

La France et les théories quantiques de la liaison chimique.

Marie-Dominique Oger
LPHS — Archives Poincaré, Université de Nancy 2

Résumé. Dans une première partie, en introduction de cet article, nous rappellerons rapidement l'évolution des théories de la liaison chimique avant l'avènement des théories quantiques.

Dans une deuxième partie, nous décrirons succinctement comment les deux principales théories de la liaison chimique que sont la théorie de la liaison de valence et la théorie des orbitales moléculaires, ont été élaborées dans les années 1920-1930.

Dans une troisième partie, nous nous proposons d'observer la naissance de la chimie quantique en France. Les chercheurs français n'ont pratiquement pas participé à l'élaboration de ces concepts et ce n'est que tardivement qu'ils les ont utilisés. Nous découvrirons donc les premiers travaux de chimie quantique ainsi que les structures dans lesquelles la chimie théorique va se développer.

Pour analyser les causes possibles de ce retard, nous poserons quelques questions qui nous permettront de comprendre les raisons du développement tardif de la chimie quantique en France.

- Quelle tradition influence la chimie en France ? (Valeurs partagées par les chimistes, enseignement, recherche.)
- Quel est le rôle du contexte socio-économique ?
- Quelles sont les préoccupations des chimistes et des physiciens ?

Abstract. On a first part and as an introduction to this article, we will quickly recall the evolution of the theories of the chemical bond before the advent of the quantum theories.

On a second part, we will briefly describe the way the two main theories of the chemical bond, that are the theory of the valence bond and the theory of the molecular orbitals were formulated from the 1920ies to the 1930ies.

On a third part, we mean to observe the birth of the quantum chemistry in France. The French researchers have practically not contributed to the elaboration of these concepts and have been very slow to use them. That is why we will discover the first works on quantum chemistry as well as the structure in which the theoretical chemistry will be able to expand.

To be able to analyse the potential reasons for this delay we will ask several questions which will enable us to understand the reasons for this late development of the quantum chemistry in France.

- Which tradition exercises an influence on chemistry in France (values shared by the chemical researchers as well in teaching as in research)
- What part does the social-economic context play in this?
- What are the chemists and physicists' concern?

Introduction

Les théories quantiques de la liaison chimique ont vu le jour dans les années 1920-1930. Les chercheurs français n'ont pratiquement pas participé à l'élaboration de ces théories et les ont utilisées tardivement. Nous nous proposons d'observer l'apparition de la chimie quantique en France et d'analyser les causes possibles de ce retard.

Dans une première partie, en guise d'introduction, nous rappellerons brièvement comment était envisagée la liaison chimique avant l'avènement des théories quantiques.

Dans une deuxième partie, nous présenterons les théories quantiques de la liaison chimique : leur élaboration et leur diffusion.

Dans une troisième partie enfin, nous discuterons de la situation en France.

1 — La liaison chimique avant 1927.

Le tableau synoptique présentant l'évolution des « *Théories de la liaison chimique* » montre que la théorie de Lewis tient une position

centrale. En effet, d'une part, elle réconcilie les théories précédentes ; d'autre part, elle trouve une justification dans les théories quantiques¹.

A la fin du XIX^{ème} siècle, on peut repérer trois modèles de liaisons chimiques.

— La liaison ionique.

Tentant d'expliquer l'électrolyse de l'eau², Humphrey Davy suppose que les particules d'hydrogène, entrant dans la composition de l'eau, sont attirées par le pôle négatif de l'électrolyseur qui repousse les particules d'oxygène qui sont alors attirées par le pôle positif. Cette idée est exploitée par Jöns Jacob Berzelius qui conçoit une théorie des réactions fondée, non plus sur des interactions de types newtoniennes, mais sur l'électricité. Il en déduit que les atomes de chaque élément portent une charge électrique qui leur permettent de s'associer les uns aux autres par formation d'une liaison de nature électrostatique. Ainsi, l'atome d'hydrogène doit porter une charge positive tandis que l'atome de chlore est porteur d'une charge négative.

— La liaison de valence en chimie organique.

En chimie organique, Jean-Baptiste Dumas observe que l'on peut remplacer un hydrogène par un chlore dans l'acide acétique. Compte tenu de la polarité respective de ces deux éléments, cette observation est en totale contradiction avec la théorie de Berzelius. Le modèle de la liaison ionique ne permet pas d'expliquer la plupart des faits de la chimie organique.

— La liaison de coordination dans les complexes.

Alfred Werner montre que les ions peuvent s'associer pour former des édifices moléculaires à la structure bien définie : les complexes.

La découverte de l'électron ouvre de nouvelles perspectives aboutissant à la conception de différents modèles atomiques desquels émergent un atome statique, celui des chimistes, et un atome dynamique, celui des physiciens. L'atome n'est plus insécable, il est constitué d'un noyau chargé positivement autour duquel circulent des électrons chargés négativement. Parmi ces électrons, tous ne sont pas également liés au noyau, les électrons périphériques jouent un rôle particulier. Une évidence s'impose à la plupart de chercheurs : les électrons doivent assurer la liaison entre les atomes.

1. Mulliken reconnaît avoir été impressionné par l'article de Lewis de 1916 et Pauling y fait aussi référence.

2. Au cours de l'électrolyse de l'eau, on obtient du dihydrogène à la borne négative et du dioxygène à la borne positive de l'électrolyseur.

Indépendamment, Joseph J. Thomson³ et Walter Kossel⁴ redessinent la liaison ionique.

Kossel met en évidence la « règle de l'octet » . Lors de la formation d'une molécule, les atomes vont perdre ou gagner un ou plusieurs électrons de façon à acquérir huit électrons périphériques. Les ions ainsi formés sont liés par la force électrostatique. Ce modèle ne peut être extrapolé à toutes les molécules et en particulier aux molécules non polaires, comme par exemple le dihydrogène H₂.

Newton G. Lewis⁵ résout le problème en supposant que, lors de la formation d'une liaison entre deux atomes, chaque atome fournit un électron ; la paire ainsi constituée appartient aux deux atomes simultanément et assure la liaison chimique. Irving Langmuir, qui jouera un rôle important dans la diffusion de ce dernier modèle, nommera la liaison de Lewis « liaison covalente » .⁶

Nous assistons ensuite à l'émergence de la nouvelle mécanique quantique, qui va favoriser le développement des deux principales théories quantiques de la liaison chimique que nous allons décrire maintenant.

2 — Les théories quantiques de la liaison chimique.

Les molécules sont des systèmes très complexes, seules des solutions approchées de l'équation de Schrödinger peuvent être envisagées⁷. Voici le domaine de recherches qui s'ouvre aux chimistes : pour résoudre le problème posé par la liaison chimique et au-delà par la réactivité, ils devront imaginer des méthodes d'approximations permettant de résoudre l'équation de Schrödinger.

3. J.J. Thomson, *Phil. Mag.*, Séries 6, Volume 7, 1904, pp. 237-265 ; *Phil. Mag.*, 26, 1913, pp. 792-1044.

4. W. Kossel, *Ann. Physik.*, 49, 1916, pp. 229-362.

5. N. G. Lewis, « The Atom and the Molecule » *J. Amer. Chem. Soc.* 28, 1916, pp. 762-786.

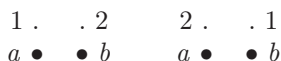
6. Langmuir, *J. Amer. Chem. Soc.*, 41, No 6, 1919, p. 868 ; *Proceedings of the National Academy of Science* Vol. V, 1919, p. 252.

7. L'équation de Schrödinger n'est actuellement résolue exactement que dans le cas de l'atome d'hydrogène. Les solutions sont des fonctions d'ondes dites hydrogénoïdes et sont utilisées comme fonction d'onde atomique dans tous les calculs. Ce sont les orbitales atomiques telles que les définit Mulliken (en 1932), c'est à dire des fonctions d'onde mono-électroniques.

2.1 — La liaison de valence.

En 1927 Walter Heitler et Fritz London⁸ établissent un traitement de la molécule de dihydrogène dont le principe repose sur le concept de résonance développé par Werner Heisenberg pour étudier l'atome d'hélium⁹. Cette méthode inaugure la théorie de la liaison de valence (*Valence Bond* : *VB*) que nous allons décrire brièvement.

Considérons une structure (I) dans laquelle l'électron 1 est proche du noyau a , tandis que l'électron 2 est proche du noyau b . Dans une autre structure (II), les électrons échangent leur position.



(I)

(II)

La fonction d'onde de la structure (I) peut s'écrire $\psi_I = \varphi_a(1) \varphi_b(2)$, celle de la structure (II) $\psi_{II} = \varphi_a(2) \varphi_b(1)$ ¹⁰. La molécule de dihydrogène n'est représentée ni par (I), ni par (II). Elle est décrite par une fonction d'onde qui tient compte des deux états également probables. Cette fonction est une combinaison linéaire des fonctions d'onde correspondant aux deux structures en résonance¹¹. Nous pouvons donc écrire deux fonctions ψ_s (symétrique) et ψ_a (antisymétrique) telles que :

$$\begin{aligned} \psi_s &= \psi_I + \psi_{II} = \varphi_a(1) \varphi_b(2) + \varphi_a(2) \varphi_b(1) \\ \psi_a &= \psi_I - \psi_{II} = \varphi_a(1) \varphi_b(2) - \varphi_a(2) \varphi_b(1) \end{aligned} \quad (1)$$

A ces deux fonctions correspondent deux valeurs de l'énergie E_a et E_s ; $E_s = E_c + E_e$ et $E_a = E_c - E_e$. E_c est l'énergie d'interaction coulombienne. L'énergie E_s étant plus basse, pour une distance donnée entre

8. W. Heitler et F. London « Wechselwirkung neutraler Atome und homopolare Bindung nach der Quantenmechanik » *Z. Physik*, 44, 1927, p. 455.

9. W. Heisenberg *Z. Physik*, 38, 1926, p. 411.

10. Théorème : Si l'on considère deux systèmes non couplés (indépendants), décrits séparément par deux fonctions d'onde φ_1 et φ_2 , la fonction d'onde décrivant l'ensemble est le produit $\varphi_1 \varphi_2$.

Dans leur étude, Heitler et London considèrent chaque fonction $\varphi_n(i)$ comme étant une fonction propre non perturbée de l'état fondamental de l'hydrogène. Ils représentent la molécule sous la forme d'un système unique constitué de deux systèmes non encore couplés.

11. Principe de superposition : lorsque deux fonctions d'ondes ψ_1 et ψ_2 décrivent l'état d'un système, $\psi_1 + \psi_2$ est une fonction d'onde qui décrit aussi le système.

les deux noyaux, que celle des deux atomes séparés : le système est plus stable. La contribution de l'énergie coulombienne (E_c) à la stabilisation du système est faible. C'est l'énergie d'échange (E_e : comme la nommeront Heitler et London) qui est à l'origine de la stabilité du dihydrogène. Comme le souligne London, cette approche permet de retrouver la liaison décrite par Lewis.

« La théorie quantique de la liaison covalente dans les molécules diatomiques est tout à fait équivalente au concept de la paire électronique de Lewis : deux électrons libres de valence appartenant à deux atomes différents, peuvent en vertu de leur énergie d'échange, provoquer une attraction entre les atomes. »¹²

En 1926, Heisenberg¹³ et Dirac¹⁴ avaient montré, en accord avec le principe de Pauli¹⁵, que la fonction d'onde totale décrivant une molécule devait être antisymétrique. Finalement la fonction d'onde totale s'exprime comme le produit d'une fonction des coordonnées spatiales (fonction symétrique) par une fonction des coordonnées de spin (fonction antisymétrique).

Le principe de Pauli et la découverte du spin électronique sont de la plus grande importance pour la description de la liaison chimique, London précisera :

« S'il n'y avait pas de spin électronique, le principe de Pauli ne permettrait que la solution antisymétrique avec répulsion entre atomes : la liaison covalente ne se produirait pas. Le fait qu'existe une union chimique covalente paraît en relation avec le principe de Pauli, reposer exclusivement sur l'existence du spin électronique. »¹⁶

En 1931, John C. Slater¹⁷ décrit une méthode basée sur le traitement de Heitler et London. Pauling¹⁸ reprend le concept de résonance,

12. F. London, *Z. Physik*, 51, 1928, p. 805 cité par B. Vidal, *La liaison chimique : le concept et son histoire*, Vrin, Paris, 1989, p. 120.

13. W. Heisenberg, « Über die Spektren von Atomsystemen mit zwei Elektronen », *Z. Physik*, 39, 1926, pp. 499-518.

14. P.A. Dirac, « On the theory of quantum mechanics » *Proceedings of the Royal Society of London (A)*, 112, 1926, pp. 661-677.

15. Le principe de Pauli peut s'exprimer de différentes façons. Nous dirons que deux électrons appartenant à un atome ne peuvent pas se trouver dans le même état quantique.

16. F. London, *Z. Physik* 51, 1928, p. 805 cité par B. Vidal, *La liaison chimique : le concept et son histoire*, Librairie Philosophique Vrin, Paris, 1989, p. 121.

17. J. C. Slater, *Phys. Rev.*, 38, 1931, pp. 1109-1144.

18. L. Pauling, Série d'articles du *J. Amer. Chem. Soc. et Phys. Rev.*, de 1931 à 1935.

il simplifie et généralise la méthode de Slater à l'étude de plus grandes molécules. Il construit des fonctions d'onde, combinaisons linéaires de fonctions correspondant à différentes structures susceptibles de représenter la molécule : les formes mésomères.

Voici les formes mésomères du benzène.



(I)



(II)



(III)



(IV)



(V)



(VI)

La fonction d'onde représentative du benzène s'écrit comme une combinaison linéaire des fonctions d'onde associées à chaque forme mésomère.

$$\psi = \psi_I + \psi_{II} + \psi_{III} + \psi_{IV} + \psi_V + \psi_{VI}$$

Il est légitime de poser la question de la réalité de ces structures. Pauling pose le problème et sa réponse est ambiguë. Dans l'ouvrage *La nature de la liaison chimique et la structure des molécules et des cristaux*, il écrit au sujet du benzène :

« l'état normal réel de la molécule ne peut être représenté par aucune des différentes structures probables prises isolément, mais il peut l'être par une combinaison de ces structures. »¹⁹

Il poursuit, toujours à propos du benzène :

« Dans le benzène, nous pouvons dire que chaque liaison a un demi-caractère de liaison double, puisque cette liaison est une liaison simple dans une des structures de Kekulé et une liaison double dans l'autre. Il ne faut cependant pas s'imaginer que cette liaison agisse la moitié du temps comme une liaison double, mais il faut plutôt se la représenter comme une liaison d'un nouveau type, différant beaucoup d'une liaison double avec des propriétés intermédiaires entre celles d'une liaison double et celles d'une liaison simple. (Les propriétés ne sont pas la moyenne de celles de ces deux types de liaison ; on doit tenir compte également de l'effet stabilisant de l'énergie de résonance.) »²⁰

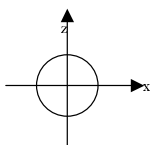
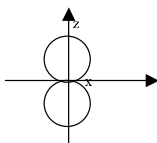
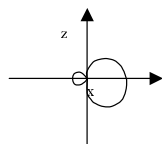
19. L. Pauling, *La nature de la liaison chimique et la structure des molécules et des cristaux*, Presses Universitaires de France, Paris 1949, p. 128. Traduit de la seconde édition par Desmaroux.

20. *ibid.* p. 129.

Mais plus loin, dans le même ouvrage, il se demande si l'on ne peut pas envisager une expérience permettant d'identifier la structure électronique du benzène à (I) ou à (II).

Ces structures ne sont pas déduites de l'expérience, elles sont sélectionnées quand le type de liaison intervenant dans la molécule est connu, puis elles sont utilisées comme approximation pour résoudre l'équation de Schrödinger. Ces formes mésomères n'existent pas.

Dans le même temps il établit une méthode qui permet de comprendre la structure tétraédrique du carbone : l'hybridation des orbitales²¹. En effet, avec une orbitale s et 3 orbitales p ($p_x; p_y; p_z$)²² (voir représentation ci-dessous), nous ne pouvons pas construire de structure tétraédrique. Pauling considère donc, comme solution à l'équation de Schrödinger, une combinaison linéaire des orbitales s et p judicieusement pondérées, permetta d'envisager 4 orbitales hybrides équivalentes (sp^3) pointant à 109° .

Orbitale s Orbitale p_z Orbitale sp^3

Pauling est hésitant quant au statut à accorder aux formes mésomères. Par contre, pour ce qui est des orbitales hybrides il dit :

« ... on doit s'attendre à ce que cette hybridation se produise... »²³

L'hybridation n'est pas un phénomène physique, mais un modèle mathématique commode pour certaines descriptions de la molécule.

La méthode de résonance ne remet pas en cause les habitudes des chimistes. Elle sera bien acceptée par les chimistes organiciens, en particulier anglo-saxons.

21. L. Pauling, *J. Amer. Chem. Soc.*, 53, 1931, pp. 1367-1400.

22. Une orbitale s est une fonction d'onde mono-électronique de symétrie sphérique. Une orbitale p est une fonction d'onde mono-électronique de symétrie axiale.

23. L. Pauling, *La nature de la liaison chimique et la structure des molécules et des cristaux*, Presses Universitaires de France, traduit de la seconde édition par Desmaroux, 1949.

2.2 — Les orbitales moléculaires.

Une autre approche se développe en parallèle, grâce aux efforts concertés d'un certain nombre de chercheurs dont Robert S. Mulliken.

En 1923, Mulliken décide d'orienter ses recherches vers l'étude des spectres moléculaires. Il est accepté au Jefferson Physical Laboratory du département de Physique de Harvard où les Professeurs F.A. Saunders et Theodore Lyman travaillent activement en spectroscopie expérimentale, tandis que le Professeur E.C. Kemble, physicien théoricien, particulièrement intéressé par la spectroscopie moléculaire, donne des cours de mécanique quantique.

Dès 1925, un certain nombre de chercheurs avait constaté des similitudes entre les spectres moléculaires et les spectres atomiques²⁴. L'été 1925, Mulliken part pour l'Europe où il rencontre Hund, assistant de Born à Göttingen, et ayant publié quelques articles sur les molécules. Leurs discussions sont fructueuses et Mulliken se rend compte qu'avec l'ancienne mécanique quantique (théorie des quanta) il subsiste un certain nombre de problèmes²⁵.

En 1927, Hund imagine la molécule comme un pseudo-atome. La structure électronique de la molécule est ainsi approchée en considérant l'atome dont le numéro atomique correspond à la somme des numéros atomiques des atomes constituant la molécule. Par exemple, il associe la structure électronique de N_2 ($Z_N = 7$) à celle du Si ($Z_{Si} = 14$). Les états moléculaires sont alors considérés comme intermédiaires entre deux états connus spectroscopiquement : ceux des atomes isolés (ici N) situés à distance infinie, et ceux de l'atome analogue (ici Si) correspondant à une distance internucléaire nulle. Les électrons sont situés sur des orbites moléculaires comme dans l'atome.

En 1928 et 1929, Mulliken publie une série d'articles²⁶ dans lesquels il précise les fondements de la théorie. Entre autres, il attribue des nombres quantiques moléculaires à chaque électron. Il reste à décrire les orbites moléculaires par des fonctions d'onde solutions de l'équation de Schrödinger.

En 1929, J.E. Lennard-Jones²⁷ montre que, dans le cas de molécules

24. Mecke, R., *Z. Physik*, 28, 1924, p. 261; 31, 1925, p. 709; Birge, R.T., *Nature* 1926, p. 300; A. Sommerfeld, *Atombau und Spektrallinien*, Vieweg & Sohn Braunschweig, Germany, 1924.

25. R.S. Mulliken, *Phys. Rev.*, 28, 1926, p. 503 (nombre quantique demi-entier).

26. R.S. Mulliken « The assignment of quantum numbers for electrons in molecules » *Phys. Rev.*, 32, 1928, pp. 189-222; 32, 1928, pp. 761-772; 33, 1929, pp. 730-747.

27. J. E. Lennard-Jones, *Trans. Faraday Soc.*, 25, 1929, p. 668.

diatomiques, une bonne approximation pour une fonction d'onde moléculaire consiste en une combinaison linéaire de fonctions d'onde atomiques. Cette approche avait déjà été utilisée par Félix Bloch en 1928 dans le cas des métaux²⁸.

De 1932 à 1935, Mulliken publie à nouveau une série d'articles²⁹ qui sont à l'origine de son prix Nobel et dans lesquels il développe la théorie des orbitales moléculaires. C'est dans un de ces articles qu'il choisit de remplacer le mot « orbite » par le mot « orbitale » qui devient l'abréviation de « fonction d'onde orbitale mono-électronique »³⁰ (*one-electron orbital wave function*). Ilrompt ainsi avec le concept d'orbite électronique de la théorie de Bohr.

« By an atomic orbital is meant an orbital corresponding to the motion of an electron in the field of a single nucleus plus other electrons, while a molecular orbital corresponds to the motion of an electron in the field of two or more nuclei plus other electrons. »³¹

(*Par orbitale atomique, nous entendrons une orbitale correspondant au mouvement d'un électron dans le champ d'un seul noyau plus celui des autres électrons, tandis qu'une orbitale moléculaire correspond au mouvement d'un électron dans le champ d'au moins deux noyaux plus celui des autres électrons.*)

« In the present method, molecular orbitals are conceived of as entities quite independent of atomic orbitals. Nevertheless in practise molecular orbital can usually be conveniently approximated by building up linear combinations of orbitals of the atomic type... »³²

(*Dans la présente méthode les orbitales moléculaires sont conçues comme des entités tout à fait indépendantes des orbitales atomiques. Néanmoins, en pratique les orbitales moléculaires peuvent être obtenues convenablement de façon approchée en construisant des combinaisons d'orbitales de type atomique...*)

En 1935, Mulliken donne le nom de LCAO (*Linear Combination of Atomic Orbitals*; CLOA : Combinaison linéaire d'orbitales atomiques) à la méthode d'approximation des orbitales moléculaires à partir des orbitales atomiques³³.

28. F. Bloch, *Z. Physik*, 52, 1929, p. 555. Il avait travaillé à partir du traitement de Burrau de H_2^+ .

29. Les premiers dans *Physical Review*, les suivants dans *Journal of Chemical Physics* dont la première parution date de 1933.

30. R.S. Mulliken, *Phys. Rev.*, 41, 1932, p. 49.

31. R.S. Mulliken, « Electronic Structures of Polyatomic Molecules and Valence. II. General Considerations. » *Phys. Rev.*, 41, no1 1932, pp. 49-71 ; ici : p. 50.

32. *ibid.* p. 51.

33. R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, 3, 1935, p. 375.

Voyons ce que donne le traitement de H_2 par cette méthode.

$$\begin{array}{cc} 1 & \cdot & 2 \\ a & \bullet & \bullet & b \end{array}$$

L'état de chaque électron i est décrit par une fonction d'onde ψ_i (orbitale moléculaire) qui vérifie l'équation de Schrödinger. Chaque orbitale moléculaire est une combinaison linéaire d'orbitales atomiques.

$$\begin{aligned} \psi_1 &= \varphi_a(1) + \varphi_b(1) \\ \text{et } \psi_2 &= \varphi_a(2) + \varphi_b(2) \end{aligned}$$

La fonction d'onde décrivant la molécule est le produit des fonctions d'onde mono-électroniques, c'est à dire d'orbitales moléculaires ψ_i .

$$\begin{aligned} \psi &= \psi_1 \psi_2 = \\ &\varphi_a(1) \varphi_a(2) + \varphi_a(1) \varphi_b(2) + \varphi_b(1) \varphi_a(2) + \varphi_b(1) \varphi_b(2) \end{aligned} \quad (2)$$

Les termes en a ou en b représentent les fonctions d'onde de systèmes où les deux électrons appartiennent soit à a , soit à b , ils correspondent à des formes « ionisées »³⁴ de la molécule. Les termes en a et en b représentent des états covalents similaires aux états de résonance envisagés précédemment dans la théorie de la liaison de valence.

L'usage de cette méthode fut facilité par une approximation plus draconienne encore que l'on doit à Erich Hückel³⁵. Par sa relative simplicité, la méthode de Hückel contribua à la pénétration de la théorie des orbitales moléculaires chez les chimistes organiciens. Cette théorie fut développée dans ses applications par J.E. Lennard-Jones, C.A. Coulson et H.C. Longuet-Higgins³⁶.

34. Les formes ionisées de la molécule sont des formes dans lesquelles l'électron 1 et l'électron 2 sont simultanément proches du noyau a ou proches du noyau b (H^+H^-). Ces formes peuvent intervenir au même titre que des formes mésomères.

35. E. Hückel, série d'articles consacrés à la liaison chimique : *Z. Physik*, 70, 1931, p. 204 ; *Z. Physik*, 60, 1930, p. 423 ; *Z. Physik*, 73, 1931, p. 310 ; *Z. Physik*, 76, 1932, p. 628 ; *Trans. Faraday Soc.*, 30, 1934, p. 334. L'approximation consiste à négliger toutes les interactions inter électroniques et à considérer que les intégrales de recouvrement ne peuvent prendre que deux valeurs : 1 pour le recouvrement d'une fonction avec elle-même et 0 dans tous les autres cas.

36. *Proc. Roy. Soc. Lond.*, A191, 1947, p. 39 ; A192, 1947, p. 16 ; A193, 1948, p. 447 ; A193, 1948, p. 456 ; A195, 1948, p. 188.

2.3 — Comparaison de ces deux méthodes.

Nous comparerons les deux fonctions d'onde, puis les images suggérées par les deux approches.

Le concept de liaison chimique présuppose que les atomes vont établir une liaison, c'est-à-dire créer un lien qui n'est pas une notion quantique. Ce lien est constitué de deux électrons dans le modèle de la liaison covalente de Lewis.

- Le concept de résonance est le pilier de la théorie mise en œuvre dans la méthode de la liaison de valence ou mésomérie. Dans le cas général, chaque forme mésomère A est associée à une fonction d'onde ψ_A , combinaison linéaire de fonctions d'onde atomiques. La fonction d'onde décrivant la molécule est une combinaison linéaire des fonctions associées aux formes mésomères $\psi = c_A\psi_A + c_B\psi_B + c_C\psi_C + \dots$. L'expression de la fonction d'onde (1) nous montre que cette méthode ne tient pas compte des formes « ionisées » de la molécule.

L'électron est considéré comme une entité susceptible de s'échanger entre deux atomes qui conservent leur individualité au sein de la molécule. La liaison reste localisée bien qu'elle puisse se déplacer donnant des formes mésomères. Une des formes de résonance ne suffit pas à décrire la molécule, elle n'a pas de réalité physique.

Notons que cette approche de la liaison provoqua une crise en URSS, par son aspect idéaliste. Quel crédit pouvait-on accorder à une théorie qui, pour décrire la structure réelle, objective, des molécules, s'attachait à faire l'inventaire de structures qui n'étaient pas celles de la molécule ?

- Dans le cas général, la fonction d'onde décrivant l'état d'une molécule par la méthode des orbitales moléculaires est établie de la façon suivante : à chaque électron i , est associée une fonction d'onde ψ_i , qui s'exprime comme une combinaison linéaire des orbitales atomiques ϕ_n ; la fonction d'onde est égale au produit des ψ_i . L'expression (2) indique que dans ce cas, une trop grande importance est accordée aux formes ionisées de la molécule.

Avec Mulliken, l'atome disparaît de la molécule, il ne reste plus qu'un ensemble de noyaux et d'électrons en interaction. La liaison est délocalisée sur toute la molécule. Dans le cadre de cette théorie, la liaison s'estompe et se dilue. Quel sens donner à une liaison qui investit ainsi toute la molécule ?

Conclusion.

Dès le début des années 1920, Kemble enseigne la mécanique quantique ; son groupe de recherche inclut des chimistes et des physiciens. Il souhaite établir une collaboration dans le domaine de la mécanique quantique avec ses collègues du MIT. Aux Etats-Unis, les échanges sont nombreux entre les chimistes, physico-chimistes et physiciens. Au sein des laboratoires on assiste à une étroite collaboration entre théoriciens et expérimentateurs. La pratique de l'interdisciplinarité semble essentielle. Les échanges avec le monde entier sont très fréquents.

De part sa formation, Mulliken se définit comme n'étant ni un bon expérimentateur, ni un bon théoricien mais « a middleman » (intermédiaire) entre théorie et expérience, entre la physique et la chimie³⁷.

Pauling pensait la même chose :

« Je suis à la fois physicien et chimiste, théoricien et expérimentateur. La plupart de mes expériences sont fondées sur des idées afin de les vérifier. »³⁸

3 — ... Et en France.

3.1 — Que se passe-t-il en France ?

Le 9 juillet 1946, Madame Alberte Pullman soutient une thèse pour l'obtention du grade de docteur ès Sciences-Physiques intitulée : « Contribution à l'étude de la structure électronique des molécules organiques. Étude particulière des hydrocarbures cancérigènes ». C'est la première thèse de chimie quantique soutenue en France.

3.1.1 — Comment A. Pullman en est-elle arrivée à faire de la chimie quantique ?

Le professeur de médecine spécialiste en cancérologie, Antoine Lacasagne, directeur du Pavillon Pasteur de l'Institut du Radium, avait lu un article d'Otto Schmidt de 1941³⁹ portant sur l'hypothèse d'une relation entre la structure électronique des molécules et leur activité cancérigène.

37. « ... I have become neither a proper experimentalist nor a proper theorist, but a middleman between experiment and theory — and between chemistry and physics. »

38. Patrick Lestienne, *Actualité chimique* n° 4 (avril 1986) Interview du 22 août 1985.

39. O. Schmidt, *Naturwiss.*, 29, 1941, p. 146.

Il dispose alors d'une bourse de l'Institut National d'Hygiène, destinée à un jeune chercheur souhaitant travailler sur les applications de la mécanique ondulatoire à l'étude de la structure électronique des hydrocarbures aromatiques, en relation avec leur activité cancérigène. Alberte Pullman est recrutée et commence à travailler en 1943 à l'Institut du Radium en collaboration avec Raymond Daudel.

Raymond Daudel avait suivi les cours de Louis de Broglie. En 1943, il venait de soutenir sa thèse (« Problèmes chimiques et radioactivité artificielle ») et il était assistant d'Irène Joliot-Curie à l'Institut de Radium. Il avait aussi établi une collaboration avec Antoine Lacassagne à propos des « anti-cancérigènes » .

Après un an de méthodologie, Alberte Pullman commence les calculs sur les molécules cancérigènes et les publications suivent dès 1944. Dès le début de ses recherches, elle traduit certains articles de Hückel⁴⁰, mais c'est la lecture des articles de Slater et Pauling qui décide des orientations méthodologiques. En effet, la méthode de Hückel, dérivée de la théorie des orbitales moléculaires, semblait plus difficile à appliquer aux grands hydrocarbures qu'elle étudiait. Elle choisit donc la méthode des états de spin, issue de la mésomérie et rendue pratique par l'usage des diagrammes de superposition proposés par Pauling⁴¹.

La méthode des états de spin, que nous ne pouvons pas détailler dans cet article, se déroule en plusieurs étapes. Le nombre de forme mésomère augmentant très rapidement avec le nombre d'atomes de carbone, on commence par faire l'inventaire des formes mésomères sans tenir compte des états excités de la molécule. On exprime ensuite la fonction d'onde, représentant l'état fondamental, comme une combinaison linéaire des fonctions associées aux formes mésomères sélectionnées. Le calcul de l'énergie de l'état fondamental fait intervenir des intégrales dont le calcul est fastidieux. Ce calcul est considérablement allégé grâce aux diagrammes de superposition que l'on construit en superposant les formes mésomères de la molécule dessinées sur des petits morceaux de papiers calques. C'est un travail considérable. A. Pullman conserve dans un tiroir de son bureau une boîte dans laquelle se trouvent les 649 formes mésomères du naphtacène (4 noyaux benzéniques accolés en ligne) qui pouvaient couvrir un bureau entier, et qu'aux beaux jours du printemps 1945, Irène Joliot-Curie faisait parfois s'envoler dans un courant d'air, en ouvrant, sans prévenir, la porte du bureau d'Alberte Pullman.

40. E. Hückel, *Z. Physik*, 70, 1931, p. 204; *Zeitsch. Für Elektrochemie*, 43, 1937, pp. 752-88.

41. L. Pauling, *J. Chem. Phys.*, 1, 1933, p. 281; J. Barriol, *Éléments de mécanique quantique*, Masson, Paris 1966 p. 270-290.

En 1946, ses recherches aboutissent à un ensemble étonnamment cohérent, comme elle-même, le souligne. Elle fait alors parvenir sa thèse à Charles Coulson à Oxford qui, très intéressé, entamera une collaboration avec les époux Pullman. Ensemble, ils publieront la première note aux Comptes Rendus de l'Académie des Sciences sur les hydrocarbures à quatre noyaux benzéniques accolés, calculés par la méthode des orbitales moléculaires⁴².

3.1.2 — Comment s'organise la chimie quantique ?

En 1945, la chaire de Chimie Physique est attribuée à E. Bauer⁴³. Dans le même temps, une maîtrise de Chimie Physique est créée. C'est Yvette Cauchoix qui en sera titulaire jusqu'en 1953, date à laquelle elle prendra la succession de E. Bauer. Quand elle prend la direction du laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences de Paris, et bien qu'elle soit plus physicienne que chimiste, elle introduit de la chimie quantique dans son certificat. C'est Bernard Pullman qui en sera responsable, ce qui débouchera sur la création, en 1954, de la première maîtrise de conférence comportant la mention Chimie Quantique, et, *de facto*, du laboratoire de Chimie Quantique de la Faculté des Sciences de Paris, que B. Pullman dirigera jusqu'en 1984.

En 1948, un colloque international consacré à la « Liaison Chimique » est organisé à Paris par le CNRS et la Fondation Rockefeller, sous la présidence de E. Bauer : c'est le premier colloque international de chimie théorique après la deuxième guerre mondiale⁴⁴. Ce colloque sera l'occasion de faire connaître plus précisément les théories en vigueur pour résoudre le problème de la liaison chimique. On y verra entre autres : Pauling, Mulliken, Born, Coulson, Longuet-Higgins... , et, évidemment, A. et B. Pullman, R. et P. Daudel, des théoriciens mais aussi des expérimentateurs.

Alberte et Bernard Pullman, et Pascaline et Raymond Daudel, travaillaient à l'Institut du Radium. En 1943, R. Daudel crée une association (loi 1901) qu'il appelle le « Centre de Chimie Théorique de France » (R. Daudel et P. Daudel, son épouse, en étant les principaux membres). En 1955, lors de la réorganisation de l'institut du Radium, la chimie

42. C.R. 226, 1948, pp. 1906-1908.

43. Il succède à J. Perrin (1919-1941) ; de 1941 à 1945, Dunoyer de Segonzac assure l'intérim après le départ de J. Perrin pour les Etats-Unis.

44. Il y avait eu un symposium en GB en 1931 « The Structure of Simple Molecules » . M. J. Nye, *From chemical philosophy to theoretical chemistry*, University California Press, 1984, p. 238.

théorique n'y ayant plus sa place, les Daudel émigrent avec leurs collaborateurs dans des locaux provisoires avant de s'installer dans le Nord de Paris où le Centre de Chimie Théorique deviendra le CMOA (Centre de Mécanique Ondulatoire Appliquée), qui sera officialisé par le CNRS en 1957. Les Pullman et le laboratoire de Chimie Quantique déménagent, eux, dans un appartement appartenant à la Fondation Curie, avant de s'installer à l'Institut de Biologie Physico-Chimique où est fondé, en 1958, un service de Biochimie Théorique intégrant le laboratoire de Chimie Quantique et ses membres. En 1961, R. Daudel obtient, en physique, la chaire de « Mécanique Ondulatoire Appliquée », et B. Pullman, en chimie, la chaire de « Chimie Quantique » .

3.2 — Pourquoi ce retard en France ?

Nous venons de voir très rapidement le décalage entre la France et le reste du monde. Analysons quelques points permettant d'expliquer ce retard.

3.2.1 — Quelles traditions soufflent sur la chimie en France ?

3.2.1.1 — Qui sont les pères de la chimie ? Ils sont évidemment très nombreux. Voyons quels sont leurs enseignements.

Ces pères lancent ce que nous appellerons « les grands travaux », chacun son programme, sa vision du monde. Durant le XIX^e siècle, on peut repérer deux programmes, qui opposent les « atomistes » aux « équivalentistes ». La théorie des équivalents⁴⁵ est basée sur l'analyse chimique et ne nécessite pas d'hypothèses, contrairement à la théorie des poids atomiques. La France recèle un grand nombre d'anti-atomistes dans toutes les branches de la chimie : minérale, organique et chimie-physique.

— **Jean-Baptiste Dumas (1800-1884), chimiste organicien.**
La vie de Dumas est très laborieuse.

De 25 à 50 ans, il se consacre à la pratique scientifique. Il occupe simultanément les chaires de Chimie de l'Ecole Polytechnique, de la Sorbonne, et de l'Ecole de médecine. Il est aussi chargé de cours au Collège de France.

45. L'équivalent d'un corps est le « poids » (la masse) de ce corps qui s'unit à l'oxygène pour former l'oxyde le plus simple.

En 1834, ses travaux le mènent à promouvoir la théorie de la substitution de Laurent. Comme nous l'avons déjà mentionné, cette théorie s'oppose à celle de Berzelius.

En 1837, il publie *Leçons de philosophie chimique*. Cet ouvrage connaît un grand succès. Dumas était très admiré par ces élèves qui se pressaient, nombreux, à tous ses cours.

Georges Urbain (1872-1938) écrira plus tard :

« Depuis J.B. Dumas, nul chimiste ne s'est risqué à écrire ou professer 'une philosophie chimique' »⁴⁶

Quel risque y avait-il à écrire à la suite ces maîtres ?

De 50 à 70 ans, il se voue à la politique.

De 1849 à 1851 il occupe la fonction de ministre de l'Agriculture et du Commerce.

En 1852, au début du second empire, il est nommé Ministre de l'Éducation et des Beaux-Arts.

À la chute du second Empire, il se retire de la vie publique.

Au début de sa carrière Dumas semble être partisan de l'atomisme. En 1836, il change de point de vue et s'en tient à l'utilisation des équivalents. Pourtant dans son cours⁴⁷, il présente encore deux types d'atomes : l'atome du physicien et l'atome du chimiste.

Il finira par conclure par cette phrase devenue célèbre :

« Si j'en étais le maître, j'effacerais le mot atome de la science, persuadé qu'il va plus loin que l'expérience; et jamais, en chimie, nous ne devons aller plus loin que l'expérience. »⁴⁸

— **Sainte Claire Deville (1818-1881), chimiste minéraliste.**
De 1851 à 1881, il est responsable du laboratoire de l'E.N.S. Il ne s'intéresse pas aux théories, et son point de vue sur l'atome est on ne peut plus clair :

« Je n'admets ni la loi d'Avogadro, ni les atomes, ni les molécules, refusant absolument de croire ce que je ne puis voir, ni imaginer. . . »⁴⁹

46. R. Massain, *Chimie et chimistes* Magnard, Paris 1979, p. 174.

47. VI^e et VII^e leçons de son livre *Leçons de philosophie chimique* (1837).

48. J.B. Dumas, cité par Massain, *Chimie et Chimistes*, Magnard, Paris 1979, p. 173.

49. H. Sainte Claire Deville, cité par Massain, *op. cit.*, p 185.

— **Marcellin Berthelot (1827-1907)**. Il occupe un grand nombre de fonctions :

- Professeur au collège de France et à l'École de pharmacie ; président de la société chimique de France. En 1876, il est nommé inspecteur général de l'Enseignement Supérieur.
- En 1881, il est nommé sénateur,
- En 1886, ministre de l'Instruction Publique,
- En 1889, secrétaire perpétuel de l'Académie des Sciences,
- En 1896, ministre des Affaires Étrangères.

Berthelot veut faire de la chimie une science positive exemplaire. Pour ce faire, il part en lutte contre les hypothèses spéculatives et métaphysiques utilisées par les physiciens⁵⁰.

— **Henri Le Châtelier (1850-1936)**. Il entre et sort premier à l'École Polytechnique.

En 1877, il est professeur à l'École des mines, puis professeur à la Sorbonne et au Collège de France.

Sa pratique de la science l'incline, comme la plupart des chimistes français, à la plus grande méfiance quant à l'usage des hypothèses.

En 1925 il écrit :

« Que reste-t-il de la relativité, des isotopes et des quanta, quand on les dépouille des oripeaux dont on les a affublés ? Ce qui reste du chocolat Perron, quand on enlève les affiches dont les murs de Paris ont été couverts. C'est un chocolat comme les autres, que l'on peut manger sans inconvénients ; ce sont des hypothèses comme les autres que l'on peut prendre pour guide dans ses recherches, mais ce ne sont pas des découvertes. »⁵¹

Parmi ces anti-atomistes convaincus et malheureusement convaincant, on peut croiser quelques atomistes.

Citons **Wurtz (1817-1884)** par exemple. Il resta isolé, mais je cite son point de vue d'une grande lucidité :

« La théorie atomique sert de lien entre la chimie et la physique, sciences qui s'occupent de la constitution de la matière. . . Elle n'est qu'une hypothèse mais elle offre le caractère de simplicité et de généralité qui lui assurent la vraisemblance et par la suite, l'autorité, et qui en fait un instrument des plus

50. B. Bensaude-Vincent, I. Stengers, *Histoire de la chimie*, Editions La Découverte, Paris 1993.

51. H. Le Châtelier, *Science et industrie*, Flammarion, Paris 1925. Cité Par B. Bensaude-Vincent et I. Stengers, *op. cit.*, p 294.

efficaces pour la découverte des vérités scientifiques et pour l'amélioration des méthodes d'enseignement. . . »⁵²

Ces pères, bien souvent formés au sein des Grandes Ecoles, constituent l'élite de la nation. En plus du pouvoir scientifique, certains briguent le pouvoir politique qui leur donne, entre autres, droit de regard sur les programmes d'enseignement. On assiste à la mise en place d'un pouvoir totalitaire qui impose sa « pensée unique ». Un « fils » se doit d'honorer son père et de contribuer à la construction de ce grand monument qu'est la science. Pour progresser, il faut se mettre sous la bienveillante protection du père. Comme dans toutes les familles, il est des enfants désobéissants. Ceux qui résistent sont punis, écartés de la famille, exilés en province : hors de Paris point de salut.

3.2.1.2 — Quelle est l'organisation de l'enseignement et de la recherche ? Ces écoles successives contribuent à modeler le paysage scientifique français. Chacun tient à son identité, et, par le fait, il existe un abîme entre la physique et la chimie. Il y a peu d'échange entre les physiciens, les chimistes et les mathématiciens. Un enseignement, souvent de bonne qualité, est dispensé sous la forme de cours magistraux qu'il est impensable d'interrompre. Aucun dialogue ne s'établit entre les enseignants et les étudiants. L'atome de Bohr est enseigné en Physique mais pas en Chimie. Les chimistes font peu de mathématiques et peu de physique, pas plus d'ailleurs que les physiciens n'étudient la chimie⁵³.

Il règne une franche coupure entre les expérimentateurs et les théoriciens. Ce qui domine, c'est le travail individuel, il y a très peu de séminaire. Jusqu'en 1926, il n'y a pas de crédits accordés à la recherche. Ce n'est que lorsque J. Perrin reçoit le poste de sous-secrétaire d'état à la Recherche que vont émerger les prémises d'une politique de recherche.

3.2.2 — Quelle est le rôle du contexte socio-économique.

3.2.2.1 — Les guerres. Nous avons vu qu'à l'étranger, l'essentiel s'était mis en place entre les deux guerres.

52. A. Wurtz *Leçons élémentaires de chimie moderne*. Cité par Massain, *op. cit.*, p. 180.

53. Dans une interview donnée à John Heilbron, Pauling dit : « Chemists, the physical chemists, were learning as much of physics and mathematics as the physicists did and they were able to take advantage of the opportunity in the way that European chemists were not. »

Après la première guerre mondiale (1914-1918), la France est dans un état déplorable. On compte de nombreuses pertes humaines, dont de jeunes chercheurs. Les préoccupations sont d'ordre pratiques et visent à la reconstruction du pays.

Pendant la deuxième guerre mondiale, Perrin s'exile aux Etats-Unis, Bauer part en zone libre à Lyon. Bernard Pullman, mobilisé en 1939, s'engage dans les Forces Françaises Libres à Londres en 1940 ; il ne revient qu'en juin 1945 et soutiendra sa thèse en 1948.

Il y a peu d'échange avec le reste du monde. Après 1940, seuls les journaux scientifiques allemands sont disponibles. Ce que font Coulson et Longuet-Higgins en 1939 ne pénètre pas en France. Ces travaux ne seront vraiment diffusés qu'à partir de 1945, après la guerre. Alberte Pullman lira le livre de Pauling, paru en 1939, sur microfilm obtenu clandestinement.

3.2.2.2 — L'industrie chimique. Les liens entre les universités et les industries sont à peu près inexistantes, au contraire de ce qui se fait en Allemagne et surtout aux Etats-Unis où la fréquence des échanges multiplie les filières d'accès à la recherche.

3.2.3 — Quelles sont les préoccupations des chimistes et des physiciens ?

3.2.3.1 — Les chimistes. Avant de gagner le droit de cité, l'atome devra encore livrer bataille, cette fois contre les tenants de l'énergétisme.

Voici ce que Pierre Duhem (1861-1914) en pensait en 1910 :

« Ce qu'il y a d'essentiel dans la véritable énergétique c'est qu'elle n'a besoin de recourir à aucune hypothèse. »⁵⁴

L'atome ayant fini par vaincre toutes les résistances, un autre combat va se mettre en place qui, bien qu'il concerne plus la réactivité chimique que la structure de la matière, garde les traces de l'ancienne controverse. Cette lutte va opposer les partisans de la chimie énergétique aux partisans de la chimie électronique qui s'est développée en Grande-Bretagne, sous l'impulsion de Sir R. Robinson et de C.-K. Ingold.

54. P. Duhem, cité par B. Wojtkowiak, *Histoire de la Chimie*, Technique et Documentation, Paris 1988. En Allemagne, c'est Ostwald qui défendra l'énergétisme : « La matière est une invention que nous sommes forgée pour représenter ce qu'il y a de permanent dans toutes les vicissitudes. La réalité effective, c'est à dire celle qui fait effet sur nous, c'est l'énergie. . . » , p. 154.

Jean Perrin (1870-1942) devient un père de la science. Dans le domaine de la réactivité, il prône la « théorie radiative » élaborée en 1919⁵⁵. Elle énonce que toute réaction est provoquée par une radiation lumineuse et que sa vitesse est déterminée par l'intensité de cette radiation. Cette théorie sera classée au rang de « phénomène imaginaire » par Lowry⁵⁶. Perrin n'est pas ouvert aux théories électroniques de la réaction chimique. Il continuera à défendre la théorie radiative jusqu'à sa mort. De façon immédiate, on peut comprendre que la chimie quantique qui traite des problèmes électroniques ne présente aucun intérêt aux yeux de Perrin. Avec Georges Urbain, ils domineront la scène scientifique malgré quelques opposants.⁵⁷

Quant aux chimistes organiciens, ils sont plus préoccupés de synthèse que de théories, et ils possèdent un ensemble d'explications sans relation avec la mécanique quantique.

Pourtant, Robert Lespieau (1864-1947), directeur du laboratoire de L'E.N.S. de 1904 à 1934 et titulaire de la chaire de Biologie mention « Théories Chimiques », veut rationaliser la chimie. Il est conscient de la nécessité d'introduire une approche théorique de la chimie. Il souhaite en quelque sorte, comme le dit M.J. Nye, créer une nouvelle discipline : « les théories chimiques ». Par le biais de ces élèves Dupont, Prévost, Kirmann, ce projet n'aboutira que partiellement, car l'école française était en compétition avec l'école anglo-saxonne représentée par Ingold et Robinson.

Il met beaucoup d'espoir un peu naïf dans la synthèse organique quand il dit en 1920 :

« ... la chimie, partant de véritables piquettes, les additionnant de produits industriels et de bouquets synthétiques sait imiter les meilleurs crus avec assez de perfection pour faire illusion à la majorité des consommateurs. »⁵⁸

Du côté des physico-chimistes, E. Bauer s'intéresse très tôt aux nouvelles théories. Dans une conférence du 19 février 1921, intitulée : « La théorie de Bohr. La constitution de l'atome et la classification périodique des éléments », il fait part de ses intentions :

« Je n'apprendrai donc rien aux physiciens. Mais je crois nécessaire de préciser certaines notions fondamentales que nul physico-chimiste n'a plus

55. J. Perrin « Matière et lumière. Essai de synthèse de la théorie mécanique » . *Annales de Physique*, 11, 1919.

56. M. Charpentier, *Perrin Savant et homme politique*, Belin, Paris 1997.

57. André Job, Charles Mourreu qui meurent jeunes tous les deux.

58. R. Lespieau, *La molécule chimique*, Librairie Félix Alcan, Paris 1920.

le droit d'ignorer. »⁵⁹

Il est intimement persuadé que ce sont les faits de la chimie qui vont répondre aux questions que l'on se pose alors, sur la structure de l'atome. Il expose les théories de Lewis et Langmuir à propos de la valence. Suit une autre publication qui reste sans échos : « Théories quantiques de la valence »⁶⁰.

3.2.3.2 — Les physiciens. La physique théorique reste longtemps l'affaire des mathématiciens (H. Poincaré)⁶¹. Dans les années 1928-1930, le poids des mathématiciens diminue. D'après D. Pestre, on peut répartir les jeunes physiciens en deux tendances : d'une part un groupe qui travaille dans la lignée des européens tel que Bohr et gravitent autour de Paul Langevin, de Brillouin et Francis Perrin ; d'autre part une petite dizaine d'élèves de Louis de Broglie repliés sur eux-mêmes et la tradition mathématique française. Cette tradition vise à l'établissement d'un système théorique devant englober l'ensemble des théories alors disponibles : relativité et quantique. Cet objectif entraîne une séparation encore plus ferme entre les expérimentateurs et les théoriciens. Langevin et de Broglie répugnent à sacrifier totalement le déterministe. Je cite D. Pestre :

« L'état de fait probabiliste est perçu comme un mal nécessaire dont rien n'autorise qu'on l'érige en principe »⁶²

Les hypothèses de Louis de Broglie ne sont pas du tout orientées vers la chimie. Ses séminaires portent plus sur les fondements de la toute nouvelle mécanique et ses interprétations possibles, que sur d'éventuelles applications, tant à la physique qu'à la chimie. De Broglie n'est pas hostile aux applications de la mécanique ondulatoire à la chimie. Toutefois il reste un peu surpris que l'on puisse obtenir quelques résultats⁶³.

3.2.3.3 — Que faisaient les spectroscopistes ? Dans les années 1920, au laboratoire d'Aimé Cotton, à la Sorbonne, Lecomte (physicien)

59. E. Bauer, *La théorie de Bohr. La constitution de l'atome et la classification périodique des éléments*, Publication de la société de Chimie Physique, Librairie Scientifique J. Hermann, Paris 1922.

60. Bulletin de la Société chimique de France, 1934, pp. 239-347.

61. D. Pestre « Y a-t-il eu une physique « à la française » entre les deux guerres ? », *La Recherche*, vol.15, no 169, septembre 1985.

62. *ibid.*, p. 1001.

63. Conversation avec A. Pullman.

construit un spectroscope infrarouge avec lequel il compile des milliers de spectres. Le laboratoire de Paul Langevin au collège de France est un haut lieu de la recherche spectroscopique. Ce travail ne sert pourtant pas à l'élaboration de nouveaux modèles moléculaires. Les spectroscopistes se contentent d'enregistrer des spectres qu'ils interprètent à l'aide de quelques règles empiriques, ils font très peu de calculs. Jean Cabannes, ancien collaborateur de Jean Perrin avait établi une théorie classique (non quantique) de la spectroscopie Raman.

En fait, il y a alors peu de chercheurs pour imaginer que l'on puisse appliquer la théorie quantique à la chimie. Citons L. de Broglie dans la préface de *Les théories électroniques de la chimie organique*⁶⁴ :

« Leur livre sera un document d'une inappréciable valeur à la fois pour ceux qui s'intéressent aux applications des nouvelles théories quantiques de la Physique et pour les Chimistes qui, parfois un peu étonnés par la nouveauté des méthodes d'interprétation et de prévision qui sont ainsi mises à leur disposition pourront se rendre compte de l'importance et de l'étendue des résultats ainsi obtenus dans cette voie, ce qui en hâtera beaucoup la diffusion. »

Conclusion

Nous avons vu toute l'importance de l'interdisciplinarité dans l'émergence de la chimie quantique (mathématiciens, physiciens, chimistes, théoriciens, expérimentateurs). En fait, nous venons d'assister à la mise en place d'un réseau. La création de ce réseau d'alliances peut favoriser la sélection des théories les mieux adaptées à la description de ces objets aux multiples facettes que sont les molécules.

Dans un réseau, peut se poser le problème de l'identité des disciplines et des chercheurs. En France, nous pouvons nous demander si la crainte de la perte d'identité n'est pas une des raisons essentielles qui contribua au retard dont nous venons de parler. Cette crainte, nous pouvons l'observer quand nous voyons ces chimistes plus enclins à se choisir des idoles qu'à s'engager dans de nouvelles voies. L'histoire de la chimie nous montre qu'il est parfois difficile de repérer des révolutions au sens kuhnien du terme, on y voit plutôt des métamorphoses qui laissent toujours des traces de l'ancienne identité.

64. B. et A. Pullman, Masson, Paris, 1952.

Les théories de la liaison chimique

Théorie de la liaison ionique

Electrolyse

Davy^{xφ} [1778-1829] 1806

Notion de valence ; théorie dualiste

Berzélius^{xφ} [1779-1848] 1812

La liaison ionique

Abegg^{xφ} [1869-1910] 1904

Thomson^φ 1904

Kossel^φ [1888-1956] 1916

Théorie des complexes

Werner^x [1866-1919 ; PN Ch 1913] 1892

L'atome n'est pas insécable.

Découverte de l'électron 1897

Thomson^φ [1856-1940 ; PN Ph 1906]
union de la physique et de la chimie

Théorie de la liaison de valence

Cannizzaro^x [1826-1910] 1860
(congrès de Karlsruhe)

Chimie organique :

Dumas^x [1800-1884] 1834 théorie de la substitution (Laurent et Gerhard)

Frankland^x [1825-1899] 1852 représentation de la liaison de valence.

Kekulé^x [1829-1896] structure du benzène 1856, Couper^x [1831-1892] 1858

Stéréochimie :

Van't Hoff^{xφ} [1852-1911 ; PN Ch 1901]

Le Bel^{xφ} [1847-1930] 1874

Modèles atomiques

Perrin^{xφ} [1870-1942 ; PN Ph 1926] 1901

Rutherford^φ [1871-1937 ; PN Ch 1908] 1911

Lewis^{xφ} [1875-1946] 1916 modèle statique de l'atome cubique

[issues de la théorie des quanta]

Bohr^φ [1885-1962 ; PN 1922] 1913 modèle dynamique de l'atome

Sommerfeld^φ [1868-1951] 1913-1916

Bohr — Stoner^φ : « Aufbauprinzip » 1922-1923

