



Polyoxometalates, metal wires and other “polymetallic” complexes: Structure, properties, theoretical modelling. A tribute to Marie-Madeleine Rohmer

All of the interest of art lies in the beginning. After the beginning, it's already the end.
Pablo Picasso

Tout l'intérêt de l'art se trouve dans le commencement. Après le commencement, c'est déjà la fin.
Pablo Picasso

Foreword

I happened to know Marie-Madeleine at the time of my arrival at the Laboratoire de chimie quantique de Strasbourg, one day in October 1974. My project was aimed at increasing the efficiency of the molecular integral section in the IBMOL IV software written by Clementi and Veillard. Marie-Mad, as we used to call her in the lab, was then in the second year of her Ph.D., after having graduated from the École nationale supérieure de chimie de Strasbourg. Under the supervision of Alain Veillard, she was using the LCAO-MO-SCF framework to explore the electronic effects involved by the attachment of a dioxygen molecule on the iron porphyrin, a model of the active site of heme. She had already published, under her maiden name, a study of the ionization potentials of metallocenes which represented a dramatic illustration of the Koopmans' theorem inappropriateness in the case of transition metal complexes due to the special importance of electronic relaxation effects. This article quickly became a classical paper, one of most quoted at that time in our field [1]. In 1973, she had worked for some time in the group of Björn Roos in Sweden, where she carried out the first calculations including some correlation on polyatomic molecules containing one transition metal. In the lab, she was responsible for sustaining, optimizing and upgrading the section of SCF iterations in this homemade software that had just been called ASTERIX. In other words, the calculation of two-electron repulsion integrals was not the fish she had to fry. Nonetheless, as soon as she was informed of my project, she explored the appropriate storage depths of the UNIVAC 1107 of the Strasbourg

Avant-propos

J'ai connu Marie-Madeleine lors de mon arrivée au laboratoire de chimie quantique de Strasbourg, un jour d'octobre 1974. Mon projet avait pour but d'accroître l'efficacité du module de calcul des intégrales moléculaires dans le logiciel IBMOL-4 de Clementi et Veillard. Marie-Mad, comme nous l'avons toujours appelée au labo, était alors en seconde année de doctorat, après avoir obtenu le diplôme d'ingénieur de l'École nationale supérieure de chimie de Strasbourg. Sous la direction d'Alain Veillard, elle explorait dans le formalisme LCAO-MO-SCF les phénomènes électroniques mis en jeu lors de la fixation d'une molécule de dioxygène sur un modèle du site actif de l'hème, la porphyrine de fer. Elle avait déjà publié, sous son nom de naissance, une étude sur les potentiels d'ionisation des métallocènes qui illustrait de manière spectaculaire l'invalidation du théorème de Koopmans par les effets de relaxation électronique dans le cas des complexes des métaux de transition. Cet article est rapidement devenu un classique, l'un des plus cités dans notre discipline à cette époque [1]. En 1973, elle avait effectué un séjour en Suède, dans l'équipe de Björn Roos, où elle avait effectué les premiers calculs corrélés sur des systèmes polyatomiques contenant un métal de transition. Elle était également responsable de la maintenance et de l'optimisation du module des itérations SCF dans ce logiciel « maison » qui venait tout juste d'être baptisé ASTERIX. Autant dire qu'elle avait d'autres chats à fouetter que le calcul des intégrales de répulsion biélectronique. Il n'empêche, sitôt mise au courant de mon projet, elle a sondé les espaces mémoire appropriés de l'UNIVAC 1107 du Centre de calcul de

Computer Center to exultantly extract for me a big pile of concertinaed “listing” containing the full text – written in FORTRAN IV – of the program module that I should patiently rewrite during 2 years.

This first sign, this spontaneous assistance, is characteristic of some permanent features of Marie-Mad's personality, never belied during our 35 years of daily contacts. First comes the eagerness for novelty, for starting projects, for this time when speculation gives way to fulfilment. An obvious consequence of this attraction for beginnings was the constant and natural enthusiasm with which she was welcoming new people whoever they were, undergraduate students in training or invited professors starting a sabbatical. She expressed her immediate interest in their projects and did not hesitate to alter her personal priorities to make their life easier in the lab. One can also notice this special interest, close to a fascination, which she took in high performance computing, in the progress of computer technology, as in the appropriateness and improvement of user software as a function of the type of computer on which they were implemented. As far as her personal research projects were concerned, she was always seeking after problems of chemical modelling that should allow her to check the limits of the machines to which she had access. She experienced in this spirit the revolutions of vector-oriented, and then, of parallel computer architectures, sharing her time between the reorganization of quantum chemistry software in order to get the best performance from the new machines, and the application of these codes to timely problems related to the chemistry of transition metals.

For, in keeping with her training, Marie-Mad was, first of all, a chemist. Her enthusiasm for high performance computing and for quantum theory was dependent in any case on the problems that these tools could contribute to solve, on the same basis as a crystallographic or spectroscopic characterization. Right from the beginning of her research work with Alain Veillard, she took an interest in transition metal complexes, at a time when d orbitals were little more than curiosities. Later on, all of her fields of interest involved one or several metal atoms, with a liking for problems of molecular structure, isomerism, electron density distribution analysis, properties, in particular magnetic, and more generally questions related to the nature of the metal-metal, or metal-ligand bonds. She was building her research projects from the problems currently discussed in the literature, assessing their feasibility according to the methodological and computational resources she could harness. This is how the first quantum study carried out on polyoxometalates [2] was initiated not only from her wish to bring a theoretical reply to the question asked by Day et al. (*Where are the Protons in $H_3V_{10}O_{28}^{3-}$?* [3]), but also from the computational power and storage facilities available at that time on the CRAY-1 of the Computer Center in Lausanne (Switzerland), and from the development in the lab of a software for computing and visualizing distributions of molecular electrostatic potentials.

During the 1990s, Density Functional Theory (DFT) met flourishing conditions: new exchange-correlation functionals became available, which offered in most cases a

Strasbourg pour m'apporter triomphalement un gros tas de feuillets « listing » pliés en accordéon contenant le texte complet, en FORTRAN IV, du module que j'allais patiemment réécrire pendant deux ans.

Ce premier geste, cette aide apportée spontanément, illustre quelques-unes des constantes du caractère de Marie-Mad, jamais démenties pendant ces 35 ans durant lesquels nous nous sommes côtoyés au quotidien. C'est d'abord l'enthousiasme pour la nouveauté, pour les projets au stade de la mise en route, pour ce moment où l'on passe de la spéculation à la réalisation. Le corollaire de ce désir de commencer, c'était, bien sûr, le zèle constant qu'elle mettait dans l'accueil des « nouveaux », qu'ils soient étudiants stagiaires ou professeurs invités pour un séjour sabbatique, l'intérêt qu'elle portait à leurs projets et la facilité avec laquelle elle bousculait ses priorités personnelles pour faciliter leur intégration à la vie du labo. On peut y voir aussi cet intérêt particulier, proche de la fascination, qu'elle a toujours porté au calcul intensif, à l'amélioration de la performance des ordinateurs, à l'adéquation et à l'optimisation des codes implantés sur chaque type de machine, et surtout à la recherche et à la mise en œuvre de problèmes de modélisation chimique susceptibles de tester les limites de leurs capacités. C'est ainsi qu'elle a vécu la double révolution des architectures vectorielles, puis parallèles, partageant son temps entre la réécriture de codes susceptibles de tirer le meilleur parti des nouveaux matériels et leur application à des problèmes d'actualité liés à la chimie des métaux de transition.

Car, fidèle à sa formation, Marie-Mad était avant tout chimiste. Son enthousiasme pour le calcul intensif et la théorie quantique restait subordonné aux problèmes que ces moyens permettent de résoudre, au même titre qu'une technique de caractérisation cristallographique ou spectroscopique. Dès ses débuts dans la recherche avec Alain Veillard, elle s'est intéressée aux complexes des métaux de transition, à une époque où les orbitales d étaient encore des objets de curiosité. Par la suite, tous ses centres d'intérêt ont comporté un ou plusieurs atomes métalliques, avec une prédilection pour les problèmes de structure moléculaire, d'isomérisation, d'analyse des distributions de densité électronique, de propriétés, notamment magnétiques, et plus généralement pour les questions relatives à la nature des liaisons chimiques métal-métal ou métal-ligand. Elle construisait ses projets de recherche à partir de l'actualité scientifique publiée au jour le jour dans la littérature, et en fonction d'une évaluation du problème par rapport aux moyens méthodologiques et calculatoires dont elle disposait pour le résoudre. C'est ainsi que la première étude quantique réalisée sur les polyoxométallates [2] est issue de son désir d'apporter une réponse théorique à la question posée par Day et al. (« *Where Are the Protons in $H_3V_{10}O_{28}^{3-}$?* » [3]), mais aussi des possibilités offertes à l'époque en termes de puissance de calcul et de capacité mémoire par le CRAY-1 du Centre de calcul de Lausanne (Suisse), et du développement au laboratoire d'un code de calcul et de visualisation des potentiels électrostatiques moléculaires.

Au cours des années 1990, la Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) rencontre un succès croissant ; de nouvelles fonctionnelles d'échange-corrélation sont pro-

reliable description of the total energies and bond lengths, including for metallic systems, and these improvements were implemented in efficient and widely distributed software. These new conditions eventually allowed one to achieve two goals that remained elusive for transition metal complexes: reach an estimate of the molecular energy including its electron correlation component, and optimize this energy according to a pseudo-variational criterion with respect to the molecular structure parameters. Marie-Mad was the first in our group to understand the impact of this opportunity and make it operative. Through this approach of *ab initio* quantum modelling, probably less technical and more user friendly than wavefunction-based methods, a new advance, often hoped for, but long delayed, became possible: that of an unprejudiced collaboration, without reservation, between theoreticians and experimentalists. Even before this climate of confidence was created – and *a fortiori* after – Marie-Mad always displayed a wealth of energy to initiate, maintain, and develop contacts and partnerships on her favorite subjects. It is not possible to list all of them. I will mention three that remained fully active until 2010 and were brutally interrupted by her passing away. At local level, a project coordinated by Pierre Braunstein and supported by the Agence nationale de la recherche (ANR) aimed at determining the role of metallophilic, d^{10} - d^{10} interactions in a family of polymetallic complexes of copper, silver and gold [4]. At national level, the theoretical study of polyoxothiometalates synthesized and characterized by Emmanuel Cadot and Sébastien Floquet at the Institut Lavoisier of the University of Versailles had led, among other advances, to the modelling of conformational changes occurring in several host-guest systems by means of the Car-Parrinello Molecular Dynamics [5]. Finally, an international collaboration initiated as soon as early 2000 with Pr Shie-Ming Peng and his group (National Taiwan University, Taipei) was punctuated by various exchanges and joint publications concerning the Extended Chains of Metal Atoms (EMACs). This productive, though informal cooperation, had led Marie-Madeleine and Shie-Ming Peng to be awarded, at the Académie française, the 2008 Prize of the France-Taiwan Scientific Collaboration. Just as that appearing in the present collection, one of the very last publications co-signed by Marie-Madeleine concerns this subject [6].

Since the end of 2009, we all knew that Marie-Madeleine was ill. However, she was coming to the lab, day after day, with her usual good mood, elegance and eagerness to work, so that we were almost close to hoping that, maybe, her illness was not so serious. This was probably what she wanted.

She left us on June 5, 2010.

Marc Bénard
UMR 7177–CNRS/UdS, laboratoire de chimie quantique,
Institut de chimie, 4, rue Blaise-Pascal, 67081 Strasbourg
cedex, France
E-mail address: marc.benard@hotmail.fr

posées, offrant une représentation le plus souvent fiable des énergies et des longueurs de liaison, y compris dans les systèmes métalliques ; et ces améliorations sont incorporées dans des logiciels performants et largement diffusés. Ces innovations ont permis de réaliser enfin deux objectifs jusqu'alors inaccessibles aux complexes métalliques: une estimation de l'énergie moléculaire incluant la corrélation électronique et l'optimisation pseudo-variationnelle de cette énergie par rapport aux paramètres de la structure moléculaire, couramment appelée optimisation de géométrie. Marie-Mad fut la première dans notre groupe à saisir toute la portée de cette opportunité et à la mettre en pratique. Au travers de cette approche de la modélisation quantique sans doute moins technique et plus accessible à l'utilisateur que les méthodes impliquant la fonction d'onde, une nouvelle avancée, souvent espérée, longtemps différée devenait possible : celle d'une collaboration sans préjugés ni arrière-pensée entre théoriciens et expérimentateurs. Avant même que s'instaure ce nouveau climat – et *a fortiori* après – Marie-Mad a toujours déployé une immense d'énergie pour initier, entretenir, développer contacts et partenariats sur ses thèmes favoris. Il n'est pas possible de les citer tous. J'en mentionnerai trois, qui étaient pleinement actifs jusqu'en 2010 et que sa disparition a brusquement interrompus. Sur le plan local, un projet coordonné par Pierre Braunstein et soutenu par l'ANR visait à cerner le rôle des interactions métallophiliques d^{10} - d^{10} dans une famille de complexes polymétalliques de cuivre, d'argent et d'or [4]. À l'échelon national, l'étude théorique des polyoxothiométallates synthétisés et caractérisés par Emmanuel Cadot et Sébastien Floquet à l'Institut Lavoisier de Versailles a conduit, entre autres avancées, à la simulation des changements conformationnels dans plusieurs systèmes host-guest au moyen de la dynamique moléculaire Car-Parrinello [5]. Enfin, au niveau international, une collaboration initiée dès le début des années 2000 avec le Pr Shie-Ming Peng (National Taiwan University, Taipei) a été jalonnée par de nombreux échanges et publications conjointes sur le thème des chaînes étendues d'atomes métalliques (*Extended Metal Atom Chains*, EMACs). Cette coopération informelle, mais fructueuse l'avait conduite à recevoir avec S.-M. Peng, sous la coupole de l'Académie, le Prix 2008 de la Collaboration scientifique France–Taiwan. De même que celle qui figure dans le présent recueil, l'une des dernières publications cosignées par Marie-Madeleine porte sur cette thématique [6].

Depuis la fin 2009, nous savions tous que Marie-Mad était malade. Mais elle continuait de venir au labo, avec sa bonne humeur, son élégance et son ardeur au travail coutumières, et nous avions presque fini par penser que, peut-être, ce n'était pas si grave. C'est sans doute ce qu'elle voulait.

Elle nous a quittés le 5 juin 2010.

References

- [1] M.M. Coutière, J. Demuynck, A. Veillard, *Theoret. Chim. Acta* 27 (1972) 281.
- [2] J.Y. Kempf, M.M. Rohmer, J.M. Poblet, C. Bo, M. Bénard, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 1136.
- [3] V.W. Day, W.G. Klemperer, D.J. Maltbie, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 2991.
- [4] S. Sculfort, P. Croizat, A. Messaoudi, M. Bénard, M.M. Rohmer, R. Welter, P. Braunstein, *Angew. Chem. Int. Ed.* 48 (2009) 9663.
- [5] A. Kachmar, M. Bénard, M.M. Rohmer, M. Boero, C. Massobrio, *J. Phys. Chem. A* 113 (2009) 9075.
- [6] R.H. Ismayilov, W.Z. Wang, G.H. Lee, C.Y. Yeh, S.A. Hua, Y. Song, M.M. Rohmer, M. Bénard, S.M. Peng, *Angew. Chem. Int. Ed.* 50 (2011) 2045.