

La liaison chimique : mythe ou réalité ?

Les méthodes topologiques de description de la liaison

Hilaire Chevreau* post-doctorant, **Franck Fuster**** maître de conférences, **Bernard Silvi***** professeur

Summary : *Chemical bond : myth or reality ? Topological methods of bond description*

The vocabulary and majority of the concepts used to describe bonds in molecules and solids were introduced at the beginning of the XXth century by Lewis. The topological analysis of the ELF function, presented in the first part, is a mathematical vision of the Lewis theory. This method gives access to a partition of molecular space into regions which have a clear chemical sense. In the second time, various examples extracted from the organic chemistry, chemical-physics and solid state chemistry, illustrate the contribution of this theory to the chemical bond knowledge.

Mots clés : *Topologie, fonction ELF, Lewis, réactivité.*

Key-words : *Topology, ELF function, Lewis, reactivity.*

La liaison chimique, responsable de la cohésion des atomes dans tous les édifices moléculaires, occupe une place centrale dans la description microscopique de la matière. Les chimistes en distinguent plusieurs types : les liaisons covalentes qui sont à l'origine de la dureté du diamant, les liaisons métalliques responsables de la conductivité électrique, les liaisons ioniques responsables de la solubilité des sels et, enfin, les liaisons hydrogène intermoléculaires (créées entre molécules) auxquelles nous devons l'état liquide de l'eau à température ambiante. Cette classification simple et efficace repose en fait sur une conception atomistique de la matière où chaque atome établit avec ses voisins immédiats un lien privilégié, la liaison.

La définition formelle de la liaison chimique, indispensable en chimie, demeure cependant loin d'être totalement établie. Nous devons donc examiner quels sont les problèmes que pose sa définition, et comment tenter d'y répondre. Ainsi, dans un premier temps, quelques rappels historiques - forcément brefs - permettront de situer le cadre de la discussion, pour pouvoir ensuite présenter des méthodes récentes d'analyse de la liaison chimique.

La liaison chimique, concept induit par l'écriture

Avec la rationalisation au XIX^e siècle des notions de quantités de matière, les premières règles sur les relations

quantitatives entre atomes concernant leur réactivité ont été établies. Ces règles basées sur des mesures expérimentales, en introduisant la stœchiométrie, se fondent tout d'abord sur l'atome, grain de matière pressenti dès l'Antiquité, ainsi que sur la molécule, en tant que groupement individuel et suffisamment stable pour se prêter à la mesure. Contrairement à sa structure, encore inconnue, sa masse ainsi que d'autres propriétés macroscopiques peuvent être connues. Il apparaît tout de suite que de telles lois quantitatives, aussi précises soient-elles, ne suffisent pas à expliquer la structure des molécules, ou bien encore, les raisons pour lesquelles dans certaines conditions de température, de pression et de rayonnement, des réactions se font préférentiellement à d'autres, ou au contraire n'ont pas lieu.

La liaison chimique joue donc un rôle fondamental dans l'étude de la matière. La constatation que les réactions ne se font pas de manière incohérente provoque un besoin de représentation liée à l'écriture. Après l'adoption de symboles « stables » pour les équivalents (Berzelius, 1815), puis l'adoption de formules pour les molécules (Dumas, Laurent et Gerhart) accompagnée d'une tentative de rationalisation de la géométrie des composés, les formules développées sont appliquées à partir de 1850 (Frankland, Kekulé von Stradonitz, Cooper). Ces formules ont ainsi permis le développement des travaux portant sur la stéréochimie (Pasteur, Van't Hoff, Le Bel). Dans ce modèle, une liaison entre atomes est *symbolisée par un trait*. Une telle écriture implique entre les atomes des relations, en nombre limité, et selon un mode d'interaction binaire.

La découverte de l'électron en tant que particule individuelle (Thomson, 1897) a renouvelé l'intérêt des physiciens et des chimistes pour la liaison chimique. Les noyaux atomiques, chargés positivement, sont-ils liés par des interactions binaires ou, de manière tout à fait opposée, sont-ils

* Department of Chemistry and Henry Eyring Center for Theoretical Chemistry, University of Utah, Salt Lake City, États-Unis.
E-mail : hilaire.chevreau@lct.jussieu.fr

** Laboratoire de chimie théorique, Université Pierre et Marie Curie et CNRS, UMR 7616, tour 22-23 1^{er} étage, case 137, 4, place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05. Tél. : 01.44.27.26.82. Fax : 01.44.27.41.17.
E-mail : fuster@lct.jussieu.fr

*** Laboratoire de chimie théorique (voir**). Tél. : 01.44.27.40.53. Fax : 01.44.27.41.17.
E-mail : silvi@lct.jussieu.fr

immergés dans l'océan électrique des charges négatives des électrons ? L'émergence d'un tel débat constitue, aujourd'hui encore, une réelle problématique selon que l'on aborde la théorie de la liaison chimique avec le point de vue d'un chimiste ou d'un physicien. En 1916, Lewis propose de définir la liaison comme le résultat de la mise en commun d'une paire d'électrons entre deux atomes. En tenant compte de la règle de l'octet proposée par Abegg en 1904, les atomes peuvent participer à un nombre précis de liaisons et il est tout à fait possible d'imaginer des liaisons doubles ou triples mettant en jeu deux ou trois doublets électroniques.

Dans les années 60, Gillespie établit les règles VSEPR (Valence Shell Electron Pair Repulsion) permettant de rationaliser la structure moléculaire d'un certain nombre de fragments types [1]. En effet, la géométrie tridimensionnelle, énergétiquement la plus stable, doit minimiser les répulsions électrostatiques entre les paires électroniques représentées sur les schémas de Lewis correspondants. Les modèles de Lewis et de Gillespie ont permis l'introduction d'un vocabulaire spécifique concernant la liaison chimique, comme les liaisons covalentes, ioniques, datives, ainsi que la notion de paires libres. Ils sont toujours fréquemment utilisés, fonctionnent bien et expliquent certains aspects structuraux des molécules, mais sont basés sur des approches purement qualitatives. D'un point de vue conceptuel, ils sont erronés car l'électron y est traité uniquement en tant que corpuscule. En effet, plusieurs questions sont soulevées par le développement parallèle de la mécanique quantique. En raison de la dualité onde-corpuscule, il n'est plus possible de vouloir localiser l'électron dans une région précise de l'espace comme en mécanique classique. De ce fait, la description de la liaison dans une molécule est rendue beaucoup plus complexe. Les électrons, désormais assimilés à un nuage électronique, vont être décrits de manière délocalisée, sans relation directe avec le concept de la liaison chimique qui, elle, est par définition localisée. Enfin, dans un formalisme purement issu de la mécanique quantique, où seules les quantités associées à des opérateurs peuvent être des observables, la liaison chimique n'existe pas. La molécule n'est pas un ensemble d'atomes, mais de particules en interactions.

Néanmoins, une telle remarque a de quoi faire sursauter n'importe quel chimiste qui *sait par expérience*, si dans tel ou tel composé, deux atomes sont *liés* entre eux ou non. Il faut donc adapter le langage du quanticien à celui du chimiste, en mettant en évidence ce qui correspond à une liaison dans le formalisme de la mécanique quantique.

Le langage des orbitales moléculaires (ou bien le langage Valence-Bond), apporte des informations considérables et fondamentales sur une molécule et permet de préciser un certain nombre d'interactions (étude des interactions HO-BV, diagrammes de corrélations). Toutefois, ces analyses sont fractionnées, et rendent difficile toute définition de la liaison chimique. Afin de faire apparaître les liaisons et les paires libres, il est nécessaire de reformuler le problème.

Sans remettre en cause les certitudes des chimistes, nées de la pratique expérimentale, il est possible d'introduire une méthode d'analyse des fonctions d'onde qui, à terme, permettra d'améliorer le vocabulaire chimique en augmentant

son contenu théorique. Une telle méthode doit reposer sur une théorie mathématique praticable, c'est-à-dire applicable aux cas concrets de complexité raisonnable. La théorie mathématique permettant une telle approche est la topologie.

Analyse topologique d'une fonction locale

Si l'on adopte la vision d'un cartographe qui doit dresser la carte d'une région, il devra caractériser le paysage qu'il observe en situant les sommets des montagnes, les cols, les vallées qui s'y trouvent. Maintenant, admettons que notre cartographe soit aveugle ! Comment peut-il mener à bien son travail ? Il devra suivre les chemins de traverse de plus grande pente qui le mèneront aux points caractéristiques de la région à étudier. Ainsi, le principe de l'analyse topologique, encore appelée analyse du système dynamique gradient, consiste à étudier le gradient d'une fonction mathématique $V(r)$, nommée fonction potentielle, continue et dérivable en tout point de l'espace. Cette fonction potentielle présente des points *critiques* qui lui sont caractéristiques : des *attracteurs* (maximums), des minimums, ou des points selles (les cols). Tel notre cartographe aveugle à la recherche de la plus grande pente, c'est-à-dire du plus fort gradient, la théorie des systèmes dynamiques gradients assimile à chaque point de l'espace la dérivée de la fonction étudiée à un vecteur vitesse (*figure 1* à gauche). De ce fait, il est possible de construire des trajectoires (chemins de traverse) qui mèneront aux points caractéristiques du système topologique. Une fois les points critiques déterminés, il est possible de regrouper les trajectoires selon l'attracteur auxquelles elles aboutissent (*figure 1* à droite). L'ensemble des points de l'espace alors connectés à un même attracteur constitue son *bassin*, un volume ouvert, borné, et infini. Borné, car les points entre deux bassins qui n'appartiennent ni à l'un ni à l'autre forment une borne que l'on appelle *séparatrice* (frontière entre deux pays).

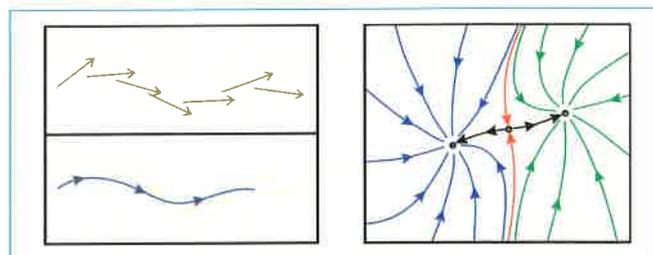


Figure 1 - A gauche : illustration des dérivées de $V(r)$ et de la construction de la trajectoire ainsi définie ; à droite : illustration en deux dimensions de deux ensembles de trajectoires formant deux bassins (bleu et vert) et de leur séparatrice (rouge).

Les points critiques, ainsi déterminés, sont classés en fonction des *exposants caractéristiques* du champ de gradient qui représentent les valeurs propres de la matrice hessienne que l'on notera H (matrice des dérivées secondes) bâtie sur $V(r)$. Par définition, chaque point singulier de la fonction potentielle $V(r_c)$ est caractérisé par un couple (r, s) . Le *rang* (r) de la matrice H est le nombre de valeurs propres non nulles. Par exemple, la matrice H d'un espace \mathbb{R}^2 est de rang 2. La *signature* (s) est la somme algébrique des signes

des valeurs propres négatives et positives de la matrice H . Par exemple, pour une fonction à deux dimensions, en plus des maximums (2, -2) et des minimums (2, +2), il existe des points selles caractérisés par une signature nulle, (2, 0). Pour un espace à trois dimensions, celui qui nous intéresse, les attracteurs sont caractérisés par le couple (3, -3), les minimums par (3, +3) et les points selles par (3, -1) (maximum dans deux directions, minimum dans la troisième) et par (3, +1) (maximum dans une direction et minimum dans les deux autres).

Possédant l'outil mathématique apte à fournir une partition de l'espace (en bassins), il reste à choisir la fonction potentielle à analyser. Dorénavant, tout le problème réside dans ce choix : quelle est la fonction locale la mieux adaptée pour la caractérisation de la liaison chimique ? Le but à atteindre est de donner des définitions qualitatives et quantitatives (*mathématisables*) aux différents types de liaisons chimiques tout en conservant leur caractère local. Un autre défi consiste à pouvoir caractériser, d'une façon très précise, les sites réactifs d'une molécule et, de ce fait, prédire sa réactivité chimique.

Les atomes dans la molécule, analyse topologique de la densité électronique

Dans les années 60, Bader suggère d'effectuer l'analyse topologique de la densité électronique [2]. Cette approche est extrêmement intéressante dans la mesure où elle s'applique à la densité électronique qui, du point de vue de la mécanique quantique, est une observable. Le but est de définir les atomes dans la molécule où l'on ne connaît que la position des noyaux atomiques et la densité électronique rendant compte du comportement global du nuage électronique. L'analyse revient donc à étudier le gradient de la densité, à savoir $\nabla\rho(r)$. Les maximums de la densité électronique sont localisés sur les noyaux atomiques. Les bassins associés à chaque attracteur sont alors associés aux atomes. Cette méthode fournit une définition formelle de la liaison chimique par la notion de *chemin de liaison* (bonding pathway) : deux atomes sont liés s'il existe entre eux un point critique, un point (3, -1) dont les deux trajectoires issues de ce point caractérisent une liaison (*figure 2*). Finalement,

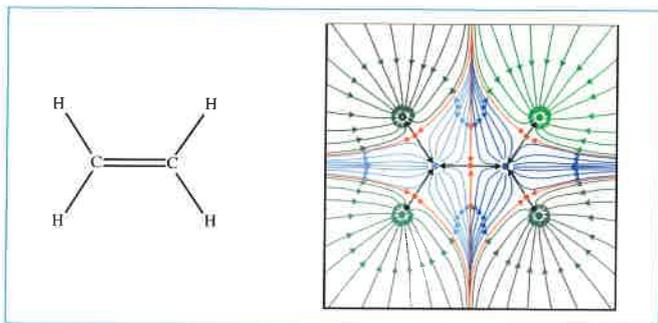


Figure 2 - Illustration du schéma de Lewis à gauche et, à droite, de la topologie de la densité (plan moléculaire) de l'éthylène. Les bassins atomiques des hydrogènes sont définis par l'ensemble des trajectoires en vert et les bassins des carbones par les trajectoires en bleu. Les trajectoires en rouge n'appartiennent à aucun bassin définissent les séparatrices. Les chemins de liaisons (carbone-carbone et carbone-hydrogène) sont représentés en noir.

connaissant le nombre d'électrons que contient un atome isolé, il est possible, par comparaison, de calculer la charge effective qu'il porte dans la molécule, compte tenu de la partition de l'espace effectuée, et en intégrant la densité électronique sur chaque bassin.

Cependant, malgré l'introduction du concept de chemin de liaison et des autres informations susceptibles d'être apportées par une semblable démarche, l'analyse topologique de la densité électronique ne permet pas encore de répondre tout à fait à la question de la liaison chimique. Certes, il en existe désormais une définition rigoureuse, néanmoins aucune région ne permet de distinguer vraiment une liaison ou bien une paire libre. En outre, il est difficile d'appliquer cette méthode pour différencier véritablement les types de liaisons, telles les liaisons covalentes des liaisons ioniques, ou bien encore les liaisons multicentriques, ou la liaison métallique. Ces remarques suggèrent de reprendre l'étude à partir d'une autre fonction potentielle de départ.

La fonction de localisation électronique (ELF)

Pour ce faire, on postule l'existence d'une fonction de localisation locale, sans contradiction avec la mécanique quantique, évaluable à partir de données expérimentales ou de la fonction d'onde exacte. L'idée est de revenir à l'intuition première de Lewis, à savoir que la liaison chimique dépend de l'appariement des électrons entre eux. Cette information est contenue dans la densité de paire selon le formalisme de la mécanique quantique. La probabilité de trouver deux électrons de spins différents en un même point de l'espace n'est pas nulle par le calcul, tandis que celle de trouver deux électrons de spins parallèles σ , notée $P^{\sigma\sigma}$ en une même position est nulle. Dans les années 90, Becke et Edgecombe [3] ont proposé d'étudier en tout point de l'espace la courbure (laplacien) de la probabilité conditionnelle, $P_{cond}^{\sigma\sigma}$ de trouver deux électrons de spins parallèles σ , sachant qu'un électron de spin σ est présent en r avec une probabilité égale à la densité électronique du système. La courbure représente une interaction d'autant plus forte qu'elle est élevée. Autrement dit, si l'on trace la probabilité de présence d'un électron vis-à-vis d'un autre, en fonction de la distance par rapport au premier électron pris comme référence, la courbe sera nulle à l'origine et très rapidement élevée dans le cas d'une probabilité forte, donc d'une interaction importante. Finalement, la fonction ELF, notée $\eta(r)$, a pour expression, pour une fonction d'onde monodéterminante construite sur les spinorbitales ϕ_i :

$$\eta(r) = \frac{1}{1 + \left(\frac{D(r)}{D_o}\right)^2}$$

avec

$$\nabla^2 P_{cond}^{\sigma\sigma} = \frac{1}{2} \sum_i |\nabla\phi_i|^2 - \frac{1}{8} \frac{|\nabla\rho|^2}{\rho} = D(r)$$

et

$$D_o = C_F \rho^{5/3}$$

où C_F est la constante de Fermi : $C_F = 2,871$ u.a. Le terme $D(r)$ a été analysé par A. Savin et collaborateurs comme étant l'excès d'énergie cinétique due à la répulsion de Pauli. D_0 représente l'énergie cinétique dans le modèle du gaz homogène d'électrons. Le rapport des deux termes $D(r)$ et D_0 permet de faire apparaître des régions de l'espace plus ou moins localisées. Pratiquement, la fonction est construite de telle façon que ses valeurs soient limitées entre zéro et un. Une valeur proche de zéro indique une faible localisation, et proche de un, une forte localisation. Au point de l'espace où la fonction est égale à 0,5, le système est similaire au gaz homogène d'électrons.

Les implications de cette fonction sont multiples. Dans un premier temps, la visualisation de la fonction permet de mettre en évidence, d'une part les couches électroniques de cœurs des atomes, et d'autre part, un bassin dans le cas d'une liaison covalente, exemple de la liaison carbone-carbone dans l'éthane, ce bassin n'étant pas observé dans le cas d'une liaison ionique, cas extrême de NaCl (figure 3). Peu de temps après la publication de la fonction ELF, Silvi et Savin proposèrent [4] d'effectuer son analyse topologique. La visualisation graphique d'une molécule [5] permet, par la sélection d'une isosurface de la fonction ELF, de voir l'espace global de localisation de l'espèce étudiée (figure 4). L'augmentation de la valeur ELF définissant l'isosurface permet de faire apparaître les différents domaines de localisation dits *réductibles* lorsqu'ils contiennent plus d'un

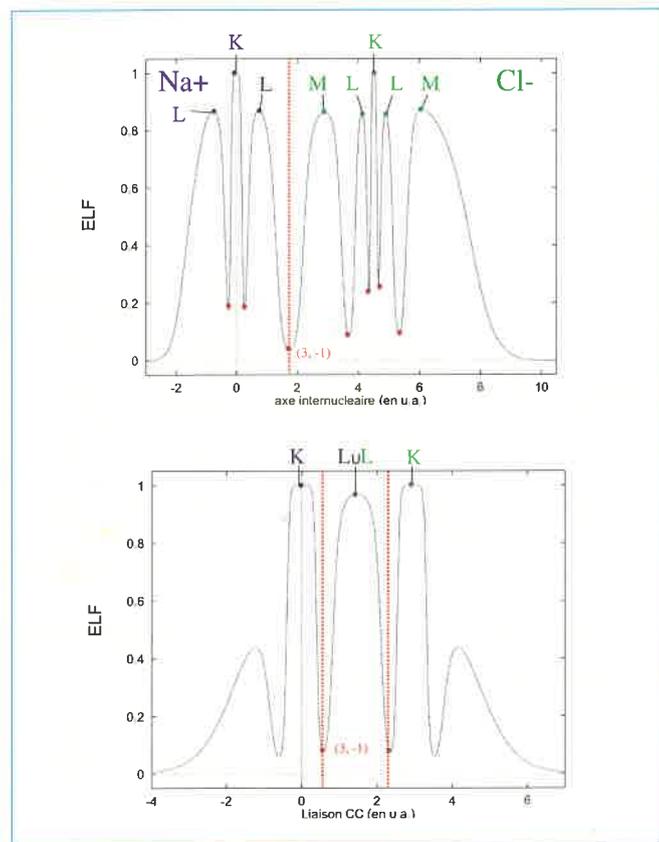


Figure 3 - Courbes de la fonction ELF le long du chemin de liaison. La topologie de NaCl présente deux bassins (Na⁺ et Cl⁻) délimités par une séparatrice (pointillés rouges) : c'est le cas d'une Interaction Sans Bassins Partagés (ISBP). Les couches électroniques du chlore (K, L et M) et du sodium (K et L) sont facilement identifiables. Dans le cas de C₂H₆, la création d'un attracteur (L∩L) caractérise une Interaction à Bassins Partagés (IBP).

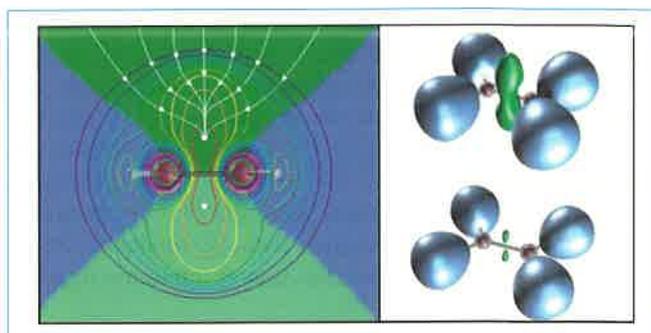


Figure 4 - La figure de gauche illustre quelques trajectoires (en blanc) qui aboutissent à l'attracteur de la liaison CC situé dans le plan médiateur de la molécule d'éthylène. En surimpression sont représentés les isocontours (carte géographique) de la fonction ELF. Par extension de cette notion, partie gauche de la figure, la représentation d'isosurfaces (surfaces ayant la même valeur de la fonction) permet de visualiser les domaines de localisations.

attracteur, ou qualifiés d'*irréductibles* lorsqu'ils n'en contiennent plus qu'un. L'évolution de la mise en évidence des divers bassins réductibles de la molécule en fonction de la valeur croissante de la fonction ELF constitue ce que l'on appelle le diagramme de bifurcation de la molécule. La figure 5 représente l'évolution de l'isosurface et du diagramme de bifurcation correspondant pour la molécule

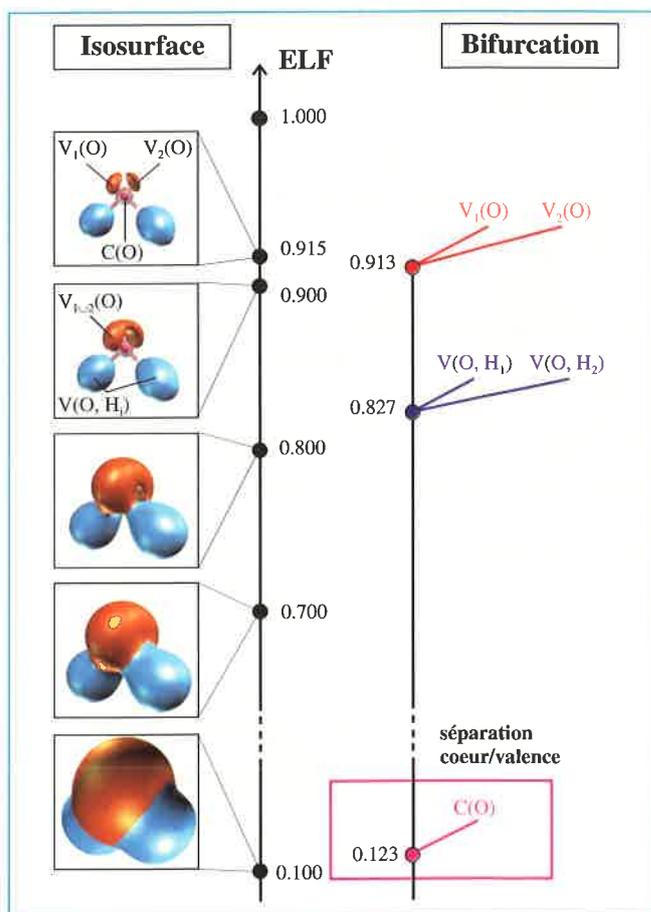


Figure 5 - Diagramme de bifurcation de la molécule d'eau. Pour une faible valeur de la fonction ELF, le domaine de localisation englobe toute la molécule. En augmentant petit à petit la valeur ELF, cette isosurface va se diviser pour donner soit des domaines irréductibles (ne comportant qu'un seul attracteur), soit des domaines réductibles qui se diviseront pour une plus forte valeur. Il est donc possible de hiérarchiser les bifurcations suivant la valeur de la fonction ELF. L'arbre qui en découle s'appelle un diagramme de bifurcation.

d'eau. Comme nous le verrons au cours du paragraphe consacré à l'étude topologique de la liaison chimique, l'analyse de ces arbres apporte un grand nombre d'informations.

La représentation graphique d'une molécule dans l'espace permet de voir que la partition obtenue avec ELF respecte une géométrie VSEPR (Gillespie) (figure 6). Par ailleurs, le schéma de représentation binaire de la liaison entre seulement deux atomes est dépassé, et il devient possible de caractériser les types de liaisons par leur ordre synaptique, à savoir le nombre de séparatrices existant avec les bassins de cœur des atomes. Un bassin monosynaptique, par exemple, possède une séparatrice avec un seul cœur, et représente chimiquement une paire libre ; un bassin disynaptique possède une séparatrice avec deux cœurs différents et représente une liaison covalente ; un bassin trisynaptique est connecté à trois cœurs, il s'agit d'une liaison tricentrique. La visualisation ELF de B_4H_4 permet ainsi de voir que les atomes de bore sont liés par des liaisons tricentriques disposées aux centres des faces du tétraèdre B_4 (figure 7).

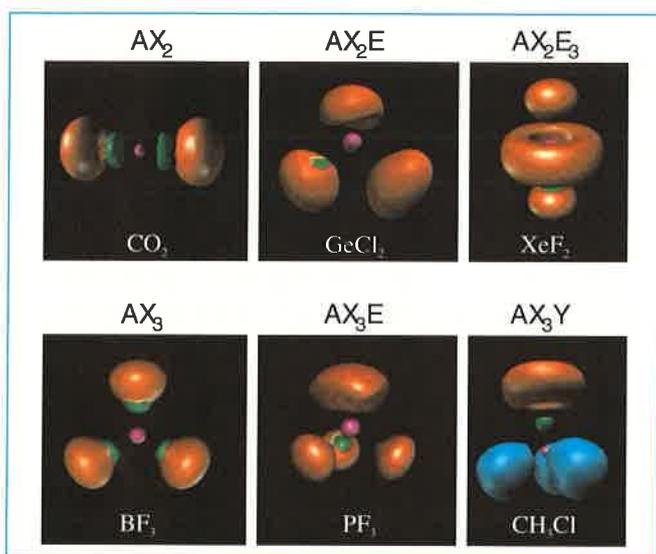


Figure 6 - La théorie VSEPR est destinée à prévoir la stéréochimie des molécules AX_nE_p , où A est un atome central entouré par n atomes X. A chaque liaison de AX_n est associé un doublet de valence noté également X. Il s'y ajoute éventuellement p doublets libres E, d'où la formule complète AX_nE_p . Selon cette théorie, c'est la condition de minimum de l'énergie de répulsion entre les doublets électroniques qui impose la stéréochimie.



Figure 7 - Liaisons dans B_4H_4 : à gauche, squelette supposé ; au centre, visualisation ELF ; à droite, squelette moléculaire résultant de l'analyse ELF.

L'étude structurale des molécules permet donc dans un premier temps d'essayer de répondre à un certain nombre de questions au sujet de composés de nature particulière. Tel fut le cas, par exemple, des composés hypervalents, classés comme tels en raison du nombre important de ligands autour d'un atome central, nombre plus important que la règle de

l'octet ne semble le prévoir *a priori*. L'analyse topologique de la fonction ELF permet d'accéder à des valeurs quantitatives telles que les populations des différents bassins définis [6]. La population N_A d'un bassin de volume Ω est défini par intégration de la densité électronique sur tous les points appartenant au bassin :

$$N_A = \int_{\Omega} \rho(r) dr$$

Ces populations sont des quantités réelles. L'abandon des nombres entiers tels que ceux utilisés dans le modèle de Lewis est en accord avec le cadre probabiliste et délocalisé de la mécanique quantique. Le décompte de la population de valence totale d'un atome se fait donc par la sommation des populations de tous les bassins connectés au cœur de cet atome. Par exemple, dans le cas de PF_5 et SF_6 , les populations de valence globales pour P et S sont environ respectivement de 5,3 et 6,2 électrons. Il apparaît alors que P et S, non seulement ne sont pas hypervalents, mais en plus sont hypovalents (par rapport à la règle de l'octet). L'étude ELF portant sur les populations des bassins existant entre l'atome central et les ligands a ainsi permis de mettre en évidence que dans un grand nombre de cas la règle de l'octet n'était pas dépassée. Il vaut mieux alors parler de composés hypercoordinés plutôt que de composés hypervalents [7].

Par delà l'analyse structurale, il est possible de chercher à analyser avec l'aide de l'ELF l'évolution d'une liaison au cours d'un processus chimique donné. La rupture ou non d'un bassin disynaptique de liaison au cours de l'étirement d'une liaison peut ainsi indiquer si cette liaison covalente provient d'une interaction à électrons partagés, ou bien correspond à une liaison dative, un atome apportant à lui seul les électrons de la liaison (figure 8). L'évolution d'une molécule peut donc se rapporter à l'étude des catastrophes pouvant avoir lieu au cours d'un processus donné [8]. Sans

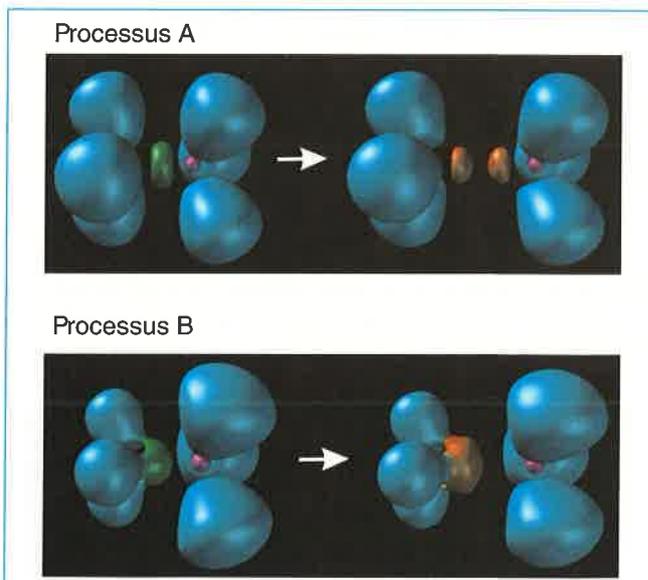


Figure 8 - La variation du nombre d'attracteurs lors d'un processus élémentaire est caractéristique de ce processus. Par exemple, la rupture d'une liaison covalente implique l'accroissement du nombre de bassins de valence (processus A) alors que ce nombre reste inchangé pour la rupture d'une liaison dative (processus B). Dans ce dernier cas, le bassin de liaison disynaptique devient un bassin monosynaptique.

chercher à classer les processus entre eux, la comparaison de la réactivité pour un même type de réaction permet d'introduire des index caractéristiques et prédictifs.

Pour illustrer les concepts introduits au sujet de l'ELF et de son analyse topologique, nous allons maintenant présenter de manière plus détaillée un certain nombre de résultats obtenus soit dans l'étude des solides (implications pour l'étude des matériaux, l'électronique, la catalyse...), soit dans l'étude d'une famille de composés afin de définir et de classer la nature d'une liaison chimique particulière, telle la liaison hydrogène, ou bien encore pour caractériser la réactivité comme dans le cas de la substitution électrophile sur les benzènes substitués.

Applications de l'analyse topologique de la fonction ELF

Les solides

A l'exception des métaux, les solides ne posent pas de problèmes particuliers quant aux types des liaisons qui assurent leur cohésion. La description des liaisons covalentes, datives ou hydrogène, fournie par la théorie topologique dans le cas des molécules et des complexes, demeure valable pour les cristaux ou les verres covalents, ioniques et moléculaires. La théorie de Lewis ne proposant aucun modèle de la liaison métallique, il faut se tourner vers la physique du solide pour disposer de modèles théoriques des métaux. Le modèle le plus simple est celui d'un gaz homogène d'électrons de densité constante dans lequel sont immergés les cœurs des atomes. Une description plus élaborée implique la résolution de l'équation de Schrödinger dans l'espace réciproque afin d'exploiter la périodicité des systèmes cristallins. Dans cette description, la signature de la liaison métallique est la fermeture du gap énergétique entre la bande de valence et la bande de conduction. La théorie topologique propose une description beaucoup plus chimique et surtout permet de représenter la liaison métallique dans l'espace direct comme il est possible de le voir sur la *figure 9* qui représente les domaines de localisation d'un cristal covalent, ici le diamant, et d'un cristal métallique, l'aluminium. Dans le cas du diamant, les domaines de liaisons entre chaque atome de carbone sont bien différenciés alors que pour l'aluminium ils forment un réseau tridimensionnel étendu sur l'ensemble du cristal parce que les valeurs de l'ELF à l'attracteur et aux points selles entre bassins sont pratique-

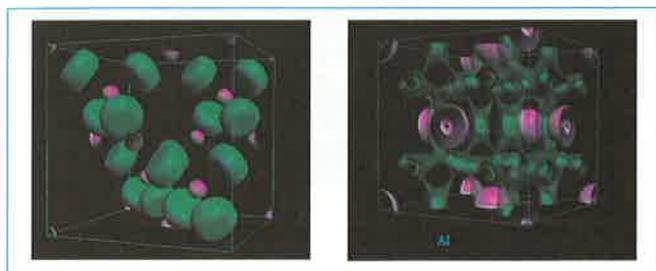


Figure 9 - La liaison chimique dans les solides : visualisation des domaines de localisation du diamant (système covalent) à gauche et du cristal d'aluminium (métal) à droite.

ment identiques. Ce réseau peut être alors interprété comme un ensemble de canaux de conduction. Il est remarquable de constater que ces canaux se développent préférentiellement dans un plan dans le cas de conducteurs anisotropes. Une autre différence notable concerne le nombre d'électrons par bassin : dans le cas du cristal covalent, la population de chaque bassin de liaison est voisine de 2 (la paire de Lewis). Par contre, dans les métaux, cette population est plus petite et souvent fractionnaire. Ainsi, pour l'aluminium, chaque bassin contient un sixième d'électron. Pour une même structure cristalline, le nombre d'attracteurs de valence dépend de la taille des cœurs : plus ceux-ci sont gros, plus les attracteurs de valence se situeront à une grande distance de ceux-ci. Il résulte que la liaison métallique est souvent multicentrique [9].

La liaison hydrogène

L'omniprésence des liaisons hydrogène dans la nature fait qu'elles ont été, et sont encore, très étudiées. On les trouve dans des systèmes allant de la glace aux molécules de la vie elle-même. Dans la plupart des macromolécules biologiques, elles assurent une part importante de la stabilité des structures spatiales observées, et leur rôle est en particulier fondamental quand, en agissant sur l'appariement et l'enroulement des nucléotides entre eux, elles interviennent finalement dans la structure de l'ADN, la molécule porteuse de nos gènes. L'eau, enfin, sans laquelle la vie ne serait pas concevable, doit ses propriétés peu communes aux liaisons hydrogène. Pour les chimistes, une liaison hydrogène (ou complexe de van der Waals) est définie classiquement comme une faible association entre des molécules et/ou des ions. L'interaction entre le donneur AH et l'accepteur B riche en électrons est assez faible, même si pour certains cas l'énergie de liaison est supérieure à 50 kJ.mol⁻¹. Du point de vue topologique, un complexe de van der Waals ne présente pas de bassin caractéristique d'une liaison chimique entre les molécules en interaction. Il s'agit là d'une interaction sans bassins partagés (ISBP). Néanmoins, la présence d'un point critique (3,-1) situé entre les deux partenaires AH et B, indique tout de même l'existence d'une liaison topologique. Outre la présence de ce point (3,-1), il est intéressant de comparer les diagrammes de bifurcation des différents systèmes (*figure 10*). Il apparaît que dans le cas de FH...NH₃, la bifurcation des cœurs a lieu avant la bifurcation de la valence, contrairement à FH...N₂. Compte tenu de ces remarques, il est possible de calculer un indice de bifurcation cœur/valence lié à la valeur de l'ELF au point (3, -1). Après avoir traité une série de composés, il a été démontré que cet indice est corrélé avec l'énergie de la liaison AH...B et de la fréquence de vibration AH [10].

Finalement, tout en permettant de classer les liaisons faibles entre elles, cet indice conduit à proposer, par un critère topologique, une définition de la frontière conceptuelle entre la liaison chimique proprement dite, et les interactions électrostatiques faibles : *une interaction entre deux fragments impliquant des changements dans leur topologie (nature des points critiques et diagramme de bifurcation) est caractéristique d'une liaison chimique.*

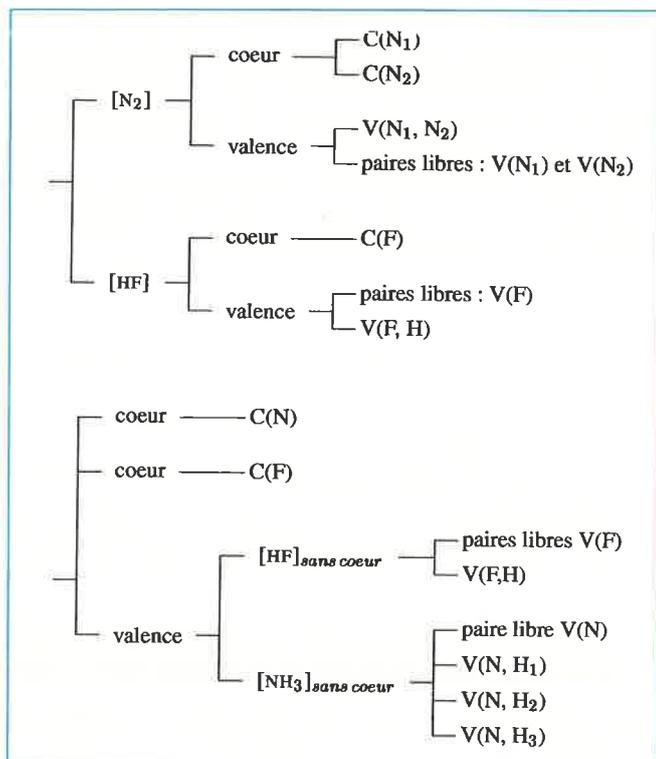


Figure 10 - Le diagramme de bifurcation de $FH...N_2$ est la somme des diagrammes de N_2 et HF . La formation de l'interaction entre ces deux partenaires n'engendre pas des modifications profondes dans la topologie du complexe. $FH...N_2$ fait partie de la famille des complexes de van der Waals. Pour le cas du complexe $FH...NH_3$, le diagramme de bifurcation montre que la bifurcation des coeurs a lieu avant la bifurcation de la valence. Ce complexe fait partie de la famille des liaisons hydrogène intermédiaires.

La substitution électrophile sur les benzènes substitués

Les règles d'orientation, établies empiriquement par Hollemann (1906), montrent que les substituants X fixés à un benzène peuvent être classés en deux groupes selon l'influence qu'ils exercent au niveau des sites réactionnels de la molécule.

Les substituants *op*-directeurs sont des groupements qui activent le cycle (par rapport au benzène) par effet donneur mésomère (électrodonneurs mésomères), ou par effet inductif (électrodonneurs inductifs). Les premiers sont principalement ceux qui portent, sur l'atome lié au cycle, une paire d'électrons non partagés qui peut être délocalisée sur le cycle par des liaisons π ($-O^-$, $-OR$, $-NR_2$ ($R = H$, alkyle), R (alkyle)). Les seconds sont ceux qui désactivent le cycle par effet inductif ou par hyperconjugaison (absence de résonance par les liaisons). C'est le cas des halogènes et des groupes halométhyles ($-Cl$, $-Br$, $-I$, $-CH_2Cl...$). Ils orientent la réaction essentiellement en *ortho* et en *para* de X . Tandis que les substituants *m*-directeurs désactivent le cycle et orientent la réaction essentiellement en *méta* de X comme les groupements fortement électroattracteurs ($-CO_2R$, $-COR$, $-NO_2$, $-CF_3$, $-NR_3^+$).

D'un point de vue topologique, la partition de l'espace moléculaire en régions d'appariement permet de localiser les centres électronégatifs de la molécule. Un atome très électronégatif, comme le fluor, a tendance à attirer un électron pour pouvoir compléter sa couche de valence à 8 suivant la

règle de l'octet. En termes topologiques, cet atome conservera plus longtemps sa couche de valence, c'est-à-dire que l'isosurface autour de cet atome se divisera plus tard que les autres. Cet effet est visible sur le *domaine aromatique* du benzène (figure 11). La valeur de l'ELF en ce dernier point de bifurcation, retranchée à la valeur de référence (système non substitué), définit un indice de réactivité (IR). Cet indice permet d'une part de prédire les sites du cycle les plus réactifs et, d'autre part, de comparer entre systèmes la force d'orientation des substituants [11]. Par ailleurs, les images des isosurfaces illustrent, d'une façon claire et simple, les règles de Holleman, ce qui leur confèrent un fort caractère pédagogique.

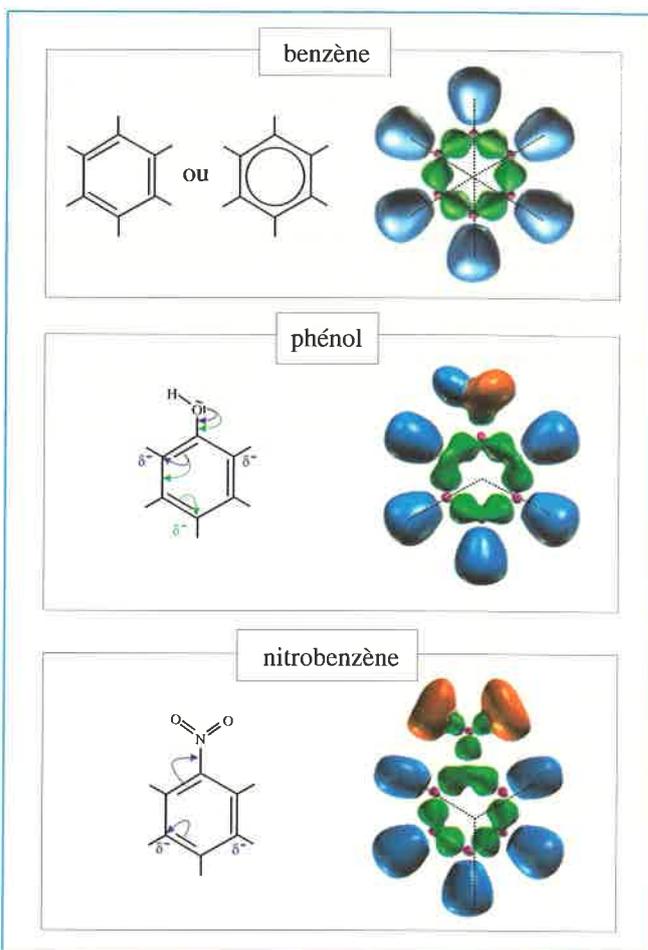


Figure 11 - La délocalisation des électrons sur le cycle du benzène (aromaticité) est assurée par l'existence d'un domaine aromatique (vert). Ce domaine bifurque sur les six centres pour une même valeur de ELF. Lorsqu'un substituant X est greffé sur le benzène, la bifurcation du domaine aromatique s'en voit changée : les sites activés possèdent un fort caractère nucléophile par rapport aux autres positions, ce qui induit une plus forte valeur de ELF. Dans le cas du phénol, le domaine aromatique bifurque en position *méta* puis en position *ortho* et *para*. Le substituant OH est donc *op*-directeur. Pour le nitrobenzène, la situation est inverse : la position *méta* bifurque en dernier. Le substituant NO_2 est *m*-directeur.

Conclusion

Nous avons pu voir comment, au cours des années, partant du besoin de rationalisation et de représentation, la notion de liaison chimique a pu évoluer. Du trait symbolique imaginé à l'aide d'une approche corpusculaire de l'électron et binaire

des interactions, nous sommes passés à une représentation issue de la description délocalisée d'un nuage électronique selon le langage de la mécanique quantique. Les méthodes présentées ici utilisent la topologie comme outil mathématique permettant de partager l'espace de manière non arbitraire, et se basent sur l'analyse d'une fonction de départ soit directement identique à la densité électronique, soit issue de la probabilité de paire, pour l'ELF. Cette dernière fonction extrait, de la densité électronique délocalisée, une information localisée permettant de mettre en évidence les structures de cœur des atomes, ainsi que les diverses composantes de leur valence (les paires libres, les liaisons - plus ou moins - covalentes, les liaisons multicentriques, la liaison métallique). L'analyse des attracteurs et des divers types de bassins permet de démontrer que leurs dispositions dans l'espace respectent les propriétés de symétrie de la molécule ainsi que la géométrie VSEPR prédite. De plus, il est possible d'affiner l'étude d'une liaison covalente en regardant le caractère datif, ce qui, d'une certaine manière, revient à regarder l'évolution d'une liaison. Cette évolution qui traduit un processus chimique donné, peut être étudiée dans le cadre d'une réaction particulière pour une série de molécules, afin d'essayer d'obtenir des outils d'analyse explicatifs et prédictifs. Enfin pour finir, toute étude structurelle peut s'appuyer sur des quantités non arbitraires, positions des attracteurs, populations des bassins, délocalisations entre bassins... Il est à noter aussi que cette méthode fournit un support visuel

pour l'enseignement de la chimie. De nombreuses pistes restent à explorer, que ce soit dans l'amélioration de la description obtenue par la fonction ELF, ou dans des études structurales ou de réactivité. Si du point de vue du quanticien la liaison est un mythe, du point de vue du chimiste elle correspond à une profonde réalité. Cet antagonisme favorise l'émergence de nouvelles méthodes théoriques dans le souci d'unification et de rationalisation des idées.

Références

- [1] Gillespie R.J., Nyholm R.S., *Quart. Rev. Chem. Soc.*, **1957**, *11*, p. 339.
- [2] Bader R.F.W., *Atoms in Molecules : A Quantum Theory*, Oxford Univ. Press, **1990**.
- [3] Becke A.D., Edgecombe K.E., *J. Chem. Phys.*, **1990**, *92*, p. 5397.
- [4] Silvi B., Savin A., *Nature*, **1994**, *371*, p. 683.
- [5] Pepke E., Murray J., Lyons J., Hwu T.-Z., *Sci. An.*, Supercomputer Computations Research Institute, Florida State University.
- [6] Noury S., Colonna F., Savin A., Silvi B., *J. Mol. Struct.*, **1998**, *450*, p. 59.
- [7] Noury S., *Contribution à la théorie topologique de la liaison chimique : analyse des populations et applications aux composés hypervalents*, thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie, **1999**.
- [8] Krokidis, Noury S., Silvi B., *J. Phys. Chem. A*, **1997**, *101*, p. 7277.
- [9] Silvi B., Gatti C., *J. Phys. Chem. A*, **2000**, *104* (5), p. 947.
- [10] Fuster F., Silvi B., *Theor. Chem. Acc.*, **2000**, *104* (1), p. 13-21.
- [11] Fuster F., Sevin A., Silvi B., *J. Phys. Chem. A*, **2000**, *104* (4), p. 852.