

Chapitre 1

Le concept de structure chimique

Des chimistes qui philosophent. Où le lecteur verra que les structures moléculaires s'accommodent fort bien de l'idée qu'on s'en fait. La chimie quantique : un magasin de confection adossé à un atelier de haute couture.

1. Préliminaires épistémologiques

1.1. Statut logique de la chimie

De nos jours, la notion de structure moléculaire avec son armature de liaisons chimiques entre atomes voisins s'est répandue un peu partout en dehors de la chimie. On parle de physique moléculaire, de biologie moléculaire, d'ingénierie moléculaire, voire çà et là de révolution moléculaire ; en chimie, on va même plus loin en forgeant le terme supramoléculaire pour décrire ce qui se passe au niveau des interactions entre les molécules. L'adjectif moléculaire est devenu un attribut primordial des choses matérielles, les molécules étant perçues et manipulées comme des objets ordinaires. D'autre part, l'identification de la liaison chimique à une mise en commun d'électrons entre atomes voisins nous a habitués à considérer les molécules comme des systèmes d'électrons et de noyaux ; il nous paraît donc naturel de traiter selon les principes de la mécanique ondulatoire relatifs aux systèmes stationnaires l'édifice moléculaire ainsi imaginé et d'en calculer les propriétés à l'aide des méthodes de la chimie quantique. Cette dualité de concepts est responsable de beaucoup de malentendus qu'il convient de dissiper dès le départ en la replaçant dans son cadre originel.

Le statut de la chimie à l'intérieur d'une théorie générale de la connaissance, examiné par Bachelard¹ avant l'avènement de la chimie quantique n'a pas beaucoup évolué dans la période suivante. On peut s'en étonner si on considère d'une part l'importance de la chimie dans la vie courante et d'autre part les réalisations des chimistes sur le plan expérimental, lesquels sont maintenant capables de préparer presque n'importe quel composé de formule donnée.

Cependant on assiste aujourd'hui à une résurgence des problèmes de logique en chimie, sans doute liée au fait que les théoriciens, de leur côté, sont maintenant capables de prédire avec une précision acceptable les caractéristiques structurales (énergies de formation, distances entre les atomes, etc.) d'édifices moléculaires même très compliqués en partant de l'équation de Schrödinger qui leur est associée. Un problème d'actualité est alors de savoir si l'emploi de lois physiques comme instruments de calcul pour l'étude de telles structures implique une sorte de réductionnisme, qui soit compatible avec le monde de la chimie usuelle.

Par ailleurs, la résolution récente de paradoxes inhérents au formalisme quantique entraîne un regain de faveur pour la philosophie. Selon B. Pullman², les pro-

grès les plus significatifs pour les théories chimiques concernent la possibilité de voir des particules microscopiques, électrons ou atomes, comme des objets individuels et d'assister expérimentalement au passage du monde quantique au monde classique pour des systèmes qui vérifiaient initialement les principes quantiques usuels de non-séparabilité et de superposition des états³. Il s'y ajoute le fait que certaines difficultés conceptuelles de la chimie quantique apparaissent un peu comme une réminiscence de la situation en physique.

La question que le chimiste peut alors se poser est de savoir s'il doit accorder du crédit à l'opinion de Dirac écrivant en 1928 que la chimie va se réduire à des problèmes de mathématiques appliquées⁴, ou mieux encore à l'aphorisme de Clementi affirmant qu'en chimie tout est calculable (voir réf. 5). Une façon plus élégante, mais qui aboutit au même résultat, la remise en cause de la chimie en ce qui concerne son autonomie et sa spécificité, est de considérer la situation présente comme le résultat tangible de l'appréhension par les physiciens, tel Jean Perrin, de la notion chimique d'atomes⁶. Même si elles sont faites au nom de l'unité de la science, la teneur particulière de ces déclarations les empêche d'être acceptées par tous.

Le statut de la chimie en tant que discipline à part entière est difficilement contestable, car il est garanti par ses objectifs scientifiques, ses modèles explicatifs et ses résultats⁷. La question des objectifs et des résultats est parfaitement claire : la chimie étudie les substances matérielles dans le but d'en comprendre la composition pour d'éventuelles applications. En revanche, celle des modèles mérite d'être commentée plus longuement : il faut s'assurer qu'il n'y a pas de confusion entre le fait à expliquer et son explication, tout en acceptant certains arguments comme l'aromaticité en chimie organique, qu'on pourrait qualifier d'idéaux en logique, mais sur lesquels on finit par s'accorder en chimie. Disons qu'ils sont justifiés dans le contexte où ils ont été introduits.

De fait, le modèle explicatif par excellence de la chimie est la formule développée, en deux puis en trois dimensions, des molécules, qui fut élaborée peu à peu par l'ensemble des chimistes au cours du dix-neuvième siècle et que les physiciens du vingtième siècle prirent comme sujet d'expérience. Les formules à deux dimensions indiquent seulement l'enchaînement des atomes qu'on peut établir en considérant les réactions de formation d'une espèce chimique donnée à partir de produits plus simples. Le passage à la troisième dimension en vue d'interpréter certaines propriétés moléculaires, telle l'isométrie optique, comme dues au résultat de l'arrangement d'atomes munis de "bras de valence" dans l'espace, fut l'étape décisive, car elle donna un caractère concret aux molécules en les représentant sous la forme d'objets de notre environnement habituel en miniature : les chimistes s'imaginent le méthane CH_4 ou le fullerène C_{60} plus volontiers sous la forme d'une pyramide ou d'un ballon de football que sous celle d'une particule appartenant au monde de la microphysique et cela leur suggère des rapprochements parfois fructueux avec les propriétés des objets macroscopiques. Rien n'est plus révélateur à cet égard que les noms évocateurs, par exemple carcérants, caténates ou cryptates, souvent attribués aux matériaux de synthèse en chimie supramoléculaire⁸.

1.2. Les postulats

La réserve quasi-générale des chimistes à l'égard du projet réductionniste s'explique par le fait que les arguments leur permettant d'établir la structure moléculaire d'une substance donnée se situent dans un cadre logique défini par des postulats qui sont propres à la chimie⁹. Ceux-ci constituent un *corpus* qui s'est

facilement adapté à l'introduction de la notion de structure électronique devenue calculable par les méthodes de la chimie quantique.

Les deux premiers postulats affirment l'existence d'une seule et même sorte de molécules faites d'atomes dans une substance chimiquement pure ; ils consacrent ainsi le triomphe de la théorie atomique, indépendamment de la physique. Le premier dit que les substances existent sous forme, ou bien de corps simples ou bien de corps composés (selon qu'ils contiennent une ou plusieurs sortes d'espèces chimiques élémentaires), et le second que les uns et les autres sont faits de molécules lesquelles sont faites à leur tour d'atomes.

Le troisième postulat munit les atomes des propriétés de valence qui leur sont nécessaires pour s'associer entre eux. Simples nombres dans la période classique (par exemple quatre pour le carbone), la valence tend à s'identifier dans la période contemporaine avec ce qu'on appelle un état de valence, c'est-à-dire un modèle d'atome engagé dans un processus d'association représentable, si l'on veut, par une combinaison linéaire d'états spectroscopiquement définis (par exemple, les états 1S , 3P , 3D et 1D pour l'atome de carbone tétravalent). Il s'énonce ainsi : les modes de combinaison, ou états de valence, des atomes qui interviennent dans la formation des molécules sont déterminés par la structure électronique des atomes eux-mêmes.

Les deux derniers postulats donnent une signification structurale aux formules chimiques et tiennent les liaisons chimiques comme responsables des structures chimiques qu'on observe. Le rôle des traits de liaisons limité normalement au couple d'atomes contigus sur la formule de la molécule est dévolu aujourd'hui à toutes les interactions possibles. Un de ces postulats affirme qu'à chaque substance est associée une formule moléculaire, caractéristique de celle-ci, qui en représente l'organisation spatiale, ou structure, et l'autre que la structure moléculaire est déterminée par l'ensemble des interactions qui s'exercent entre les atomes, et qui se concrétisent par la formation des liaisons chimiques.

Les théories modernes de la valence font correspondre aux structures chimiques ainsi mises en place des répartitions d'électrons pour lesquelles on doit non seulement supposer qu'elles contrôlent l'affinité chimique au sens large du terme, mais aussi qu'elles sont susceptibles de vérifications expérimentales à travers la mesure des caractéristiques physiques de la substance considérée. La jonction physique-chimie est ainsi réalisée sans que cette dernière perde son identité.

Il importe de remarquer que les notions à la base de la construction axiomatique précédente ne sont pas introduites sous la forme d'attributs abstraits de la matière ; elles renvoient au contraire à des modes opératoires bien précis en chimie, par exemple la pureté d'une substance à près de 100%. Les formules chimiques y apparaissent comme les acteurs de scénarios correspondant à des événements qui se déroulent dans le monde spatio-temporel du laboratoire et mettent en jeu des objets réels doués d'objectivité matérielle : des molécules formées d'atomes.

Alors que l'interprétation des phénomènes physiques opère par déduction à partir de lois générales, énoncées le plus souvent pour les constituants ultimes de la matière, la chimie fait appel à des modèles particuliers dont les relations de nature hiérarchique avec le monde microscopique en font un paradigme pour les théories de la complexité en philosophie des sciences. Le processus de plongée en profondeur dans lequel on passe du niveau des matériaux au niveau des particules élémentaires, est stoppé à une certaine étape, celui d'un système d'électrons et de noyaux sans structure interne particulière (sauf le spin s'il y a lieu), de manière à faire apparaître la notion plus riche de molécule. L'explication chimique consiste à se demander le pourquoi des propriétés d'une substance donnée et à y répondre

en faisant référence à la structure des molécules constituantes par suite de la formation de liaisons chimiques de nature électronique entre les différents atomes. Il s'agit d'une logique du "qu'est-ce à dire" entre l'*explicandum*, la propriété de la substance, et l'*explicans*, la structure de la molécule correspondante¹⁰.

De plus, l'importance de la notion de structure chimique sur le plan expérimental et conceptuel confère un caractère de spécificité marqué à l'explication des propriétés de la matière, lequel provient de la singularité presque aristotélicienne des molécules les unes par rapport aux autres. Par comparaison avec la physique, science du général, la chimie se pose en science du particulier, comme c'est le cas des disciplines qui partagent avec elle la notion de molécule (biologie moléculaire, pharmacologie). Le problème de la couleur en est un exemple : le rouge du sang dans le mode animal qui passe au bleu chez les mollusques, et tous les verts du monde végétal sont des teintes qui relèvent des lois générales de l'absorption et de la réflexion de la lumière, mais celles-ci sont analysées de façon plus fine si l'on considère qu'elles ont un rapport avec le processus d'interaction qui s'établit entre un ion métallique (fer, cuivre ou magnésium) et un résidu porphyrinique dans l'hémoglobine, l'hémocyanine ou bien la chlorophylle. Cependant la couleur rouge, bleue ou verte n'est pas une qualité de ces molécules au sens des philosophies antique et médiévale, puisqu'on applique les lois de la physique relatives à l'absorption de la lumière par les substances qui les contiennent pour l'appréhender.

2. Adéquation de la notion de structure moléculaire

2.1. Formules chimiques dans l'espace

Les changements intervenus dans notre conception de la matière en deux cents ans d'expérimentation se sont répercutés sur la symbolique chimique et le discours qui l'accompagne. Ils se caractérisent par un effort continu d'adaptation à la réalité, dont l'étape essentielle déjà notée, a été l'écriture tridimensionnelle des formules représentant les molécules. Aux structures qualifiées de chimiques par Butlerov (1861) parce qu'elles avaient pour but de rappeler comment on prépare un composé donné en laboratoire, se substituent à la fin du dix-neuvième siècle des formes géométriques concrètes qui sont celles d'objets ayant les mêmes caractéristiques physiques que la substance en question. Au cours de ses travaux (1861-1862) sur la structure du noyau benzénique, Kekulé avait avancé l'hypothèse d'un atome de carbone dont les valences seraient dirigées selon les axes d'un tétraèdre inscrit dans une sphère, et Paterno (1869) avait effectivement utilisé celle-ci en vue de décrire des composés saturés. Ce genre de représentation stéréochimique des atomes dans les molécules culmine avec le tétraèdre de Le Bel et Van't Hoff (1875) pour le carbone et l'octaèdre de Werner (1893) pour les complexes des métaux de transition. Peu à peu, la formule chimique devenue objet s'identifie à la substance elle-même et devient à l'époque actuelle une réalité virtuelle qu'on peut voir sur un écran d'ordinateur grâce aux prouesses du graphisme moléculaire ; certains parlent même d'icônes.

Les formules chimiques dans l'espace permettent de rendre compte des propriétés topologiques générales aussi bien que locales, propres aux molécules : le pouvoir rotatoire naturel ou isomérisation "pasteurienne" de la matière découvert au milieu du dix-neuvième, et la position de ses constituants atomiques révélée par la diffraction des rayons X au début du vingtième siècle. Ces observations expérimentales macroscopiques ne portent pas sur les molécules individuelles ; celles-ci n'ont été vues que bien plus tard, par microscopie à effet tunnel.

Dès que la structure électronique de l'atome a été comprise, les idées de Kossel (1916) et de Lewis (1923) sur la nature électronique des liaisons échangées entre atomes voisins se sont incorporées de façon naturelle dans le modèle moléculaire de la chimie. Quelques années plus tard, le discours s'enrichit par l'apport d'éléments quantiques, alors nouveaux, empruntés à la physique. Comme il sera précisé plus loin, il s'agit avant tout d'affirmations sur la nature quantique de la liaison chimique, et la possibilité d'en décrire les aspects divers grâce à l'usage de la fonction d'onde conçue comme étant un "outil mathématique servant à établir des relations entre observables"¹¹ en conformité avec certains aspects du pragmatisme nominaliste de Poincaré¹².

L'ensemble des travaux faits aux alentours de 1930 sur la molécule d'hydrogène (H_2) et quelques systèmes analogues (§ 3.1) a été considéré dans la suite comme établissant le caractère quantique des liaisons chimiques : celles-ci résulteraient de la stabilisation énergétique due aux forces coulombiennes et d'échange entre paires d'électrons à spins opposés et noyaux chargés positivement. Cela précise la notion de formules de Lewis avec deux points ou un tiret symbolisant deux électrons appariés qui viennent se juxtaposer aux traits de liaison entre deux atomes voisins ou qui dénotent la présence d'un doublet sur certains atomes, ou même avec un seul point s'il existe des électrons non appariés comme c'est le cas dans les radicaux libres (Figure 1).



Figure 1 : Formules de Lewis du formaldéhyde et du radical aminoxyde

La présence d'une séparation de charge positive ou négative donne un degré de liberté supplémentaire à ces formules en permettant de faire varier la valence de certains atomes (Figure 2).

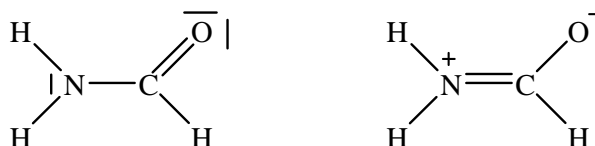


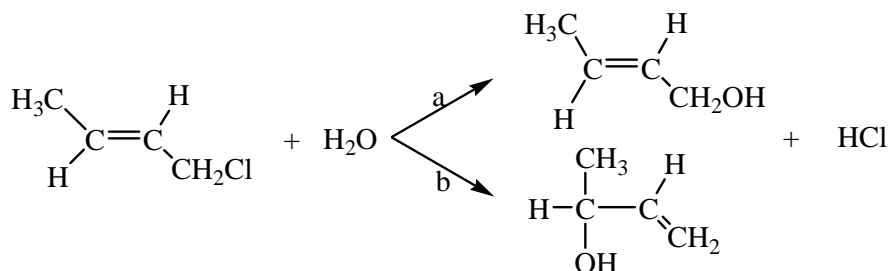
Figure 2 : Formules neutre et zwitterionique du formamide

Bien qu'elle soit devenue une pratique courante en chimie organique sous le nom de mésomérie ou de résonance, la possibilité de représenter une même molécule par plusieurs formules de Lewis a été la cible privilégiée de ceux pour qui l'idée d'une réalité objective de la matière implique une description unique de chaque composé. La chimie quantique évacue le problème dès le départ en faisant remarquer que l'ensemble des électrons ainsi visualisé est une préfiguration de la fonction d'onde moléculaire qui, elle, est unique ; ceci reste néanmoins un des sujets à controverse de l'histoire des sciences.

2.2. Des règles et des exceptions

Le statut scientifique acquis aujourd'hui par les théories structurales ne signifie pas que la notion de molécules constituées d'atomes réunis deux par deux par des liaisons se soit imposée d'elle-même, ni comme modèle chimique, ni comme réalité physique. La difficulté conceptuelle majeure, réapparaissant sous forme d'obstacles épistémologiques divers au cours du temps, est la nécessité de passer par l'atome lié pour définir la structure. Ceux-ci furent finalement surmontés par des modifications ou des adjonctions aux règles acceptées auparavant, ce qui revient à adapter la notion un peu formelle d'atome *in situ* aux exigences expérimentales.

Les postulats énumérés précédemment (§ 1.2) font explicitement état d'un des plus anciens changements apportés à la théorie structurale initiale : l'extension, due à Cannizzaro (1858), de l'hypothèse moléculaire aux corps purs formés d'atomes de même espèce ou non, par exemple N₂ et CO. Les réarrangements moléculaires de la chimie organique donnent de nombreux exemples d'exceptions, transformées en règles, aux schémas réactionnels qu'on manipule afin de réunir par des liaisons les atomes d'une molécule nouvelle en fonction de la structure supposée connue des produits initiaux de la synthèse. L'un d'eux, la transposition allylique (Figure 3), est codifié comme suit dans le traité de Cram et Hammond¹³ : "*Les réactions de substitution sur des positions allyliques entraînent souvent une migration de la double liaison à partir de sa position initiale dans le squelette carboné vers un site adjacent*".



**Figure 3 : Hydrolyse du chlorure de crotyle en :
a) alcool crotylique (réaction directe) b) méthyl-vinyl-carbinol (transposition)**

Le carbone tétraédrique de Van't Hoff fut d'abord mal accueilli en raison de la primauté qu'on accordait à la représentation graphique du bilan des transformations chimiques : l'image d'un atome qui perd sa "rotundité" en échangeant des valences avec ses voisins paraissait "hallucinante" à beaucoup de chimistes, dont Kolbe (1877). C'est seulement avec le développement des techniques d'étude physiques que le saut conceptuel assimilant les formules de structure dans l'espace à des objets, les molécules accessibles à l'expérimentation, put se faire.

De même, l'histoire du benzène et des composés aromatiques similaires reste marquée par des discussions passionnées dont l'origine profonde était la difficulté d'admettre que des atomes de carbone déjà liés trois fois pouvaient saturer leur quatrième valence en s'associant simultanément avec leurs voisins de droite et de gauche sur la formule chimique de la molécule. L'hypothèse du noyau à six carbones proposée indépendamment par Kékulé et Havrez (1865), celle du sextet aromatique de Robinson (1925) ou celles des formules mésomères d'Ingold (1930) furent, chacune en leur temps, des réponses adéquates à ce problème. Les traités de chimie structurale qui, comme le Wheland¹⁴ font appel à des arguments

empruntés aux théories quantiques, expliquent l'aromaticité du noyau benzénique en se référant à la théorie de la résonance de Pauling (1928) ou à la règle des $4n+2$ électrons de conjugaison de Hückel (1930) issue de la méthode des orbitales moléculaires. Pourtant, l'obstacle épistémologique constitué par la structure du benzène n'a pas complètement disparu, en dépit de tous les éclaircissements qui ont pu être donnés¹⁵, si l'on en juge par la résurgence chronique des querelles à ce sujet.

Les descriptions traditionnelles de la chimie structurale ont dû s'adapter à de nouvelles conditions d'observation où, abstraction faite des petits mouvements de vibration des atomes, les contraintes des modèles à liaisons fixes ont dû être assouplies afin de permettre le développement de la notion de structure moléculaire dynamique. L'idée même de conformation a été élargie à certains types de composés dont on peut écrire la formule sans ambiguïté, mais dont on ne peut pas comprendre l'ensemble des propriétés dans l'hypothèse d'un arrangement prédéterminé d'atomes ; on dit qu'on est alors en présence d'une conformation non-rigide. Expérimentalement, le phénomène dérive de la notion de rotation interne, d'origine thermodynamique, qui date des années 1930 et désigne le mouvement attribué à certains groupements organiques, comme les substituants alkyles et phényles, en vue d'expliquer les résultats de mesures de capacité calorifique et d'entropie, mais il est devenu très populaire dans la seconde moitié du vingtième siècle à cause du développement de techniques de micro-ondes ou de résonance magnétique permettant d'étudier des mouvements nucléaires de grande amplitude, c'est-à-dire des mouvements qu'on ne peut plus considérer comme de petits écarts par rapport à la structure chimique classique. Cela arrive pour des enchaînements d'atomes relativement légers dont la particularité est d'avoir des barrières de potentiel facilement surmontables et des constantes de force faibles. À côté des composés organiques avec des groupements en rotation presque libre, on peut citer les molécules pyramidales en inversion plus ou moins rapide du genre ammoniac, les molécules linéaires très flexibles, etc.

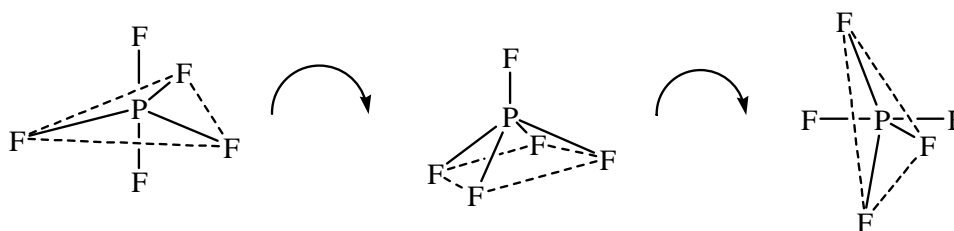


Figure 4 : Pseudorotation du pentafluorure de phosphore

Il existe des mouvements moléculaires moins faciles à visualiser, où l'idée même d'écarts au voisinage d'une structure rigide disparaît. La pseudorotation, ainsi appelée par opposition à une rotation vraie définie par son moment cinétique classique, en fournit des exemples. Le cas le plus simple à visualiser est la pseudorotation dite de Berry¹⁶ dans les pentahalogénures de phosphore PX_5 et leurs dérivés substitués PX_nY_{5-n} ($X, Y = F, Cl$). Le modèle utilisé pour la décrire est une bipyramide trigonale possédant deux types de sites distincts, trois équatoriaux et deux axiaux, dont l'interconversion revient à faire tourner la molécule (Figure 4) ; un mouvement nucléaire de type flexionnel fait passer la géométrie du système de symétrie ternaire à une symétrie plus basse en surmontant une barrière de potentiel un peu inférieure à 10 kcal.mol^{-1} , puis restaure la symétrie initiale. Pour interpréter les résultats de résonance magnétique du fluor ^{19}F ne présentant qu'un pic

pour PF_5 , on dit alors que le pentafluorure de phosphore possède, à l'échelle de temps de la RMN, une conformation non-rigide, où les cinq atomes de fluor occupent des positions équivalentes.

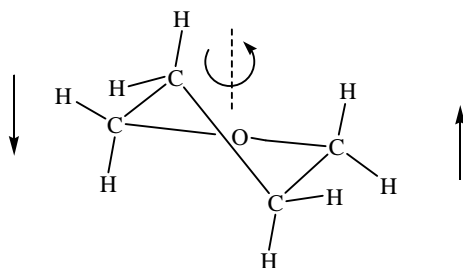


Figure 5 : Pseudorotation du tétrahydrofuranne

La pseudorotation de Pitzer dans le cyclopentane C_5H_{10} et ses homologues hétéroatomiques comme le tétrahydrofuranne $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ est un processus plus complexe à deux degrés de liberté, dits radial et angulaire. Mis en évidence par l'observation spectroscopique de raies dans l'infrarouge lointain qui sont espacées de moins d'un cm^{-1} comme s'il s'agissait de rotation pure¹⁷, le mouvement du cycle ressemble à celui des chevaux de bois d'un manège au cours duquel les différents chaînons de l'anneau, situés de part et d'autre d'un plan médian, échangent leur place sans passer en phase par ce plan. A peu près libre dans le cyclopentane, la pseudorotation devient gênée dans le tétrahydrofuranne (Figure 5), car les conformations en demi-chaise (C_2) ou en ailes de papillon (C_s), les plus symétriques possibles pour un pentagone non plan, correspondent à de faibles maximums locaux d'énergie.

La pseudorotation est une des notions de structure les plus populaires de la biologie moléculaire qui l'invoque pour expliquer, grâce à la flexibilité du noyau furannique inclus dans les sucres biologiques, la grande variété des conformations observées dans les acides nucléiques.

3. L'habillage quantique

3.1. Deux noyaux, deux électrons et plus

Entre 1927 et 1933 parut une dizaine d'articles théoriques sur l'énergie de liaison de la molécule d'hydrogène H_2 où se trouvaient déjà réunis les divers ingrédients de la chimie quantique sous ses deux aspects actuels, celui du calcul numérique des observables moléculaires et celui de leur interprétation structurale. La démarche suivie dans ces travaux est une sorte "d'habillage quantique" consistant à remplacer la formule développée H_AH_B du dihydrogène par l'équation de Schrödinger d'un système de deux électrons 1 et 2 en interaction selon une loi coulombienne (en $1/r_{12}$) et soumis à l'attraction de deux charges ponctuelles positives $Z_A = Z_B = |e|$ centrées sur les noyaux à une distance R_{AB} l'une de l'autre. On suppose en outre que la fonction d'onde du système des deux électrons $\Psi(1,2)$, où les nombres 1 et 2 symbolisent les coordonnées d'espace et de spin de chacun de ceux-ci (Appendice A.2), peut être construite en première approximation en prenant comme fonctions de base les fonctions d'onde a et b à un électron, centrées

sur les atomes d'hydrogène H_A et H_B , par exemple des orbitales de type 1s, puis améliorée en prenant des orbitales 1s et $2p_x$, et ainsi de suite jusqu'à convergence de la valeur obtenue pour l'énergie.

Les deux façons les plus simples de bâtir une fonction d'onde biélectronique Ψ à partir des composantes d'espace des fonctions monoélectroniques a et b décrivant deux électrons de spins opposés consistent à prendre :

- soit les produits $a(1)b(2)$, $a(2)b(1)$, $a(1)a(2)$, $b(1)b(2)$ et de s'en servir pour écrire ce qu'il est convenu d'appeler des "fonctions (de liaison) de valence", comme le firent initialement Heitler et London¹⁸ avec les orbitales 1s des atomes H_A et H_B de H_2 .

- soit les sommes et différences $a(1) \pm b(1)$, $a(2) \pm b(2)$ pour former des "orbitales moléculaires", fonctions des coordonnées d'un seul électron, qui permettent d'écrire ensuite des "configurations électroniques" au sens de la spectroscopie, comme le préconisèrent Hund¹⁹ et Mulliken²⁰ chacun de leur côté.

Dans les deux cas, le mode de construction des fonctions de base ainsi définies, fonctions de valence ou configurations, tient compte de l'indiscernabilité quantique des électrons en incluant tous les termes qui se déduisent les uns des autres par permutation des variables 1 et 2 entre a et b, par exemple $a(1)b(2)$ et $a(2)b(1)$ dans l'écriture de la fonction associée à la formule covalente $H_A H_B$. Cette précaution introduite par Heisenberg (1927) sous le nom d'échange à propos de l'atome d'hélium est une des caractéristiques fondamentales de l'habillage quantique de notions issues de la chimie structurale.

En 1927, Heitler et London s'étaient limités dans le développement de la fonction $\Psi(1,2)$ à un terme covalent unique :

$$\Psi_{\text{cov}} = [a(1)b(2) + a(2)b(1)].$$

Ils n'obtinrent que 66% de l'énergie de dissociation du dihydrogène : 3,14 eV contre 4,75 eV expérimentalement ; mais ce résultat montrait déjà que le gain d'énergie obtenu grâce à la formation d'une liaison entre les deux atomes H_A et H_B avait quelque chose de quantique, puisqu'il provenait en presque totalité du terme d'échange $a(2)b(1)$ inclus dans la fonction Ψ_{cov} . L'idée que la liaison chimique elle-même est un phénomène quantique se trouvait ainsi accréditée, sans qu'il faille y voir réellement une preuve. Les divers procédés imaginés en vue d'améliorer ce premier résultat sont décrits dans tous les traités de chimie quantique ; celui de Weinbaum²¹ sera le seul mentionné ici en raison de son contenu structural : la fonction d'onde non normalisée du système à deux électrons est écrite sous la forme :

$$\Psi(1,2) = \Psi_{\text{cov}} + \lambda \Psi_{\text{ion}}$$

où la fonction Ψ_{cov} précédente est complétée par une fonction ionique :

$$\Psi_{\text{ion}} = [a(1)a(2) + b(1)b(2)]$$

qui réalise en quelque sorte l'habillage quantique des deux formules zwitterioniques équivalentes $H_A^- H_B^+$ et $H_A^+ H_B^-$ de la molécule de dihydrogène. Le coefficient de la fonction ionique est choisi de manière à ce que l'énergie totale du sys-

tème soit minimale, ce qui fournit une énergie de dissociation meilleure que dans la description purement covalente (4,00 eV, avec un poids de 6% pour Ψ_{ion}).

Le développement de la fonction d'onde $\Psi(1,2)$ sur la base d'orbitales de la forme $(a + b)$ et $(a - b)$ est tout à fait analogue au calcul précédent. La première orbitale $(a + b)$, dite liante parce qu'elle décrit une concentration d'électrons entre les noyaux H_A et H_B , sert à construire la fonction d'onde

$$\Psi_{\text{fond}} = [a(1) + b(1)] [a(2) + b(2)]$$

correspondant à la configuration fondamentale du dihydrogène ; la seconde, anti-liante, fournit une configuration diexcitée

$$\Psi_{\text{diex}} = [a(1) - b(1)] [a(2) - b(2)]$$

qui améliore l'énergie du système quand on pose :

$$\Psi(1,2) = \Psi_{\text{fond}} + \mu \Psi_{\text{diex}}, \quad \mu \text{ paramètre variable.}$$

Comme on peut s'en rendre compte en réécrivant les différentes fonctions Ψ sur la base de leurs composantes atomiques a et b , l'énergie de la configuration Ψ_{fond} est moins bonne que celle donnée par la fonction de Weinbaum puisque le terme ionique y apparaît avec un poids de 50%, donc bien trop fort, et même que la fonction de Heitler et London pour ce qui est de l'énergie de dissociation (3,0 eV). En revanche, un calcul d'interaction de configurations entre les fonctions Ψ_{fond} et Ψ_{diex} fournirait exactement le même résultat que le calcul de Weinbaum, car les deux développements s'identifieraient l'un à l'autre si les orbitales a et b étaient les mêmes dans chacun d'eux²².

En résumé, le meilleur résultat possible pour le système à deux électrons et deux orbitales pris comme modèle quantique du dihydrogène, est donné par une juxtaposition appropriée des fonctions covalente et ioniques obtenues par habillage des formules de Lewis correspondantes. On imagina d'améliorer la qualité de cette description en augmentant le nombre d'orbitales atomiques centrées sur les noyaux, mais la convergence effective de tels développements restait à prouver. C'est pourquoi les théoriciens qui voulaient reproduire l'énergie de dissociation expérimentale explorèrent d'autres voies : commencée avec l'article de James et Coolidge²³ en 1933, où la fonction $\Psi(1,2)$ était représentée par des expressions contenant explicitement la distance interélectronique r_{12} , cette ligne de recherche culmina trente ans plus tard avec le travail de Kołos et Wolniewicz²⁴ qui coïncide avec les données spectroscopiques relatives au dihydrogène jusqu'à la dernière décimale²⁵. Mais l'impossibilité pratique d'effectuer des calculs analogues pour des molécules plus grosses et la difficulté d'en interpréter les résultats verbalement entraîna un retour aux méthodes antérieures.

L'emploi de la mécanique quantique pour l'étude de problèmes chimiques eut un impact considérable sur la chimie théorique. Vers 1950, chimie théorique et chimie quantique sont devenues presque des synonymes, sans doute sous l'influence de livres comme le "Hellmann"²⁶ ou le "Eyring-Walter-Kimball"²⁷, qui furent les premiers traités de la spécialité. De fait, les mutations qui ont abouti à la situation présente se firent en plusieurs étapes :

- Estimant tout d'abord que l'application des méthodes de calcul développées dans le cas du problème à deux électrons à des molécules d'intérêt chimique réel

se heurterait à des difficultés pratiques insurmontables, les chimistes s'occupant de théorie abandonnèrent pour un temps l'idée de traitements quantiques basés sur une résolution concrète, quoique approchée, de l'équation de Schrödinger électronique. Ils utilisèrent le cadre général de la mécanique quantique pour mettre au point des instruments théoriques leur permettant d'interpréter qualitativement les propriétés moléculaires en termes de structure électronique. Les deux notions autour desquelles se construisit alors toute une chimie théorique descriptive sont l'hybridation des orbitales atomiques, base de la théorie de la valence dirigée, et la délocalisation des électrons de liaison^{28,29} ; celles-ci, amalgamées dans une synthèse devenue classique (Chapitre 8, §2.3), ont donné naissance dans les années 1930 à la théorie de la résonance de Pauling³⁰, à laquelle s'identifie verbalement la théorie de la mésomérie.

- Pourtant, certains théoriciens n'avaient pas renoncé à l'espoir d'un traitement quantitatif de la liaison chimique ; ils cherchèrent à prolonger le domaine d'application du formalisme des liaisons de valence ou celui du formalisme des orbitales moléculaires en remplaçant les termes incalculables à l'époque par des données d'origine expérimentale dans un cadre théorique simplifié. C'est ainsi qu'apparurent les méthodes de calcul qu'on qualifie traditionnellement de semi-empiriques et dont les approximations encore utilisées parfois définissent en quelque sorte des hamiltoniens-modèle³¹.

- Les numériciens plus intéressés par l'aspect quantitatif de la chimie quantique étaient donc prêts à réexaminer les possibilités d'un traitement plus rigoureux de l'équation de Schrödinger moléculaire quand apparurent vers le milieu du siècle de nouvelles perspectives en matière de calcul. Se développèrent alors sous forme de logiciels sur ordinateurs, les méthodes de chimie quantique dites *ab initio*, parce qu'elles ne font intervenir en principe que les constantes universelles de la physique (masses et charges des électrons et des noyaux, constante de Planck etc.). C'est largement l'existence de ces programmes qui a vulgarisé l'emploi d'un système d'unités particulier aux théoriciens, le système atomique, ayant la masse m et la charge e de l'électron comme unités de masse et de charge électrique, comme unité de longueur le rayon a_0 ($= 0,529177 \text{ \AA}$) de l'atome d'hydrogène, appelé bohr et comme unité d'énergie la quantité e^2/a_0 ($= 27,21139 \text{ eV}$), appelé hartree.

A l'heure actuelle, les résultats numériques obtenus à l'aide des méthodes de chimie quantique sont, de prime abord, impressionnants. Le champ d'action des théoriciens va des molécules simples, à deux ou trois atomes, aux complexes organo-métalliques, tel le ferrocène $(C_5H_5)_2Fe$ et ses homologues ; il s'étend de composés qui intéressent l'astrophysique, comme le couple d'isomères HCN / HNC présents en quantité presque égale dans le milieu interstellaire, aux systèmes d'intérêt biologique, comme les constituants fondamentaux de l'ADN et de l'ARN. Du point de vue quantitatif, il est tout à fait possible d'atteindre la précision dite chimique, c'est-à-dire de l'ordre de quelques dixièmes de kilocalories par molécule pour des grandeurs énergétiques, comme celles qui interviennent dans la dissociation de liaisons. Toutefois, le succès des méthodes de calcul quantiques, largement dû à l'habillage préalable des formules de valence, ne peut guère être accepté que comme une preuve de non-contradiction quant à la nature quantique des liaisons chimiques.

3.2. Le débat sur la forme des molécules

Dans tout ce qui concerne l'interprétation des résultats de chimie quantique, l'hypothèse des noyaux gelés, dite communément approximation de Born-

Oppenheimer (Chapitre 2, §2.2) est capitale, car c'est elle qui permet de retrouver la notion de structure chimique, laquelle apparaît quand on fait varier les distances internucléaires de manière à ce que l'énergie du système électrons-noyaux soit minimale. Si, en outre, on résout l'équation de Schrödinger électronique en introduisant des bases de fonctions atomiques sur chacun des centres d'attraction nucléaire, la notion chimique de molécules formées d'atomes se trouve *ipso facto* reconstituée. L'hypothèse de centres nucléaires fixés dans l'espace, même si on en fait bouger les positions de façon à construire la surface d'énergie potentielle du système, implique l'existence de liaisons chimiques entre plus proches voisins, et donc celle d'une structure moléculaire. Il reste seulement à donner un support théorique à l'hypothèse de la présence de liaisons chimiques déterminées dans les résultats des calculs ; cela nécessite un découpage de l'espace ordinaire en un certain nombre de volumes V , appelés loges par Daudel³², qui correspondent aux différentes régions suggérées par la formule de la molécule : liaisons, paires libres, etc. Pour analyser la situation en fonction de la densité électronique fournie par la fonction d'onde, il n'est pas nécessaire selon Julg et Julg³³ de définir exactement les contours de chaque domaine V ; il suffit d'évaluer le nombre d'électrons, n_v , qu'il contient à partir de la densité volumique ρ_v :

$$n_v = \int \rho_v \, dv,$$

et d'en étudier ensuite les fluctuations en termes d'écart type, variance, etc. usuels en théorie des probabilités, à l'aide des populations des orbitales atomiques qui appartiennent aux noyaux situés dans ce domaine (Chapitre 7, § 2.1).

La question de l'origine des structures moléculaires a été posée explicitement par Woolley en 1978³⁴ : les molécules en tant qu'objets quantiques ont-elles une forme intrinsèque ou la doivent-elles à une cause extérieure, qui pourrait être les forces d'interaction exercées sur elle par le reste du monde ? Si l'on admet que les noyaux d'une molécule isolée obéissent à des lois de symétrie permutatonnelle comme les électrons et que par conséquent les états propres d'un système ne sauraient établir de distinction entre noyaux identiques équivalents, on est tenté de répondre négativement à la première partie de ce dilemme et donc d'examiner les possibilités offertes par la seconde. Un exemple familier de composé pour lequel ce problème se pose est l'ammoniac NH_3 , dont les deux structures équivalentes présentent le phénomène dit d'inversion (Figure 6), représenté habituellement par une courbe de potentiel en forme de double puits, avec une barrière d'énergie de près de 6 kcal.mol⁻¹. Le problème de la chiralité dans les molécules douées de pouvoir rotatoire se présente d'une façon tout à fait analogue³⁵. L'aporie énoncée par Woolley consiste à mettre en opposition le modèle de pyramide fixe qui suffit pour décrire la plupart des propriétés de la molécule NH_3 , tel le moment dipolaire, et le modèle de potentiel à double puits, qui convient mieux pour certaines propriétés spectroscopiques comme les transitions dans le domaine des micro-ondes. On esquive le problème en faisant remarquer que la structure pyramidale fixe n'est pas un état stationnaire, puisqu'elle possède un temps de vie fini, mesurable par le spectre d'inversion de la molécule en résonance magnétique nucléaire. Mais la question de savoir comment se fait le passage du quantique, la fonction d'onde moléculaire, au classique, la formule chimique, reste pendante³⁶.

Il est licite d'ignorer les problèmes d'existence dans la pratique journalière de la chimie expérimentale ou théorique, et de considérer la détermination des structures moléculaires comme une banale affaire de modélisation. En outre, une approche globale de ces problèmes conduit à s'interroger sur les limites du modèle