

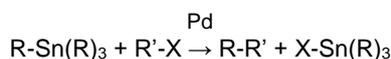
Complément à l'article « Empreintes électroniques de nouveaux systèmes : apport du couplage spectroscopie photoélectronique à rayonnement UV/théorie », Karinne Miqueu (*L'Act. Chim.*, 2012, 359, p. 27)

Annexe 1 - Glossaire

Les termes suivis d'un astérisque* dans le texte sont définis ci-dessous.

AIM (« atoms in molecules ») : l'approche AIM, ou encore théorie quantique des atomes dans les molécules (« quantum theory of atoms in molecules », QTAIM), a été développée par le professeur Richard Bader dès le début des années 1960 (Bader R., *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Oxford University Press, 1994 ; Bader R., *A quantum theory of molecular structure and its applications*, *Chemical Reviews*, 1991, 91, p. 893). Il s'agit d'un modèle de chimie quantique caractérisant la liaison chimique d'un système en se basant sur une approche topologique de la densité de charge. L'espace moléculaire est divisé en volumes atomiques contenant chacun exactement un noyau. Elle permet entre autres d'intégrer certaines propriétés de la densité sur le « volume d'un atome » de manière à accéder aux valeurs de certaines propriétés atomiques. En QTAIM, un atome est défini comme un système pouvant transporter de l'énergie et de la densité électronique, qui est localisé dans l'espace tridimensionnel. Chaque atome agit comme un attracteur local de la densité électronique et peut ainsi être défini en termes de courbures locales de la densité électronique. Elle permet une étude quantitative des interactions interatomiques et donne des informations sur les liaisons.

Couplage organométallique de Stille : réaction chimique entre un composé organostannique et un dérivé halogéné hybridé sp² avec un catalyseur au palladium conduisant à la formation de liaisons carbone-carbone :



Cyclovoltammétrie ou voltammétrie cyclique : méthode d'analyse pour détecter et caractériser des composés oxydables et réductibles en solution. On mesure un courant (ampère) en appliquant une tension (volt). De par la nature des porteurs de charges dans les matériaux organiques, il est possible de déterminer les positions des niveaux BV et HO à partir des potentiels électrochimiques obtenus respectivement par injection d'électrons (réduction du matériau organique) et par injection de trous (oxydation du matériau organique). Ces potentiels sont accessibles par voltampérométrie cyclique à balayage linéaire.

Effet σ -push-pull : effet dû à la présence de deux groupements à effet électronique contraire, un σ -attracteur et l'autre σ -donneur

ELF (« electron localization function ») : l'analyse de l'espace direct au moyen de la fonction ELF a été proposée par A.D. Becke et K.E. Edgecombe en 1990 (*J. Chem. Phys.*, 1990, 92, p. 5397), puis généralisée par B. Silvi et A. Savin en 1994 en se basant sur l'approche topologique de R. Bader (*Nature*, 1994, 371, p. 683). Cette fonction ELF est reliée à la répulsion entre électrons de même spin et peut être dérivée de la probabilité conditionnelle de trouver un électron de spin α en r sachant qu'un électron de même spin se trouve en r' . Elle permet de retrouver la localisation des paires libres et des liaisons covalentes dans une molécule. Elle s'exprime de la façon suivante :

$$\text{ELF}(r) = 1/(1+[D(r)/D_h(r)]^2)$$

avec $D(r)$ qui peut être relié à l'excès d'énergie cinétique dû à la répulsion de Pauli dans un système donné et $D_h(r)$ sa valeur dans le cas d'un gaz homogène d'électrons.

La fonction ELF est actuellement implémentée dans divers codes numériques de chimie théorique, tant pour le traitement de systèmes moléculaires que pour des systèmes plus étendus (cristaux). Elle s'est montrée adaptée à l'étude des différents types de liaisons chimiques (simple, double, à trois centres...), ainsi qu'aux mécanismes réactionnels.

NBO (« natural bond orbital ») : calculs permettant de décrire les liaisons chimiques d'un système en proposant une description localisée des populations qui traduit le modèle de Lewis auquel le chimiste est tout naturellement habitué. Ce type de calcul permet d'avoir des informations sur l'hybridation des liaisons et paires libres, et de quantifier les hyperconjugaisons négatives (interactions entre orbitales occupées et virtuelles).

Pnictogènes (Pn) : éléments de la quinzième colonne (N, P, As...) de la classification périodique. Le mot pnictogène est issu du grec *pnigēin* signifiant asphyxier ou étouffer.

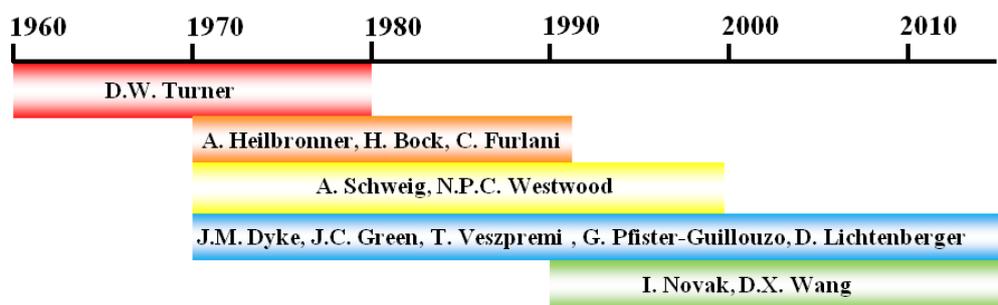
TD-DFT (théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps) : méthode quantique très utilisée en chimie pour déterminer les propriétés de nombreux systèmes en présence d'un potentiel dépendant du temps, comme un champ électrique ou magnétique. Le système étudié est supposé être au départ dans son état fondamental caractérisé par la densité électronique $\rho(r)$. Soumis à une perturbation dépendant du temps, sa densité $\rho(r,t)$ va également en dépendre. L'une des principales applications de la TD-DFT est la spectroscopie électronique. Elle permet entre autres d'avoir des informations sur les états excités, les transitions électroniques, les spectres de photo-absorption. Une autre application intéressante de la TD-DFT se situe dans le domaine de l'optique non linéaire.

Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) : c'est l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs quantiques des structures géométriques, électroniques, magnétiques de systèmes moléculaires puisqu'elle permet une bonne prise en compte de la corrélation électronique (interaction entre électrons). Il est ainsi possible de calculer les différentes propriétés de systèmes vrais (molécules réellement synthétisées) avec une bonne précision en limitant les temps de calcul. L'idée consiste à exprimer l'énergie totale d'un système polyélectronique comme une fonctionnelle de la densité électronique totale. Ce n'est qu'en 1964 que P. Hohenberg et W. Kohn proposèrent la formulation exacte de ce modèle (Inhomogenous electron gas, *Phys. Rev.*, **1964**, 136, p. B864). Ces auteurs ont démontré que toutes les propriétés, et en particulier l'énergie de l'état fondamental non dégénéré d'un système d'électrons, sont entièrement déterminées par la densité électronique de ce système. La dépendance de l'énergie par rapport à la densité n'est toutefois pas connue, mais la valeur exacte de la densité conduit au minimum de l'énergie du système. L'énergie est ainsi une fonctionnelle de la densité.

Thermolyse éclair : le composé à thermolyser traverse un tube chauffé sous une température élevée (800-1 000 °C). Il doit rester dans la zone chaude pendant un très court instant (10^{-3} s à 1 s). La thermolyse est effectuée de façon à ce que les concentrations en précurseur puis en espèces produites à l'intérieur de la zone chaude soient les plus faibles possibles (vide poussé). Les produits de thermolyse doivent être analysés aussitôt ou piégés pour les préserver d'évolutions ultérieures. Le système étudié peut être considéré comme dilué, ce qui permet d'éviter les réactions de réarrangement, dimérisation, polymérisation.

Annexe 2 - Laboratoires possédant un spectromètre SPE-UV en phase gazeuse

a) Groupes ayant utilisé ce type de spectromètre entre 1960 et 2011



b) Groupes utilisant encore la SPE-UV dans le monde en 2011 et domaines étudiés

