpha(\mathbf{r}_1) f^{\alpha\alpha}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 = -1 \tag{46}$$

De la même façon on définit le trou de corrélation $f^{\alpha\beta}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$

$$\pi_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho_\alpha(\mathbf{r}_1)\rho_\beta(\mathbf{r}_2) \left[1 + f^{\alpha\beta}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\right] \tag{47}$$

dont l'intégrale sur l'espace est nulle :

$$\int \rho_\alpha(\mathbf{r}_1) f^{\alpha\beta}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 = 0 \tag{48}$$

2.4.4 Densité de spin.

La densité de spin $Q_z(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ est définie à partir de la valeur moyenne de l'opérateur $S_z(1)$

$$\langle S_z \rangle = \int\limits_{x'=x} S_z(1)\rho(\mathbf{x}, \mathbf{x}') d\mathbf{x} = \frac{1}{2} \int \left(\rho_\alpha(\mathbf{r}; \mathbf{r}') - \rho_\beta(\mathbf{r}; \mathbf{r}')\right) d\mathbf{r} \tag{49}$$

d'où

$$Q_z(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{1}{2} \left(\rho_\alpha(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1') - \rho_\beta(\mathbf{r}, \mathbf{r}')\right) \tag{50}$$

2.5 Densité de propriété.

Pour la propriété représentée par l'opérateur $\hat{A}$ la densité de propriété $\rho_A(\mathbf{r})$ est définie par la relation :

$$\rho_A(\mathbf{r}) = \int \hat{A}\rho(\mathbf{x}; \mathbf{x}')|_{\mathbf{x}=\mathbf{x}'} d\sigma \tag{51}$$

2.5.1 Cas de l'énergie cinétique.

Classiquement, l'énergie cinétique locale d'un système de masse m est définie par :

$$K(\mathbf{r}) = \int F(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \frac{\mathbf{p}^2}{2m} d\mathbf{p} \tag{52}$$

où $F(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ est la densité de phase c'est à dire la fonction de distribution jointe dans l'espace des positions et dans l'espace des impulsions. En mécanique quantique, la formulation de ce type de fonction de distribution n'a pas de solution unique. La fonction de Wigner

$$W(\mathbf{r},\mathbf{p}) = (2\pi)^{-3}\int \rho(\mathbf{r}+\mathbf{s}/2;\mathbf{r}-\mathbf{s}/2)\exp -\imath\mathbf{s}\cdot\mathbf{p}d\mathbf{s} \tag{53}$$

est l'une des formulation possible.

Les densités de phase ne doivent pas être interprétées comme la probabilité de présence à la position $\mathbf{r}$ et avec l'impulsion $\mathbf{p}$. Ce sont des quasidistributions qui peuvent prendre des valeurs négatives ou complexes.

L. Cohen a proposé une forme générale pour ces quasidistributions[14] :

$$F(\mathbf{r},\mathbf{p}) = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^6\int \exp[-\imath\boldsymbol{\tau}\cdot\mathbf{p}+\imath\boldsymbol{\theta}\cdot(\mathbf{u}-\mathbf{r})]f(\boldsymbol{\theta},\boldsymbol{\tau})\rho(\mathbf{u}+\boldsymbol{\tau}/2;\mathbf{u}-\boldsymbol{\tau}/2)d\boldsymbol{\theta}d\boldsymbol{\tau}d\mathbf{u} \tag{54}$$

où f est une fonction quelconque satisfaisant :

$$f(0,\boldsymbol{\tau}) = f(\boldsymbol{\theta},0) = 1 \tag{55}$$

En intégrant $F(\mathbf{r},\mathbf{p})$ sur l'espace des impulsions on obtient :

$$\int F(\mathbf{r},\mathbf{p})d\mathbf{p} = \rho(\mathbf{r}) \tag{56}$$

L'intégration de l'équation 52 avec la famille de fonctions définie par 54 fournit toutes les définitions possibles de l'énergie cinétique locale qui permettent d'obtenir la valeur moyenne correcte par intégration sur tout l'espace[15].

Une classe de définitions satisfaisantes est constituée par des fonctions de la forme :

$$K(\mathbf{r}) = \frac{1}{2}(\nabla_{\mathbf{r}}\cdot\nabla_{\mathbf{r}'})\rho(\mathbf{r};\mathbf{r}')|_{\mathbf{r}'=\mathbf{r}} + a\nabla^2\rho(\mathbf{r}) \tag{57}$$

où a est une constante. La contribution

$$G(\mathbf{r}) = \frac{1}{2}(\nabla_{\mathbf{r}}\cdot\nabla_{\mathbf{r}'})\rho(\mathbf{r};\mathbf{r}')|_{\mathbf{r}'=\mathbf{r}} \tag{58}$$

est appelée énergie cinétique locale définie positive. Pour tout volume Ω limité par une surface S de flux nul, l'intégrale du laplacien est nulle. L'intégrale de l'énergie cinétique locale ne dépend pas de la valeur particulière de la constante arbitraire a, elle est égale à l'intégrale de la contribution définie positive.

$$\int_\Omega K(\mathbf{r})d\mathbf{r} = \int_\Omega G(\mathbf{r})d\mathbf{r} \tag{59}$$

3 L'analyse topologique des systèmes dynamiques.

L'étude topologique des systèmes dynamiques est la théorie mathématique la mieux adaptée aux objectifs que nous nous sommes fixés précédemment. Pour cela, l'analyse topologique est appliquée à une fonction locale décrivant les propriétés révélant la structure chimique du système étudié. Cette approche permet d'effectuer une partition objective de l'espace moléculaire en bassins d'attracteurs. Je me limiterai ici à une présentation sommaire de cette théorie mathématique destinée à introduire le vocabulaire utilisé par la suite. Des exposés beaucoup plus complets peuvent être trouvés dans les ouvrages d'Abraham et Marsden[16] et d'Abraham et Shaw[17].

3.1 Définitions.

3.1.1 Espace euclidien $\mathbf{R}^q$ à q dimensions.

On considère un système A susceptible d'évoluer dont l'*état* peut être entièrement caractérisé par la donnée des valeurs de q paramètres $x_1, x_2, \ldots, x_q$. Tout état de ce système est alors représenté par q nombres réels c'est à dire par un point x de coordonnées $(x_1, x_2, \ldots, x_q)$ dans l'espace $\mathbf{R}^q$ à q dimensions. La distance euclidienne entre les points $(x_1, x_2, \ldots, x_q)$ et $(y_1, y_2, \ldots, y_q)$ est définie par la formule

$$d(x, y)^2 = \sum_{1=1}^{q} (x_i - y_i)^2 \tag{60}$$

L'ensemble des points y de $\mathbf{R}^q$ situés à une distance de x inférieure à un nombre positif R constitue la boule *ouverte* de centre x et de rayon R.

3.1.2 Ensemble de définition du sytème A.

Un point quelconque a de $\mathbf{R}^q$ est défini par ses coordonnées $a_1, a_2, \ldots, a_q$. A partir de ces nombres il n'est pas toujours possible de réaliser un état du système A. Les points de $\mathbf{R}^q$ susceptibles de représenter des états réalisables du système A forment l'ensemble de définition du système A dans $\mathbf{R}^q$ noté M_A.

3.1.3 Ensemble ouvert.

Si a est un point de M_A, tout point b assez voisin de a définit également un état réalisable. L'ensemble M_A a donc la propriété suivante : si M_A contient un point a, M_A contient également une boule de centre a et de rayon assez petit $r(a)$. Les ensembles de $\mathbf{R}^q$ ayant cette propriété sont des *ouverts.*

3.1.4 Ensemble fermé.

L'ensemble des points de $\mathbf{R}^q$ qui n'appartiennent pas à l'ensemble de définition M_A constitue par définition le complémentaire de M_A, $\mathbf{R}^q - M_A$. Le complémentaire d'un ensemble *ouvert* est un ensemble *fermé* (et réciproquement).

3.1.5 Ensemble borné.

Un ensemble M de $\mathbf{R}^q$ est dit *borné* s'il est situé en entier dans une boule de centre O et de rayon R. Un ensemble *fermé borné* est appelé *compact.*

3.1.6 Chemins.

Si deux points a et b de M_A peuvent être joints par un chemin situé dans M_A, on dit que M_A est connexe. Un *domaine* est un ensemble connexe. Si deux chemins (c) et (c') joignant a à b dans le domaine M_A peuvent être déformés continuement l'un dans l'autre, le domaine M_A est simplement connexe. L'ensemble des chemins de a à b pouvant être continuement déformés en (c) constitue une classe d'homotopie des chemins. Un chemin dont l'origine et l'extrémité sont confondues s'appelle un *lacet.*

3.1.7 Applications.

Supposons que la donnée d'un système A détermine entièrement celle d'un système B. A est paramétré par les points de $\mathbf{R}^n$, B par ceux de $\mathbf{R}^p$. Si $x = (x_1, x_2, \ldots, x_n)$ est un point de l'ensemble de définition M_A, il lui correspond un point $y = (y_1, y_2, \ldots, y_p)$ de M_B. On a alors une application F de l'ensemble *source* M_A dans l'ensemble *but* M_B définit par des formules de la forme :

$$y_k = f_k(x_1, x_2, \ldots, x_n) \tag{61}$$

L'*image* de F est l'ensemble des points b de M_B tel qu'il existe au moins un point a de M_A dont l'image par F est b. L'ensemble *image* est un sous ensemble de l'ensemble *but*. Une application est surjective lorsque l'*image* et le *but* coïncident.

3.1.8 Applications différentiables.

Si dans l'application $F : M_A \to M_B$ définie par les formules $y_k = f_k(x_1, x_2, \ldots, x_n)$, les fonctions f_k sont pourvues de dérivées partielles continues jusqu'à l'ordre r, on dit que l'application F est r-fois différentiable ou encore de classe C^r.

Soient F et G deux applications différentiables de $\mathbf{R}^n$ dans $\mathbf{R}^p$ définies respectivement par les formules

$$y_j = f_j(x_i) \qquad y_j = g_j(x_i) \qquad \text{telles que} \qquad O = f_j(0), \qquad O = g_j(0)$$

Si les dérivées partielles de même multi-indice $\mu \leq r$ des fonctions f_j et g_j prennent en O des valeurs égales, on dit que les applications locales F et G ont même jet d'ordre r à l'origine. L'ensemble des jets locaux d'ordre r de $\mathbf{R}^n$ dans $\mathbf{R}^p$ forme un espace vectoriel paramétré par les valeur a_ω des dérivées partielles $Df/D_\omega x$.

Etant donné un point a de $\mathbf{R}^n$, on appelle *chemin différentiable* une application différentiable f du segment $I = (O, 1)$ dans $\mathbf{R}^n$ telle que $f(O) = a$. Les équations locales en sont $x_j = f_j(t)$. L'ensemble des jets d'ordre un de chemin d'origine a forme l'espace des vecteurs tangents à $\mathbf{R}^n$, d'origine a noté $T_a(\mathbf{R}^n)$.

3.1.9 Variété.

Le système A étant paramétré par les q paramètres $x_1, x_2, \ldots, x_q$ son évolution au cours du temps t (réel ou fictif) sera décrit par des fonctions $x_j(t)$ qui définissent un chemin dans l'ouvert de définition M_A. Cette variation n'est pas toujours arbitraire, souvent elle laisse invariantes un certain nombre de fonctions $G_1(x_i), \ldots, G_s(x_i)$. Pour ces fonctions on a toujours $G_m[x_i(t)] = G_m[x_i(0)]$. Géométriquement, le point représentatif $x(t)$ ne se déplace pas dans tout M_A mais seulement dans un sous ensemble défini par $G_m(x_i) = G_m[x_i(0)]$ et appelé variété. La notion de variété généralise celle de courbe dans $\mathbf{R}^2$ et de surface dans $\mathbf{R}^3$.

3.1.10 Système dynamique.

On appelle système dynamique un champ de vecteurs liés sur une variété M. Si ce champ est de classe C^1, le système d'équations $dm/dt = X(m)$ admet des solutions qui présentent la propriété d'unicité locale. Ce champ de vecteur ne présente pas de discontinuité.

La figure 1. représente un système dynamique dans un plan.

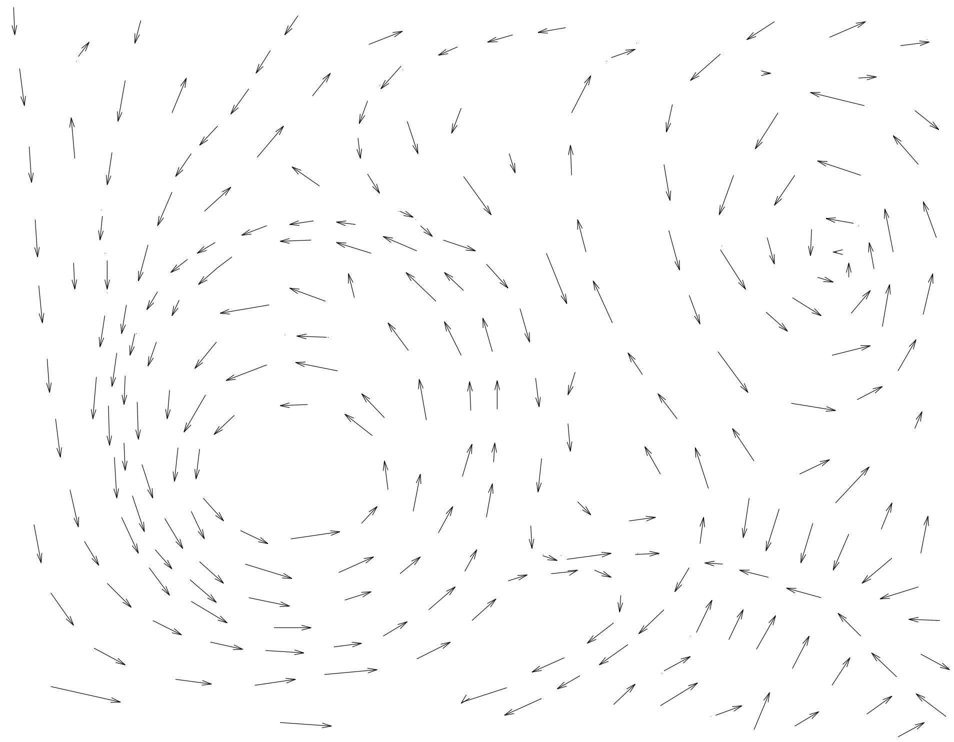

Figure 1. Champ de vecteurs liés. Seuls quelques vecteurs ont été représentés afin de suggérer le champ.

3.1.11 Comportement asymptotique.

A chaque point de la variété correspond un vecteur lié et un seul, c'est à dire une seule courbe solution. Ces courbes, ou trajectoires, sont déterminées par intégration par rapport à t. Si p est un point de M, soit $p_t = h_t(p)$ la trajectoire issue de p. On désigne par $\alpha(p)$ et $\omega(p)$ les ensembles-limites dans

M de p_t quand t tend vers respectivement $-\infty$ et $+\infty$.

L'ensemble des points définissant les trajectoires ayant un même ensemble ω-limite est appelé *variété stable* de l'ensemble limite. L'ensemble des points définissant les trajectoires ayant un même ensemble α-limite est appelé *variété instable* de l'ensemble limite.

Un attracteur du système dynamique est un *fermé* K invariant par h_t qui continue l'ensemble ω-limite de tout point d'un voisinage de K dans M et tel que si $\alpha(p) \in K$, $p \in K$. Un attracteur possède une variété stable, il ne possède pas de variété instable.

Dans un système dynamique il existe deux types de points, les points errants et les points non-errants. Un point errant, b, admet un voisinage B tel que $h_t(b)$ ne rencontre plus B pour t assez grand. Au voisinage d'un point non-errant les trajectoires reviennent indéfiniment au voisinage de ce point.

3.1.12 Portrait de phase.

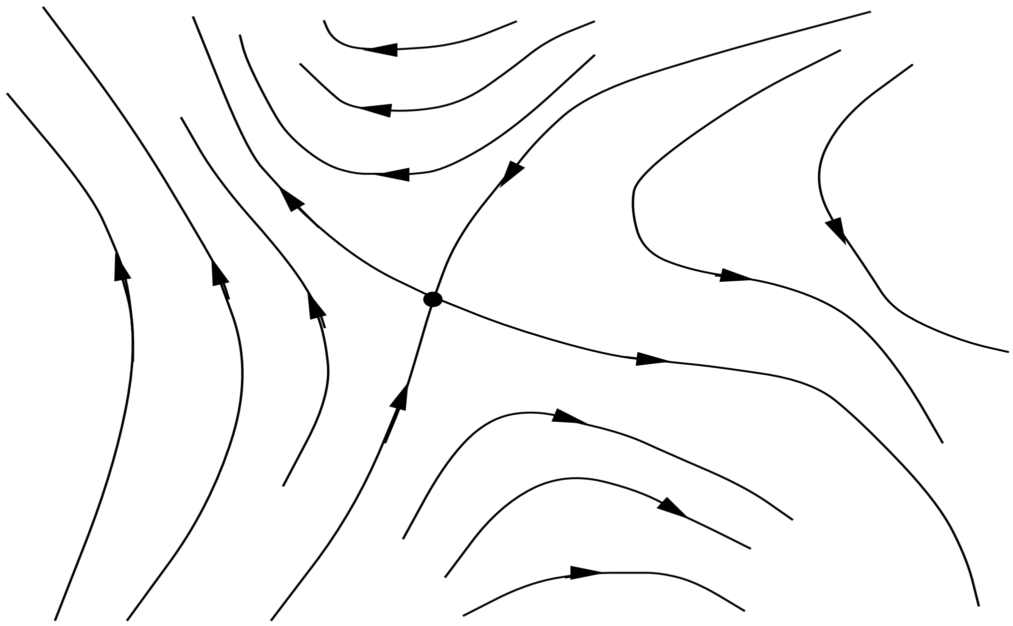

Figure 2. Exemple de portrait de phase.

La figure 2 représente le portrait de phase d'un système dynamique. L'ensemble des trajectoires forme le portrait de phase du système dynamique. Le point critique représenté est un point non-errant. Il continue les limites ω des deux trajectoires convergeant vers ce point et les limites α des trajectoires qui en sont issues.

3.1.13 Bassins et séparatrices.

Le bassin d'un attracteur K est l'ensemble ouvert des points de la variété M par lesquels passe une trajectoire dont l'ensemble ω-limite est continué par K. L'attracteur n'appartient pas à son bassin. Le bassin est la variété stable de l'attracteur.

La séparatrice est l'ensemble des points n'appartenant pas à un bassin. C'est la variété stable d'un ensemble limite qui n'est pas un attracteur. Ces notions sont illustrées par la figure 3 qui représente le portrait de phase d'un système dynamique où les bassins ont été colorés en bleu et la séparatrice en vert.

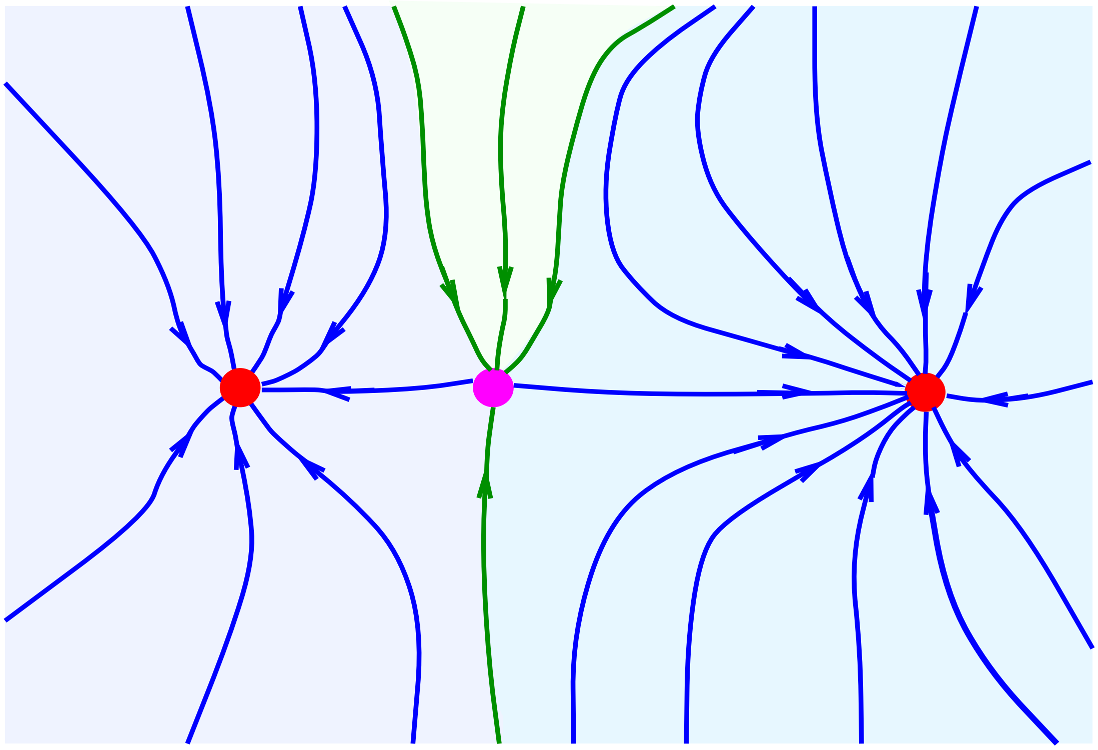

Figure 3. Portrait de phase d'un système dynamique comprenant un ensemble limite vague.

Ce portrait de phase montre trois ensembles limites dont deux sont des attracteurs représentés en rouge. Le troisième ensemble limite, le point magenta, n'est pas un attracteur car il constitue la limite α des deux trajectoires bleues qui en partent. C'est un ensemble limite vague. La variété stable de cet ensemble limite vague est la séparatrice.

3.1.14 Points limites et exposants caractéristiques.

On s'intéresse ici au cas où les ensembles limites sont des points. On parle dans ce cas de point limites. Les points limites sont caractérisés par leur index et leurs exposants caractéristiques de Liapounov. Nous considérerons d'abord le cas où l'ensemble de définition est de dimension 1.

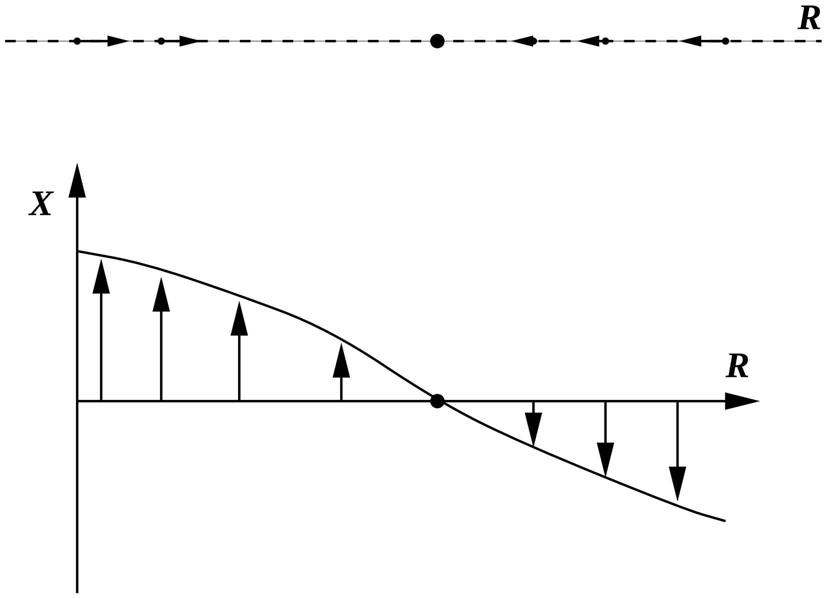

Figure 4. Système dynamique unidimensionnel et graphe de son champ vectoriel. comprenant un ensemble limite vague.

Le graphe du champ vectoriel (figure 4.) est obtenu en tournant chaque vecteur de 90° dans le sens trigonométrique. L'exposant caractéristique de Liapounov est la pente de la courbe représentative du champ vectoriel au point critique ($X = 0$). Le nombre d'exposants caractéristiques est en général égal à la dimension de l'espace de l'ensemble de définition. L'index est la dimension de la variété instable du point critique, ici zéro. Dans le cas d'un attracteur, l'exposant caractéristique est négatif, dans le cas d'un point limite α l'exposant caractéristique est positif et l'index égal à 1.

Un point limite dont l'exposant caractéristique est différent de zéro est un point critique hyperbolique. Si l'exposant caractéristique est nul le point est non-hyperbolique ou dégénéré.

A deux dimensions il existe deux types de points limites : les points limites nodaux et les points spirales. Les points selles possèdent une variété stable et une variété instable toutes deux de dimension 1. Leur index est 1, et ils ont un exposant caractéristique négatif et l'autre positif. Dans le cas des attracteurs, la variété stable est de dimension 2. Dans le cas d'un attracteur nodal, on peut déterminer deux directions principales appelées direction rapide et direction lente. Les exposants caractéristiques sont définis par rapport à ces deux directions. Dans le cas d'un attracteur spiral, on ne peut définir ni direction rapide ni direction lente. Les exposants caractéristiques sont une paire de nombres complexes conjugués. La partie réelle est proportionelle à la force de l'attracteur et la partie imaginaire à la vitesse de rotation.

type	index	exposants caractéristiques ($a, b > 0$)	
attracteur spiral	0	$-a \pm \imath b$	
attracteur nodal	0	$-a$	$-b$
point selle	1	a	$-b$
répulseur spiral	2	$a \pm \imath b$	
répulseur nodal	2	a	b

Tableau I. Index et exposants caractéristiques des points hyperboliques d'un système dynamique dans un espace à deux dimensions.

La partie réelle de chaque exposant caractéristique d'un point hyperbolique est différente de zéro (cf. tableau I.). Un point critique qui a deux exposants caractéristiques égaux est dit dégénéré, un point critique hyperbolique non-dégénéré est appelé élémentaire.

A trois dimensions, un point limite (ou point critique) peut être nodal suivant trois directions ou nodal suivant une direction et spiral suivant les autres. Les index et les exposants caractéristiques correspondant à ces différentes possibilités sont présentés pour les points hyperboliques dans le tableau II.

type	index	exposants caractéristiques ($a, b, c > 0$)		
attracteur spiral nodal	0	$-a \pm \imath b$	$-c$	
attracteur nodal	0	$-a$	$-b$	$-c$
point selle spiral nodal	1	$-a \pm \imath b$	c	
point selle nodal	1	$-a$	$-b$	c
point selle spiral nodal	2	$a \pm \imath b$	$-c$	
point selle nodal	2	$-a$	b	c
répulseur spiral nodal	3	$a \pm \imath b$	c	
répulseur nodal	3	a	b	c

Tableau II. Index et exposants caractéristiques des points hyperboliques d'un système dynamique dans un espace à trois dimensions.

3.1.15 Propriétés génériques

- Un système dynamique a la propriété $G1$ si tous ses points critiques sont élémentaires.
- Un système dynamique a la propriété $G2$ si tous ses cycles limites sont élémentaires.
- Un système dynamique a la propriété $G3$ s'il ne présente pas de trajectoires hétérocliniques, c'est à dire appartenant à la variété stable d'un point selle et à la variété instable d'un autre point selle.
- Un système dynamique a la propriété F s'il a un nombre fini d'ensembles limites.

3.1.16 Stabilité structurelle

La stabilité structurelle d'un système dynamique caractérise sa réponse à une perturbation faible. Par perturbation faible, on entend l'addition d'un champ vectoriel faible au champ du système dynamique. Cette perturbation a pour effet d'engendrer un nouveau système dynamique dont on étudiera le portrait de phase. Si les portraits de phase des systèmes non-perturbés et perturbés sont topologiquement équivalents, c'est à dire que l'on peut passer de l'un à l'autre par une déformation continue (homéomorphisme), alors le système dynamique est structurellement stable.

Un système structurellement stable doit posséder les propriétés génériques $G1, G2, G3$ et F.

3.2 Propriétés des systèmes dynamiques gradients.

3.2.1 Système dynamique gradient.

Les systèmes dynamiques gradients sont les plus simples des systèmes dynamiques. Le champ de vecteur est constitué par le gradient d'une fonction V appelée fonction *potentiel*.

$$X(m) = \nabla V(m) \tag{62}$$

Un système dynamique gradient ne présente que des points errants parce que la fonction potentiel est monotone croissante sur les trajectoires.

3.2.2 Nature des ensembles limites.

De façon générique (c'est à dire vrai, sauf pour dans des cas exceptionnels), les ensembles limites des systèmes dynamiques gradients sont de dimension 0. Cette propriété est une conséquence du fait que la fonction potentielle est continue dérivable en tout point de l'ensemble de définition. En chimie, les exceptions rencontrées concernent les système appartenant à un groupe de symétrie continu. Dans ces cas, la dimension de l'espace à considérer n'est pas 3 mais 2 pour une symétrie cylindrique, 1 pour une symétrie sphérique et 0 pour le groupe de toutes les translations.

Les points critiques sont des points nodaux où :

$$\nabla V(\mathbf{r})|_{\mathbf{r}=\mathbf{r}_c} = 0 \tag{63}$$

Les exposants critiques sont les valeurs propres de la matrice hessienne. Ils sont classés en fonction de ces valeurs propres :

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} & \frac{\partial^2 V}{\partial x \partial y} & \frac{\partial^2 V}{\partial x \partial z} \\ \\ \frac{\partial^2 V}{\partial y \partial x} & \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} & \frac{\partial^2 V}{\partial y \partial z} \\ \\ \frac{\partial^2 V}{\partial z \partial x} & \frac{\partial^2 V}{\partial z \partial y} & \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \end{pmatrix} \tag{64}$$

Le rang (r) de la matrice hessienne est le nombre de valeurs propres non nulles, sa signature (s) est l'excès de valeurs propres positives par rapport aux valeurs propres négatives. En ces termes, chaque point singulier de $V(\mathbf{r})$ est caractérisé par le couple (r, s). Pour un point singulier dont la matrice hessienne est de rang 3 ($r = 3$), nous avons les possibilités suivantes explicitées dans le tableau III :

- (3,+3) $\longrightarrow$ 3 valeurs propres positives
- (3,+1) $\longrightarrow$ 2 valeurs propres positives et 1 valeur propre négative
- (3,-1) $\longrightarrow$ 1 valeur propre positive et 2 valeurs propres négatives
- (3,-3) $\longrightarrow$ 3 valeurs propres négatives

(rang, signature)	Caractérisation du point critique
(3,+3)	minimum local : toutes les courbures sont positives.
(3,+1)	Point selle : deux courbures sont positives, une est négative. Minimum de $V(\mathbf{r})$ dans le plan $\mathcal{P}$ défini par les vecteurs propres associés aux valeurs propres positives et maximum suivant la direction perpendiculaire à $\mathcal{P}$.
(3,-1)	Point selle : une courbure est positive, deux sont négatives. Maximum de $V(\mathbf{r})$ dans le plan $\mathcal{P}$ défini par les vecteurs propres associés aux valeurs propres négatives et minimum suivant la direction perpendiculaire à $\mathcal{P}$.
(3,-3)	maximum local : Toutes les courbures sont négatives.

Tableau III. Caractérisation des points critiques de rang $r = 3$

3.2.3 Dénombrement des points critiques.

Pour un système fini, le nombre de points critiques satisfait la relation de Hopf-Poincaré,

$$n_{(3,-3)} - n_{(3,-1)} + n_{(3,+1)} - n_{(3,+3)} = 1 \tag{65}$$

et pour un système périodique infini, la relation de Morse

$$n_{(3,-3)} - n_{(3,-1)} + n_{(3,+1)} - n_{(3,+3)} = 0 \tag{66}$$

3.2.4 Stabilité structurelle.

Un système dynamique gradient qui a les propriétés génériques $G1, G3$ et F est structurellement stable[18].

Un système dynamique dépend de paramètres de contrôle qui sont susceptibles de le modifier. Dans le cas d'un système dynamique gradient, ces paramètres sont ceux de la fonction potentiel. Une modification de ces paramètres entraine une déformation du système dynamique qui peut alors soit conserver soit perdre ses propriétés $G1$ et $G3$. La perte de $G1$ correspond à deux cas. D'une part, au moins deux valeurs propres de la matrice hessienne de la fonction potentiel à un point critique deviennent égales et ce point n'est plus élémentaire. D'autre part, une valeur propre s'annule et le point critique cesse d'être hyperbolique. La perte de $G3$ correspond à l'apparition d'une trajectoire hétéroclinique.

4 L'analyse de la densité électronique.

La fonction locale la plus simple est la densité électronique. L'analyse topologique de la densité électronique a été formulée par Bader dans le cadre de la théorie des atomes dans les molécules[19].

4.1 Définition topologique de l'atome.

4.1.1 Les attracteurs de la densité.

L'analyse topologique de la densité permet de caractériser les attracteurs de $\nabla\rho(\mathbf{r})$ et les bassins qui leur sont associés. Les attracteurs sont en général localisés sur les noyaux. La valeur de la densité au noyau est à peu près proportionelle à Z^3. Pour $1 < Z < 55$, l'expression $\rho(\mathbf{R}_A) = 0.4798 Z_A^{3.1027}$ a. u. reproduit les densités Hartree-Fock avec un écart-type de 2.6%.

En réalité, ces attracteurs ne sont pas de vrais points critiques (3, -3) parce que le gradient de la densité de charge est discontinu au noyau où la fonction d'onde et, par suite la densité, présentent un point de rebroussement. Ceci est le cas pour la densité exacte ainsi que pour des densités calculées avec des bases d'orbitales de Slater. On peut cependant, sans perte d'information, remplacer la densité réelle par une fonction qui tout en coïncidant avec elle ne présente pas de discontinuité de la dérivée première.

Pour certains types de systèmes, comme C_2H_2 et Li_2, il existe des attracteurs localisés entre les noyaux. La valeur de la densité, au voisinage de ces attracteurs est faible (de l'ordre de 0.01 a.u.).

4.1.2 Bassins atomiques.

Les attracteurs étant généralement des attracteurs nucléaires, Bader définit un atome libre ou lié comme étant l'union d'un attracteur nucléaire et de son bassin. Dans le cas des molécules polyatomiques la séparatrice entre les bassins atomiques A et B forme la surface interatomique S_{AB}. Cette surface satisfait l'équation

$$\nabla\rho(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}) = 0 \tag{67}$$

4.1.3 Propriétés atomiques.

La connaissance des bassins atomiques permet également de définir les propriétés atomiques. La valeur moyenne atomique de la propriété représentée par l'opérateur $\hat{A}$ est égale à l'intégrale de la densité de propriété $\rho_A(\mathbf{r})$ sur le bassin atomique Ω

$$A(\Omega) = \langle \hat{A} \rangle_\Omega = \int_\Omega d\tau \int d\tau' (N/2)\{\psi^* \hat{A}\psi + (\hat{A}\psi)^*\psi\} = \int_\Omega d\tau \rho_A(\mathbf{r}) \qquad (68)$$

On définit ainsi la charge atomique

$$q(\Omega) = Z_\Omega - \int_\Omega d\tau \rho(\mathbf{r}) \qquad (69)$$

où Z_Ω désigne la charge nucléaire de l'atome. Les moments multipolaires atomiques sont définis de la même manière :

$$\mathbf{r}^n(\Omega) = \int_\Omega d\tau \mathbf{r}^n \rho(\mathbf{r}) \qquad (70)$$

Les propriétés atomiques sont additives :

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_\Omega \langle \hat{A} \rangle_\Omega \qquad (71)$$

4.1.4 Viriel local et expression de l'énergie.

Le viriel d'un système est la valeur moyenne du viriel des forces agissant sur une particule qui a l'énergie cinétique $\langle \hat{T} \rangle$

$$\mathcal{V} = \langle -\mathbf{r} \cdot \nabla \hat{V}(\mathbf{r}) \rangle = \langle \mathbf{r} \cdot \mathbf{F}(\mathbf{r}) \rangle \qquad (72)$$

Dans le cas d'un état stationnaire et d'un potentiel coulombien

$$2\langle \hat{T} \rangle = -\langle \hat{V} \rangle \qquad (73)$$

Cette relation n'est pas valable pour un sous-système quelconque parce que, notamment, l'énergie cinétique locale est définie à $a\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ près. Par contre, si le volume Ω est limité par une surface de flux nul, la valeur moyenne de l'énergie cinétique est égale à l'intégrale de la partie définie positive :

$$\langle \hat{T} \rangle_\Omega = \langle G \rangle_\Omega \qquad (74)$$

4.1.5 Energie atomique.

L'énergie électronique d'un atome de bassin atomique Ω est la somme de l'énergie cinétique et du viriel :

$$\begin{aligned} \int\limits_{\Omega} E_e(\mathbf{r})d\mathbf{r} &= \int\limits_{\Omega} \{G(\mathbf{r}) + \mathcal{V}(\mathbf{r})\}\, d\mathbf{r} \\ E_e(\Omega) &= G(\Omega) + \mathcal{V}(\Omega) \end{aligned} \quad (75)$$

L'application du théorème du viriel local permet d'évaluer $E_e(\Omega)$ à partir de la seule contribution cinétique :

$$E_e(\Omega) = -G(\Omega) = \frac{1}{2}\mathcal{V}(\Omega) \quad (76)$$

Les propriétés atomiques sont non seulement additives mais également à peu près transférables lorsque l'on considère des fragments correspondant à des groupement fonctionnels. Le tableau IV. reproduit les résultats de Bader *et al.*[20] concernant la charge nette ΔN et l'énergie ΔE des groupement méthyl et méthylène dans les alcanes.

Molécule	CH_3		CH2	
	ΔN	ΔE (kJ/mol)	ΔN	ΔE (kJ/mol)
Ethane	0.0	0.0		
Propane	0.017	-45.6	-0.034	90.8
Butane	0.018	-45.3	-0.018	45.2
Pentane	0.017	-41.4	-0.018	45.6
Hexane	0.017	-41.4	-0.018	44.4

Tableau IV. Charges nettes et différences énergétiques par rapport au groupement méthyl de l'éthane ou à un groupement méthylène standard, des groupements méthyl et méthylène des alcanes.

4.1.6 Ordres de liaison topologiques.

Des définitions des ordres de liaison ont été proposées par Cioslowski et Mixon[21], puis par Ángyán, Loos et Mayer[22]. Le recouvrement des orbitales moléculaires i et j dans le bassin de l'atome A est donné par l'expression :

$$\langle\phi_i|\phi_j\rangle_A = \int\limits_{\Omega_A} \phi_i^*(\mathbf{r})\phi_j(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (77)$$

Suivant Cioslowski et Mixon, l'ordre de liaison entre les atomes A et B est

$$P_{AB} = 2\sum_i (n_i^\alpha n_i^\alpha + n_i^\beta n_i^\beta)\langle\phi_i|\phi_i\rangle_A\langle\phi_i|\phi_i\rangle_B \tag{78}$$

où n_i^α et n_i^β sont les occupations des spinorbitales $\phi_i(\mathbf{r})\alpha(\sigma)$ et $\phi_i(\mathbf{r})\beta(\sigma)$.

Cette expression n'est pas invariante par une transformation unitaire des orbitales moléculaires. Une expression rigoureuse a été récemment proposée par Ángyán, Loos et Mayer :

$$B_{AB} = 2\sum_i \sum_j (n_i^\alpha n_j^\alpha + n_i^\beta n_j^\beta)\langle\phi_i|\phi_j\rangle_A\langle\phi_j|\phi_i\rangle_B \tag{79}$$

4.2 Définition topologique de la structure

4.2.1 Chemin de liaison.

Les points selles (3, -1) jouent un rôle particulier dans la théorie de Bader et sont appelés points critiques de liaison. Lorsque le système dynamique est structurellement stable, il n'y a pas de trajectoires hétérocliniques. Les deux trajectoires issues d'un point critique de liaison convergent vers deux attracteurs. L'union du point critique de liaison et de ces deux variétés instables est appelée chemin de liaison. Deux noyaux reliés par un chemin de liaison sont liés.

4.2.2 Structure et graphes moléculaires.

L'introduction du concept de chemin de liaison permet de donner une fondation objective à la structure moléculaire en terme de connections entre atomes. La représentation graphique des chemins de liaison et des points critiques de liaison forme le graphe moléculaire. La figure 5 représente les graphes moléculaires de BH_3 CH_4 et C_2H_6

Si l'on étudie l'évolution d'un système le long d'un chemin de réaction, on pourra ainsi visualiser la rupture ou la formation des liaisons chimiques. La rupture ou la formation d'une liaison est consécutive à une modification des paramètres de contrôle externes (ici les coordonnées nucléaires) qui rend le système dynamique instable. Cette instabilité se manifeste souvent par l'apparition de trajectoires hétérocliniques.

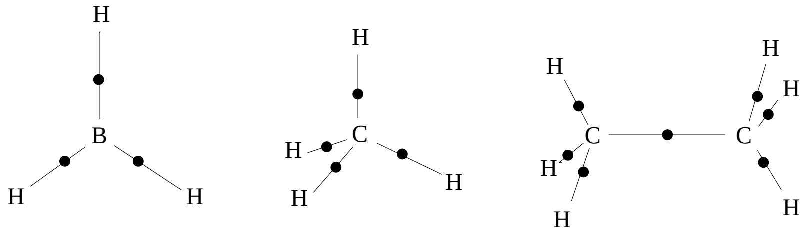

Figure 5. graphes moléculaires de BH_3, CH_4 et C_2H_6.

Cette vision de la structure est cependant limitée dans la mesure où elle ne permet pas de mettre en évidence des liaisons multicentriques comme c'est le cas dans les boranes.

4.3 L'analyse du laplacien de la densité

Dans la théorie des atomes dans les molécules, Bader examine également le laplacien de la densité. Les régions de l'espace où le laplacien est positif correspondent à un appauvrissement de la densité tandis qu'un enrichissement de la densité est caractérisé par une valeur négative.

4.3.1 Le laplacien au point critique de liaison.

Un point critique de liaison correspond à un minimum local de la densité suivant la direction de la liaison et à un maximum suivant le plan perpendiculaire. Pour Bader, il est possible de caractériser les types de liaison à partir de la compétition entre ces deux effets. Le signe du laplacien au point critique de liaison permet de connaître la contribution dominante. Lorsque le laplacien est positif, l'appauvrissement de la densité suivant la direction de la liaison est le phénomène dominant, lorsqu'il est négatif c'est au contraire la concentration de la densité dans le plan perpendiculaire qui l'emporte. Les interactions interatomiques étant caractérisées par la valeur du laplacien au point critique de liaison, Bader distingue deux types d'interactions : l'interaction entre systèmes à couches fermées et l'interaction avec partage d'électrons. L'interaction entre systèmes à couches fermées correspond à une valeur positive du laplacien au point critique de liaison, pour une interaction à électrons partagés cette valeur est négative.

Des renseignements supplémentaires sont fournis par les valeurs propres négatives de la matrice hessienne au point critique de liaison, λ_1 et λ_2. Pour les molécules linéaires ces deux valeurs propres sont égales en raison de la symétrie. Dans le cas général, on observe une différence qui est l'indication de l'ellipticité de la liaison. Cette ellipticité est plus prononcée pour les liaisons doubles que pour les simples. Le rapport λ_1/λ_2 vaut 1. pour l'éthane, 1.23 por le benzène et 1.39 pour l'éthane.

4.3.2 Concentration de charge de la couche de valence.

Les volumes où $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) < 0$ et limités par l'isosurface $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) = 0$ sont appelés concentrations de charge de la couche de valence (Valence Shell Charge Concentration, VSCC). On trouve de telles concentrations dans les régions de l'espace où la théorie VSEPR suppose les paires électroniques.

5 L'analyse topologique de la fonction ELF

5.1 La Fonction ELF mesure de l'appariement des électrons

5.1.1 Le problène de l'appariement.

La théorie des atomes dans les molécules de Richard Bader[19] propose des critères permettant de décider de l'existence et de la nature des liaisons à partir de l'analyse de la seule densité electronique. Pour que deux atomes soient liés il faut qu'il existe entre eux un *chemin de liaison*, le type de la liaison, interaction à électrons partagés ou interaction entre systèmes à couches fermées, étant fixé par le signe du laplacien de la densité électronique au point critique de liason. Toutefois, il n'est pas facile de justifier ce critère par un raisonnement physique simple. Ce qu'il est convenu d'appeler interaction à électrons partagés doit être caractérisé soit par la formation d'une paire d'électrons de spins antiparallèles, soit par la mise en commun d'un seul électron comme c'est le cas pour l'ion moléculaire H_2^+. Si l'on considère un système modèle de densité identique mais pour lequel le principe de Pauli est inopérant, le laplacien de la densité sera identique. Il apparait donc que le laplacien de la densité ne puisse être considéré comme une mesure locale directe de l'appariement des électrons. On doit pour cela avoir recours à une autre fonction locale.

5.1.2 Définition de la fonction ELF.

Cette fonction locale peut être dérivée de la probabilité conditionelle de trouver un électron de spin σ en $\mathbf{r}'$ lorsqu'un électron de spin identique est en $\mathbf{r}$:

$$P^{\sigma\sigma}_{\mathrm{cond}}(\mathbf{r},\mathbf{r}') = \frac{\pi_{\sigma\sigma}(\mathbf{r},\mathbf{r}')}{\rho_\sigma(\mathbf{r})} \tag{80}$$

Cette fonction est minimale pour $\mathbf{r}' = \mathbf{r}$ ($P^{\sigma\sigma}_{\mathrm{cond}}(\mathbf{r},\mathbf{r}) = 0.$) et sa coubure est une indication de la probabilité de trouver un électron de spin identique au voisinage de la position $\mathbf{r}$. Celle-ci est donnée par le laplacien $\nabla^2_{\mathbf{r}'} P^{\sigma\sigma}_{\mathrm{cond}}(\mathbf{r},\mathbf{r}')_{\mathbf{r}'=\mathbf{r}}$. Dans le cas d'une fonction d'onde représentée par un déterminant construit sur les spinorbitales φ_i, ce laplacien a une expression simple :

$$\nabla^2 P^{\sigma\sigma}_{cond}(1) = \sum_{i=1}^{N} |\nabla\varphi_i|^2 - \frac{1}{4}\frac{|\nabla\rho^\sigma(1)|^2}{\rho^\sigma(1)} \tag{81}$$

Comme l'ont remarqué Savin *et al*[23] cette expression peut être réinterprétée en terme d'excès d'énergie cinétique locale dû à la répulsion de Pauli.

$$D^\sigma(1) = \nabla^2 P^{\sigma\sigma}_{cond}(1) = T^\sigma_s - \frac{1}{4}\frac{|\nabla\rho^\sigma(1)|^2}{\rho^\sigma(1)} \tag{82}$$

C'est à dire la différence entre T_s l'énergie cinétique locale définie positive du système de fermions, telle qu'elle apparait dans les équations de Kohn-Sham et la fonctionelle de von Weizsacker[24] qui est la quantité équivalente pour un système de particules de même densité en l'absence de principe de Pauli. Cette analogie permet de généraliser aux fonctions d'onde et aux densités exactes et l'on dispose ainsi d'une fonction locale qui décrit l'appariement des électrons. Il est intéressant de noter que la différence de deux énergies cinétiques locales correspondant à des densités identiques ne dépend pas de l'expression de la densité de phase qui a servi à définir l'énergie cinétique locale parce que les contributions dues au laplacien s'annulent mutuellement.

A ce point, il faut souligner que notre recherche doit se diriger vers l'établissement d'une fonction universelle, c'est à dire que pour un même état d'appariement on doit trouver les mêmes structures topologiques autrement dit la fonction ELF doit avoir la même valeur. D'après l'équation (82) $D^\sigma(1)$ dépend de la densité aussi construit-on la quantité $D^*_\sigma(1)$ qui vérifie pour un même état d'appariement :

$$D^*_\sigma(1) = D^\sigma(1, \rho^\sigma)F(\rho^\sigma) = c \tag{83}$$

A (c) fixé, cette relation doit être vérifiée pour $\forall\ \rho^\sigma$. Cette dernière relation doit être vraie quel que soit le système étudié en particulier pour un gaz homogène d'électrons de densité (ρ^σ) égale à la densité locale du système. Pour le gaz homogène d'électrons

$$T^\sigma_s = C_F(\rho^\sigma)^{\frac{5}{3}} \tag{84}$$

où C_F est la constante de Fermi

$$C_F = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{\frac{2}{3}} = 2.871 \qquad \text{u.a.} \tag{85}$$

Pour évaluer $F(\rho^\sigma)$ on reécrit (83) sous la forme :

$$D^*_\sigma(1) = D^\sigma(1,\rho^\sigma)\{F_0(\rho^\sigma) + F_1(\rho^\sigma)\rho^\sigma + ... + F_n(\rho^\sigma)(\rho^\sigma)^n\} = c \tag{86}$$

En se limitant à l'ordre "0" en ρ^σ et pour le gaz homogène d'électrons on obtient l'expression suivante de $F_0(\rho^\sigma)$

$$F_0(\rho^\sigma) = \frac{c}{C_F(\rho^\sigma)^{\frac{5}{3}}} = \frac{c}{D_0^\sigma} \tag{87}$$

Avec $D_0^\sigma = C_F(\rho^\sigma)^{\frac{5}{3}}$. Nous disposons de la fonction de localisation :

$$\chi^\sigma = c\frac{D^\sigma}{D_0^\sigma} \tag{88}$$

L'expression de ELF proposée par Becke et Edgecombe[25] est une fonction simple de cette quantité où pour des raisons de commodité on effectue un changement d'échelle destiné à confiner les valeurs de ELF entre 0 et 1, $ELF = 0.5$ correspondant au gaz homogène d'électrons.

$$ELF = \frac{1}{1 + \left\{\frac{D^\sigma}{D_0^\sigma}\right\}^2} \tag{89}$$

$$D^\sigma = T_s - \frac{1}{8}\frac{|\nabla\rho(1)|^2}{\rho(1)} \tag{90}$$

et

$$D_0^\sigma = C_F(\rho)^{\frac{5}{3}} \tag{91}$$

5.2 Classification des attracteurs de la fonction ELF

L'analyse topologique de la fonction ELF permet une partition de l'espace moléculaire en bassins dont les attracteurs correspondent aux régions de l'espace où l'excès d'énergie cinétique dû au Principe de Pauli est minimum. Il est possible de donner une signification chimique à ces attracteurs en fonction de leur position par rapport aux noyaux[26].

5.2.1 Domaines de localisation.

Un domaine de localisation est une région de l'espace limitée par une isosurface de la fonction ELF. Tout couple de points a et b appartenant à un domaine de localisation peut être joint par des chemins continuement déformables les uns dans les autres. Les domaines de localisation sont simplement connexes. Suivant la valeur de ELF définissant l'isosurface, le domaine peut contenir un ou plusieurs attracteurs. Un domaine de localisation contenant plusieurs attracteurs est appelé réductible. Un domaine ne contenant qu'un seul attracteur est irréductible.

5.2.2 Attracteurs de cœur et de valence.

On distingue les attracteurs de cœur dont les bassins contiennent un noyau autre que le proton des attracteurs de valence. Les attracteurs de cœur sont ponctuels pour les couches K, ce sont des sphères pour les couches de cœur plus externes dans le cas d'atomes isolés. Dans les molécules, les attracteurs sphériques disparaissent en principe, cependant la symétrie locale du potentiel coulombien électron-noyau demeure très forte et la structure sphérique reste conservée dans la pratique. Les attracteurs de valence dont le bassin contient un proton sont dits hydrogénés.

5.2.3 Ordre synaptique des attracteurs.

Les attracteurs de valence sont ensuite classés en tenant compte de leur connectivité avec les attracteurs de cœur. Un attracteur de valence est connecté à un attracteur de cœur lorsque les deux conditions suivantes sont satisfaites :

1. Le bassin de l'attracteur de valence et celui de l'attracteur de cœur sont limités par une même séparatrice.

2. L'attracteur de valence est situé dans un domaine de localisation qui entoure complètement le bassin de l'attracteur de cœur.

En principe un cœur est toujours complétement entouré par au moins un bassin de valence et les conditions 1) et 2) apparaissent redondantes quand la valeur de ELF qui définit l'isosurface tend vers 0, à moins que les domaines de cœur et de valence ne se soient préalablement fusionnés. Dans le cas de l'hydrure de lithium, le bassin de valence entoure complètement le cœur du lithium. La valeur de ELF dans ce bassin est voisine de 1 sur la surface fermée qui entoure le lithium et voisine de 0 à proximité de la séparatrice. Cependant, du coté extérieur au lithium la densité électronique est très faible (moins de 10^{-3} u.a.) dans les régions du bassin de valence où ELF est voisin de 1. De ce fait nous considérons que le bassin de valence hydrogéné n'est pas connecté au cœur du lithium.

Le nombre de cœurs connectés à un même attracteur de valence détermine l'*ordre synaptique* de cet attracteur. Dans le cas d'un attracteur hydrogéné, le proton est compté comme un attracteur de cœur formel. Ainsi, une liaison C-H est caractérisée par un attracteur d'ordre synaptique égal à 2. Les attracteurs et leurs bassins sont désignés par $T_{[i]}$(liste d'atomes). T représente le type de l'attracteur (V pour valence, C pour cœur), i est un indice optionel utilisé lorsque plusieurs attracteurs sont liés à de mêmes atomes. Cette nomenclature est présentée dans le tableau V.

ordre synaptique	nomenclature	symbole
0	asynaptique	V
1	monosynaptique	$V(X_i)$
2	disynaptique	$V(X_i, Y_j)$
≥ 3	polysynaptique	$V(X_i, Y_j, \ldots)$

Tableau V. Nomenclature des attracteurs et des bassins de localisation de valence.

5.2.4 Classification des liaisons chimiques.

Le type de liaison chimique est d'abord déterminé par la présence ou l'absence d'attracteurs di- ou polysynaptiques entre cœurs. Nous avons adopté et généralisé (provisoirement) le vocabulaire de Bader. Dans le cas de l'analyse de la fonction ELF, une liaison à électrons partagés est caractérisée par la présence d'un (ou de plusieurs) attracteurs di- ou polysynaptiques, dans ce dernier cas la liaison est multicentrique à électrons partagés. En l'absence d'attracteur synaptique, la liaison est de type sans partage d'électrons (ce qui est une généralisation de la liaison entre systèmes à couches fermées de Bader). Cette classification fournit des définitions topologiques des différents types de liaison, elle n'est pas pour autant définitive et nous poursuivons notre réflexion afin de l'améliorer. Une piste possible, actuellement explorée au laboratoire est de considérer les coordonnées nucléaires comme un espace de contrôle et d'appliquer la théorie des catastrophes[30].

La liaison à électrons partagés regroupe les types traditionnels covalent, datif et metallique, la liaison sans partage d'électrons les types ionique, van der Waals et hydrogène. La théorie des catastrophes a permis de différencier la liaison covalente de la liaison dative. La rupture d'une liaison covalente peut être décrite par une catastrophe de Riemann-Hugoniot tandis qu'une liaison dative se rompt sans catastrophe.

5.2.5 Population des bassins.

La population moyenne du bassin Ω_A est obtenue en intégrant la densité électronique sur ce bassin :

$$\bar{N}(\Omega_A) = \int_{\Omega_A} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \tag{92}$$

Les populations moyennes des bassins ne sont pas entières et sont en principe voisines du double des ordres de liaison topologiques[21, 22].

L'écart type $\sigma(\bar{N};\Omega_A))$ est défini par[27, 28] :

$$\sigma^2(\bar{N};\Omega_A)) = \langle N^2 \rangle_{\Omega_A} - \langle N \rangle^2_{\Omega_A} \tag{93}$$

Il représente l'incertitude quantique sur $\bar{N}(\Omega_A)$. La variance (ou fluctuation) a été étudiée par Bader dans le cadre des bassins atomiques[29]. Elle s'exprime en fonction des éléments diagonaux des matrices densité du premier et du second ordre.

$$\sigma^2(\bar{N};\Omega) = \int_\Omega d\mathbf{x}_1 \int_\Omega d\mathbf{x}_2 \pi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) + \bar{N}(\Omega) - \left[\bar{N}(\Omega)\right]^2 \tag{94}$$

Pour une fonction d'onde représentée par un seul déterminant (Hartree-Fock ou Kohn-Sham) $\sigma^2(\bar{N};\Omega)$ est la différence entre la population moyenne du bassin et l'intégrale de la partie d'échange de la matrice densité d'ordre 2 :

$$\sigma^2(\bar{N};\Omega) = \bar{N}(\Omega) - B(\Omega,\Omega) \tag{95}$$

En fonction des orbitales $\phi_i(\mathbf{r})$ et des occupations n_i^α, n_i^β, $B(\Omega,\Omega)$ est donné par :

$$B(\Omega,\Omega) = \sum_i \sum_j (n_i^\alpha n_j^\alpha + n_i^\beta n_j^\beta) \langle \phi_i | \phi_j \rangle_\Omega \langle \phi_j | \phi_i \rangle_\Omega \tag{96}$$

où

$$\langle\phi_i|\phi_j\rangle_\Omega = \int_\Omega d\mathbf{r}\phi_i^*(\mathbf{r})\phi_j(\mathbf{r}) \tag{97}$$

Il est utile de définir l'échange interbassin intégré :

$$B(\Omega_A, \Omega_B) = \sum_i \sum_j (n_i^\alpha n_j^\alpha + n_i^\beta n_j^\beta)\langle\phi_i|\phi_j\rangle_{\Omega_A}\langle\phi_j|\phi_i\rangle_{\Omega_B} \tag{98}$$

La fluctuation dans un superbassin $\Omega_A \cup \Omega_B$ est :

$$\sigma^2(\bar{N}; \Omega_A \cup \Omega_B) = \sigma^2(\bar{N}; \Omega_A) + \sigma^2(\bar{N}; \Omega_B) - 2B(\Omega_A, \Omega_B) \tag{99}$$

et pour tout l'espace

$$\sigma^2(\bar{N}; \Omega_A \cup \Omega_B \cup \ldots) = 0 \tag{100}$$

D'après l'équation 99, σ^2 est une quantité extensive pour des bassins indépendants. On peut également définir avec Bader[29] une fluctuation relative :

$$\lambda(\Omega) = \sigma^2(\bar{N}; \Omega)/\bar{N}(\Omega) \tag{101}$$

qui est positive et en principe inférieure à 1.

La multiplicité des liaisons peut être envisagée à l'aide de deux critères complémentaires, d'une part la valeur de la population moyenne des bassins des attracteurs disynaptiques et d'autre part le nombre de ces attracteurs. Les fluctuations relatives fournissent des renseignements sur la délocalisation des liaisons.

5.3 Hiérarchie des bassins

Des renseignements supplémentaires peuvent être obtenus en hiérarchisant les attracteurs en fonction de la réduction des domaines de localisation. La réduction d'un domaine réductible a lieu pour une valeur critique de la valeur fonction ELF servant à définir l'isosurface. Au dessus de cette valeur critique, le domaine réductible se scinde en domaines contenant moins d'attracteurs chacun. Les domaines de localisation sont ainsi ordonnés en fonction des valeurs de ELF qui donnent lieu à des bifurcations. Ceci permet de construire un diagramme de branchement comme celui du benzène représenté figure 6.

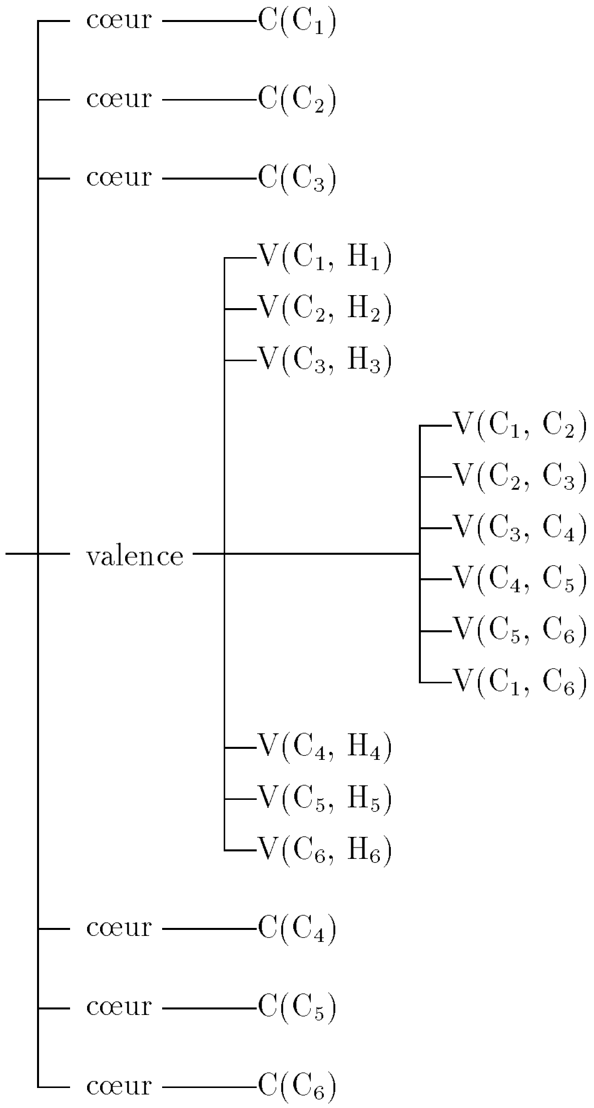

Figure 6. Diagramme de branchement du benzène.

Si l'on part d'une valeur très faible, on a d'abord un seul domaine de localisation qui englobe tous les attracteurs. La première séparation observée s'effectue entre les domaines de localisation des attracteurs de cœur et des attracteurs de valence. A des valeurs de ELF plus élevées, on assiste à la séparation du domaine de valence global en sous domaines localisés autour des cœurs des atomes les plus électronégatifs, et enfin en domaines de valence irréductibles correspondant aux attracteurs mono, di et polysynaptiques. Dans le cas de la liaison métallique ou dans les composés aromatiques, le domaine de valence reste délocalisé sur tout le cristal ou sur toute la molécule pour une valeur de ELF proche de celle des attracteurs disynaptiques.

5.4 Exemples.

Une représentation graphique très explicite des liaison chimiques est fournie par les images tridimensionelles des domaines de localisation. En général, on choisit de représenter ceux qui correspondent à l'isosurface $ELF = 0.8$. On peut reconnaître les domaines grace à un code couleur. Les domaines de cœur sont colorés en magenta, les domaines monosynaptiques hydrogénés en jaune, les domaines monosynaptiques en rouge, les domaines disynaptiques hydrogénés en bleu et les domaines disynaptiques en vert.

5.4.1 Liaison à électrons partagés.

Les figures 7 à 10 présentent les domaines de localisation de l'éthane, de l'éthylène, de l'acéthylène et du benzène. Pour l'éthane, il y a un seul attracteur disynaptique pour la liaison simple C-C et un domaine disynaptique hydrogéné pour chque liaison C-H.

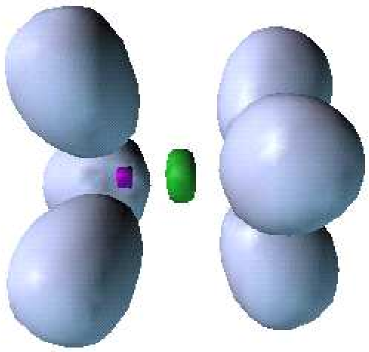

Figure 7. Domaines de localisation de C_2H_6.

La double liaison C=C de l'éthane correspond à la présence de deux attracteurs disynaptiques symétriques par rapport au plan moléculaire. Dans l'acéthylène, la symétrie de révolution est responsable de la présence d'un attracteur dysinaptique circulaire entre les carbones. Enfin dans le benzène, on trouve un unique attracteur disynaptique entre les carbones.

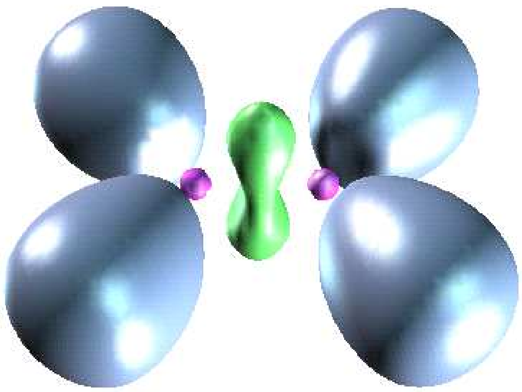

Figure 8. Domaines de localisation de C_2H_4.

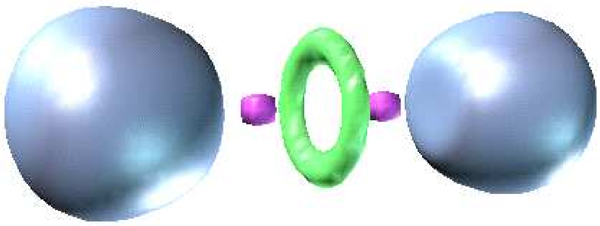

Figure 9. Domaines de localisation de C_2H_2.

La représentation conventionelle des liaisons multiples carbone carbone en termes de liaison σ et de liaison π est contredite par l'analyse de la fonction ELF.

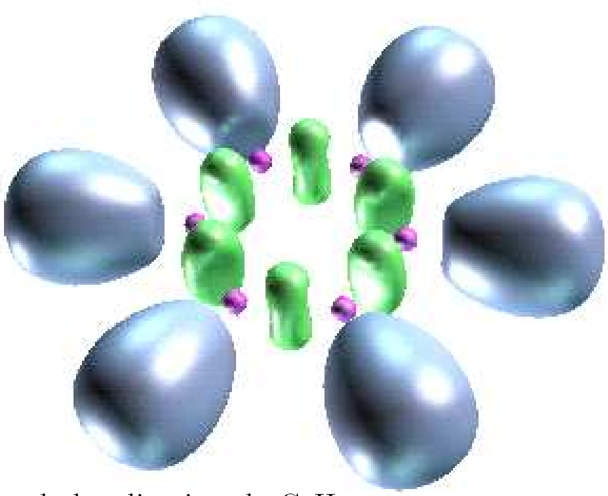

Figure 10. Domaines de localisation de C_6H_6.

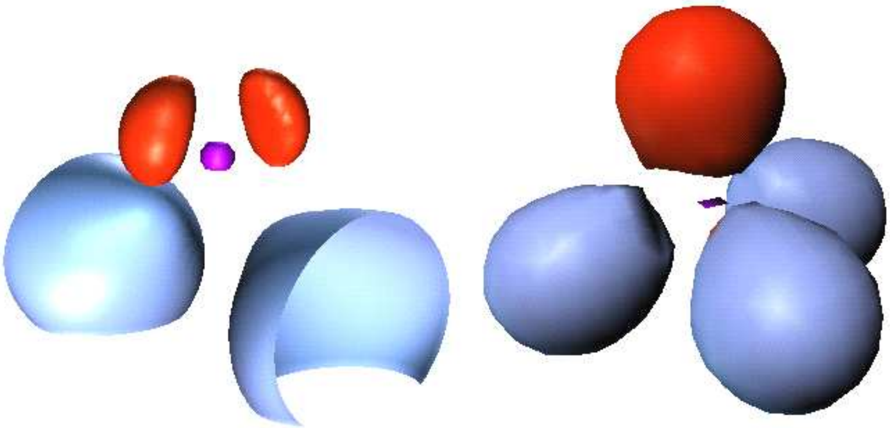

Figure 11. Domaines de localisation de H_2O et NH_3.

Ces images permettent de visualiser également les paires libres de la molécule d'eau et de la molécule d'ammoniac (figure 11).

La figure 12 visualise la liaison dative de BH_3NH_3. A la configuration nucléaire d'équilibre, rien ne distingue une liaison dative d'une liaison covalente. La rupture d'une liaison dative se fait sans catastrophe tandis que celle d'une liaison covalente implique une catastrophe de Riemann-Hugoniot.

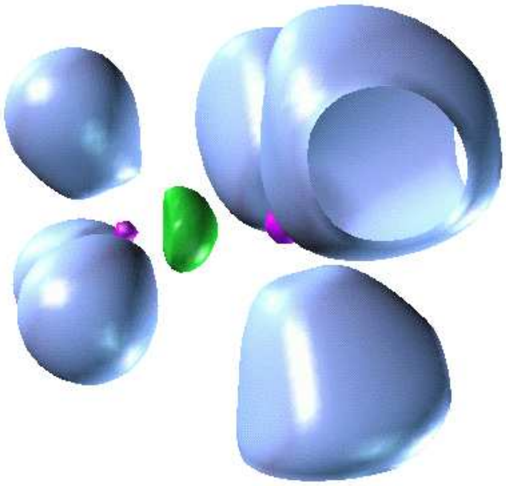

Figure 12. Domaines de localisation de B_3NH_3.

Il est également possible de donner une image de la liaison métallique. Celle ci est caractérisée par un domaine réductible s'étendant sur tout le cristal et englobant les attracteurs disynaptiques. Dans le cas de la phase cubique centrée du lithium représentée figure 13, la valeur de la fonction ELF à l'endroit des attracteurs disynaptiques est 0.625. Les domaines de localisation irréductibles correspondent à une isosurface $ELF = 0.62$. L'isosurface $ELF = 0.6$ délimite un domaine réductible qui s'étend sur l'ensemble du cristal et qui exclut les attracteurs de cœur.

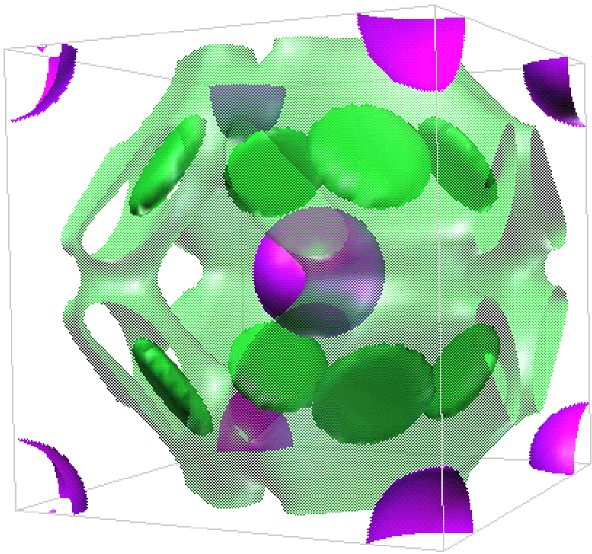

Figure 13. Domaines de localisation du lithium métallique.

5.4.2 Liaison sans partage d'électrons.

L'hydrure de lithium est un exemple de liaison sans partage d'électrons qui a été évoqué dans un paragraphe précédent. On remarque sur la figure 14 que l'attracteur monosynaptique hydrogéné, dont le domaine de localisation est représenté en jaune, n'entoure pas le bassin du cœur du lithium.

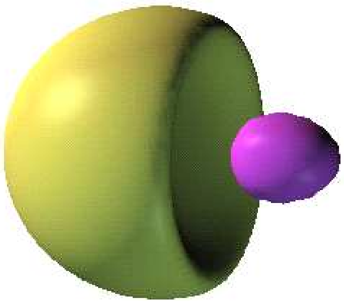

Figure 14. Domaines de localisation de l'hydrure de lithium.

Références

[1] G. N. Lewis. *Valence and the Structure of Atoms and Molecules.* Dover, New York, 1966.

[2] R. Thom. *Paraboles et Catastrophes.* Champs-Flammarion, 1989.

[3] I. Mayer. *Int. J. quant. Chem.*, 23 :341, 1983.

[4] I. Mayer. *Chem. Phys. Lett.*, 97 :270, 1983.

[5] P. O. Löwdin. *Adv. Quant. Chem.*, 5 :185, 1970.

[6] L. C. Cusachs ; P. Politzer. *Chem. Phys. Lett.*, 1 :529, 1968.

[7] M. A. Natiello ; J. A. Medrano. *Chem. Phys. Lett.*, 105 :180, 1984.

[8] A. E. Reed ; R. B. Weinstock ; F. Weinhold. *J. Chem. Phys.*, 83 :735, 1975.

[9] A. E. Reed ; L. A. Curtiss ; F. Weinhold. *Chem. Rev.*, 88 :899, 1988.

[10] C. Edmiston ; K. Ruedenberg. *Rev. Mod. Phys.*, 35 :457, 1963.

[11] W. von Niessen. *J. Chem. Phys.*, 56 :4290, 1970.

[12] J. M. Foster ; S. F. Boys. *Rev. Mod. Phys.*, 32 :300, 1960.

[13] R.McWenny. *Methods of Molecular Quantum Mechanics.* Academic Press, 2000.

[14] L. Cohen. *J. Math. Phys.*, 7 :781, 1966.

[15] L. Cohen. *J. Chem. Phys.*, 70 :788, 1979.

[16] R. Abraham J. E. Marsden. *Foundations of Mechanics.* Addison Wesley, 1994.

[17] R. H. Abraham and C. D. Shaw. *DYNAMICS The Geometry of Behavior.* Addison Wesley, 1994.

[18] J. Palis ; S. Smale. *Proc. 14th Symp. Pure Mathematics Global Analysis* (Eds. S. S. Chern et S. Smale) American Mathematical Society, Providence, 1970.

[19] R. F. W. Bader. *Atomes in molecules.* Oxford Science Publications, 1990.

[20] R. F. W. Bader ; K. B. Wiberg. *Density matrices and density functionals.* (Eds. R. Erdahl et V. H. Smith) Reidel, 1987.

[21] J. Cioslowski ; S. T. Mixon. *J. Am. Chem. Soc.*, 113 :4142, 1991.

[22] J. G. Ángyán ; M. Loos ; I. Mayer. *J. Phys. Chem.*, 98 :5245, 1994.

[23] A. Savin ; O. Jepsen ; J. Flad ; O. K. Andersen ; H. Preuss ; H. G. von Schnering. *Angew. Chem.*, 104 :186, 1992.

[24] C. F. von Weizsacker. *Z. Phys.*, 96 :431, 1934.

[25] A. D. Becke ; K. E. Edgecombe. *J.Chem. Phys*, 92 :5397, 1990.

[26] B. Silvi ; A. Savin. *Nature*, 371 :683, 1994.

[27] A. Messiah. *Mécanique Quantique. Tome I*, p.113. Dunod, Paris, 1962.

[28] P. Claverie ; S. Diner. *Localization and Delocalization in Quantum Chemistry Vol. 2* (Eds. O. Chalvet et al.) Reidel, Dordrecht. 1976.

[29] R. F. W. Bader. *Localization and Delocalization in Quantum Chemistry Vol. 1* (Eds. O. Chalvet et al.) Reidel, Dordrecht. 1975.

[30] X. Krokidis. Caractérisation de processus réactionnels élémentaires à partir de l'analyse topologique de la fonction ELF, fonction de localisation des électrons. Rapport DEA de Physique Théorique des liquides, Paris 1995.