

La chimie théorique, Cendrillon de l'Université française

Jean-Louis Rivail

Résumé	L'avènement de la mécanique quantique a permis de comprendre la structure électronique des atomes et elle est vite apparue comme permettant l'explication du phénomène de liaison chimique. En France, les applications de la mécanique quantique à la structure moléculaire ont commencé pendant la Seconde Guerre mondiale, mais la chimie théorique a longtemps eu un statut secondaire jusqu'à ce que les développements extraordinaires de l'informatique en fassent un outil de prédiction pour la chimie.
Mots-clés	Chimie théorique, chimie quantique, mécanique moléculaire, orbitales, Hartree-Fock, DFT, histoire.
Abstract	History of theoretical chemistry in France The advent of quantum mechanics allowed to understand the electronic structure of atoms and soon appeared as able to explain chemical bonds. In France, the applications of quantum mechanics to molecular structure started during the Second World War, but theoretical chemistry was considered as a secondary science until, in connexion with the extraordinary development of computational science, it became a predictive tool for chemists.
Keywords	Theoretical chemistry, quantum chemistry, molecular mechanics, orbitals, Hartree-Fock, DFT, history.

La naissance d'une nouvelle discipline

Une ère nouvelle a commencé en décembre 1899 lorsque Max Planck publia sa théorie des quanta. Il devenait envisageable que les nombreuses questions posées par la structure électronique des atomes trouvent dans ces concepts de discontinuité une voie pour des réponses, ne serait-ce que qualitatives, et le modèle atomique de Bohr (1913) en est une illustration. Mais cette révolution en a entraîné d'autres d'une grande importance. En 1905, Albert Einstein démontrait le caractère corpusculaire de la lumière qui introduisait une dualité onde-corpuscule et finalement Louis de Broglie, en 1924, étendait cette dualité aux corpuscules matériels avec la mécanique ondulatoire. Deux années plus tard, partant de cette nouvelle mécanique et de l'équation des ondes, Erwin Schrödinger établissait l'équation fondamentale de ce qui allait s'appeler, à la suite de l'École de Copenhague, la *mécanique quantique*. Cette équation peut s'écrire sous la forme d'un opérateur différentiel du deuxième ordre dont les valeurs propres sont égales à l'énergie du système de particules dans le cas des états stationnaires et les fonctions propres constituent les fonctions d'onde du système, dont le carré du module donne la densité de probabilité de présence des particules en chaque point de l'espace pour l'état considéré. On retrouve la quantification de l'énergie et la notion de trajectoire disparaît.

Les années 1920 ont été particulièrement riches en événements importants. On peut citer la théorie du spin de l'électron et du noyau, confortée par l'équation de Dirac (1928) qui étend l'équation de Schrödinger au cas relativiste.

Cette nouvelle mécanique était ce que tout le monde attendait pour comprendre le comportement des électrons dans les atomes et les molécules. Très vite, la résolution de l'équation de Schrödinger pour l'atome d'hydrogène a montré

la puissance de cette nouvelle théorie qui fournissait, sans hypothèses *ad hoc*, l'énergie des différents états de cet atome ainsi que leurs caractéristiques. Le cas des atomes à plusieurs électrons est considérablement plus compliqué car il s'agit d'un redoutable problème « à N corps » qui nécessite une approche par approximations successives. Le premier niveau d'approximation consiste à décrire chaque électron dans le champ moyen du noyau et des autres électrons. On obtient ainsi un ensemble de fonctions monoélectroniques, qui remplacent les orbites du modèle de Bohr et que l'on ne tarda pas à appeler orbitales, ou spinorbitales lorsqu'une fonction de spin leur est associée. Dans l'approche Hartree-Fock, elles sont obtenues à l'aide de fonctions d'essai dépendant de plusieurs paramètres qui permettent de calculer l'énergie à partir de la fonction d'onde multiélectronique. La méthode du champ auto-cohérent (en anglais SCF pour « self consistent field ») consiste en un calcul variationnel (minimisation de l'énergie) qui conduit au choix optimal des paramètres, mais le résultat est entaché d'une erreur systématique appelée énergie de corrélation que l'on peut tenter de réduire au moyen de calculs plus sophistiqués mais considérablement plus lourds.

Le cas des molécules introduit une difficulté supplémentaire due à la présence de plusieurs noyaux. Dès 1927, Walter Heitler et Fritz London s'intéressèrent à la molécule H₂ en traduisant la notion chère aux chimistes de mise en commun des deux électrons, par une fonction d'onde électronique, combinaison des produits des deux spinorbitales atomiques satisfaisant le principe de Pauli. Cette approche conduit effectivement à la mise en évidence d'une liaison entre les deux atomes, mais la configuration d'énergie minimum correspond à une distance interatomique supérieure à la valeur expérimentale. Par la suite, un calcul variationnel combinant à la fonction de Heitler et London deux fonctions correspondant chacune au cas où les deux

électrons sont localisés autour de l'un et l'autre des deux noyaux (liaisons ioniques) fournira une représentation plus proche de la réalité. Cette approche sera par la suite généralisée, notamment par Linus Pauling, sous la forme de la *théorie de la liaison de valence* (« valence bond theory »), toujours en usage de nos jours. Elle servira aussi de support théorique à la description qualitative de la distribution électronique dans les molécules connue sous le nom de mésomérie.

Au début des années 1930, Robert Mulliken remarqua des similitudes entre les spectres électroniques des petites molécules et ceux des atomes. Il proposa de représenter les électrons, comme dans les atomes, au moyen de fonctions monoélectroniques distribuées sur l'ensemble de la molécule. Ce sont les orbitales moléculaires que l'on chercha à représenter sous la forme de combinaisons linéaires des orbitales des atomes constituant la molécule : *approximation LCAO* (pour « linear combination of atomic orbitals »). Le calcul revient à celui des coefficients de ces orbitales atomiques dans chaque orbitale moléculaire dans une approche SCF de Hartree-Fock, ce qui a pour conséquence des calculs lourds, difficiles à mener à bien à l'aide des moyens disponibles à l'époque. Les premiers calculs sur des molécules polyatomiques étaient fondés sur la remarque que dans les hydrocarbures insaturés plans, les orbitales de type π ne se combinent pas avec celles du squelette σ pour des raisons de symétrie, et que les orbitales atomiques de valence qui interviennent sont toutes identiques. Cette approche permit de rationaliser simplement de nombreuses propriétés de ces composés, d'autant plus que son extension aux molécules hétéroatomiques pouvait se faire simplement. Les énergies relatives des orbitales moléculaires, quelle que soit la méthode utilisée pour leur calcul, ainsi que leurs propriétés de symétrie, ont permis d'établir de nouvelles méthodes d'analyse des propriétés moléculaires et une chimie dite orbitale.

Concernant les systèmes moléculaires complets, le calcul non empirique (équations de Roothaan) fait appel à un très grand nombre d'intégrales étendues à tout l'espace mettant en jeu des produits de deux à quatre orbitales atomiques, ce qui représente un difficile problème de calcul numérique qui n'a trouvé de solution générale qu'avec le développement de la puissance des ordinateurs et le remplacement, au cours des années 1960, de l'exponentielle intervenant dans la partie radiale des orbitales atomiques par une combinaison de gaussiennes facilitant grandement le calcul des intégrales. C'est le principe des méthodes dites *ab initio* dans lesquelles les seuls paramètres sont ceux qui définissent les orbitales utilisées dans le calcul.

Le calcul des dérivées premières et secondes de l'énergie et les rapides développements du calcul numérique permettent la détermination automatique des géométries d'équilibre, et plus généralement des points stationnaires de la surface d'énergie d'une molécule ou d'un ensemble de molécules, ouvrant ainsi la voie aux études des forces intermoléculaires et de la réactivité chimique. John Pople a été l'un des principaux artisans de ces progrès technologiques et de leur diffusion grâce à des logiciels conviviaux.

Dans le même temps, le développement de méthodes dites post Hartree-Fock, permettant de prendre en compte une partie plus ou moins importante de l'énergie de corrélation et de corriger les résultats de l'approximation LCAO, rend possible des calculs d'une précision qui dépasse parfois celle de déterminations expérimentales.

Une petite révolution s'est produite à partir de 1965, année où Walter Kohn et ses collaborateurs ont démontré que toutes les propriétés d'un système d'électrons, y compris l'énergie, pouvaient s'obtenir à partir de la densité électronique totale. Malheureusement, on ne connaît pas la fonction de la densité qui permet de faire le calcul. Une analyse des divers termes qui contribuent à l'énergie et de certaines de leurs propriétés permet de proposer des expressions plus ou moins empiriques qui interviennent dans des méthodes dites de la *fonctionnelle de la densité* (DFT, « density functional theory ») qui rendent compte d'une partie de l'énergie de corrélation dans des calculs où la fonction d'onde demeure exprimée à l'aide d'orbitales moléculaires. Chacune des diverses fonctionnelles, largement utilisées, a des avantages et des limites bien répertoriées, concurrençant ainsi les méthodes Hartree-Fock.

Plus récemment, les méthodes dites de la fonctionnelle de la densité dépendant du temps (TD DFT, « time-dependent DFT ») se sont révélées être des outils de choix pour l'étude des états excités.

Les méthodes modernes de la chimie théorique sont particulièrement bien adaptées au calcul des forces inter- et intramoléculaires permettant de paramétrer des champs de forces classiques qui sont maintenant très utilisés dans la modélisation statistique des systèmes à très nombreux degrés de liberté (macromolécules ou liquides moléculaires) au moyen de méthodes du type Monte Carlo ou dynamique moléculaire. Enfin, les méthodes du type Car-Parrinello couplent le calcul de l'énergie et celui des forces, permettant une simulation statistique directe de systèmes dont la taille est encore limitée pour des raisons de temps de calcul et de taille de mémoire.

La chimie théorique en France

En France, comme ailleurs, les premiers travaux ont porté sur la structure électronique des atomes, mais n'ont pas été très nombreux. On peut citer la contribution de Léon Brillouin sur l'atome d'hélium et le théorème qui porte son nom (1933) ou les travaux de Philippe Pluvinage à Besançon sur le calcul d'orbitales atomiques.

La chimie théorique, au sens de la chimie quantique, y est apparue assez tardivement en comparaison avec les pays anglo-saxons et a longtemps été le parent pauvre dans l'université française. Jusque dans les années 1980, son développement a surtout été soutenu par le CNRS sans que la situation française aurait été catastrophique. À titre d'exemple, à Nancy, il a fallu attendre 1989 pour qu'un premier jeune enseignant-chercheur dans la spécialité soit recruté, et encore grâce au fait que le poste avait été explicitement étiqueté chimie théorique.

Les pères fondateurs

On peut dater la naissance de la chimie théorique au sens moderne du terme en France dans l'immédiat après-guerre, à l'Institut du Radium où, avec la complicité d'Irène et Frédéric Joliot-Curie, un jeune physicien du nom de Raymond Daudel commença à s'intéresser aux calculs moléculaires. C'est là qu'Alberte Pullman prépara la première thèse de chimie théorique soutenue en France, en 1946. Jean Barriol, qui ramenait de captivité des travaux de mécanique quantique moléculaire, fut le premier titulaire d'une chaire de chimie théorique, créée à Nancy en 1948.



Les fondateurs de la chimie théorique en France.

De gauche à droite : Raymond Daudel (1920-2006), Alberte (1920-2011) et Bernard Pullman (1919-1996), Jean Barriol (1909-1989) et Gaston Berthier (1923-2009).

Cette même année, du 12 au 16 avril, se tenait à Paris, sous l'égide de la Société de Chimie physique, un « Colloque international de la liaison chimique » qui réunissait les meilleurs spécialistes étrangers de la spécialité.

En 1954, Bernard Pullman est nommé professeur de chimie théorique à Paris et, avec son épouse Alberte, il organise un laboratoire en relation étroite avec l'École Normale Supérieure. Auparavant, cette équipe s'était adjointe un collègue qui deviendra rapidement une figure de proue de la chimie théorique française, et ce, jusqu'à sa mort en 2009, à l'âge de 86 ans : Gaston Berthier qui apporta une contribution tout à fait remarquable aux méthodes de calculs post Hartree-Fock. En 1959, ce laboratoire migra vers l'Institut de Biologie Moléculaire pour fonder le Laboratoire de biochimie quantique. De son côté, Daudel fondait le Centre Français de Chimie Théorique qui deviendra, en 1959, le Centre de Mécanique Ondulatoire Appliquée (CMOA). Dans les années 1960, ces deux institutions parisiennes jouent un rôle capital dans le développement de la discipline, avec les séminaires du CMOA et des écoles d'été qui ont lieu à Menton. C'est là que se sont formés la plupart de ceux grâce à qui la chimie théorique française a pu relever le défi de combler son retard et qui prirent l'habitude de se rencontrer au cours des « Réunions des chimistes théoriciens français » (puis francophones) à partir de 1984.

Ces débuts ont profité de l'édition d'ouvrages qui feront date : les deux traités de mécanique quantique de Barriol (*Mécanique quantique* en 1952, PUF, et *Éléments de mécanique quantique* en 1966, Masson), *Les théories électroniques de la chimie organique* des Pullman (1952, Masson) et *Quantum Chemistry* de Daudel, avec Roland Lefèvre et Carl Moser (1959, Interscience Publishers).

La première génération

En 1957, André Julg, qui avait préparé une thèse théorique à l'École Normale Supérieure, arrivait à Marseille pour y fonder un laboratoire de chimie théorique. D'autres jeunes universitaires, issus eux de laboratoires expérimentaux en chimie physique ou organique, faisaient le choix d'une approche théorique de leur spécialité. Ce fut le cas de Jean Hoarau, formé à la magnétochimie, qui créa un groupe de chimie théorique dès 1956 à Bordeaux, suivi par Claude Guérillot à Rennes dans le domaine de la chimie

organométallique, puis de Jean Deschamps à Pau (1968), où la chimie expérimentale s'est développée en étroite relation avec la théorie.

Par ailleurs, le très actif noyau parisien a commencé, à la même époque, à essaimer dans la région parisienne. Ce fut le cas de Roland Lefèvre, qui rejoignit le Laboratoire de photophysique d'Orsay, ou de Josiane Serre qui, prenant la sous-direction puis la direction de l'École normale supérieure de jeunes filles (ENSJF), transporta son activité dans le laboratoire de Montrouge.

Le cas de Toulouse est un peu particulier. Au départ, c'est un physicien, Philippe Durand, travaillant au remplacement des couches internes des atomes par des pseudopotentiels, qui accueillit deux chercheurs CNRS, transfuges de Paris : Jean-Paul Malrieu en 1974, puis Jean-Pierre Daudey quatre ans plus tard. L'arrivée de ces deux spécialistes de calculs post Hartree-Fock performants constitua le point de départ d'un important groupe de chimie théorique, dont les activités très variées se situent à la frontière avec la physique.

Pour compléter l'évocation de ce qui fut la première vague de créations de groupes de théoriciens hors de Paris, il convient de citer deux jeunes maîtres de recherche (DR2 dans la nomenclature actuelle) invités à créer de toutes pièces une équipe de théoriciens : en 1964, au Laboratoire de chimie physique d'Orsay, Lionel Salem développa un groupe orienté vers la théorie de la réactivité chimique et la dynamique réactionnelle, et en 1968 à Strasbourg, Alain Veillard orienta son activité vers les composés de métaux de transition.

Avant de clore l'inventaire de cette époque quelque peu héroïque, il convient de signaler le groupe que Bernard Lévy, en provenance de l'ENSJF et spécialiste des calculs post Hartree-Fock élaborés, créa au sein du Laboratoire de Physicochimie des Rayonnements d'Orsay en 1986.

Cette liste, à laquelle s'ajoute le laboratoire de Nancy, donne un aperçu de la géographie des groupes constitués de chimie théorique en France pendant de nombreuses années, si l'on ne prend pas en compte quelques individualités isolées au sein de laboratoires expérimentaux. Ce n'est qu'au début des années 1990 que l'on commencera à voir fleurir des groupes de théoriciens dans la plupart des universités, souvent en relation avec les préoccupations des expérimentateurs locaux et dont l'activité est décrite dans les articles de ce numéro spécial.

Les moyens de calcul

Les pionniers n'ont disposé, pendant longtemps, que des moyens traditionnels de calcul dont les plus élaborés étaient les calculatrices mécaniques de bureau. André Julg estimait à plus de 4 000 heures le temps passé au calcul SCF du système π de l'azulène (dix électrons) qui nécessite l'évaluation d'environ 4 500 intégrales et un calcul itératif qui, dans le cas considéré, convergait mal et l'a obligé à mettre au point une procédure originale.

Les chercheurs parisiens ont assez rapidement eu accès à un ordinateur électronique adapté à leurs besoins de l'époque. En province, la situation était moins favorable et exigeait des chercheurs qu'ils adaptent leurs programmes de recherche aux moyens dont ils disposaient. À Nancy, où un centre de calcul a rapidement vu le jour, la configuration de l'ordinateur, dans les années 1970, était définie par les besoins de la lexicographie et convenait mal pour le calcul scientifique. Seules les méthodes semi-empiriques pouvaient raisonnablement être employées pour les calculs moléculaires. Le choix fut fait de développer pour ces méthodes des modules de calcul annexes en vue de leur utilisation ultérieure dans des calculs *ab initio*. C'est ainsi que, grâce au talent de programmeur de Daniel Rinaldi, fut développé le premier module simulant les effets de solvant dans un calcul quantique à l'aide d'un modèle de milieu continu. Le principe de ce modèle est à la base des méthodes dites de champ de réaction auto-cohérent (en anglais SCRF, « self-consistent reaction field ») dont diverses variantes sont encore utilisées de nos jours dans des calculs de routine.

À l'époque, la principale ressource de calcul était le Centre Inter-Régional de Calcul Électronique (CIRCE) situé à Orsay et il n'était pas rare de voir les provinciaux prendre le train avec leurs longs cartons de cartes perforées pour s'y rendre.

La révolution est venue avec l'apparition des stations de travail qui permettaient d'effectuer au laboratoire des calculs d'une certaine importance, et de la téléinformatique qui donne maintenant accès depuis le laboratoire aux centres de calcul du monde entier.

La mécanique statistique

Les propos qui précèdent concernent essentiellement la chimie dite quantique, mais les systèmes moléculaires présentant un grand nombre de degrés de liberté ne peuvent être raisonnablement traités en ne considérant qu'une seule configuration. La théorie statistique des liquides moléculaires avait été abordée dès les années 1930 par Jean Yvon, mais il est vite apparu qu'une approche générale de divers systèmes (liquides, solutions, macromolécules) pouvait être abordée par des simulations numériques au moyen de méthodes connues sous le nom de Monte Carlo ou dynamique moléculaire, techniques auxquelles Loup Verlet à Orsay a apporté une contribution significative. Dans cette spécialité et plus proche de la chimie, il convient de signaler le Laboratoire de physique théorique des liquides fondé par Savo Bratos en 1969 à l'Université Pierre et Marie Curie (Paris 6), dont l'activité fait une place importante à la physicochimie des liquides moléculaires.

On ne peut pas cacher que calculer les énergies de millions de configurations pouvant comporter plusieurs milliers d'atomes au moyen des méthodes, même simplifiées, de la chimie quantique est encore difficilement envisageable de

nos jours. L'utilisation de champs de forces classiques pouvant être très élaborés s'est révélée très efficace dans ce que l'on désigne généralement par l'appellation de mécanique moléculaire. Ces champs de forces nécessitent une analyse détaillée des forces intermoléculaires et entre atomes non directement liés, et dans ce domaine, les contributions du regretté Pierre Claverie sont, encore aujourd'hui, considérées comme fondamentales. L'usage de ces champs de forces est limité par le fait qu'ils sont incapables de rendre compte des modifications de la structure électronique se produisant au cours d'une réaction chimique ou même lors d'interactions fortes non réactives. Cet inconvénient peut être contourné au moyen de calculs hybrides alliant l'approche quantique des parties principalement affectées par les modifications électroniques à la description du reste du système par la mécanique moléculaire. De nos jours, ces différentes méthodologies permettent couramment le calcul des propriétés de systèmes quasi macroscopiques, et en particulier celui des indispensables données thermodynamiques.

Les temps nouveaux

En France, il fallut attendre les dernières années du XX^e siècle pour que la chimie théorique soit considérée comme une branche à part entière de la chimie et devienne un partenaire de la chimie expérimentale. Accompagnant les continus perfectionnements des méthodes de calcul et l'élargissement de leur champ d'application, il est incontestable que les spectaculaires performances du calcul scientifique et la diminution de son coût sont pour beaucoup dans ce changement de statut.

Comme la plupart des sciences et techniques modernes, la chimie peut donc maintenant faire appel à la modélisation informatique pour accompagner, voire précéder la mise au point d'un nouveau produit ou d'un nouveau procédé. Les pages qui suivent donneront au lecteur un aperçu des multiples facettes de la chimie théorique dans le paysage scientifique contemporain.

Le conte se termine bien : avec le CNRS dans le rôle de la bonne fée, la petite Cendrillon a maintenant pignon sur rue et de nombreux et beaux enfants.

Références

- Mulliken R.S., Band spectra and chemistry, *Chem. Rev.*, **1929**, *6*, p. 503.
- Hartree D.R., The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. Part I - Theory and methods, and Part II - Results and discussion, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **1928**, *24*, p. 89 ; Fock V., Näherungsmethode zur Lösung des quanten-mechanischen Mehrkörperprobleme, *Z. Phys.*, **1930**, *61*, p. 126.
- Roothaan C.C.J., New developments in molecular orbital theory, *Rev. Mod. Phys.*, **1951**, *23*, p. 69.
- Hohenberg P., Kohn W., Inhomogeneous electron gas, *Phys. Rev. B*, **1964**, *136*, p. 864 ; Kohn W., Sham L.J., Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Phys. Rev. A*, **1965**, *140*, p. 1133.



Jean-Louis Rivail

est professeur émérite à l'Université de Lorraine*.

* Structure et Réactivité des Systèmes Moléculaires Complexes, UMR 7565 UL/CNRS, Université de Lorraine, Faculté des Sciences et Techniques, Boulevard des Aiguillettes, BP 239, F-54506 Vandœuvre-lès-Nancy.

Courriel : jean-louis.rivail@univ-lorraine.fr