

Conférence de Monsieur le Professeur Jean-Louis Rivail



Nancy, le mariage de la chimie et de la physique et quelques conséquences actuelles

L'année 2011 est l'année internationale de la chimie. C'est l'occasion de rappeler la place tout à fait particulière que la faculté des sciences de Nancy occupe dans le paysage de la chimie en France, tout spécialement en ce qui concerne les relations de la chimie et de la physique.

Créée en 1854, notre faculté ne tarda pas à se distinguer. Le chimiste Albin Haller (1849-1925), après d'interminables démarches administratives, fonde, en 1887, l'Institut Chimique, destiné à former des scientifiques à destination de l'industrie. Cette structure, alors unique en France, servira de modèle à toutes les Ecoles Nationales Supérieures d'Ingénieurs (ENSI) qui verront le jour par la suite. Cet événement n'est pas éloigné de notre propos puisque cette création s'est faite avec le soutien actif du doyen Bichat, un physicien.

En 1899, avant de quitter Nancy pour la Sorbonne et l'Académie des Sciences, Haller obtient la création à Nancy de la première chaire française de chimie physique, discipline originale qui applique les méthodes de la physique à l'élucidation des problèmes de la chimie. On lui connaît aujourd'hui de nombreuses spécialités, comme l'électrochimie, les spectroscopies, la thermodynamique chimique etc. Le premier titulaire de cette chaire sera Paul-Thiébaud Muller (1863-1933).

Le début du XX^e siècle est marqué par deux révolutions importantes dans le domaine de la physique :

- La mécanique relativiste qui corrige la mécanique classique lorsque les systèmes sont animés d'une très grande vitesse. Elle concerne assez peu la chimie.
- La mécanique quantique qui s'applique aux particules de faible masse, en particulier aux électrons, lesquels jouent un rôle fondamental dans la structure et les propriétés des atomes et des molécules.

La mécanique quantique est donc à la base de la compréhension de ce qui constituait à l'époque le principal mystère de la chimie : la structure et le comportement de ces édifices formés de noyaux et d'électrons que sont les molécules et les cristaux, et l'application de la mécanique quantique à ces édifices permettait à une nouvelle science de voir le jour : la Chimie théorique qui permet maintenant de rationaliser ce qui n'était à l'époque qu'un ensemble d'observations empiriques.

De nouveau, Nancy est à l'avant-garde de l'innovation puisque c'est dans ses murs qu'est créée, en 1948, la première chaire française de Chimie théorique, dont le premier titulaire sera Jean Barriol (1909-1989), membre de l'Académie de Stanislas.

L'équation fondamentale de la mécanique quantique est l'équation de Schrödinger dont l'application aux atomes et aux molécules conduit à des calculs qu'il n'est pas exagéré de qualifier d'astronomiques. Pour en donner une idée on peut prendre pour exemple la molécule d'eau, qui est parmi les plus petites molécules, mais qui constitue un système qui, en astronomie, serait formé de trois soleils (les noyaux des atomes) et de dix planètes (les électrons). Par ailleurs, une différence fondamentale avec l'astronomie est l'impossibilité d'affecter une trajectoire aux particules et tout spécialement aux électrons - contrairement à ce que certains pictogrammes encore en usage aujourd'hui laissent croire. La notion de trajectoire est remplacée par celle d'une probabilité de présence en chaque point de l'espace, de sorte que l'on parle de « nuage électronique », dont la densité varie d'un point à un autre, comme le brouillard dans la nature.



Albin Haller

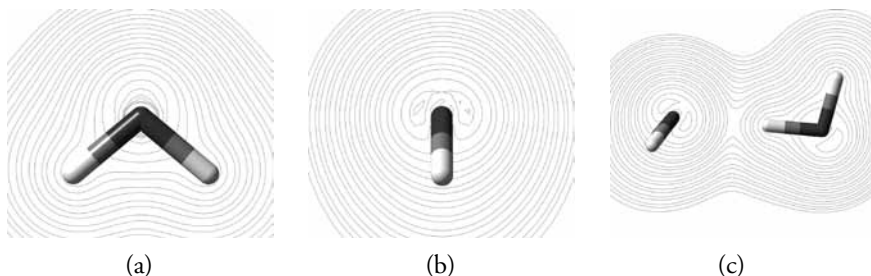


Paul-Thiébaud Muller



Jean Barriol

Les difficultés mathématiques ont contraint la chimie théorique à ses débuts à se limiter à l'application qualitative des concepts fondamentaux de la mécanique quantique aux édifices moléculaires, ou de traiter ces derniers à l'aide d'approches considérablement simplifiées susceptibles de donner lieu à des calculs permettant d'être traités avec les faibles moyens disponibles à l'époque.



Représentation du nuage électronique au voisinage des noyaux de la molécule d'eau et de son dimère par courbes de niveau (a) dans le plan de la molécule ; (b) perpendiculairement au plan de la molécule ; (c) dimère résultant de deux molécules en interaction. Les liaisons sont représentées par des cylindres qui n'ont aucune réalité physique.

L'arrivée de l'informatique, et plus particulièrement dans le dernier tiers du XX^e siècle du calcul numérique intensif, a considérablement changé la donne. A titre d'exemple, nous donnons ci-dessus deux coupes du nuage électronique de la molécule d'eau, l'une dans le plan des atomes, l'autre perpendiculaire à ce plan, avec une représentation schématique des atomes et des liaisons. Le résultat peut être comparé à une sorte de radiographie à trois dimensions du nuage électronique et a été obtenu en quelques secondes sur une station de travail de bureau. On remarque une forte densité du nuage électronique autour de l'atome d'oxygène, à l'extérieur du triangle formé par les trois atomes. Par ailleurs, une analyse quantitative met en évidence un déficit d'électrons au voisinage des atomes d'hydrogène. Cela explique la formation d'interactions entre l'atome d'oxygène et un atome d'hydrogène d'une molécule voisine. Ces interactions rendent compte des propriétés particulières de l'eau liquide, qui fond et bout à des températures beaucoup plus élevées que ce que l'on peut prévoir pour un tel composé de faible poids moléculaire, ainsi que de la structure très lacunaire de la glace qui en fait le seul solide dont la densité est inférieure à celle du liquide.

La recherche actuelle ne saurait se limiter à l'exemple de l'eau. Il est, par exemple, devenu courant de suivre pas à pas le déroulement d'une réaction chimique et de comprendre en détail le mécanisme mis en jeu. Par ailleurs, les grandes questions qui se posent à notre époque concernent des systèmes comportant un très grand nombre d'atomes : les matériaux ou les systèmes biologiques et leurs interactions entre eux ou avec des molécules étrangères comme les médicaments par exemple. On est alors confronté aux limites de la technique car les exigences informatiques : capacité des ordinateurs et temps de calcul, croissent extrêmement rapidement avec le nombre d'atomes des systèmes

à traiter. Des approches consistent à extraire des données de molécules de taille abordable, qui peuvent servir de modèle d'une partie du gros système que l'on peut raisonnablement considérer comme peu affectée par le processus étudié, permettent de limiter l'étude quantique à la seule partie du système dont la structure électronique change fortement au cours de ce processus. C'est le cas, en particulier, d'une réaction chimique ou d'une interaction relativement forte. On aboutit à des méthodes mixtes qui permettent de prendre en compte des systèmes de taille élevée, comme celui de l'exemple donné ci-dessous qui montre l'interaction avec l'acide déoxyribo nucléique (ADN) d'une molécule susceptible de présenter des propriétés anticancéreuses.



Incorporation d'un complexe de ruthénium, représenté par des cylindres et une boule, avec un brin d'ADN dont seules les liaisons interatomiques sont représentées, par souci de lisibilité.

Enfin, il est important de rappeler que les propriétés et l'évolution des systèmes ne dépend pas que de l'énergie, donnée par le calcul quantique, mais aussi de l'entropie, liée au désordre moléculaire. Cette donnée s'obtient par la prise en compte, dans des calculs de mécanique statistique, de millions de configurations d'énergie voisine du système.

Cela est devenu possible aujourd'hui, en particulier sur les superordinateurs qui équipent les grands centres de calcul.

En conclusion, la situation de la chimie a considérablement évolué au cours des trente dernières années, et comme par le passé, la chimie nancéienne a participé en première ligne à cette évolution. Les phénomènes mystérieux qui constituent pour beaucoup l'essentiel de cette science ont maintenant acquis une rationalité comparable aux autres domaines des sciences exactes. Cette nouveauté a ouvert la voie à une importante activité connue sous le nom de simulation ou modélisation moléculaire. La recherche de nouveaux composés, dotés de propriétés spécifiques - on pense en particulier aux médicaments du futur - se faisait essentiellement au moyen d'essais empiriques qui supposaient au préalable la synthèse de composés candidats, opération longue et fort coûteuse. La rapidité et le faible coût des calculs permet aujourd'hui de faire précéder cette étape d'une exploration des diverses hypothèses avancées et de réduire considérablement la partie expérimentale de la recherche. Ainsi, le mariage de la physique et de la chimie a, dans ce domaine comme dans d'autres, permis à la connaissance et à la maîtrise du réel de progresser notablement au cours de ces dernières années. Mais il faut reconnaître que ces progrès n'auraient pas été possibles sans l'intervention d'un autre partenaire : l'informatique. Sur ce point encore, Nancy jouit d'une situation privilégiée grâce à la présence à Vandoeuvre sur le campus Victor Grignard, du LORIA qui fait partie des quelques centres de recherche informatique les plus importants de France.