

8^e Rencontre des chimistes théoriciens francophones

Strasbourg, 16-20 septembre 2002

Après Gruissan (Aude) en 2000, la 8^e Rencontre des chimistes théoriciens francophones s'est tenue en 2002 à Strasbourg. Organisée par le Laboratoire de chimie quantique et modélisation moléculaire, UMR 7551 CNRS/ULP, elle a réuni dans les locaux de la Faculté de chimie quelques 150 participants venant essentiellement de France, mais aussi de pays voisins (Belgique, Suisse, Allemagne, Pologne) et de pays d'Afrique du Nord. Le colloque avait reçu le soutien financier du CNRS et de l'université Louis Pasteur de Strasbourg ainsi que des contributions de la ville de Strasbourg et de la région Alsace.

Aucun thème particulier n'avait été privilégié. Cependant, le choix avait été fait d'articuler le programme autour des méthodologies en émergence. Le programme incluait aussi deux conférences données par des expérimentateurs dans le domaine des nanotechnologies et dans celui de la photonique moléculaire.

Après l'ouverture du colloque par Madame le Maire de Strasbourg, Manuel Ruiz-López a, dans la première conférence, traité du développement de méthodes mixtes dans lesquelles sont associés à des calculs purement quantiques, des calculs de mécanique moléculaire ou de dynamique moléculaire. Ces méthodes sont utilisées pour étudier les propriétés de systèmes complexes comportant plusieurs centaines d'atomes, et notamment leur réactivité.

Une autre problématique, relativement récurrente de façon explicite ou implicite pendant le congrès, a été la détermination d'un potentiel analytique suffisamment précis pour la modélisation ultérieure de processus fins. Bernard Guillot a ainsi passé en revue les principaux potentiels utilisés pour la simulation de l'eau. Il a souligné dans sa conférence la difficulté à obtenir des potentiels

permettant de reproduire les données expérimentales dans des conditions extrêmes (par exemple, l'eau super-critique ou la glace amorphe dans le milieu interstellaire). La conférence de Claude Leforestier était, elle, centrée sur la construction d'un potentiel suffisamment flexible pour le dimère de l'eau, c'est-à-dire dépendant explicitement des douze degrés de liberté du dimère. La détermination précise des surfaces ou des courbes d'énergie potentielle par des calculs *ab initio* était aussi au cœur des exposés de Pavel Rosmus (étude de la dissociation de l'ozone en oxygène atomique et en oxygène moléculaire), de Benjamin Bouvier (pour l'analyse des transferts de charge dans des agrégats moléculaires chargés), et de Benoît Braïda (pour la liaison à trois électrons dans les anions radicaux). Stéphane Humbel a présenté une analyse de la liaison hydrogène dans le formalisme de la théorie Valence-bond. Dans le but de calculer les énergies d'interaction moléculaire, Georg Jansen a décrit un nouveau potentiel d'échange-corrélation et son utilisation dans une méthode combinant fonctionnelles de la densité et théorie de la perturbation avec adaptation de symétrie. La théorie de la perturbation avec adaptation de symétrie a également été utilisée par Robert Moszynski pour déterminer l'énergie potentielle de l'état fondamental et des premiers états excités du dimère de calcium, en incluant les corrections relativistes ainsi que les corrections adiabatiques nucléaires et la contribution des effets de retard à très longue portée. Cette détermination lui a permis de décrire de façon théorique le spectre de photoassociation du calcium.

Plusieurs communications traitaient d'études de spectroscopie. Benoît Champagne a exposé la méthode qu'il a utilisée pour simuler *ab initio* les spectres Raman et hyper-Raman, notamment la façon d'obtenir les intensités des transitions via

une approche Hartree-Fock dépendante du temps. André Nauts a montré comment la combinaison de la réduction de la dimensionnalité (c'est-à-dire la considération des seules coordonnées actives dans le processus étudié) et du calcul numérique de l'opérateur énergie cinétique, permet de simuler la spectroscopie de molécules relativement grandes avec un nombre important de degrés de liberté. Confronté à un problème similaire, Philippe Carbonnière a développé, en prenant la molécule d'acétonitrile pour exemple, une approche facilitant d'une part le calcul de la forme analytique de la fonction potentielle, et d'autre part la réduction de dimensionnalité. La spectroscopie IR était aussi au cœur de la présentation de Philippe Maître qui a relaté une étude couplée théorie/expérience sur l'activation du méthane par des cations métalliques ainsi que par photofragmentation. En ce qui concerne le domaine de spectroscopie UV-visible, Valérie Vallet a détaillé le calcul des spectres électroniques d'indole et de pyrrole, l'objectif ultime de l'étude étant d'étudier la dynamique de photodissociation du proton. Valerio Olevano a décrit les méthodologies utilisées dans le groupe de Lucia Reining pour rendre compte des excitations électroniques dans les solides. Il a illustré sa présentation par des résultats basés sur la DFT dépendante du temps (TD-DFT) pour différents systèmes comme le graphite ou l'oxyde de titane. La méthode TD-DFT a également été utilisée par C. Adamo pour étudier les spectres UV de complexes de ruthénium présents dans certains colorants. L'accord entre spectre théorique et spectre expérimental est bien meilleur quand les effets de solvant sont inclus via un modèle de continuum polarisable.

Des exposés traitant de simulations de dynamique étaient aussi au programme du colloque. Michèle

Desouter-Lecomte a décrit une méthodologie permettant de traiter des systèmes avec de nombreux degrés de liberté, dans le but notamment d'étudier la dynamique quantique dans les régions critiques des surfaces d'énergie potentielle. Des résultats de modélisation, par une méthode mixte classique-quantique, de la dynamique après excitation femtoseconde et de la décohérence vibrationnelle de I_2 ont été rapportés par Christoph Meier. Thierry Stoecklin a présenté les méthodes de dynamique inélastique qui lui ont permis d'étudier la réactivité de molécules neutres et d'atomes à très basse température, de même que la désexcitation vibrationnelle de molécules simples par collisions ultra froides avec les atomes du milieu interstellaire. D'autres communications faisaient état de l'utilisation de calculs de dynamique Car-Parrinello pour étudier une réaction de décarboxylation dans un complexe organométallique du ruthénium (H. Gérard), les effets de solvant sur le comportement de complexes peroxovanadates en solution aqueuse (R. Schurhammer) ou l'interaction de $TiCl_4$ avec une surface de $MgCl_2$ présentant des lacunes en chlore (K. Costuas).

La modélisation de la structure et de la réactivité de solides ou de surfaces a donné lieu à plusieurs communications. Pour $\alpha-NaV_2O_5$, Marie-Bernadette Lepetit a exposé comment ses calculs de la mise en ordre de charge (calculée très faible) et de la mise en ordre de spin (calculée forte) lors de la transition résolvait la contradiction apparente entre les résultats des expériences sensibles à la charge et ceux des expériences sensibles au spin. Dans le cadre d'un projet de simulation de l'époxydation d'éthylène sur de l'argent, Marie-Laure Bocquet a étudié par des calculs DFT l'adsorption de l'oxygène atomique sur les couches superficielles et sous-jacentes de la surface [111] d'Ag, de même que la structure à haut recouvrement du film d'oxyde d'argent. Les caractéristiques géométriques de l'attaque de la molécule d'éthylène ont été également déterminées et discutées lors de cet exposé. Considérant aussi l'éthylène comme molécule prototype, Daniel Simon a relaté les résultats de son étude DFT de l'hydrogénation de cette molécule sur une surface de palladium déposé

sur du nickel [110]. Ils montrent notamment un abaissement de l'énergie d'activation lorsqu'on passe d'une surface de palladium pur à une surface de palladium déposée sur nickel.

En ce qui concerne les systèmes organométalliques, Éric Clot a souligné l'intérêt d'utiliser les méthodes mixtes pour mettre en évidence et modéliser des interactions faibles ligand-ligand dans des complexes organométalliques de l'iridium. Les phénomènes de solvation ont été abordés par Serge Antonczak qui a donné les premiers résultats, portant sur le zinc, d'une étude systématique DFT du comportement des cations de métaux de transitions en présence des solvants DMSO, DMF, THF, CH_3CN et CH_2Cl_2 .

Un certain nombre d'exposés étaient plus spécifiquement tournés vers la description de méthodes de calcul ou d'analyse de résultats. Trond Saue a ainsi décrit le code DIRAC pour les calculs relativistes moléculaires à quatre composantes, en particulier le module DFT récemment mis en place et qui comprend, outre le calcul de l'énergie, celui des propriétés moléculaires. Michel Caffarel a expliqué les bases de la nouvelle approche Monte Carlo quantique qu'il a développée pour le calcul de ces propriétés moléculaires avec une précision comparable à celle du calcul de l'énergie. Daniel Maynau a décrit une méthode permettant l'utilisation d'orbitales localisées dans des situations où l'inclusion de la corrélation électronique représente un problème multiréférences. Christophe Chipot a présenté le code OPEP (pour « optimally partitioned electric properties ») qui permet une description en multipôles et polarisabilités distribués. Éric Cancès a abordé certains problèmes numériques qui peuvent être rencontrés dans les simulations DFT de systèmes métalliques (soit au niveau de la convergence SCF, soit dans l'optique du « linear scaling »), ainsi que les moyens de les résoudre.

Deux conférences « expérimentales » particulièrement intéressantes jalonnaient ce parcours théorique. Christian Joachim a introduit un auditoire attentif à la magie des molécules-machines, depuis leur utilisation en microscopie à effet tunnel jusqu'aux

molécules nanomécaniques, soulignant le rôle des calculs DFT ou de mécanique moléculaire dans la conception et l'interprétation des expériences. Jean-Pierre Sauvage s'est focalisé sur la synthèse de complexes organométalliques polynucléaires mimant les transferts d'électrons ou d'énergie observés dans les systèmes naturels, ainsi que sur la mise au point de machines ou de moteurs moléculaires mis en mouvement photochimiquement. Ici aussi, la caractérisation des états excités des systèmes peut tirer parti des calculs théoriques.

Deux soirées étaient réservées aux communications par affiche, au nombre d'une centaine, et dont certaines avaient été sélectionnées pour une présentation orale supplémentaire ultra rapide. Ces soirées, très conviviales, ont été l'occasion d'échanges nombreux et animés.

Les participants ont pu également apprécier, lors de l'après-midi du jeudi, les curiosités artistiques et architecturales de Strasbourg au travers de la promenade en bateau sur les canaux de la vieille ville ou pendant la visite de la cathédrale. La soirée s'est achevée par un banquet au cours duquel a été annoncée l'organisation de la **9^e Rencontre en septembre 2004** par l'équipe de chimie théorique du Laboratoire de chimie structurale de l'université de Pau.

De l'avis de tous les participants, cette 8^e Rencontre a été un succès, comme l'a souligné Philippe Millié dans ses mots de conclusion. Il s'est réjoui de la vitalité de la communauté des chimistes théoriciens, très perceptible au cours du colloque. Il a aussi souligné combien les contributions faisaient apparaître l'étendue et la diversité des problèmes qui peuvent être maintenant traités par des simulations numériques. Il a toutefois insisté sur le fait que les chimistes théoriciens doivent sans relâche chercher à préciser les limitations de ces simulations pour garantir la fécondité du dialogue théorie/expérience.

Alain Dedieu