

Descripteur Dual: Nouvelles bases théoriques et applications récentes.

Christophe Morell,

ISA/University of Lyon1.

La réactivité chimique et la sélectivité d'un système chimique peuvent généralement s'interpréter en termes de réponses ou dérivées de l'énergie électronique du système à des perturbations extérieures. L'approche d'un réactant en est un exemple. Ces dérivées constituent un ensemble de descripteurs locaux et globaux à partir duquel le comportement chimique d'un système électronique peut être rationalisé. Lorsque l'énergie du système physique est basée sur la théorie de la Fonctionnelle de la densité électronique, cette approche est appelée DFT conceptuelle [1]. La DFT conceptuelle devrait reposer sur trois principes incontournables : l'observabilité, l'universalité et la rigueur mathématique [2] ; La compréhension de la réactivité chimique doit pouvoir être fondée sur des observables quantiques ; les outils développés doivent être indépendants du type de calcul ; les outils développés doivent être mathématiquement définis. Un dernier principe devrait être également pris en compte : l'interprétation. Idéalement, les outils développés devraient recouvrir un sens physique. Le descripteur dual [3,4] (DD) répond parfaitement à l'ensemble de ces critères.

$$f^{(2)}(r) = \Delta f(\vec{r}) = \left(\frac{\partial^2 \rho(\vec{r})}{\partial N^2} \right)_{v(\vec{r})} = \left(\frac{\delta \eta}{\delta v(r)} \right)_N$$

Le but de cette présentation est double. Il s'agira en premier lieu de présenter les bases physiques du descripteur dual et comment ces bases ont évoluées depuis la définition originale du descripteur [5,6]. En second lieu, il s'agira de présenter quelques applications du descripteur dual à l'interprétation de la régiosélectivité de réactions chimiques [7,8,9,10].

[1] Geerlings, P.; De Proft, F.; Langeneacker, W. *Chem. Rev.* **2005**, 109, 205

[2] Johnson, P.A.; Bartolotti, L.J.; Ayers, P.W.; Fievez, T.; Geerlings, P. *Charge Density and Chemical Reaction: a Unified View from Conceptual DFT, in Modern Charge Density Analysis* Editors: Carlo Gatti and Piero Macchi. Springer **2012**

[3] Morell, C.; Grand, A.; Toro-Labbé, A. *J. Phys. Chem. A.* **2005**, 109, 205

[4] Morell, C.; Grand, A.; Toro-Labbé, A. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, 425, 342

[5] Morell, C.; Ayers, P.W.; Grand, A.; Chermette, H. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13, 9601

[6] Tognetti, V.; Morell, C.; Joubert, L.; Chermette, H. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**

[7] Morell, C.; Grand, A.; Gutiérrez-Oliva, S.; Toro-Labbé, A. *Theoretical and Computational Chemistry*. Editors: Peter Politzer and Z.B. Maksic. Vol 17: *Theoretical Aspects of Chemical Reactivity*. Volume Editor: Alejandro Toro-Labbé. Elsevier. **2006**

[8] Morell, C *et al J. Chem. Theory Comput.* **2009**, 5, 2274

[9] Ayers, P.W. Morell, C.; De Proft, F.; Geerlings, P. *Chem. Eur. J.* **2007**, 8240

[10] Geerlings, P.; Ayers, P.W.; Toro-Labbé, A.; Chattaraj, P.K.; De Proft, F.; *Acc. Chem. Res.*, **2012**, 45 (5), pp 683–695