

UNIVERSITE NANCY 2.

Laboratoire de Philosophie et d'Histoire des Sciences

« Archives Henri Poincaré » UMR 7117 du CNRS.

THESE de DOCTORAT.

Discipline : Philosophie et Histoire des Sciences.

par

Marie-Dominique DROIN-OGER.

<p>La théorie des Orbitales Moléculaires et l'émergence de la Chimie Quantique.</p>
--

Juin 2003.

Directeur de thèse : André CORET.

JURY.

Georges Bram.	Rapporteur.	Professeur Emérite, Université Paris-Sud.
Jean-Louis Rivail.	Rapporteur.	Professeur, Université Henri Poincaré Nancy 1.
Alberte Pullman.	Examineur.	Directeur de Recherche Emérite, Institut de Biologie Physico-Chimique.
Philippe Nabonnand.	Examineur.	Maître de Conférence, Université Nancy 2.
Herbert Néry.	Examineur.	Professeur, Université Nancy 2.
André Coret.	Directeur.	Directeur de Recherche, Université Nancy 2.

RESUME.

Le concept d'orbitale moléculaire, issu de l'étude des spectres des molécules diatomiques à la fin des années 1920, finira par être utilisé pour décrire la structure et la réactivité des molécules dans le cadre d'une nouvelle discipline, la chimie quantique. Partant de cette simple constatation, nous avons articulé notre étude autour de deux questions :

Comment passe-t-on de la spectroscopie moléculaire aux orbitales moléculaires ?

Comment passe-t-on des orbitales moléculaires à la chimie quantique ?

Nous avons d'abord fait le bilan sommaire de différents modèles permettant de décrire les molécules. Nous avons ensuite étudié les apports de la spectroscopie à l'étude de la structure de la matière et ce, sous les tutelles successives de la théorie des quanta (de 1911 à 1925) et de la théorie quantique (à partir de 1926).

La théorie quantique allait éclairer des zones d'ombres laissées par la théorie des quanta dans l'interprétation des spectres de bandes, fournissant ainsi les outils nécessaires à l'élaboration de la théorie des orbitales moléculaires. Dans un premier temps, les orbitales moléculaires permettront d'interpréter les spectres des molécules diatomiques et d'en déduire leur structure électronique. Mais la chimie ne se limite pas à l'étude des molécules diatomiques et dans les années 1930, la théorie des orbitales moléculaires sera étendue à l'étude des molécules polyatomiques. La grande complexité des systèmes étudiés nécessitait la mise en œuvre de diverses méthodes d'approximation dont nous avons suivi l'élaboration par des chercheurs d'horizons différents. Dans le

Résumé.

même temps, une autre théorie quantique de la liaison chimique était mise en oeuvre, la théorie de la liaison de valence. Les deux théories, au départ en compétition, finiront par trouver chacune leur place au sein de la toute nouvelle chimie quantique. La diversité des approches contribua à donner une image multiforme et enrichie de la molécule, ce renouvellement des représentations favorisant les progrès de la chimie.

Bien que les premières applications de la théorie quantique au problème de la valence chimique aient été mises en oeuvre en Allemagne en 1926 et 1927, la chimie quantique se développera aux Etats-Unis dans les années 1930. En France, la chimie quantique n'émergera que tardivement, dans les années 1950.

Notre étude a permis de montrer que la théorie des orbitales moléculaires émergeaient à un carrefour disciplinaire, lieu de rencontre et de confrontation entre expérimentateurs et théoriciens ; entre mathématiciens, physiciens et chimistes. Nous avons ainsi assisté à la mise en place d'un réseau dans lequel les chercheurs vont circuler avec plus ou moins d'aisance. Ces chercheurs 'hybrides', mi-chimistes, mi-physiciens ; mi-chimistes, mi-mathématiciens, qui développeront les théories quantiques de la liaison chimique, seront les fondateurs de la chimie quantique.

REMERCIEMENTS.

Ce travail de thèse est le résultat de cinq années de recherche, il a été réalisé au Laboratoire de Philosophie et d'Histoire des Sciences « Archives Henri Poincaré » de Nancy 2, sous la direction d'André Coret, Directeur de Recherche au CNRS.

Je lui adresse ma profonde gratitude pour m'avoir aidé, avec patience, à mener à bien cette étude.

Je tiens à remercier le Professeur Gerhard Heinzmann, directeur des Archives Henri Poincaré, pour son accueil et ses encouragements.

Je suis très honorée que Herbert Néry, Président de l'Université de Nancy 2, ait accepté de présider mon jury et je le remercie très sincèrement.

Je pense à Alberte Pullman qui m'a si gentiment accueillie à l'Institut de Biologie Physico-Chimique de Paris. Je la remercie vivement pour l'intérêt qu'elle a manifesté pour mon travail et pour le temps qu'elle m'a consacré.

Jean-Louis Rivail, professeur de chimie théorique à l'Université Henri Poincaré, Nancy 1, a montré tout l'intérêt qu'il portait à mes recherches en histoire de la chimie moderne dès mon DEA. C'est au cours de nos discussions que le sujet de ma thèse s'est dessiné. J'ai pu apprécier son érudition et je lui adresse toute ma reconnaissance pour son soutien et ses précieux conseils.

Remerciements.

Je remercie vivement Georges Bram, professeur émérite de chimie et d'histoire de la chimie à l'Université Paris Sud, pour l'attention qu'il a porté à mon travail, je n'oublie pas sa remarque pleine d'humour et néanmoins encourageante : « *nous sommes désormais certains que les orbitales moléculaires existent puisqu'on en retrace l'histoire* ».

Je remercie très sincèrement Philippe Nabonnand, maître de conférence aux Archives Henri Poincaré, pour ses conseils et ses encouragements. Sa disponibilité et son amitié m'ont été très précieuses.

Je n'oublie aucun des membres des Archives Henri Poincaré qui m'ont accueillie, qu'ils soient remerciés pour l'attention qu'ils ont pu accorder à mes travaux malgré la diversité de leurs centres d'intérêt.

Je souhaite aussi remercier toutes les personnes dont j'ai croisé le chemin, amis, collègues, étudiants et qui m'ont prodigué leur aimable soutien. Je ne veux oublier personne et je suis certaine que chacun se reconnaîtra. Je vous remercie pour tout. Un merci tout particulier pour Arnaud, son amitié et ses compétences en anglais.

J'ai une pensée pleine de tendresse pour Marie-Madeleine Droin qui, malgré le peu d'intérêt qu'elle porte aux sciences, a eu la gentillesse et le courage de relire mon travail pour m'aider à en corriger le style.

Enfin, je pense à ma famille pour laquelle j'ai, sans doute, manqué de disponibilité et qui m'a non seulement supportée mais soutenue. Je remercie chacun pour sa compréhension et son affection.

A Ludivine, Sébastien et Agathe.

« Mais alors, dit Alice, si le Monde, vraiment, n'a absolument aucun sens, qui nous empêche d'en inventer un ? »

Lewis Carroll.

TABLE DES MATIÈRES.

CHAPITRE 1	15
INTRODUCTION.....	15
1.1 – Objectifs.....	15
1.2 – Méthodologie.....	17
1.3 – Plan.....	19
CHAPITRE 2	21
COMMENT DECRIRE LES MOLECULES ?	21
2.1 – Introduction.....	21
2.2 – Les modèles de Lewis et Langmuir.....	26
2.3 – La spectroscopie moléculaire avant 1923.....	31
2.3.1 – Introduction.....	31
2.3.2 – La loi de Henri Deslandres.....	32
2.3.3 – Chaleur spécifique et spectres infrarouges.	34
2.3.4 – Quel est le lien entre les spectres infrarouges et la structure des molécules ?.....	37
2.3.5 – Unification des spectroscopies atomiques et moléculaires.....	45
2.3.5.1 – L’atome de Bohr.....	45
2.3.5.2 – L’unification.....	48
2.3.6 – Conclusion.....	53
2.4 – Mulliken et la spectroscopie.....	55
2.4.1 – Qui est Mulliken ?.....	55
2.4.2 – 1923-1925 : l’effet isotopique.....	59
2.4.3 – 1925- 1926 : les états électroniques et la structure électronique des molécules.	69
2.4.3.1 – Introduction.....	69
2.4.3.2 – Un tournant, l’article [22] du 03.07.1925.	72

2.4.3.3 – « Electronic states and band-spectrum structure in diatomic molecules. »	77
2.5 – Conclusion.....	81
CHAPITRE 3	83
LES MOLECULES, OBJETS QUANTIQUES.....	83
3.1 – Introduction.....	83
3.2 – Heitler et London.....	84
3.3 – Slater et Pauling.....	90
3.4 – Conclusion.....	105
CHAPITRE 4	107
DE LA SPECTROSCOPIE AUX ORBITALES MOLECULAIRES.....	107
4.1 – Introduction.....	107
4.2 – Quel est l'apport de la théorie quantique ?.....	108
4.2.1 – Qui est Hund ?.....	108
4.2.2 – Les règles de Hund.	109
4.2.3 – Les différents types de couplages.	110
4.2.4 – Le concept d'orbitale moléculaire.....	112
4.2.5 – Conclusion.....	125
4.3 – Mulliken et la théorie quantique.....	125
4.3.1 – Introduction.	126
4.3.2 – La réception des nouvelles idées.....	127
4.3.3 – Le traitement des molécules diatomiques. ..	131
4.3.3.1 – Introduction.....	131
4.3.3.2 – Un principe de construction pour les molécules ?.....	132
4.3.3.3 – Comment établir la structure électronique des molécules ?.....	134
4.3.3.3.1 – De l'atome unifié à la molécule.	135
4.3.3.3.2 – Des atomes séparés à la molécule.	140
4.3.3.3.3 – Remarque sur l'inversion des niveaux $^2\Pi$ des molécules analogues aux alcalins.....	146
4.3.3.3.4 – Conclusion.....	148
4.3.3.4 – Diagramme de corrélation : le lien entre les atomes séparés et l'atome unifié.....	149

4.4 – Conclusion.....	155
CHAPITRE 5	157
DES ORBITALES MOLECULAIRES A LA CHIMIE QUANTIQUE.	157
5.1 – Introduction.....	157
5.2 – Comment étudier les molécules polyatomiques ?.	158
5.2.1 – Quel est le rôle de la Grande-Bretagne ?.....	158
5.2.2 – L’approche de Hückel.	164
5.3 – Comment Mulliken aborde-t-il les molécules polyatomiques ?.....	171
5.3.1 – Introduction.	171
5.3.2 – Qu’est qu’une orbitale moléculaire ?	172
5.3.3 – Orbitales moléculaires et symétrie : la théorie des groupes.	181
5.3.4 – Les orbitales moléculaires et l’approximation LCAO.....	183
5.3.5 – Localisation et délocalisation.....	190
5.4 – Conclusion.....	193
CHAPITRE 6	195
L’IMPLANTATION DE LA THEORIE DES ORBITALES MOLECULAIRES ET L’EMERGENCE DE LA CHIMIE QUANTIQUE. .	195
6.1 – Introduction.....	195
6.2 – La liaison de valence et/ou les orbitales moléculaires.	196
6.2.1 – Introduction.	196
6.2.2 – La molécule de dihydrogène.....	198
6.2.3 – La réception de la théorie de la liaison de valence.....	204
6.2.4 – Comparaison des deux modèles.....	211
6.2.5 – Conclusion.....	214
6.3 – A la poursuite de la Chimie Quantique.....	216

6.3.1 – Introduction.	216
6.3.2 – De l'Europe aux Etats-Unis.	217
6.3.3 – ...et en France ?	231
6.3.3.1 – Les tout-débuts.	232
6.3.3.2 – Comment s'organise la chimie quantique ?	235
6.3.3.3 – Pourquoi ce retard ?.....	236
6.4 – Conclusion.....	244
CHAPITRE 7	247
CONCLUSION ET PERSPECTIVES.....	247
ANNEXE 1.....	257
EXTRAITS D'ARTICLES.....	257
A.1.1 – Article d' Oyvind Burrau.....	257
A.1.2 – Pauling : la nature de la liaison chimique.....	259
A.1.3 – Hartree : le champ auto-cohérent.	261
ANNEXE 2.....	265
RESONANCE QUANTIQUE.	265
ANNEXE 3.....	267
FONCTIONS D'ONDE, ETATS ET CONFIGURATIONS	
ELECTRONIQUES DES ATOMES ET DES MOLECULES.	267
A.3.1 – L'atome à un électron.....	267
A.3.2 – L'atome à plusieurs électrons.....	271
A.3.3 – Les molécules.	273
ANNEXE 4.....	275
LE PRINCIPE DE CORRESPONDANCE ET L'HYPOTHESE	
ADIABATIQUE.....	275
A.4.1 – Le principe de correspondance.....	275
A.4.2 – L'hypothèse adiabatique.....	275
ANNEXE 5.....	277
LA THEORIE DES GROUPES.	277

ANNEXE 6	281
BIOGRAPHIES	281
BIBLIOGRAPHIE	291
TABLE DES ILLUSTRATIONS	319
INDEX	321

C h a p i t r e 1

INTRODUCTION.

« Perhaps life is a characteristic of matter, and man is the agent whose part in a cycle of the universe is to break up old worlds and to make them into new. »¹

1.1 – Objectifs.

Par ce travail, nous nous proposons de retracer l'histoire de la théorie des orbitales moléculaires. Le concept d'orbitale moléculaire, issu de la spectroscopie moléculaire à la fin des années 1920, finira par être utilisé pour décrire la structure et la réactivité des molécules. Durant cette période, d'autres modèles d'étude des molécules seront élaborés, citons en particulier, le modèle de la liaison de valence. Les orbitales moléculaires et la liaison de valence constitueront les deux principales méthodes d'étude des molécules à l'origine de l'émergence d'une nouvelle discipline, la chimie quantique. Cette histoire s'inscrit dans l'histoire de la chimie moderne et nous avons couvert une période s'écoulant approximativement des années 1910, aux années 1950.

L'histoire de la chimie quantique nous est souvent présentée² d'un point de vue que nous pourrions presque qualifier de

¹ R. S. Mulliken, « Spectroscopy, Molecular Orbitals and Chemical Bonding. » in *Selected Papers of Robert S. Mulliken*. Edited by D.A. Ramsay and J. Hinze, The University of Chicago Press (1975), p. 15.

² R. Taton, *La science contemporaine, 2/Le xx^e siècle, années 1900-1960*. Quadrige/Presses Universitaires de France (1995).

« réductionniste », la chimie quantique y étant alors souvent perçue comme une simple branche de la physique quantique.

*« W. Heitler et F. London, partant de la théorie de la molécule d'hydrogène, ont pu montrer que seule la mécanique ondulatoire permet de comprendre la véritable nature de la notion de valence chimique et des forces qui assurent la stabilité des édifices moléculaires. Ce travail a été à l'origine du développement d'une branche nouvelle de la théorie physique, aujourd'hui désignée sous le nom de chimie théorique ou chimie quantique. »*³

Cette histoire qui passe par Planck et la théorie des quanta⁴ ; par Bohr et « son atome » ; par Heisenberg et la mécanique des matrices ; par Schrödinger et la mécanique ondulatoire, c'est l'histoire de la théorie quantique⁵. Ce point de vue qui occulte une partie de l'histoire à laquelle nous nous sommes intéressés n'a pas retenu notre attention. Nous avons préféré montrer la cohérence interne du développement de la théorie des orbitales moléculaires en liaison avec l'émergence de la chimie quantique. De fait, la théorie des quanta et la théorie quantique jouent un rôle tout à fait essentiel dans l'émergence du concept d'orbitale moléculaire. Néanmoins, la chimie quantique, bâtie autour de la théorie de la liaison de valence et de la théorie des orbitales moléculaires, doit son développement aux chercheurs « hybrides », mi-chimistes, mi-physiciens ; mi-chimistes, mi-mathématiciens qui ont élaboré un

³ R. Taton, *La science contemporaine, 2/Le XX^e siècle, années 1900-1960*, Quadrige/Presses Universitaires de France (1995), p. 141.

⁴ Nous appellerons « théorie des quanta » ce que les chercheurs de l'époque appelaient « old quantum theory » (« ancienne théorie quantique ») 1900-1925.

⁵ Nous appellerons « théorie quantique » ce que les chercheurs nommaient « new quantum theory » (la nouvelle théorie quantique) à partir de 1925.

nouveau langage et repensé le problème des rôles respectifs de la théorie et de l'expérience en chimie.

1.2 – Méthodologie.

Nous avons organisé notre étude autour des chercheurs qui ont contribué à l'élaboration et à la diffusion de la théorie des orbitales moléculaires. Comme le montre la [figure 1], notre recherche est structurée en trois niveaux :

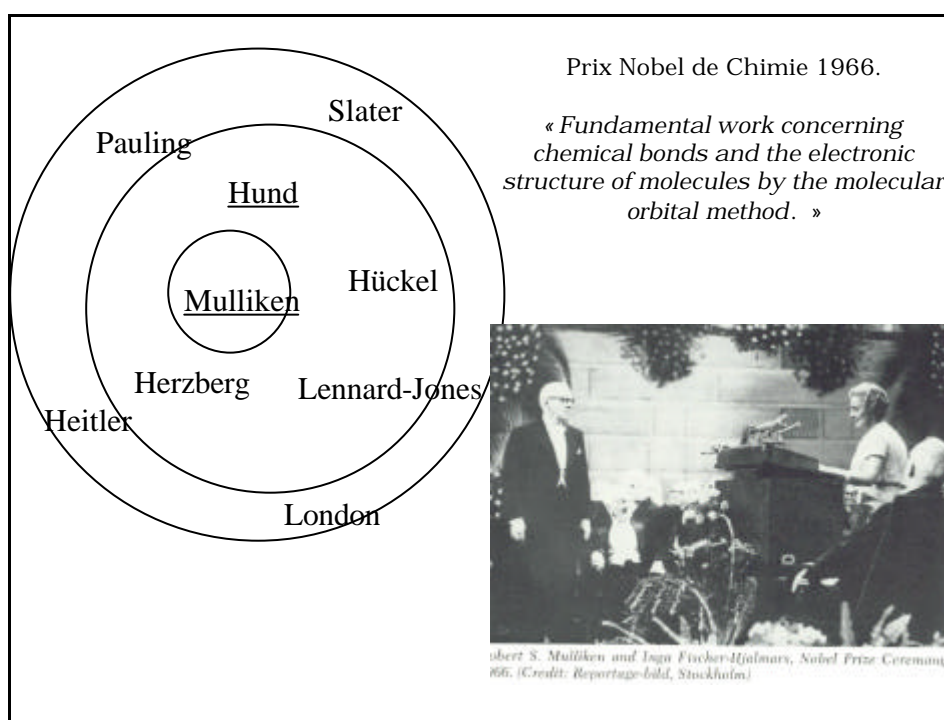


Figure 1 – Organisation de notre étude.

Mulliken reçoit le Prix Nobel de Chimie en 1966 pour son « *Travail sur la liaison chimique et la structure électronique des molécules par la méthode des orbitales moléculaires* ». Nous sommes donc partis des articles de Mulliken, il constitue notre premier cercle. Nous avons ensuite élargi notre étude aux publications de certains auteurs auxquels il fait référence. Nous avons choisi ces chercheurs en fonction de l'importance de leur contribution à

Chapitre 1 : Introduction.

l'élaboration du concept d'orbitale moléculaire, ils constituent notre deuxième cercle. Dans le troisième cercle, nous trouverons les protagonistes qui ont développé d'autres approches quantiques de la molécule.

Cette façon de procéder nous a permis de mettre en évidence la diversité des participations qui ont mis en forme la théorie des orbitales moléculaires, favorisé ou retardé son enracinement dans la chimie quantique.

1.3 – Plan.

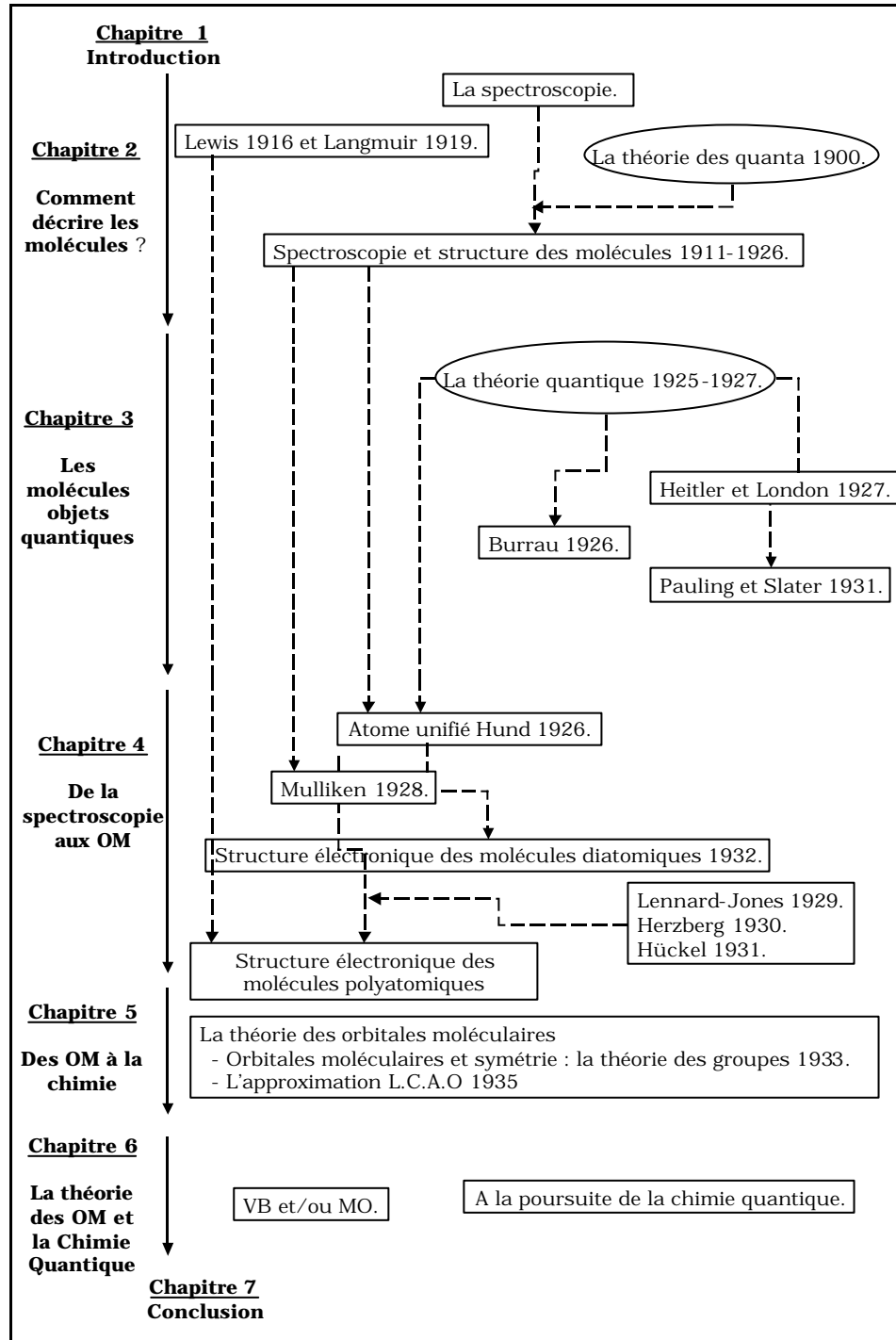


Figure 2 – Plan de notre étude.

Chapitre 1 : Introduction.

Nous commencerons cette étude en nous interrogeant sur les différentes façons de décrire la molécule. Dans le Chapitre 2 nous exposerons les modèles classiques de Lewis et de Langmuir, avant d'étudier l'apport de la spectroscopie à l'étude des structures moléculaires.

Dans le Chapitre 3, nous aborderons le modèle de la liaison de valence, principal concurrent des orbitales moléculaires, il fut développé dans le cadre de la théorie quantique par Heitler et London puis par Slater et Pauling.

Dans les Chapitre 4 et Chapitre 5, nous répondrons aux deux questions essentielles de notre étude.

- Comment passe-t-on de la spectroscopie aux orbitales moléculaires ? Chapitre 4.
- Comment passe-t-on des orbitales moléculaires à la chimie quantique ? Chapitre 5.

Dans le Chapitre 6, nous étudierons la diffusion de la théorie des orbitales moléculaires en concurrence avec la théorie de la liaison de valence et en liaison avec l'émergence d'une nouvelle discipline, la chimie quantique.

Chapitre 2

COMMENT DECRIRE LES MOLECULES ?

« *I feel that chemical binding has not one nature but many.* »⁶

2.1 - Introduction.

Dans ce chapitre, nous allons retracer succinctement différentes approches de la molécule, tout en considérant leurs liens avec les théories quantiques de la liaison chimique.

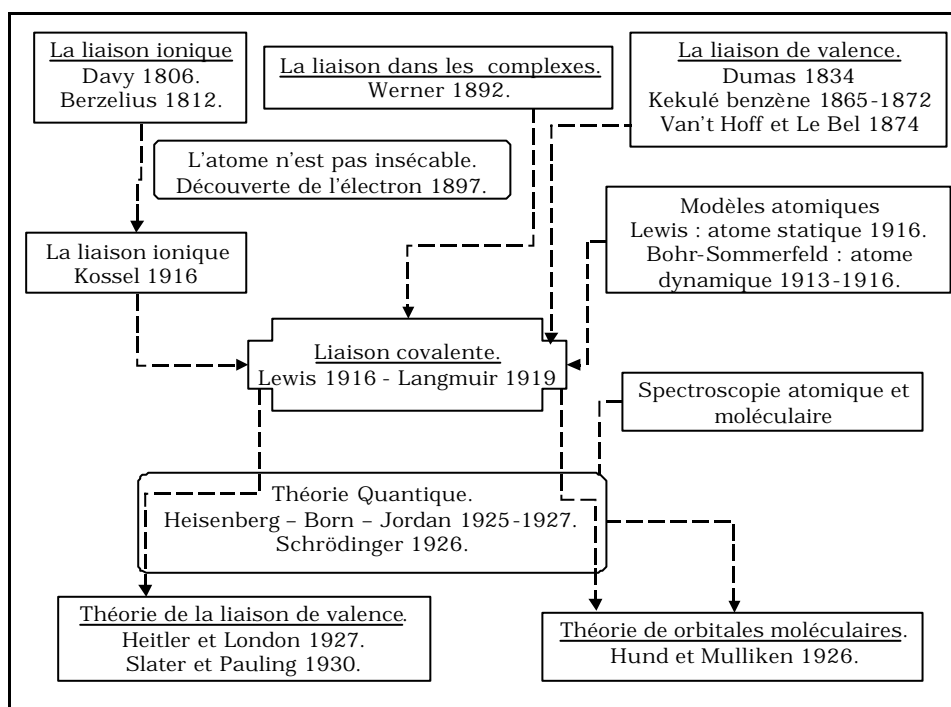


Figure 3 - Evolution des théories de la liaison chimique.

⁶ R. S. Mulliken, « Spectroscopy, Molecular Orbitals and Chemical Bonding. » in *Selected Papers of Robert S. Mulliken*. Edited by D.A. Ramsay and J. Hinze, The University of Chicago Press (1975), p. 13.

Le tableau synoptique de la [figure 3], présentant « *L'évolution des théories de la liaison chimique* », montre que la théorie de Lewis, que nous exposerons au paragraphe [2.2], occupe une position centrale. En effet, d'une part, elle réconcilie les théories précédentes ; d'autre part, elle trouve une justification dans les théories quantiques de la liaison chimique dont nous parlerons dans le Chapitre 3. Dans ce chapitre, nous décrirons succinctement diverses approches de la molécule avant la théorie quantique et nous étudierons en particulier l'importance des spectroscopies atomiques et moléculaires comme moyen d'accéder à la structure de la matière. Quelle est la nature du lien qui maintient les atomes ensemble pour former une molécule à la structure bien définie ?

A la fin du 19^{ème} siècle, on peut repérer trois types de description de la liaison chimique.

- La liaison ionique.

Tentant d'expliquer l'électrolyse de l'eau⁷, Sir Humphrey Davy (1778 - 1829), professeur à la Royal Institution de Londres, 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 (1779 - 1848), professeur de chimie suédois de très grande renommée 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

⁷ Au cours de l'électrolyse de l'eau, on obtient respectivement du dihydrogène et du dioxygène à la borne négative et à la borne positive de l'électrolyseur.

une charge électrique qui leur permet 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 (1800 – 1884), professeur à l'Université de Paris et au Collège de France, 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.

Friedrich August Von Stradonitz Kekulé (1829 – 1896), alors à l'Université de Heidelberg, postule la tétravalence du carbone en 1857 et propose une structure pour le benzène [figure 4]. Dans ce modèle, les quatre valences de chaque atome de carbone oscillent entre ces deux voisins. Le benzène fut l'objet d'un grand nombre d'étude et de nombreuses structures furent proposées⁸, citons en particulier l'hypothèse de la valence partielle (1899) de F. K. Johannes Thiele (1865-1918). Il traite la liaison entre deux atomes de carbone comme Kekulé, intermédiaire entre une double et une simple liaison, mais il y rajoute le concept de valence partielle qui permet d'expliquer la facilité des réactions d'addition. Les liaisons simples mettent en jeu deux électrons, les liaisons doubles quatre

⁸ S. G. Brush «Dynamics of Theory Change in Chemistry : Part 1. The Benzene Problem 1865-1945. » *Studies of History and Philosophical Sciences*, vol. 30 n°1, 21-79 (1999) ; « Dynamics of Theory Change in Chemistry : Part 2. Benzene and Molecular Orbitals 1945 –1980. » *Studies of History and Philosophical Sciences*, vol. 30 n°2, 263-302 (1999).

et les liaisons partielles trois électrons. Cette hypothèse sera confirmée par les théories quantiques de la liaison chimique.

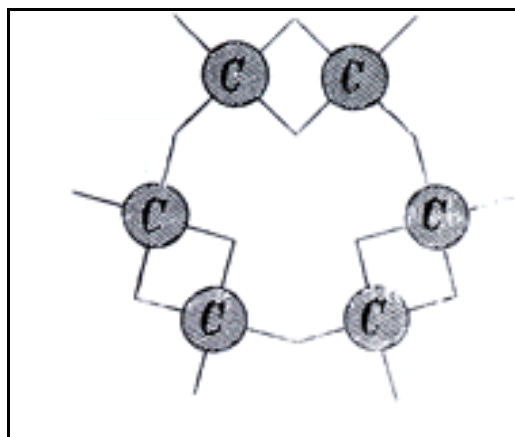


Figure 4 - La représentation du benzène par Kekulé.⁹

Indépendamment Joseph Achille Le Bel (1847 – 1930), un chimiste français et Jacobus Henricus van't Hoff (1852 – 1911), chimiste hollandais, mettent en évidence la structure tétraédrique des hydrocarbures saturés [figure 5].

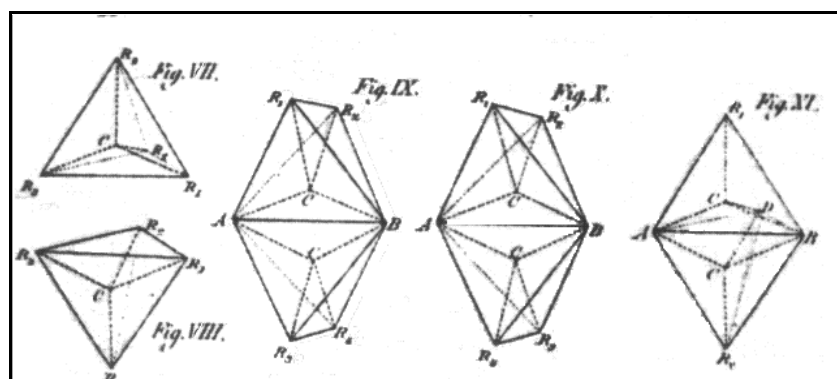


Figure 5 - Représentation de la structure tétraédrique des hydrocarbures saturés.¹⁰

9

<http://www.chemheritage.org/EducationalServices/chemach/cssb/cks.html>

- La liaison de coordination dans les complexes.

Alfred Werner¹¹ (1866 – 1919), de Zurich, montre que des ions et des molécules peuvent s'associer pour former des édifices moléculaires à la structure bien définie, dénommés complexes.

La découverte de l'électron ouvre de nouvelles perspectives aboutissant à la conception de différents modèles atomiques desquels émergent, comme nous le préciserons plus tard, 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. Les électrons ne sont pas tous également liés au noyau et les électrons périphériques jouent un rôle particulier. Une évidence s'impose à la plupart des chercheurs, les électrons doivent assurer la liaison entre les atomes.

Indépendamment, Joseph J. Thomson¹² (1856 – 1940) en Angleterre et Walter Kossel¹³ (1888 – 1956), physicien allemand, redessinent la liaison ionique.

¹⁰ Jacobus Henricus van 't Hoff, « A suggestion looking to the extension into space of the structural formulas at present used in chemistry . And a note upon the relation between the optical activity and the chemical constitution of organic compounds. » *Archives néerlandaises des sciences exactes et naturelles*, volume 9, pp. 445-454 (September 1874).

<http://dbhs.wvusd.k12.ca.us/Chem-History/van't-Hoff-1874.html>

¹¹ Prix Nobel de Chimie en 1913 : « Pour ses travaux sur les liaisons des atomes dans les molécules, apportant un nouvel éclairage sur les résultats précédents et ouvrant un champ nouveau de recherche, spécialement en chimie inorganique. »

¹² J. J. Thomson, *Philosophical Magazine*, Série 6, Volume 7, 237-265 (1904) ; *Philosophical Magazine*, 26, 792-1044 (1913).

¹³ W. Kossel, « Über Molekülbildung als Frage des Atombaus. » *Annalen der Physik*, 49, 229-362 (1916).

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 H_2 .

Autant les scientifiques comprenaient facilement la liaison chimique en terme d'interaction électrostatique entre deux atomes différents, autant il était difficile de concevoir le processus par lequel des atomes identiques pouvaient se lier pour former une molécule.

2.2 - Les modèles de Lewis et Langmuir.

En 1916, Newton G. Lewis¹⁴ (1875 - 1946), professeur de chimie-physique à Berkeley, va résoudre le problème. Il suppose 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 (1881 - 1957), physicien et chimiste américain, qui jouera un rôle important dans la diffusion de ce dernier modèle, nomme la liaison de Lewis, 'liaison covalente'¹⁵. La liaison chimique est donc constituée d'un doublet d'électrons, la mise en commun du doublet permet à chaque atome de compléter sa

¹⁴ N. G. Lewis, « The Atom and the Molecule. » *Journal of American Chemical Society*, 28, 762-786 (1916). Bien que publiée en 1916, Lewis travaillait déjà avec ce modèle depuis 1902.

¹⁵ I. Langmuir, « The Arrangement of Electron in Atoms and Molecules. » *Journal of American Chemical Society*, 41, No 6, 868-934 (1919) ; « Isomorphisme, Isoterisme and Covalence. » *Journal of American Chemical Society*, 41, 1543-1559 (1919) ; « The Structure of Atoms and the Octet Theory of Valence. » *Proceedings of the National Academy of Science* Vol. V, 252-259 (1919).

couche électronique externe (ou couche de valence) à huit électrons.

Lewis imagine un modèle atomique dans lequel les électrons sont placés aux sommets d'un cube [figure 6.a], au lieu d'être disposés sur un cercle conformément au modèle de Bohr que nous décrivons au paragraphe [2.3.5.1].

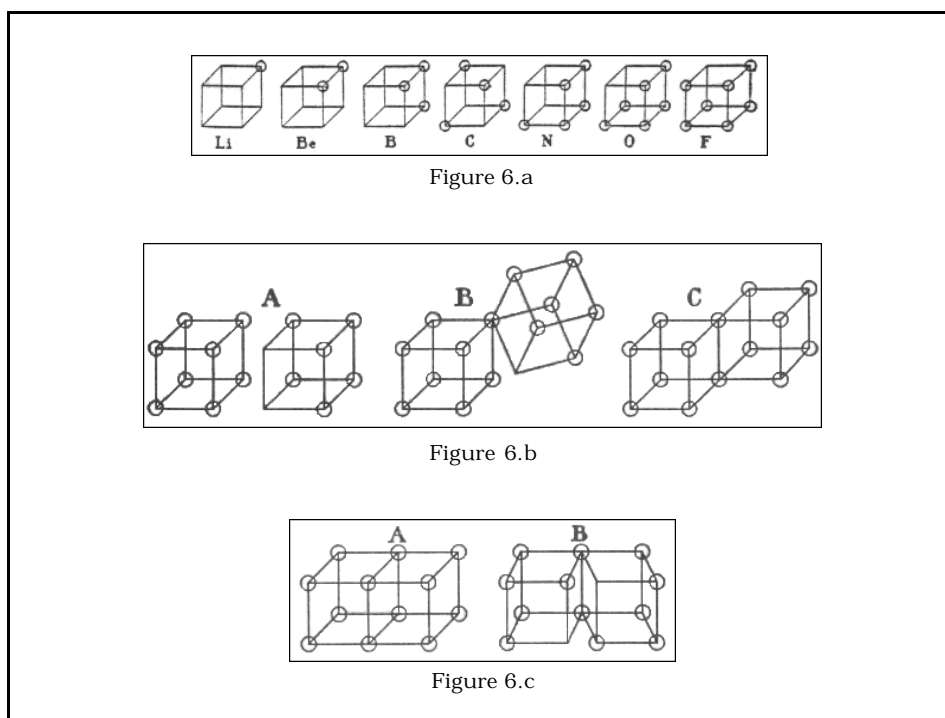


Figure 6 - Modèles atomiques et moléculaires de Lewis¹⁶.

Ces modèles atomiques permettaient d'expliquer la structure de certaines molécules. A l'aide du schéma [A] de la [figure 6.b] Lewis décrit la molécule de diiode I_2 comme résultant de l'échange d'un électron entre deux atomes d'iode neutres pour former deux ions I^+ et I^- . Une autre façon d'aborder le problème est de considérer

¹⁶ N. G. Lewis, «The Atom and the Molecule.» *Journal of American Chemical Society*, 28, 762-786 (1916).

qu'un des atomes donne un électron à l'autre selon le schéma [B] de la [figure 6.b] tandis que l'autre atome donne lui aussi son électron, on aboutit ainsi au schéma [C] de la [figure 6.b]. Dans le cas d'une double liaison, ce sont quatre électrons qui sont mis en commun. Pour la molécule de dioxygène, on peut imaginer une représentation du type de celle de la [figure 6.c]. Le doublet mis en commun sera représenté par un couple de points [figure 7], puis par un tiret.

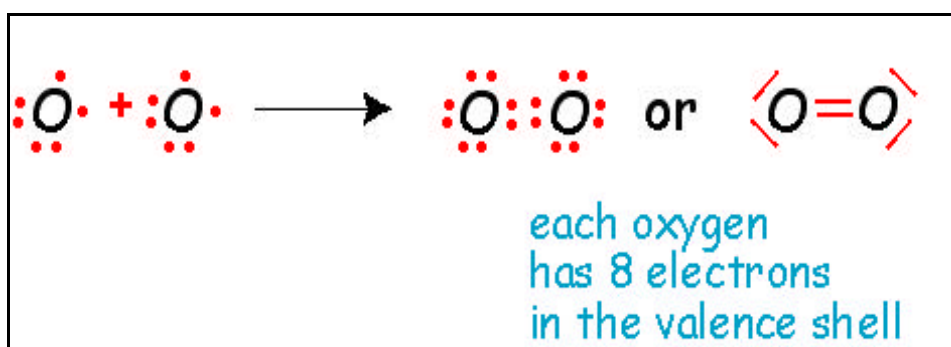


Figure 7 - Représentation de Lewis de la molécule de dioxygène.

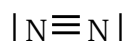
La quadrivalence du carbone était facilement expliquée et pour retrouver la structure tétraédrique du carbone, Lewis suppose que le doublet de liaison glisse au milieu de l'arête du cube pour constituer des molécules tétraédriques.

En 1919, Irving Langmuir¹⁷, reprend le modèle cubique de l'atome de Lewis. Il le propage parmi les chimistes avec une grande efficacité grâce à la création d'un vocabulaire adapté (octet, liaison covalente) permettant de définir les concepts développés. Il introduit l'idée de molécules isostères, c'est à dire de molécules

¹⁷ I. Langmuir, « The Arrangement of Electron in Atoms and Molecules. » *Journal of American Chemical Society*, 41, No 6, 868-934 (1919) ; « Isomorphisme, Isoterism and Covalence. » *Journal of American Chemical Society*, 41, 1543-1559 (1919) ; 42, 274 (1920)

possédant le même nombre d'électrons. Par exemple, N₂ (diazote) et CO (monoxyde de carbone) sont des molécules isostères, malgré une composition atomique très différente, elles ont des propriétés physiques semblables. Comment expliquer ceci ? L'hypothèse émise est la suivante, des molécules qui ont des propriétés similaires ont très probablement la même structure électronique.

D'après Lewis, lors de la formation du diazote à partir de deux atomes d'azote, chaque atome met en commun trois électrons pour former trois doublets liants, les deux électrons périphériques restant sur chaque atome d'azote formant un doublet non liant.



Langmuir, quant à lui, décrit la structure de N₂ et CO de la façon plus nuancée.

La stabilité et l'inertie chimique de N₂ sont expliquées par la disposition de ses 14 électrons.

- Chaque noyau de l'atome d'azote retient les deux électrons les plus liés en une couche K (2 fois 2 électrons).
- les 8 électrons des 10 restants forment un octet similaire à une couche L saturée dans les atomes.
- Les deux derniers forment ce que Langmuir appelle «une paire emprisonnée»¹⁸ dans l'octet ce qui contribue à la stabilisation de l'ensemble. La paire d'électrons mise en commun par les deux atomes est analogue aux deux électrons de valence du magnésium.

¹⁸ I. Langmuir, *Journal of American Chemical Society*, 41, 901-906 (1919).
« an imprisoned pair ».

CO et CN^- (l'ion cyanure) ayant le même nombre d'électrons que N_2 , Langmuir leur attribue la même structure.

Dans le cas de NO (monoxyde d'azote), qui possède un électron supplémentaire, ce sont trois électrons qui sont alors emprisonnés dans l'octet, on a alors l'analogie de la structure électronique de Al (aluminium). Les molécules BO et CN, avec un électron de moins que N_2 , ont une structure analogue à celle de Na (sodium).

D'après Langmuir, « Electron rearrangement is the fundamental cause of chemical action. »¹⁹. Un des premiers chimistes à s'intéresser aux propositions de Langmuir est Arthur Lapworth (1872 - 1942), professeur de chimie physique et de chimie organique à l'Université de Manchester. Il eut une grande influence sur Robert Robinson (1886 - 1975) avec lequel il échangea une longue correspondance entre 1915 et 1920 sur les moyens d'appliquer les idées électroniques à la chimie organique. Nous reparlerons de ses travaux plus tard.

Les modèles de Langmuir et Lewis ne reçurent pas l'approbation des physiciens. Lewis n'expliquait pas pourquoi la liaison par paire d'électrons était possible, il décrivait simplement comment elle s'établissait et rien en théorie classique ne permettait d'expliquer l'appariement électronique. Langmuir proposait l'existence d'une force quantique qui, en contrebalançant la force de Coulomb, expliquait la stabilité des molécules. Le modèle atomique de Lewis permettait de déduire les positions d'équilibre des électrons et non

¹⁹ I. Langmuir, « The structure of molecules. » British Association for the Advancement of Science Reports Edinburg, 468-469 (1921). Cité par M. J. Nye, Before Big science. The Pursuit of Modern Chemistry and Physics 1800-1940, Harvard University Press, Cambridge, Massachusetts ; London, England (1999), p. 180.

pas des sauts quantiques comme l'envisageait le modèle de Bohr dont nous parlerons au paragraphe [2.3.5.1].

2.3 - La spectroscopie moléculaire avant 1923.

2.3.1 - Introduction.

A ces débuts en chimie²⁰, la spectroscopie n'était utilisée qu'à l'identification des éléments. Pour comprendre la structure de la matière, les chimistes élaboraient des modèles basés sur l'analyse chimique. La spectroscopie allait devenir un outil d'investigation de la matière tout à fait primordial. Dans cette période, les spectroscopistes ne disposaient d'aucune théorie. L'amélioration des techniques permettait d'obtenir des spectres de plus en plus précis à partir desquels les chercheurs avaient compilé un grand nombre de données empiriques qui restaient à analyser et à ordonner. Comment la spectroscopie permet-elle d'accéder à la structure des molécules ?

²⁰ En 1859, Robert Wilhelm Bunsen (1811 - 1899) et Gustav Kirchhoff (1824 - 1887) à Heidelberg.

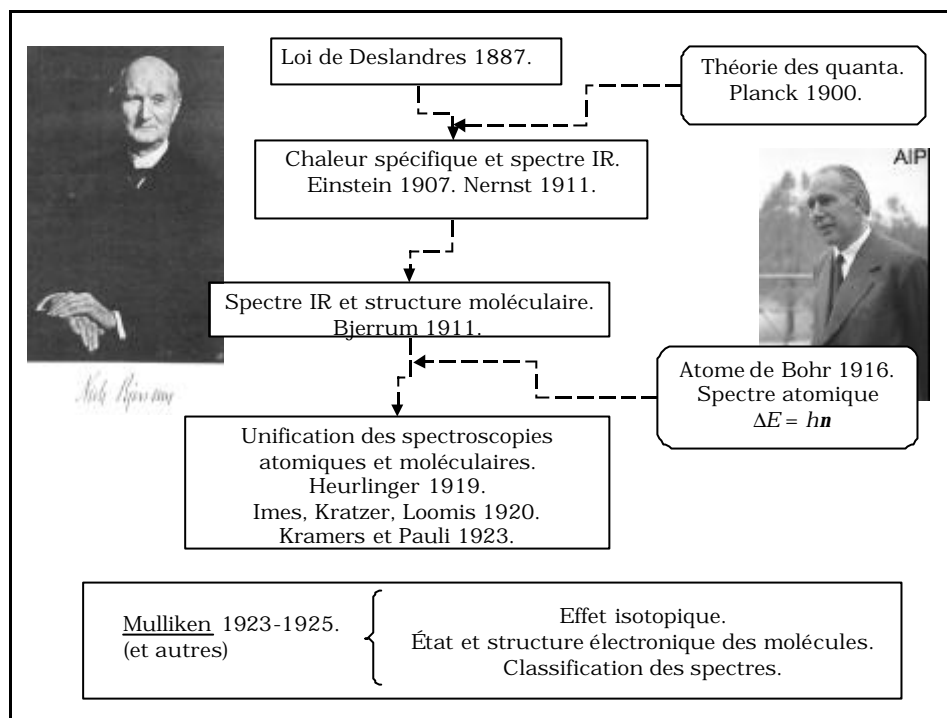


Figure 8 - La spectroscopie moléculaire avant 1926.

2.3.2 - La loi de Henri Deslandres.

Contrairement aux spectres atomiques qui sont formés de raies, les spectres moléculaires apparaissent sous forme de bandes plus ou moins larges [figure 9].

C'est à Deslandres²¹ (1853 - 1948), spécialiste de spectroscopie astronomique français, que l'on doit le premier essai de classification et de formalisation des spectres de bandes. Dès 1885, il reconnaît des régularités dans les spectres de bandes²² qu'il exprime sous la forme d'une loi phénoménologique :

²¹ Chiyko Fujisaki, « From Deslandres to Kratzer I. » *Historia Scientiarum* No 24, 53-75 (1983).

²² H Deslandres, « Loi de répartition des raies et des bandes, communes à plusieurs spectres de bandes. Analogie avec la loi de succession des sons d'un corps solide. » *Comptes Rendus*, 104, 972-976 (1887).

$$\frac{1}{\mathbf{l}} = Am^2 + Bn^2 + C \quad \text{appelée loi de Deslandres,}$$

où \mathbf{l} est la longueur d'onde ; A , B et C sont des constantes ; m et n sont des entiers.

Deslandres avait aussi trouvé une analogie entre la distribution des nombres d'onde ($1/\lambda$) des raies spectrales et les sons générés par les vibrations d'un solide. Cette observation laissait à penser que les spectres pouvaient, comme les vibrations sonores, résulter de vibrations atomiques²³.

En 1885, Johann Jakob Balmer (1825 – 1898), physicien et mathématicien Suisse, avait établi une formule mathématique qui permettait de calculer les longueurs d'onde de certaines séries de raies du spectre de l'atome d'hydrogène :

$$\mathbf{l} = \frac{Bn^2}{n^2 - 4}$$

où \mathbf{B} est une constante et n un entier supérieur à 2. En 1889, le physicien suédois, Johannes Robert Rydberg (1854 – 1919) découvre une écriture simplifiée de cette formule sous la forme :

$$\mathbf{s} = \frac{1}{\mathbf{l}} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

où \mathbf{s} est le nombre d'onde et R_H la constante de Rydberg associée à l'hydrogène.

²³ H Deslandres, « Loi de répartition des raies et des bandes, communes à plusieurs spectres de bandes. Analogie avec la loi de succession des sons d'un corps solide. » *Comptes Rendus*, 104, 972-976 (1887).

De même que la formule de Balmer est le prototype de la représentation des séries dans les spectres de raies, celle de Deslandres sera le prototype de la représentation des spectres de bandes. Les résultats obtenus par Deslandres seront interprétés à l'aide de la théorie des quanta par Karl Schwarzschild²⁴ (1873 – 1916), physicien et mathématicien allemand, astronome à l'observatoire de Göttingen.

2.3.3 – Chaleur spécifique et spectres infrarouges.

Quel est le lien entre la théorie quantique de la chaleur spécifique et l'origine des spectres infrarouges ?

En 1900, Max Planck (1858 – 1947), professeur de physique à Berlin, fonde la théorie des quanta²⁵ en montrant que les échanges d'énergie entre la matière et la lumière se font par quantités discontinues, les quanta.

Jusqu'en 1907, la théorie des quanta n'est appliquée qu'aux problèmes du rayonnement. C'est alors qu'Albert Einstein (1879 – 1955) pense que l'étude des chaleurs spécifiques²⁶ pouvait, elle aussi, bénéficier de la théorie des quanta.

« If it is true that the elementary oscillators that are used in the theory of energy transfer between radiation and matter

²⁴ K. Schwarzschild, « Bemerkungen zur Aufspaltung der Spektrallinien im elektrischen Feld. » *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft*, 16, 20-24 (1914). Cité par M. Jammer, *The conceptual Development of Quantum Mechanics*. McGraw-Hill Book Company, New York, (1966), p. 107.

²⁵ M. Planck, « Über eine Verbesserung der Wiesnchen Spektralgleichung. » *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft*, 2, 202-204 (1900).

²⁶ A. Einstein « Die Plancksche Theorie der Strahlung und die Theorie des spezifischen Wärme. » *Annalen der Physik*, 22, 180-190 (1907).

cannot be interpreted in terms of the present molecular kinetic theory, must we then not also modify our theory for the other oscillators which are used in the molecular theory of heat? In my opinion there can be no doubt about the answer. If Planck's theory of radiation really strikes the core of the matter, then it should be expected that other areas of the theory of heat contradictions also exist between the present molecular kinetic theory and experience which can be resolved by the method just proposed. »²⁷

Pour préciser le lien entre la spectroscopie moléculaire, les chaleurs spécifiques et la théorie des quanta, nous allons expliquer les hypothèses d'Einstein. La loi²⁸ de Pierre Louis Dulong (1785 - 1838) et Alexis-Thérèse Petit (1791 - 1820) stipulait la constance des chaleurs spécifiques des solides ($6 \text{ cal.mol}^{-1} . \text{K}^{-1}$) or, des mesures effectuées à basse température montraient qu'en fait, les chaleurs spécifiques tendent vers zéro avec la température. Pour expliquer ce fait, Einstein utilise un modèle simple dans lequel il néglige les interactions entre les atomes du solide, il suppose que tous les atomes vibrent à la même fréquence qui est quantifiée. A partir de ce modèle, il calcule les chaleurs spécifiques, les valeurs calculées étaient en accord avec les fréquences expérimentales de vibration infrarouge des solides. Einstein prouvait ainsi la validité de la théorie 'quantique' des chaleurs spécifiques et mettait en évidence que l'énergie de

²⁷ A. Einstein « Die Plancksche Theorie der Strahlung und die Theorie der spezifischen Wärme. » *Annalen der Physik*, 22, 180-190 (1907) p.184. Cité par M. Jammer, *The conceptual Development of Quantum Mechanics*. McGraw-Hill Book Company, New York, (1966), p. 56.

²⁸ P. L. Dulong et A. T. Petit, « Sur quelques points importants de la théorie de la chaleur. » *Annales de Chimie et de Physique*, 10, 395-413 (1819).

vibration des atomes, les spectres infrarouges et la chaleur spécifique des solides étaient liés à la théorie des quanta.

Walther Hermann Nernst (1864 - 1941), chimiste et physicien de grand renom de l'Université de Berlin, était, de prime abord, peu enclin à suivre la théorie de Planck qu'il jugeait n'être « *vraiment rien d'autre qu'une formule d'interpolation* »²⁹. Ses travaux sur la troisième loi de la thermodynamique³⁰ l'amènèrent à changer de point de vue, les mesures de chaleurs spécifiques qu'il avait effectuées aux basses températures étaient en accord avec les calculs d'Einstein. Il décide alors de réunir en congrès les plus grands physiciens du moment pour débattre du problème des quanta.

Le congrès Solvay se déroule à Bruxelles du 30 octobre au 3 novembre 1911 sous l'intitulé suggéré par Nernst, « *Conseil scientifique international pour élucider quelques questions d'actualités dans les théories moléculaires et cinétiques.* » Les comptes rendus seront publiés sous le titre « La Théorie du Rayonnement et les Quanta. »

Nernst n'était pas intéressé par l'aspect rayonnement de la théorie des quanta. Dans un article publié avec Lindemann, un de ses collaborateurs, il écrivait en introduction :

²⁹ « *...really nothing else than an interpolation formula* ». « Archives for the History of Quantum Physics. » Interview with P. Debye 5 mars 1962. Cité par M. Jammer, *The conceptual Development of Quantum Mechanics*. McGraw-Hill Book Company, New York, (1966), p. 59.

³⁰ En 1906, W. Nernst faisait des mesures de chaleurs spécifiques à basses températures pour montrer la validité de la troisième loi de la thermodynamique qui stipule qu'au zéro absolu, l'entropie de tout système peut être considérée comme nulle. C'est alors qu'il trouva un accord entre ses mesures et les valeurs calculées par la théorie quantique des chaleurs spécifiques des solides d'Einstein.

« *In a recently published investigation one of us [it was Nernst³¹] has given a representation of quantum physics which, following Einstein, considers radiative phenomena as only secondary circumstances and takes as its immediate point of departure the atomic vibrations.* »³²

Dans une des conférences données au Congrès Solvay, « *Application de la théorie des quanta à divers problèmes physico-chimiques* »³³, Nernst montre que ses recherches lui ont permis d'établir une relation qui donne entre autres...

« *... la possibilité de calculer a priori les chaleurs spécifiques des solides et des gaz quand on connaît par des mesures optiques, les fréquences d'oscillations.* »³⁴

Ce travail sur les spectres moléculaires avait été réalisé par Niels Bjerrum (1879 - 1958)³⁵, un physico-chimiste de Copenhague qui travaillait alors chez Nernst à Berlin.

2.3.4 – Quel est le lien entre les spectres infrarouges et la structure des molécules ?

Paul Drude³⁶ (1864 - 1906), physicien à Leipzig, avait montré que les spectres infrarouges étaient dus aux mouvements des charges

³¹ W. Nernst « Zur Theorie der spezifischen Wärme und über die Anwendung der Lehre von den Energiequanten auf physikalisch-chemische Fragen überhaupt. » *Zeitschrift für Elektrochemie*, 17, 265-275 (1911).

³² W. Nernst et F. A. Lindemann, « Spezifische Wärme und Quantentheorie. » *Zeitschrift für Elektrochemie*, 17, 817-827 (1911).

³³ Paul Langevin et Louis de Broglie, *La théorie du rayonnement et les quanta, Rapport et Discussion*, Gauthier Villars, Paris (1912).

³⁴ W. Nernst, *La théorie du rayonnement et les quanta, Rapport et Discussion*, Gauthier Villars, Paris (1912), p. 279.

³⁵ N. Bjerrum, *Zeitschrift für Elektrochemie*, t. XVII, 731 (1911).

³⁶ Paul Drude, « Optische Eigenschaften und Elektroneutheorie. » *Annalen der Physik*, 4, 677-725 et 936-961 (1904). Cité par Alexi

positives des molécules alors que les spectres visibles étaient dus aux mouvements des électrons. Dans ses travaux de 1907, Einstein évoquait la théorie de Drude et la confirmait par le modèle quantique des oscillateurs ioniques et les mesures effectuées dans l'infrarouge.

Bjerrum est le premier à appliquer la théorie des quanta à la spectroscopie moléculaire³⁷.

Dans un premier article³⁸, publié avant le Congrès Solvay, Bjerrum étudie le lien entre les spectres infrarouges et les chaleurs spécifiques. Il compare les données spectrales avec les valeurs calculées par les formules quantiques d'Einstein, de Nernst et de Lindemann.

En 1892, Lord John William Strutt Rayleigh (1842 – 1919) avait montré qu'un dipôle, oscillant à la fréquence ν_0 et en rotation à la fréquence ν_r dans un plan perpendiculaire à celui des oscillations, émet ou absorbe aux deux fréquences $\nu_0 + \nu_r$ et $\nu_0 - \nu_r$. Compte tenu des énergies mises en jeu, les bandes dues à la rotation s'observent dans l'infrarouge lointain³⁹ alors que celles dues aux vibrations apparaissent dans le moyen infrarouge, les bandes de vibrations étant élargies par la rotation.

Assmus « The molecular tradition in early quantum theory. » et « The Americanization of molecular physics. » *Historical Studies in the Physical and Biological Sciences*, 22, 209-231 et 1-34 (1992).

³⁷ Alexi Assmus « The molecular tradition in early quantum theory. » et « The Americanization of molecular physics. » *Historical Studies in the Physical and Biological Sciences*, 22, 209-231 et 1-34 (1992).

³⁸ N. Bjerrum, *Zeitschrift für Elektrochemie*, t. XVII, 731 (1911).

³⁹ Infrarouge proche : 0,75 μm – 2,5 μm ; infrarouge moyen : 2,5 μm – 50 μm ; infrarouge lointain : 50 μm – 1000 μm .

En étudiant le spectre infrarouge de la vapeur d'eau, Bjerrum observe une bande à $\nu_r = 5.10^{12}$ Hz ($\lambda = 60 \mu\text{m}$) dans l'infrarouge lointain, qu'il attribue à la seule rotation de la molécule et un doublet centré sur $\nu_0 = 5,2.10^{13}$ Hz dans le moyen infrarouge ($\lambda = 5,8 \mu\text{m}$) attribué simultanément à la rotation et à la vibration. Bjerrum n'utilise pas encore la théorie des quanta mais l'électrodynamique classique et d'après Rayleigh, les maxima du doublet devaient être observés aux deux fréquences $\nu_0 + \nu_r$ et $\nu_0 - \nu_r$, le calcul donnait $5,7.10^{13}$ Hz ($5,3 \mu\text{m}$) et $4,7.10^{13}$ Hz ($6,4 \mu\text{m}$) au lieu des $5,25 \mu\text{m}$ et $6,07 \mu\text{m}$ observées.

Les travaux de Bjerrum sur les spectres moléculaires vont se poursuivre après le Congrès Solvay. L'analyse de la structure fine des spectres nécessitait l'élaboration d'un modèle. Le choix était difficile, en effet, les modèles statiques des chimistes⁴⁰, dans lesquels les atomes occupent des positions bien définies constituant des édifices moléculaires rigides, étaient en contradiction avec les modèles dynamiques des physiciens dans lesquels les atomes oscillent⁴¹. Einstein avait proposé de considérer les molécules diatomiques comme des dipôles constitués de deux atomes de charges opposées.

« When the atoms are electrically charged, we must, according to Einstein, expect to find bands in their absorption

⁴⁰ Lewis utilisait depuis 1902 un modèle pseudo-dynamique qu'il ne publiera qu'en 1916.

⁴¹ Comme nous le verrons ultérieurement, ce contraste était accentué quand on observait la structure électronique des atomes et des molécules

*and emission spectra at wave lengths corresponding to the frequencies of atomic oscillation. »*⁴²

Bjerrum confirmait cette proposition par le fait que les spectres du dihydrogène (H₂) et du diazote (N₂) ne présentaient pas de bandes infrarouges, ces deux molécules ne possédant pas de moment dipolaire permanent. La molécule diatomique devenait l'analogie d'un dipôle, une sorte d'haltère animée de deux mouvements : une rotation autour de son centre de gravité à la fréquence ν_r et une oscillation à la fréquence ν_o autour d'une position d'équilibre.

Le choix d'un modèle de molécule était aussi conditionné par les solutions suggérées lors du Congrès, il semblait nécessaire de quantifier le rotateur. Bjerrum⁴³ va introduire la théorie des quanta dans son analyse des spectres moléculaires :

*« As show by Nernst⁴⁴, it is a necessary consequence of quantum hypothesis that as well as the vibrational energy of atoms the rotational energy of molecule must vary discontinuously. »*⁴⁵

⁴² N. Bjerrum, *Zeitschrift für Elektrochemie*, t . XVII, 731 (1911). « On the Specific Heat of Gases. » Selected Papers, Einar Munkgaard, 27-33 p 30. Cité par Chiyko Fujisaki, « From Deslandres to Kratzer I. » *Historia Scientiarum*, No 24, 53-75 (1983), p. 64.

⁴³ N. Bjerrum, « Über die ultraroten Absorptions-Spektren der Gase. » in Nernst-Festschrift 90-98 (1912) ; « Über ultrarote Spektren II. Eine direkte Messung der Grösse von Energiequanta. » *Deutsche Physikalische Gesellschaft*, 16, 640-642 (1914).

⁴⁴ W. Nernst « Zur Theorie der spezifischen Wärme und über die Anwendung der Lehre von den Energiequanten auf physikalisch-chemische Fragen überhaupt. » *Zeitschrift für Elektrochemie*, 17, 265-275 (1911).

⁴⁵ N. Bjerrum, « On infrared absorption of gases. » Selected papers, Copenhagen 34-40 (1949), p.38. Cité par Alexi Assmus «The molecular tradition in early quantum theory. » et «The Americanization of molecular physics. » *Historical Studies in the Physical and Biological Sciences*, 22, 209-231 et 1-34 (1992), p. 219.

Il choisit la quantification proposée au Congrès Solvay par Henrik Antoon Lorentz (1853 - 1928), physicien et mathématicien à l'Université de Leyde, et pose l'énergie cinétique de rotation.

$$E = \frac{J(2pn)^2}{2} = mhn \quad \text{soit} \quad n = \frac{mh}{2p^2J}$$

On remarquera que v varie selon une suite arithmétique.

Il montre que cette quantification de l'énergie de rotation⁴⁶ des molécules rend compte de certaines caractéristiques du spectre d'absorption de la vapeur d'eau. Dans l'infrarouge lointain, on observe un ensemble de raies équidistantes que Bjerrum suppose espacées de $\frac{h}{2p^2J}$, il en déduit J , le moment d'inertie de la molécule et r la distance interatomique⁴⁷.

En 1913, Paul Ehrenfest⁴⁸ (1880 - 1933), physicien allemand, proposera une quantification différente, $E = \frac{J(2pn)^2}{2} = \frac{mhn}{2}$.

Kemble⁴⁹ (1889 - 1984), dont nous reparlerons ultérieurement, montrera que cette quantification était mieux adaptée.

⁴⁶ Lors de discussions au Congrès Solvay, Langevin avait dit ne pas voir la nécessité de la quantification la rotation. Paul Langevin et Louis de Broglie, *La théorie du rayonnement et les quanta, Rapport et Discussion*. Gauthier Villars, Paris (1912), p. 449.

⁴⁷ A. Assmus «The molecular tradition in early quantum theory » et « The Americanization of molecular physics. » *Historical Studies in the Physical and Biological Sciences*, 22, 209-231 et 1-34 (1992), p. 220 .

⁴⁸ Ceci pouvait être montré en liaison avec le principe adiabatique. Voir. A. Assmus «The molecular tradition in early quantum theory. » et «The Americanization of molecular physics. » *Historical Studies in the Physical and Biological Sciences*, 22, 209-231 et 1-34 (1992), p. 215.

⁴⁹ E. C. Kemble, « The distribution of angular velocities among atomic gas molecules. » *Physical Review*, 8, 689-700 (1916). Cité par Alexi Assmus

Toutes ces études montraient d'une part, que la théorie quantique des chaleurs spécifiques des solides d'Einstein pouvait s'appliquer aux gaz et d'autre part que la spectroscopie infrarouge permettait d'accéder à la structure des molécules.

Bjerrum va ensuite étudier le spectre de la molécule de chlorure d'hydrogène HCl⁵⁰.

Ce spectre présente, comme celui de la vapeur d'eau, un doublet vers 3,5 μm . D'après Rayleigh la différence entre les maxima ($n_0 + n_r$ et $n_0 - n_r$) de ce doublet donne la fréquence de rotation (n_{mp} the most probable frequency of rotation⁵¹) la plus probable de la molécule HCl⁵².

« The molecular tradition in early quantum theory. » et « The Americanization of molecular physics. » *Historical Studies in the Physical and Biological Sciences*, 22, 209-231 et 1-34 (1992), p. 9

⁵⁰ N. Bjerrum, « Über ultrarote Spektren II. Eine direkte Messung der Grösse von Energiequanta. » *Deutsche Physikalische Gesellschaft*, 16, 640-642 (1914).

⁵¹ A. Assmus « The molecular tradition in early quantum theory. » et « The Americanization of molecular physics. » *Historical Studies in the Physical and Biological Sciences*, 22, 209-231 et 1-34 (1992), p. 221.

⁵² Pour calculer le moment d'inertie de la molécule il applique le théorème de l'équipartition de l'énergie alors qu'il en connaissait parfaitement l'invalidité. (voir A. Assmus « The molecular tradition in early quantum theory. » et « The Americanization of molecular physics. » *Historical Studies in the Physical and Biological Sciences*, 22, 209-231 et 1-34 (1992))

Il pose : $E = \frac{J(2p^2 n_{mp})^2}{2} = kT$, expression à partir de laquelle il calcule moment d'inertie J .

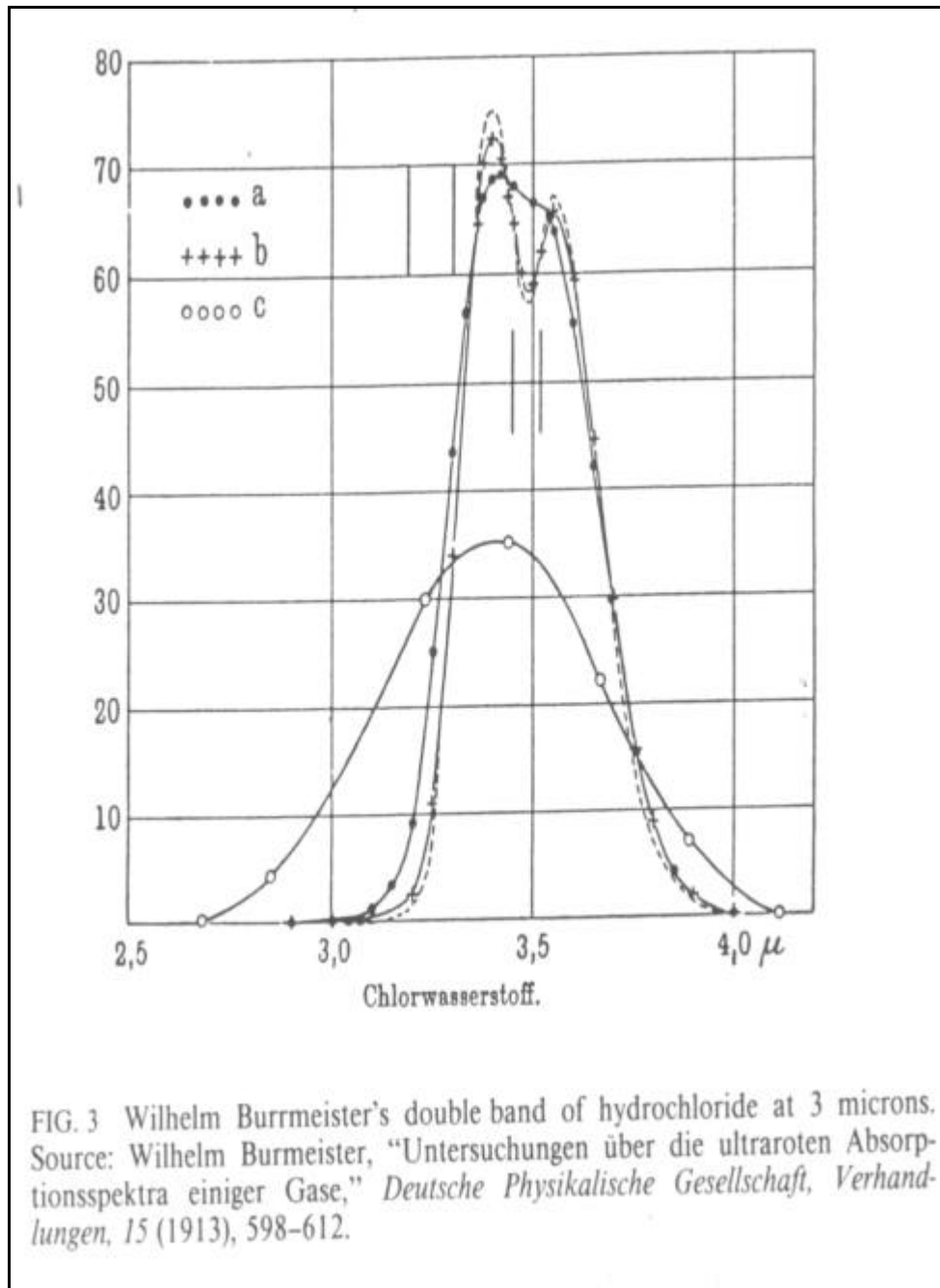


Figure 9 - Le spectre de la molécule de chlorure d'hydrogène HCl⁵³.

⁵³ A. Assmus «The molecular tradition in early quantum theory » et « The Americanization of molecular physics. » *Historical Studies in the Physical and Biological Sciences*, 22, 209-231 et 1-34 (1992), p. 221.

Des mesures plus précises⁵⁴ permettaient une meilleure résolution du doublet à 3,5 μm [figure 10] et mettaient deux nouveaux points en évidence :

→ Les raies de rotation ne constituaient pas une progression arithmétique régulière, contrairement à ce que donnaient les relations précédentes.

→ Il apparaissait une structure fine du doublet qui montrait que la molécule pouvait absorber à des fréquences différentes de n .

Ceci allait permettre de nouveaux développements de la recherche spectroscopique. L'étude de la structure fine des deux bandes d'absorption observées vers 3,5 μm de HCl⁵⁵ fut capitale pour l'avenir de la spectroscopie moléculaire.

Par ces travaux, Bjerrum contribua à convertir l'étude des bandes infrarouges en indicateurs de la structure moléculaire : calcul des distances interatomiques, du moment d'inertie. Le modèle dipolaire de la molécule fut alors accepté et Bohr⁵⁶ y fera référence pour construire son modèle de la molécule de dihydrogène (H_2).

⁵⁴ Les spectres ont été réalisés par E. von Bahr de l'Institut de Physique Emil Warburg. E. von Bahr, « On the Quantum Theory and Rotation-Energy of Molecule. » *Philosophical Magazine*, 28, 71-83 (1914).

⁵⁵ Spectres réalisés par les spectroscopistes Wilhem Burrmeister et Eva von Bahr de l'Institut de Physique Emil Warburg.

⁵⁶ N. Bohr, « On the Constitution of Atoms and Molecules. » *Philosophical Magazine*, S6, 26, 1-19, 476-502, 857-875 (1913).

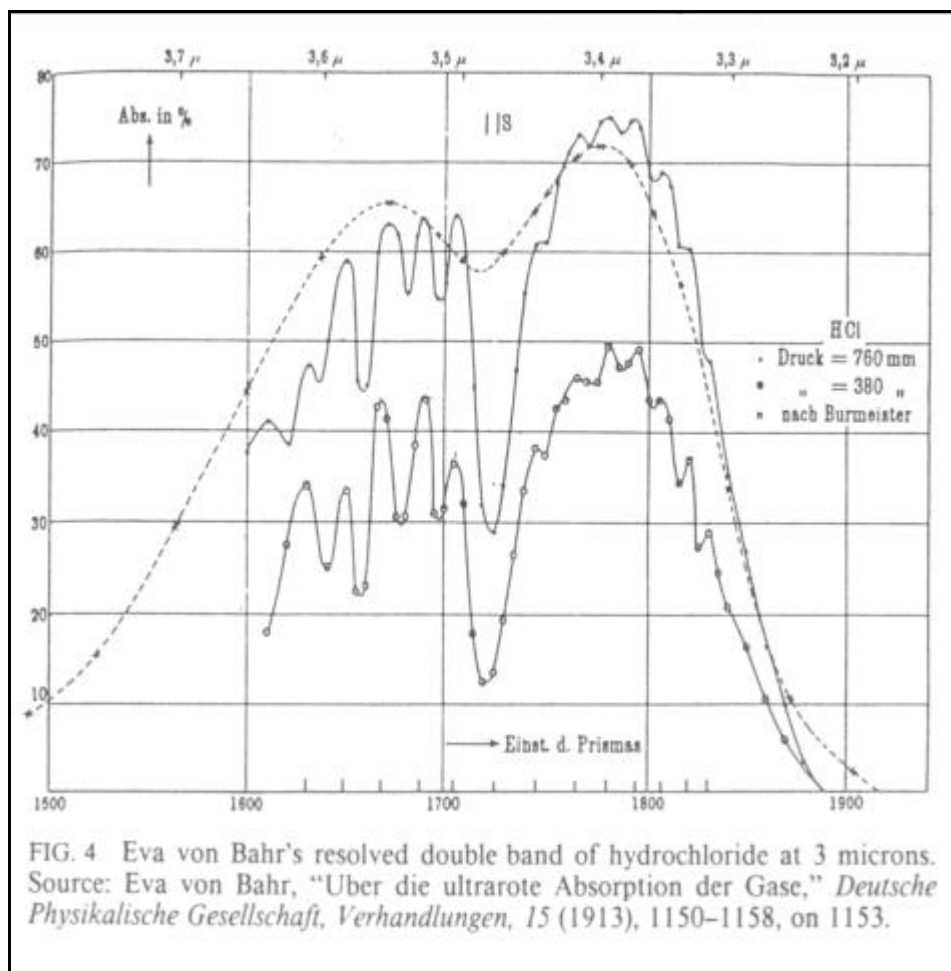


Figure 10 - Structure fine du spectre du chlorure d'hydrogène⁵⁷.

2.3.5 - Unification des spectroscopies atomiques et moléculaires.

2.3.5.1 - L'atome de Bohr.

Dans le même temps, Niels Bohr (1885 - 1962), alors à Cambridge, chez Lord Ernst Rutherford (1871 - 1937), mettait en œuvre une théorie quantique des spectres atomiques. Les approches étaient très différentes puisque le travail de Bohr visait à l'établissement

⁵⁷ A. Assmus «The molecular tradition in early quantum theory » et « The Americanization of molecular physics. » *Historical Studies in the Physical and Biological Sciences*, 22, 209-231 et 1-34 (1992), p. 222

de la structure de l'atome. Ce n'est que tardivement dans son étude qu'il en vint à se tourner vers les spectres atomiques, alors que Bjerrum, lui, parlait de l'étude des spectres.

En 1913, il fait paraître un article⁵⁸ dans *Philosophical Magazine*, intitulé «On the constitution of atoms and molecules. » dont voici le résumé :

*« Dans le présent mémoire nous nous sommes efforcés de développer une théorie de la constitution des atomes et des molécules, sur la base des idées introduites par Planck dans le but de rendre compte du rayonnement du corps noir et de la théorie de structure des atomes proposée par Rutherford pour expliquer la dispersion des particules α par la matière. »*⁵⁹

De l'examen des spectres de l'atome d'hydrogène, il tire les conclusions suivantes :

« – L'énergie de rayonnement n'est pas émise (ou absorbée) de façon continue, comme l'admet la théorie électrodynamique classique, mais seulement au cours du passage d'un système atomique d'un état stationnaire à un autre état stationnaire.

– L'équilibre dynamique d'un système, dans ses états stationnaires, est régi par les lois de la mécanique ordinaire, mais ces lois ne valent pas dans le passage d'un état stationnaire à un autre état stationnaire.

⁵⁸ N. Bohr, « On the Constitution of Atoms and Molecules. » *Philosophical Magazine*, S6, 26, 1-19, 476-502, 857-875 (1913).

⁵⁹ N. Bohr, « On the Constitution of Atoms and Molecules. » *Philosophical Magazine*, S6, 26, 1-19, 476-502, 857-875 (1913). Cité par R. Dugas, *Histoire de la mécanique*, Edition Dunod, Paris, Editions du Griffon, Neuchâtel (1950).

- Le rayonnement émis au cours de la transition du système d'un état stationnaire à un autre état stationnaire est monochromatique ; la relation entre sa fréquence ν et l'énergie totale émise est donnée par la loi $W = h\nu$.

- Les différents états stationnaires d'un système constitué d'un électron tournant autour d'un noyau chargé positivement sont déterminés par la condition suivante : le rapport de l'énergie totale nécessaire pour réaliser une configuration donnée du système à la fréquence mécanique ω du mouvement de rotation de l'électron est un multiple entier de $h/2$. Si l'on admet que l'orbite est circulaire, cette condition est équivalente à la suivante : le moment cinétique de l'électron est un multiple entier de $h/2\pi$. »

De la quantification, a priori, du moment cinétique, on peut déduire l'existence d'orbites stationnaires. La condition de quantification introduit le premier nombre quantique : le nombre quantique principal n qui caractérise les différents niveaux d'énergie. En 1916, le modèle s'affine par l'introduction d'orbites elliptiques proposées par Arnold Sommerfeld⁶⁰ (1868 - 1951), professeur de physique théorique à Munich, ajoutant ainsi un deuxième nombre quantique : le nombre quantique azimutal l qui est lié à la quantification du moment cinétique orbital des électrons. Enfin, pour justifier du dédoublement des raies spectrales des éléments alcalins dans un champ magnétique, un troisième nombre quantique est introduit : le nombre quantique magnétique m_l qui provient de la quantification du moment magnétique.

⁶⁰ A. Sommerfeld, « Zur Quantentheorie der Spektrallinien. » (« Sur la théorie quantique des raies spectrales. » *Annalen der Physik*, 51, 1-125 (1916).

Mais ce modèle qui est compatible avec les données du spectre atomique de l'hydrogène, enfreint les lois de la physique classique. Il n'explique en rien le fait que l'électron, assigné à circuler sur cette orbite, le fasse sans perdre d'énergie.

2.3.5.2 – L'unification.

Bohr souhaitait intégrer l'étude des spectres moléculaires dans le cadre de sa théorie qui permettait l'interprétation du spectre atomique de l'hydrogène avec tellement d'élégance.

Les deux modèles étaient pourtant différents. Contrairement aux atomes, les molécules ne possèdent pas d'orbite stationnaire. Les fréquences émises par les molécules sont identifiées aux fréquences mécaniques des mouvements de vibration et de rotation. Dans le cas des atomes, la fréquence émise est donnée par la différence d'énergie entre deux orbites stationnaires et non par la fréquence de rotation d'un électron sur une orbite stationnaire.

Les différences mentionnées précédemment devenaient encore plus confuses dans le cas des spectres électroniques moléculaires. Ceux-ci impliquaient des mouvements d'électrons mais ne ressemblaient ni aux spectres infrarouges des molécules, ni aux spectres atomiques.

Bjerrum connaissait le travail de Bohr et pensait qu'il serait peut-être nécessaire d'appliquer la condition de Bohr aux spectres moléculaires :

« If the result of new and more complete investigations should turn out to be incompatible with considerations like those used above [equating mechanical and radiation frequencies], this might probably indicate that we have to

*resort to similar revolutionary intuitions for explaining the radiation connected with the vibrations and rotations of molecules as has been done recently by N. Bohr in the case of electronic radiation. »*⁶¹

Dans un article non publié⁶², Bohr tenta d'éliminer la différence entre oscillateur et rotateur d'une part et le traitement de l'atome d'hydrogène d'autre part. La condition de Bohr, $\Delta E = h\nu$, convenait au traitement de la rotation et de l'oscillation si on se limitait aux transitions observées entre deux niveaux successifs. Dans le même temps, Sommerfeld⁶³ publiait un article concernant la généralisation des conditions quantiques aux systèmes à plusieurs degrés de liberté. Bohr le trouva des plus intéressants et préféra approfondir dans la voie de Sommerfeld avant de poursuivre dans « l'unification ».

En 1916, Schwarzschild⁶⁴ est le premier à tenter d'appliquer la condition de Bohr aux spectres moléculaires observés dans le

⁶¹ N. Bjerrum, « On the infrared gases III: the configuration of the carbon dioxide molecule and the laws of intramolecular forces. » *Selected Papers*, Copenhagen, 41-55, (1949), p. 51. Originally published as « Über die ultraroten Spektren Gase, III: Die Konfiguration des Kohlendioxydmoleecks Kräfte. », *Deutsch physikalische Gesellschaft, Verhandlungen*, 16, 737-753 (1914). Cité par A. Assmus « The molecular tradition in early quantum theory. » et « The Americanization of molecular physics. » *Historical Studies in the Physical and Biological Sciences*, 22, 209-231 et 1-34 (1992), p. 226.

⁶² N. Bohr, « On the application of quantum theory to periodic system. » unpubli. 1916, in Bohr, 433-46, in *Niels Bohr Collected Works* vol. 2 ed. Ulrich Hoyer and Leon Rosenfeld (Amsterdam, 1981), 567-568. Cité par A. Assmus « The molecular tradition in early quantum theory. » et « The Americanization of molecular physics. » *Historical Studies in the Physical and Biological Sciences*, 22, 209-231 et 1-34 (1992), p. 228.

⁶³ A. Sommerfeld, « Zur Quantentheorie der Spektrallinien. » [« Sur la théorie quantique des raies spectrales »] *Annalen der Physik*, 51, 1- 125 (1916).

⁶⁴ K. Schwarzschild, « Zur Quantenhypothese. » *Berliner Berichte* 548-568 (1916) (04.05.1916).

visible c'est à dire aux spectres électroniques, tout en continuant d'utiliser le modèle de Bjerrum dans l'infrarouge.

Les deux théories resteront distinctes jusqu'en 1918, puis, tout en restant conceptuellement différentes, elles seront fondues dans un même formalisme.

A partir de fin 1919, les chercheurs vont travailler sur les spectres à l'aide du principe de correspondance⁶⁵ et de la condition de Bohr.

Après la première guerre mondiale Thorsten Heurlinger⁶⁶ élève de Hulthén, professeur de physique à Lund en Suède, et Adolf Kratzer⁶⁷, assistant de Sommerfeld, publient des articles qui généralisent l'usage de la condition de Bohr, $\Delta E = h\nu$, aux spectres moléculaires dans le cas des transitions entre deux états de vibration successifs.

Heurlinger⁶⁸ conçoit un modèle moléculaire résultant de la superposition de différents mouvements et il exprime la fréquence d'absorption comme suit :

$$\nu = \left[\frac{W_{n'} - W_n}{h} \right] + \left[(a' p' + b' p'^2) - (ap + bp^2) \right] + \left[A'm^2 - Am^2 \right]$$

Le premier terme correspond aux transitions électroniques $n' \rightarrow n$.

⁶⁵ Voir Annexe 4 : Le principe de correspondance et principe adiabatique.

⁶⁶ T. Heurlinger, « Zur Theorie der Bandenspektren. » *Physikalische Zeitschrift*, 20, 188-190 (1919).

⁶⁷ A. Kratzer, « Die ultraroten Rotationsspektren der Halogen-Wasserstoff. » *Zeitschrift für Physik*, 3, 289-307 (1920).

⁶⁸ T. Heurlinger, « Über Atomschwingungare und Molekülspektren. » *Zeitschrift für Physik*, 1, 82-91 (1920).

Le deuxième terme correspond aux vibrations atomiques $p' \otimes p$.

Le troisième terme correspond à la rotation de la molécule $m' \otimes m$.

Des observations toujours plus précises donnaient matière à des explications théoriques affinées.

En 1920, E. S. Imes⁶⁹, montre que la double bande de HCl est dissymétrique et qu'elle présente deux structures fines à 1,76 μm et 3,46 μm [figure 11]. Kratzer⁷⁰ interprète la dissymétrie du spectre en assimilant la molécule à un oscillateur anharmonique, avec Loomis⁷¹, de l'Université de New York, ils montrent que le dédoublement en paires de la structure fine est du à la présence d'isotopes du chlore dans la molécule de chlorure d'hydrogène (H^{35}Cl et H^{37}Cl). Par ailleurs, se posait le problème de la signification de la raie manquante.

⁶⁹ E. S. Imes, « Measurement in Near Infrared Absorption of Some Diatomic Gases. » *Astrophysical Journal*, 50, 251-276 (1919) et Randall et Imes «The fine-structure of the Near Infrared Absorption of the Gases HCl, HBr, HF. » *Physical Review*, 15, 152-155 (1920).

⁷⁰ A. Kratzer, *Zeitschrift für Physik*, 3, 460 (1920).

⁷¹ F. W. Loomis, *Nature*, Oct. 7 (1920); *Astrophysical Journal*, 52, 248 (1920).

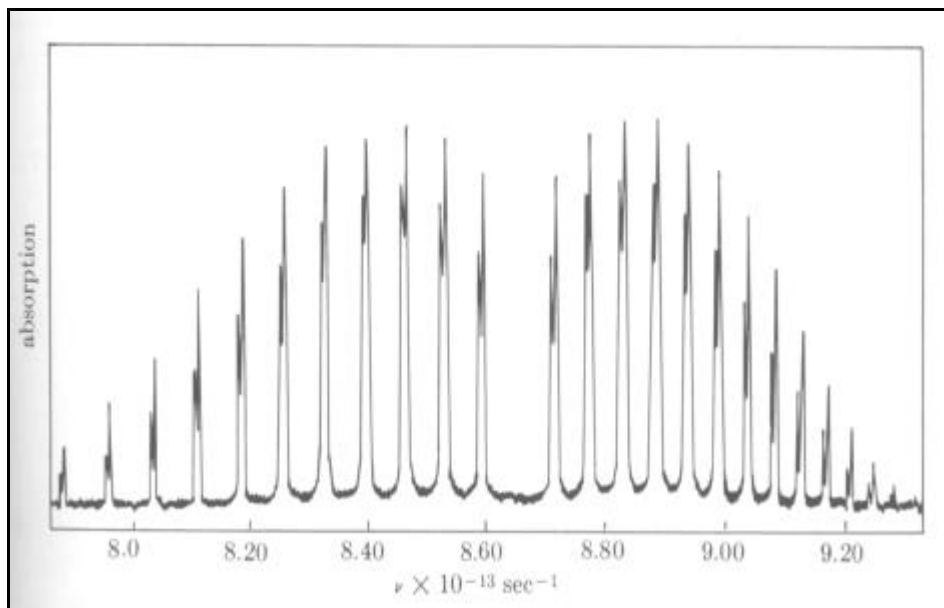


Figure 11 - Effet isotopique sur le spectre du chlorure d'hydrogène.

En 1923, Hendrik Kramers, collaborateur de Bohr, et Wolfgang Pauli⁷² (1900 – 1958) qui travaillait avec Sommerfeld, introduisent des nombres quantiques de rotation demi-entiers⁷³ et ils proposent la relation suivante pour l'énergie de rotation. Mulliken en souligne l'importance dans l'article [206]⁷⁴.

$$E_{rot.} = B \left[(m^2 - s^2)^{1/2} - e \right]^2$$

avec $B = \frac{h^2}{8\pi^2 J}$; J le moment d'inertie.

⁷² H. A. Kramers et W. Pauli, « Zur Theorie der Bandenspektren. » *Zeitschrift für Physik*, 13, 351-367 (1923).

⁷³ Cette approche venait de la théorie atomique dans laquelle Landé avait introduit en 1922 des nombres demi-entier pour interpréter l'effet Zeeman.

⁷⁴ R. S. Mulliken « Molecular Scientists and Molecular Science : Some reminiscence. » *Journal of Chemical Physics*, 43, 52-111 (1965).

La nature des différentes composantes de cette relation ne sera comprise que fin 1925, début 1926, quand Samuel Abraham Goudsmit (1902 - 1978) et George Eugène Uhlenbeck⁷⁵ (1900 - 1988), deux physiciens néerlandais, mettront en évidence l'existence du spin électronique. Ainsi, $\frac{mh}{2p}$ représente le moment cinétique total ; $\frac{sh}{2p}$ la projection du moment cinétique électronique le long de l'axe joignant les deux noyaux de la molécule et $\frac{eh}{2p}$ sa projection perpendiculairement à l'axe de la molécule.

Kratzer tente d'expliquer certaines caractéristiques des spectres en posant $\epsilon = \frac{1}{2}$ comme étant un nombre quantique électronique et attribue le paramagnétisme de O₂ au moment cinétique $\frac{sh}{2p}$. Ces conclusions, bien qu'incorrectes, ouvriront la voie à des développements ultérieurs. Il devenait nécessaire de comprendre le sens de ces nombres quantiques.

2.3.6 - Conclusion.

Au début des années 1920, les chercheurs étudiaient les spectres de bandes observés dans l'infrarouge, le proche ultraviolet et le visible. Sommerfeld⁷⁶ et d'autres pensaient que les spectres ultraviolet et visible étaient liés aux configurations électroniques

⁷⁵ S. Goudsmit et G. E. Uhlenbeck, « Ersetzung der Hypothese vom unmechanischen Zwang durch eine Forderung bezüglich des inneren Verhaltens jedes einzelnen Elektrons. » *Die Naturwissenschaften*, 13, 953-954 (1925) ; « Spinning electrons and the structure of spectra. » *Nature, Lond.*, 117, 264-265 (1926).

⁷⁶ A. Sommerfeld, *La constitution de l'atome et les raies spectrales*, 3^e édition, traduit par Bellenot (Ingénieur chimiste diplômé de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Zurich), Librairie A. Blanchard, Paris (1923).

de molécules ainsi qu'à leur état de rotation et de vibration. La rotation et vibration des molécules étaient étudiées par l'intermédiaire des spectres moléculaires tandis que la configuration électronique des molécules était étudiée indépendamment par les chimistes (Lewis par exemple) sans qu'aucun lien formel ne soit établi entre la théorie de valence de Lewis et l'étude des spectres. Précisons tout de même que dans son article de 1916, Lewis, comparant son modèle à celui de Bohr, soulignait :

*« Bohr in his electron moving in a fixed orbit, have invented systems containing electrons of which the motion produces no effect upon external charges. Now this is not only inconsistent with the accepted laws of electromagnetic but, I may add, is logically objectionable, for that state of motion which produces no physical effect whatsoever may better be called a state of rest. »*⁷⁷

Il remettait en cause l'hypothèse des orbites électroniques stationnaires, pilier de l'interprétation des spectres atomiques :

*« It seems to me far simpler to assume that an electron may be held in the atom in stable equilibrium in a series of different positions, each of which having definite constraints, corresponds to a definite frequency of the electron the intervals between the constraints in successive positions being simply expressible in terms of ultimate rational units (see Lewis and Adams, Physical Review, 3, 92 (1914)). »*⁷⁸

⁷⁷ G. N. Lewis, «The atom and the molecule. » *Journal of American Chemical Society*, Vol. 38, 762-788 (1916).

⁷⁸ G. N. Lewis, «The atom and the molecule. » *Journal of American Chemical Society*, Vol. 38, 762-788 (1916).

Il fallait élaborer un modèle moléculaire qui rende compte des différents faits expérimentaux de la spectroscopie et de la chimie.

2.4 – Mulliken et la spectroscopie.

2.4.1 – Qui est Mulliken ?

« *The scientific study of nature by experiment, and theory deduced from experiment, forms the truest basis for philosophy* »⁷⁹

- Sa famille.

R. S. Mulliken conserve trois éditions américaines d'un livre intitulé *Conversations on Chemistry*⁸⁰. Sur la page de garde, sont apposées les signatures de Moses Jonathan Mulliken, le grand-père de R. S. Mulliken ; Samuel Parsons Mulliken, datée de 1879, son père et Robert Sanderson Mulliken (1896 - 1986) lui-même, datée de 1980.

Vers l'âge de quatorze, quinze ans, armé du fameux *Conversations on Chemistry*, Samuel P. Mulliken entreprend quelques expériences avec son ami Arthur Noyes (1866 – 1936). Tous deux complèteront leurs travaux précoces par des études plus sérieuses au Massachusetts Institut of Technology (MIT). Ils prépareront ensuite un doctorat à Leipzig. Samuel Mulliken deviendra

⁷⁹ R. S. Mulliken « Spectroscopy, Molecular Orbitals and Chemical Bonding. » in *Selected Papers of Robert S. Mulliken*, Edited by D.A. Ramsay and J. Hinze, The University of Chicago Press (1975) p. 4.

⁸⁰ Jane Marcet *Conversations on Chemistry* Hartford edition. La première publication date d'environ 1809, ce livre fut inspiré par les conférences de Sir Humphrey Davy au Royal Institution de Londres. L'intérêt de Michael Faraday pour la chimie fut éveillé par la lecture de «The conversations» alors qu'il était apprenti relieur. Cité par R. S. Mulliken « Spectroscopy, Molecular Orbitals and Chemical Bonding » in *Selected Papers of Robert S. Mulliken*, Edited by D.A. Ramsay and J. Hinze, The University of Chicago Press (1975), p. 3.

professeur de chimie organique au MIT tandis que Arthur Noyes, après quelque temps passé au MIT, s'installera à Pasadena où il contribuera au développement du California Institut of Technology (Caltech).

La mère de Mulliken, Mary-Helen von Noé, est issue d'une famille d'artistes. Mulliken était proche de sa mère. Dans son autobiographie, il souligne qu'elle eut une grande influence sur lui en lui inculquant le sens de la beauté et de la justice. Cela ne lui donna pas pour autant le sentiment que les lois de la nature étaient empreintes d'une beauté particulière, contrairement à ce que d'autres scientifiques pensaient, mais il resta très attaché à la nature et à la poésie.

- 1896 - 1917.

Robert Sanderson Mulliken est né à Newbury dans le Massachusetts, le 7 juin 1896, dans la maison familiale édifée en 1810 par son arrière-grand-père Samuel. Il y fait ses études primaires et secondaires qu'il termine en 1913. A l'occasion de la remise des diplômes de fin d'études, les élèves les plus brillants rédigeaient un essai, c'est ainsi que Mulliken eut l'opportunité de faire sa première 'communication scientifique' intitulée « *Electrons, what they are and what they do* »⁸¹, cette question le poursuivra toute sa vie.

Comment Mulliken choisit-il de faire des études scientifiques ?

Il est bien entendu très difficile d'évaluer l'influence du milieu familial de Mulliken sur ces choix de vie, et, bien que son père fut

⁸¹ R. S. Mulliken, « Electrons, what they are and what they do (High School Essay). » *Chemistry* 40, 13-15 (1967).

chimiste, Mulliken dira qu'il n'en ressentit pas l'influence directe. Il explique ces choix de la façon suivante :

*« Why do men go into the physical sciences, others into biological or humanistic sciences? Presumably the decision is based on a judgment of relative value or importance. The physical scientist is inclined to think that his is the only basic science, since his aim, as he sees it, is to find out whatever he can about the general principles of the universe. »*⁸²

Vers l'âge de seize ans, influencé par l'étude en classe des principes régissant l'évolution des espèces, il développe une vision hautement déterministe et matérialiste du monde au sein duquel, comme il le dit lui-même, les processus biologiques sont soumis à « *d'obscures opérations physico-chimiques* »⁸³

Mulliken souhaite alors se consacrer aux sciences physiques, restait la question du choix de la physique ou de la chimie.

- 1917 – 1919.

*« I think I can say that I loved molecules in general, and some molecules in particular »*⁸⁴.

Mulliken entreprend des études supérieures scientifiques au MIT où il privilégie la chimie.

⁸² R. S. Mulliken, *Selected papers of Robert S. Mulliken*, Edited by D.A. Ramsay and J. Hinze, The University of Chicago Press, Chicago and London (1975), p. 4.

⁸³ « ... obscure operations of chemistry and physics » R. S. Mulliken, *Life of a scientist*, Edited by Bernard J. Ransil, Springer-Verlag (1989), p. 16.

⁸⁴ R. S. Mulliken, *Life of a Scientist*, Edited by Bernard J. Ransil, Springer-Verlag (1989), p. 19.

En 1917, il reçoit un diplôme de chimie après avoir effectué ses premiers travaux de recherche⁸⁵ portant sur les dérivés organiques chlorés, sous la direction du Professeur James F. Norris. Il étudie un peu les sciences de l'ingénieur, fait quelques stages dans l'industrie puis décide finalement de s'orienter vers la préparation d'un doctorat.

- 1919 – 1923.

Mulliken 'aimait' les molécules mais il était aussi très intéressé par l'étude du noyau atomique. Il trouvait que l'enseignement proposé au MIT était plutôt vieux jeu et constatait que personne, aux Etats Unis, ne semblait concerné par l'étude du noyau atomique mis à part le professeur W.D. Harkins de l'Université de Chicago. De 1919 à 1923, Mulliken va travailler à Chicago où il obtient son doctorat⁸⁶ en 1921, sous la direction de Harkins. De 1921 à 1923, il continue ces travaux de recherches à Chicago en tant que National Research Fellow et publie quelques articles sur la séparation des isotopes du mercure⁸⁷.

A l'issue de cette formation, Mulliken pensait :

⁸⁵ J. F. Norris et R. S. Mulliken, « Reaction between alcohols and aqueous solutions of hydrochloric and hydrobromic acids. » *Journal of American Chemical Society*, 42, 2093-2098 (1920).

⁸⁶ « Séparation partielle des isotopes du mercure par évaporation irréversible. » Pour plus de détails sur ces travaux vous pouvez consulter : R. S. Mulliken, *Life of a Scientist*, Edited by Bernard J. Ransil, Springer-Verlag (1989).

⁸⁷ Voir bibliographie.

« *I have become neither a proper experimentalist nor a proper theorist, but a middleman between experiment and theory - and between chemistry and physics.* »⁸⁸

Après sa thèse, il souhaitait continuer son travail sur le mercure, mais le National Research Council lui demanda de choisir une autre institution pour y faire quelque chose de différent. Il envisage alors d'aller à Cambridge, chez Lord Ernst Rutherford (1871 – 1937), mais sa candidature n'est pas retenue, la raison invoquée étant son manque de formation en physique. Norman Hilberry, un ami physicien lui donne alors l'idée d'étudier l'effet isotopique sur les spectres moléculaires.

2.4.2 – 1923-1925 : l'effet isotopique.

Comme nous l'avons dit au paragraphe [2.3.5.2], l'effet isotopique était prévu par la théorie de quanta. Les premières observations avaient été effectuées en 1920 par F.W. Loomis⁸⁹, aux Etats-Unis et par A. Kratzer⁹⁰, en Allemagne, sur les spectres infrarouge du chlorure d'hydrogène qui est composé d'un mélange de H³⁵Cl et H³⁷Cl.

Mulliken commence à lire les différentes publications consacrées à la spectroscopie : le livre de Foote et Mohler⁹¹ sur «L'origine des spectres » ; le fameux livre de Sommerfeld⁹² que tous les

⁸⁸ R. S. Mulliken, *Selected papers of Robert S. Mulliken*, Edited by D.A. Ramsay and J. Hinze, The University of Chicago Press, Chicago and London, (1975), p. 23.

⁸⁹ F. W. Loomis, *Nature*, Oct. 7 (1920); *Astrophysical Journal*, 52, 248 (1920).

⁹⁰ A. Kratzer, *Zeitschrift für Physik*, 3, 460 (1920).

⁹¹ P. Foote et F. L. Mohler, *The origin of spectra*,

⁹² A. Sommerfeld, *Atombau und Spektrallinien*, 4^{ème} édition, Chap.9 et Appendix 15. A. Sommerfeld, *Atombau und Spektrallinien* Vieweg & Sohn, Braunschweig, Germany, 1924.

chercheurs se devaient de connaître, comme le souligne Mulliken, Kratzer et Loomis avaient collaboré au chapitre portant sur les spectres de bandes ; et plus particulièrement les articles portant sur les molécules dont les atomes existaient sous forme de différents isotopes. Il pensait possible l'observation de cet effet sur les spectres électroniques. Son attention se porte notamment sur un article de Wilfried Jevons⁹³ du King's College de Londres, qui avait étudié le spectre de la molécule BN (nitrure de bore).

Il est ainsi amené à travailler sur les spectres moléculaires. Ce domaine était encore peu développé mais le contexte devenait de plus en plus favorable. Il est accepté au Jefferson Physical Laboratory du département de Physique de Harvard où le Professeur Frederick A. Saunders (1875 - 1963) et Theodore Lyman travaillaient activement en spectroscopie expérimentale. Il y avait aussi le Professeur E. C. Kemble, physicien théoricien particulièrement intéressé par la spectroscopie moléculaire et la mécanique quantique. Le projet de recherche que Mulliken se proposait d'entreprendre sur les spectres moléculaires arrivait à point nommé. Se sentant peu compétitifs vis à vis des européens, les scientifiques américains abandonnaient peu ou prou l'étude de l'atome. Fort de leur compétence en astronomie⁹⁴ et en spectroscopie, ils décidaient de s'attacher au développement de la spectroscopie moléculaire. Kemble, Birge (Berkeley), Loomis (New-York), Colby (Michigan) et Page (Yale) rédigeaient un rapport pour le National Research Council sur l'état des travaux concernant les

⁹³ W. Jevons, *Proc. Roy. Soc.* 91A, 120-134 (1914).

⁹⁴ En 1904, Georges Ellery Hale (1868 - 1938) crée l'observatoire du Mont Wilson en Californie. En 1908 et 1918, les deux plus grands télescopes à réflexion du moment (1,52 m et 2,54 m) y seront installés et un très grands nombres de spectres stellaires seront enregistrés.

molécules diatomiques. Mulliken s'inscrivait parfaitement dans cette stratégie.

D'après Mulliken, l'ensemble des travaux portant sur la spectroscopie moléculaire restait assez désordonné, certains aspects des spectres restant inexpliqués par la théorie des quanta. Sommerfeld faisait lui-même remarquer :

*« Il est difficile de donner une vue d'ensemble des faits observés jusqu'ici, ces expériences ayant été effectuées sans ordre ni méthode. »*⁹⁵

De 1923 à 1925, Mulliken publie plusieurs articles consacrés à l'étude de l'effet isotopique sur les spectres moléculaires : [9], en 1923 ; [10] – [11] – [12], en 1924 ; [15] – [16] – [18] – [21], en 1925.

Mulliken ne connaissait pas grand chose en spectroscopie. Dès son arrivée à Harvard, le Professeur Saunders lui montre comment procéder pour enregistrer et analyser les spectres. Il commence à travailler sur les spectres de Jevons. Mulliken entreprend de faire des photographies du spectre de BN, de le mesurer et de l'analyser. Les résultats publiés dans l'article [9] étaient en accord avec ceux de Jevons sinon qu'il trouva d'autres bandes correspondant à l'isotope plus léger ¹⁰B.

Une étude plus poussée⁹⁶ amenait à des conclusions intéressantes.

⁹⁵ A. Sommerfeld, *Atombau und Spektrallinien* Vieweg & Sohn, Braunschweig, Germany (1924). A. Sommerfeld, *La constitution de l'atome et les raies spectrales*, 3^e édition, Bellenot (Ingénieur chimiste diplômé de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Zurich), Librairie A. Blanchard, Paris (1923), p. 493.

⁹⁶ Articles [10] et [11].

« *I found, instead, that if we assume that the smallest vibrational quantum number was not 0 but $\frac{1}{2}$, the difference in frequency between the origins band of the two isotopes, now called ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$) was explained.* »⁹⁷

De plus, Mulliken constatait un meilleur accord avec la théorie si le spectre était celui de BO (monoxyde de bore) plutôt que celui de BN⁹⁸. Tout ceci sera repris dans l'article [16].

Finalement, deux points émergeaient :

→ les bandes BN étaient très probablement des bandes BO.

→ l'énergie minimale de vibration n'était pas 0 mais $\frac{1}{2}$ quantum.

Nous développerons le raisonnement de Mulliken en commentant les articles [15] et [16].

Ces deux découvertes lui donnèrent de l'assurance et il écrivit à la revue *Nature* pour faire part de ses conclusions concernant le fait que les bandes BN étaient en fait des bandes BO. Jevons répliqua dans une lettre envoyée à *Nature* :

« *That of course the bands are BN not BO.* »⁹⁹

Mulliken se demandait s'il fallait ou non réécrire à *Nature* pour défendre ses résultats, mais, comme il avait décidé d'aller en Europe durant l'été 1925, il écrivit à Jevons pour le rencontrer.

⁹⁷ R. S. Mulliken, *Life of a Scientist*, Edited by Bernard J. Ransil, Springer-Verlag (1989), p. 40.

⁹⁸ S'il y avait peu de BO, on devait s'attendre à ce que les bandes soient de faible intensité, mais le bore réagit plus vite avec l'oxygène qu'avec l'azote, il y avait donc beaucoup de BO.

⁹⁹ R. S. Mulliken *Life of a Scientist*, Edited by Bernard J. Ransil, Springer-Verlag (1989), p. 50.

Lors de leur rencontre, Jevons lui apprit que sa lettre à *Nature* n'était pas son fait mais celui du département de recherche dans lequel il travaillait et la discussion fut close.

Durant cette controverse, Mulliken avait commencé une étude systématique de l'effet isotopique sur les spectres moléculaires dans une série d'articles intitulée « The isotope effect in band spectra »¹⁰⁰.

Dans le premier article de la série¹⁰¹, Mulliken développe la théorie de l'effet isotopique qui lui servira à l'étude des spectres de diverses molécules.

*« Any discussion of the isotope effect in band must be based on the theory of band spectra in general. »*¹⁰²

Cette théorie générale, c'est la théorie des quanta appliquée à l'étude des spectres et développée dans la quatrième édition du *Atombau und Spektrallinien* de Sommerfeld¹⁰³.

Mulliken précise les connaissances alors disponibles :

→ Loomis et Kratzer avaient montré que seuls les termes spectraux relatifs à la vibration et à la rotation des molécules

diatomiques dépendaient de la masse réduite μ ($\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m} + \frac{1}{M}$ avec

M et M' la masse des noyaux atomiques).

¹⁰⁰ Articles [15] 21 août 1924 ; [16] 12 septembre 1924 (révisé le 11 décembre 1924) ; [18] ; [21].

¹⁰¹ Article [15] du 21 août 1924.

¹⁰² Article [15] p. 121.

¹⁰³ A. Sommerfeld, *Atombau und Spektrallinien*, 4^{ème} édition, Chap.9 et Appendix 15. A. Sommerfeld, *Atombau und Spektrallinien* Vieweg & Sohn, Braunschweig, Germany, (1924).

→ La fréquence¹⁰⁴ de n'importe quelle raie spectrale pouvait être considérée comme la somme d'un terme électronique (e), d'un terme de vibration¹⁰⁵ (n) et d'un terme de rotation¹⁰⁶ (m).

D'où la relation :

$$\mathbf{n} = \mathbf{n}^e + \mathbf{n}^n + \mathbf{n}^m$$

Dans le visible, les spectres de bandes sont dus à des changements électroniques, comme dans les cas des spectres atomiques, on peut donc y observer des multiplets. L'ensemble des raies constituant un multiplet à la fréquence ν_e est appelé système de bandes.

Les termes électroniques étant indépendants de la masse réduite, ν_e , la fréquence de la transition électronique est identique à tout système de bandes correspondant à deux ou plusieurs isotopes, pour deux isotopes¹⁰⁷ on a :

$$\mathbf{n}_2 = \mathbf{n}_2^e + \mathbf{n}_2^n + \mathbf{n}_2^m = \mathbf{n}_1^e + r\mathbf{n}_1^n + r^2\mathbf{n}_1^m \quad \text{avec} \quad r = \frac{\frac{1}{m_2}}{\frac{1}{m_1}}$$

Ces systèmes de bandes possèdent donc la même origine que l'on peut définir par $\mathbf{n} = \mathbf{n}^e; \mathbf{n}^n = \mathbf{n}^m = 0$, l'origine d'une bande étant définie par $\mathbf{n} = \mathbf{n}^e + \mathbf{n}^n; \mathbf{n}^m = 0$.

¹⁰⁴ Article [15] p. 117.

¹⁰⁵ Actuellement, le nombre quantique de vibration est noté v .

¹⁰⁶ Actuellement, le nombre quantique de rotation est noté J .

¹⁰⁷ Article [15].

Chaque bande est donc déterminée par un couple (n', n') , sa structure fine est définie par les changements de $m : m' @ m''$ limités d'après le principe de correspondance par les règles de sélection $(m'' - m) = \pm 1$ ou 0.

Les spectres électroniques, en permettant de préciser l'origine d'un système de bande, donnaient le premier mode direct de dénombrement absolu des niveaux d'énergie de vibration. C'est ainsi que Mulliken avait trouvé les nombres quantiques de vibration $1/2 ; 3/2 ; 5/2 \dots$ au lieu de $0 ; 1 ; 2 \dots$ pour la molécule BO.

Dans le deuxième article¹⁰⁸ de la série, Mulliken poursuit l'étude du spectre de la molécule BO [figure 12'].

Les figures 12 et 12' nous montrent que le spectre de BO présente un niveau électronique fondamental et deux niveaux électroniques excités. A chaque niveau électronique correspond un système de bandes (α et β). La précision des nouvelles mesures confirmait que les bandes supposées être issues de la molécule BN étaient bien des bandes BO. L'effet isotopique relatif à la vibration était de nouveau mis en évidence. Nous observons aussi que les niveaux d'énergie sont décalés, excepté les niveaux représentés en pointillés ($n = 0$), origine des systèmes de bandes. Mulliken établit des relations vérifiées par les fréquences des bandes correspondant aux différents isotopes¹⁰⁹, la différence observée

¹⁰⁸ Article [16] ; 12 septembre 1924 (révisé le 11 décembre 1924).

¹⁰⁹

$$B^{10}O : \mathbf{n}_a = \left\{ \begin{array}{l} 23,652.2; 23,638.9; \\ 23,526.0; 23,512.7 \end{array} \right\} + 1285.6n' - 11.7n'^2 - 1926.8n'' + 12.21n''^2$$

$$B^{11}O : \mathbf{n}_a = \left\{ \begin{array}{l} 23,661.6; 23,648.3; \\ 23,535.4; 23,522.1 \end{array} \right\} + 1247.9n' - 10.6n'^2 - 1873.2n'' + 11.68n''^2$$

entre les termes constants semblait mettre en évidence un effet isotopique électronique important mais :

« *This vanishes, however, if one makes the assumption that the minimum values of n' and n'' are not zero but $\frac{1}{2}$. This result makes probable the existence of half-integral vibrational quantum numbers in BO, and of a null-point vibrational energy of $\frac{1}{2}$ quantum for BO (and doubtless for other molecules)* » ¹¹⁰

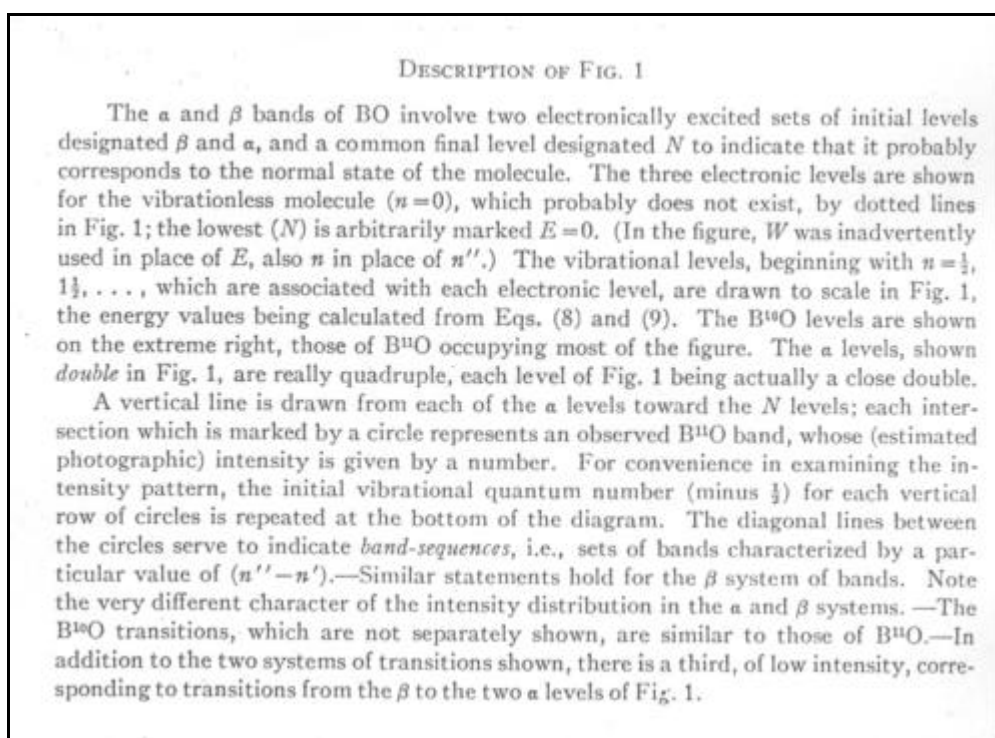


Figure 12 - Description de la figure 12' (article [16]).

$$B^{16}O : n_b = 42,874.6 - 0,19n'n'' + 1304.6n' - 10.43n'^2 - 1927.9n'' + 12.66n''^2$$

$$B^{18}O : n_b = 42,880.9 - 0,17n'n'' + 1268.8n' - 9.98n'^2 - 1872.9n'' + 11.84n''^2$$

¹¹⁰ Article [16] p. 259.

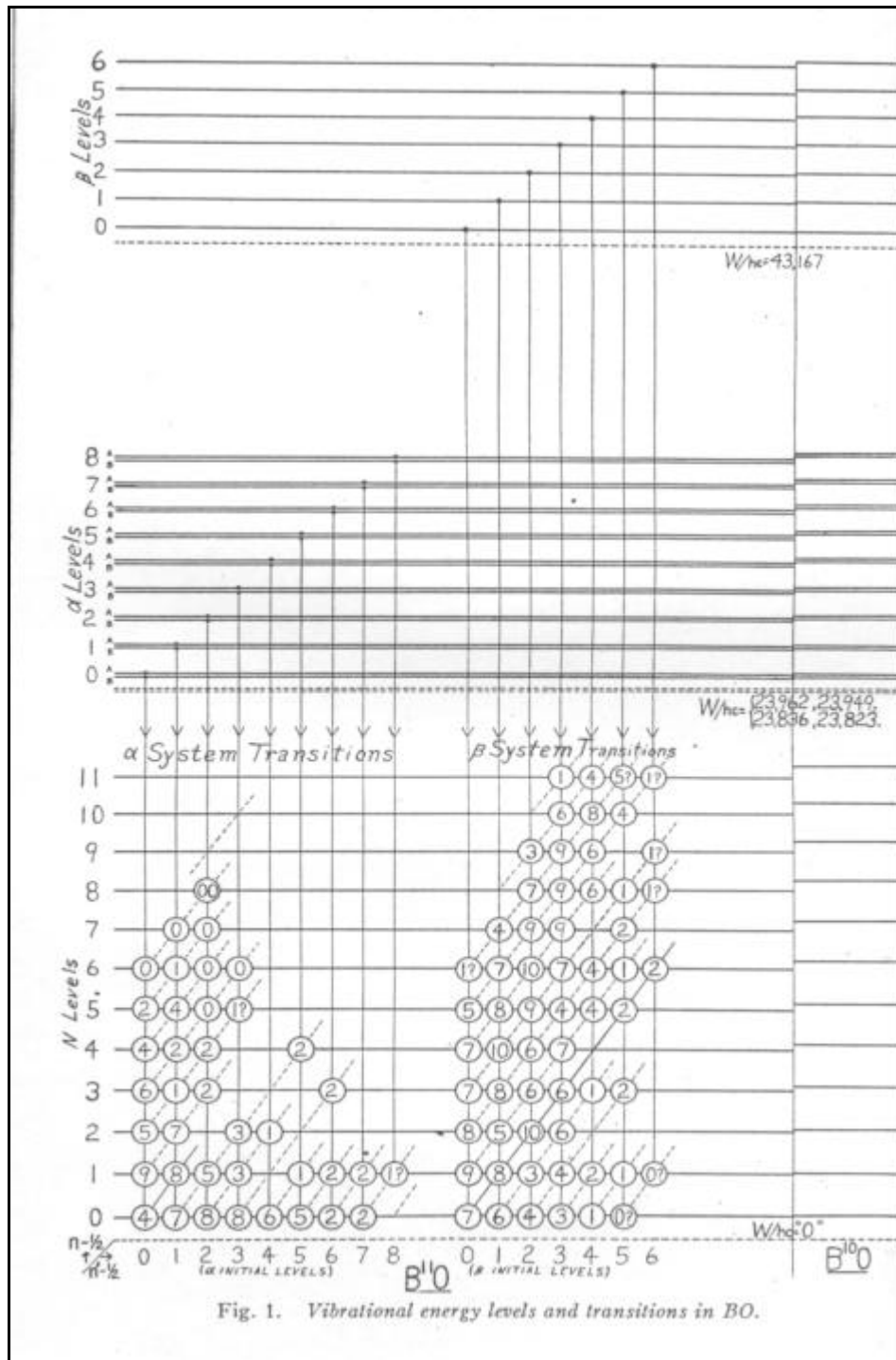


Figure 12' - Les niveaux d'énergie de la molécule BO¹¹¹.

¹¹¹ Article [16] p. 288.

Mulliken confirmait ainsi expérimentalement que la valeur minimale de l'énergie de vibration était bien $1/2$. Ceci restait inexpliqué par la théorie des quanta et ce n'est en 1925 que Heisenberg¹¹² confirmera ce fait grâce à la théorie quantique.

A la fin de cet article, Mulliken aborde l'existence d'analogies entre les spectres moléculaires de BO et de CN et le spectre atomique du sodium (Na).

*« There is considerable evidence for the existence of an analogy between CN and BO, both chemically unsaturated « odd molecules », and the Na atom. In all three cases, there are nine electrons outside the nuclei and K electrons. The CN molecule, like BO, emits two band systems having a common final state, which is in all probability the normal state of the molecule, as probably also in BO. The **a** and **b** systems of BO then correspond to electronic resonance potentials 2.9 and 5.3 volts, and the red and violet bands of CN to 1.8 and 3.2 V. These may be compared with 2.10 and 3.74 V for the Na resonance potentials corresponding to the first two lines (1s - 2p and 1s - 3p) of the principal series of Na. - Note that the ratio of the second to the first is 1.8 in all cases. The 'forbidden' transition 2p - 3p in Na is furthermore paralleled by the absence in either BO or CN of a conspicuous band system corresponding to an analogous transition from the upper to the lower of the two excited electrons levels of the molecule. The occurrence in Na in low intensity of forbidden*

¹¹² W. Heisenberg, « Über quantentheoretische Umdeutung kinematischen und mechanischen Beziehungen. » *Zeitschrift für Physik*, 33, 879-893 (1925).

*lines of this type is, however, matched in BO by the appearance of the weak **b@a** system of bands. »*¹¹³

La comparaison des spectres suggérait la possibilité de répartir les électrons de la façon suivante : les 8 premiers électrons de BO et CN sont distribués autour des deux noyaux sur deux orbitales 2_1 et 2_2 comme l'octet de Na ; le neuvième électron est plus faiblement lié, par exemple dans une orbitale 3_1 comme dans le cas de Na.

*« Such binuclear octets would be in line with the probable structure of molecules of the HCl type, and with Langmuir's suggestion as to the structure of N_2 , CO, CN^- ion, and the like. »*¹¹⁴

Certes, les spectres moléculaires impliquaient la rotation et la vibration des molécules, mais les efforts de Mulliken, pour comprendre la structure des spectres de bandes, l'amenaient à réfléchir davantage à la structure électronique des molécules en la comparant à celle des atomes. Petit à petit Mulliken allait glisser vers l'étude des états électroniques de la molécule avec peut-être toujours cette même question «*Que font les électrons dans une molécule ?* »

2.4.3 – 1925- 1926 : les états électroniques et la structure électronique des molécules.

2.4.3.1 – Introduction.

L'article [22] inaugure le changement d'orientation et introduit deux séries d'articles.

¹¹³ Article [16] pp. 290-291.

¹¹⁴ Article [16] p. 291.

La première série est intitulée « Systematic relations between electronic structure and band-spectrum structure in diatomic molecules. » : [23] - [24] - [25] - [26].

La deuxième série est intitulée « Electronic states and band-spectrum structure in diatomic molecules. » : [27] - [28] - [29] / [30] - [33] - [37] - [43] - [50].

Dans « *Atombau und Spektrallinien* », plusieurs remarques concernant la ressemblance entre les états électroniques des atomes et ceux des molécules, avaient attiré l'attention de Mulliken. Sommerfeld avait remarqué que dans les régions visibles du spectre de H_2 , il existait des analogies avec les raies de la série de Balmer de l'atome d'hydrogène. Fowler¹¹⁵ avait mis en évidence l'analogie des séries de Rydberg des atomes en étudiant le spectre de la molécule He_2 . Certaines similitudes avaient été soulevées dans le spectre de la molécule H_2 , par Rudolf Mecke¹¹⁶, de Bonn et par Birge¹¹⁷, en Californie. C'est Mecke qui en fit le premier une analyse systématique en émettant l'hypothèse d'une analogie des moments cinétiques.

*« Mecke assumed that the angular momentum of the emitting electron and of the nuclei, in molecules, are respectively analogous, in determining multiplet structure, to the angular momentum of core and of emitting electron in atoms. »*¹¹⁸

¹¹⁵ A. Fowler, *Proceeding of Royal Society of London*, 91A, 208 (1915).

¹¹⁶ R. Mecke, *Zeitschrift für Physik*, 28, 261 (1924) et 31, 709 (1925) ; *Die Naturwissenschaften*, 13, 698, 755 (1925). Etudes des analogies entre spectres moléculaires et atomiques.

¹¹⁷ R. T. Birge, *Nature*, Feb. 27 (1926).

¹¹⁸ Article [27] p. 494.

La compréhension des spectres de bandes passait par la création d'un modèle moléculaire, et si l'on savait expliquer un grand nombre de caractéristiques des spectres de bandes, aucune théorie n'était disponible pour expliquer les états électroniques d'une molécule (moment cinétique nucléaire et électronique).

De fin 1924 à 1926, Mulliken va analyser et classer les bandes d'un grand nombre de spectres.

Alors qu'il avait économisé un peu d'argent, il passe l'été 1925 en Europe où il rencontrera de très nombreux spectroscopistes, Hund fera remarquer qu'il abordait les chercheurs avec la plus grande aisance sans faire état d'une quelconque hiérarchie, ce qui n'était pas l'habitude en Allemagne. Nous avons regroupé ces différentes rencontres dans le tableau suivant.

Angleterre	R. C. Johnson et W. E. Curtis (King's Collège London University) Lord Rayleigh (présenté par Jevons) A. Fowler (Professeur d'Astrophysique au Imperial College) Professeur T.R. Merton (Oxford)
France	Docteur F. Baldet (Observatoire de Meudon)
Allemagne	Professeur H. Kaiser auteur du <i>Handbuch der Spektroskopie</i> , Mecke et le Professeur H. Konen (Bonn) Professeur A. Kratzer (Munster).

	<p>Rudolf Mecke à l'Institut de physique de Bonn.</p> <p>Professeur James Franck ; F. Hund (Assistant de Born) (Göttingen : l'Institut de Physique Théorique Max Born)</p> <p>Professeur H. Paschen (Technische Hochschule, Berlin) ; Professur Peter Pringsheim et Dr Boris Rosen son assistant (Université de Berlin)</p>
Danemark	Profeseur N. Bohr (Copenhague)
Suède	Professeur Erik Hulthén (Lund)

Ffin 1926, Mulliken est nommé professeur assistant de Physique à Washington.

2.4.3.2 – Un tournant, l'article [22] du 03.07.1925.

*« My efforts towards a better understanding and classification of the structures of bands led naturally to attempt also to understand molecular electronic states as more or less like those of atoms. »*¹¹⁹

Dans cet article, Mulliken met en évidence ce qu'il appelle, «*A class of one-valence-electron emitters of band spectra*». Ce sont deux séries de molécules :

I : BeF ; BO ; CO⁺ ; CN ; N₂⁺.

II : MgF ; AlO ; SiN.

¹¹⁹ R. S. Mulliken, *Life of a Scientist*, Edited by Bernard J. Ransil, Springer-Verlag (1989), p. 48.

Les spectres des molécules d'une série présentent, non seulement des similitudes entre eux, mais des similitudes avec les spectres de certains atomes. L'analyse des analogies permet à Mulliken de classer les spectres d'après le nombre d'électrons de valence de la molécule.

Dans la série I, les molécules possèdent trois niveaux d'énergie et les raies des systèmes de bandes peuvent être exprimées comme une combinaison de trois termes électroniques [figure 13].

→ Un singulet N correspondant à l'état fondamental.

→ Un doublet A correspondant au premier état excité.

→ Un singulet B correspondant au deuxième état excité.

Mulliken suppose que dans la première série I, les niveaux sont analogues aux niveaux des éléments alcalins, avec les états N et B similaires à un état *s*, tandis que dans l'état A on a l'analogie d'un état *p* inversé. [nous reparlerons de cette inversion au paragraphe [4.3.3.3]]. Dans la série II, les molécules possèdent une couche électronique supplémentaire.

La série I est analogue au Li (lithium) et la série II analogue à Na (sodium).

Après avoir étudié ces deux séries semblables aux éléments alcalins, il étend son étude à CO, NO⁺, N₂, SiO, semblables aux alcalino-terreux, puis à NO similaire à Al.

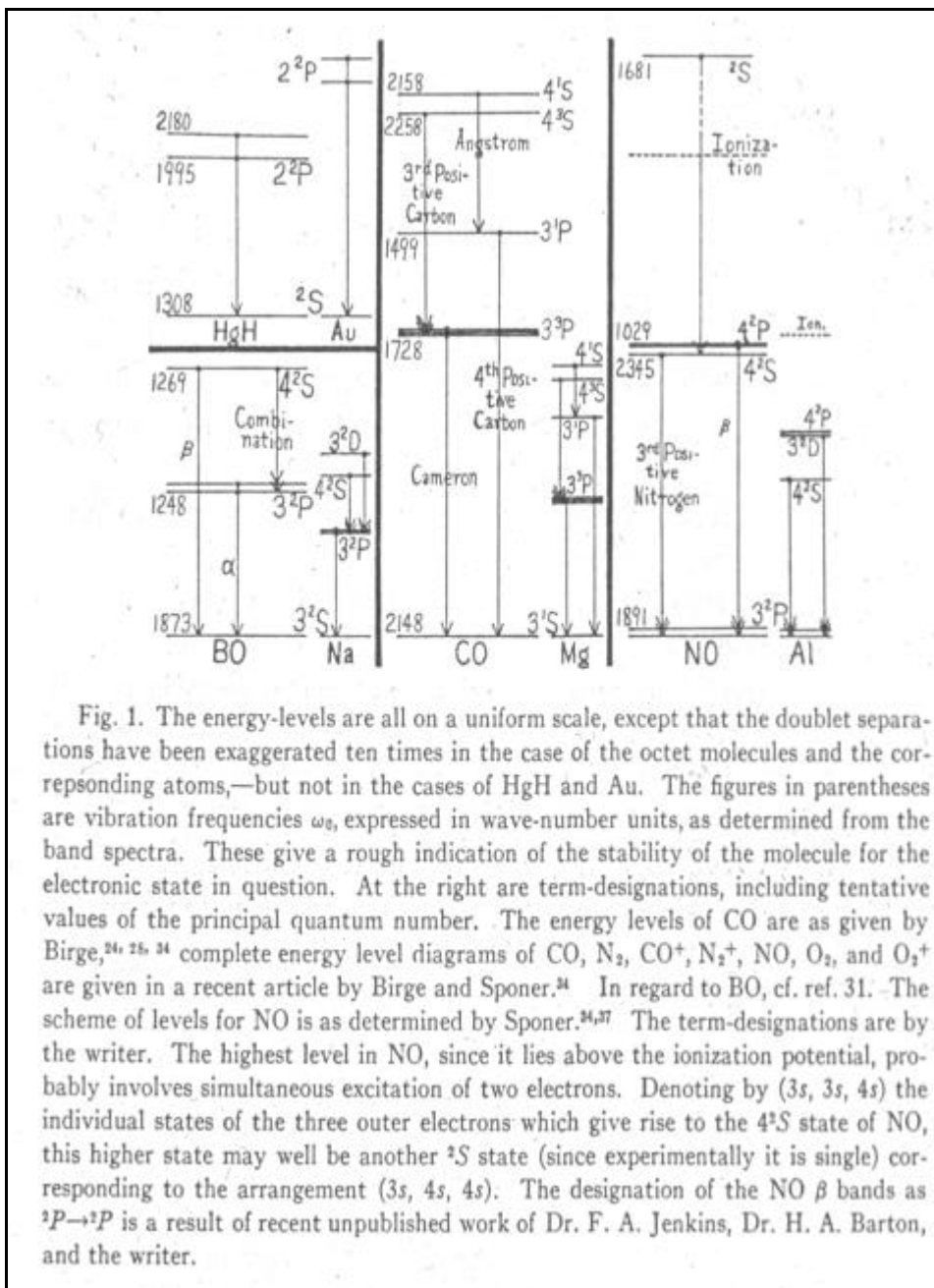


Fig. 1. The energy-levels are all on a uniform scale, except that the doublet separations have been exaggerated ten times in the case of the octet molecules and the corresponding atoms,—but not in the cases of HgH and Au. The figures in parentheses are vibration frequencies ω_0 , expressed in wave-number units, as determined from the band spectra. These give a rough indication of the stability of the molecule for the electronic state in question. At the right are term-designations, including tentative values of the principal quantum number. The energy levels of CO are as given by Birge,^{26, 25, 24} complete energy level diagrams of CO, N₂, CO⁺, N₂⁺, NO, O₂, and O₂⁺ are given in a recent article by Birge and Sponer.²⁴ In regard to BO, cf. ref. 31. The scheme of levels for NO is as determined by Sponer.^{24, 27} The term-designations are by the writer. The highest level in NO, since it lies above the ionization potential, probably involves simultaneous excitation of two electrons. Denoting by (3s, 3s, 4s) the individual states of the three outer electrons which give rise to the 4^3S state of NO, this higher state may well be another 2S state (since experimentally it is single) corresponding to the arrangement (3s, 4s, 4s). The designation of the NO β bands as $^2P \rightarrow ^2P$ is a result of recent unpublished work of Dr. F. A. Jenkins, Dr. H. A. Barton, and the writer.

Figure 13 - Analogies des niveaux d'énergie observés dans les atomes et les molécules¹²⁰.

¹²⁰ Article [27].

D'après Mulliken, l'analogie pouvait être comprise dans les mêmes termes que la description faite par Langmuir des molécules N_2 et CO.

Cet article est publié avant l'avènement de la « nouvelle mécanique quantique ». Sur la [figure 13], nous constatons que Mulliken caractérise les états des différents niveaux d'énergie de la molécule par des termes moléculaires analogues aux termes atomiques. On peut assimiler ces niveaux d'énergie à des « orbitales moléculaires », les précurseurs des orbitales moléculaires.

D'autres scientifiques avaient travaillé sur les analogies entre les spectres atomiques et les spectres moléculaires, R. Mecke et H. Spöner en Allemagne, Birge aux Etats-Unis¹²¹.

« Ainsi dans toutes les molécules pour lesquelles nous possédons des données, nous trouvons des séries de niveaux d'énergie qui sont en accord au moins approximativement avec les formules des spectres de raies. C'est pourquoi il me semble que le temps est venu de procéder à la généralisation suivante qui n'est de toute évidence fondée que sur les données de quelques molécules diatomiques, et adaptée seulement à des cas précis. Les niveaux d'énergie associés aux électrons de valence des molécules correspondent dans tous leurs aspects essentiels à ceux associés aux électrons de valence des atomes. Les niveaux moléculaires peuvent être désignés par s, p, etc...., et les niveaux désignés par la

¹²¹ R. T. Birge, « The energy levels of the carbon monoxide molecule. » *Nature*, 117, 229-230 (1926) ; « The band spectra of carbon monoxide. » *Physical Review*, 28, 1157-1181 (1926). H. Spöner, « Anregungspotentiale der Bandenspektren des Stickstoff. » *Zeitschrift für Physik*, 34, 622-633 (1925). R. Mecke, « Zum Wesen der Dublettestruktur einer Klasse von Banden Spektren. » *Naturwissenschaften*, 13, 755-756 (1925).

même lettre peuvent être représentés par les formules usuelles des spectres de raies et peuvent avoir la même multiplicité que dans le cas des atomes correspondants (...) Or si les systèmes des niveaux d'énergie de la molécule et ceux d'un atome correspondant sont essentiellement semblables la structure électronique responsable des deux systèmes doit aussi être essentiellement semblable, comme cela a déjà été souligné par Mulliken et par Mecke (...).

Or dans un atome, selon la théorie admise, la « pénétration » de l'électron dans les orbitales s est plus grande que dans les orbitales p. Si donc l'électron (ou les électrons) de valence des molécules que nous considérons ici se meuvent sur un parcours allongé jusqu'à la région située entre les deux noyaux la plus grande pénétration de l'orbitale s diminuera la répulsion des deux noyaux et produira ainsi un plus petit moment d'inertie. Ceci donne une image de l'électron de valence selon laquelle c'est l'électron qui se meut sur un parcours qui se projette au-delà des parcours des autres électrons, et c'est ce qui donne à cet électron entre les deux noyaux il joue un rôle défini dans la détermination de la force de la liaison chimique. »¹²²

Fort de cette analogie, Birge proposait donc que les niveaux d'énergies associés aux électrons de valence des molécules diatomiques soient nommés à l'identique des niveaux électroniques atomiques, par les symboles *s*, *p*, *d*, *f*, et préconisait

¹²² R. T. Birge, *Nature*, Feb. 27 (1926), Cité par B. Vidal, *La liaison chimique : le concept et son histoire*, Librairie philosophique J. Vrin, Paris (1989).

l'utilisation la notation de Russel-Saunders¹²³ pour nommer les états électroniques moléculaires.

L'article de Birge donnera l'impulsion au travail de Mulliken qui débutera avec l'article [27].

Dans une série d'articles les [23], [24] et [26] publiée dans *Proceedings of the National Academy of Sciences*, Mulliken va organiser et compléter les preuves qui confirment les analogies des spectres atomiques et moléculaires. Il introduit trois postulats qui rendent compte des spectres connus et permettent de prédire la structure de spectres inconnus. Dans l'article [26], il pose la question du processus de formation des molécules, c'est dans cet article qu'apparaît le concept d'électron « promu »¹²⁴ dont nous reparlerons par la suite.

2.4.3.3 - « Electronic states and band-spectrum structure in diatomic molecules. »

Les premiers articles ([27] - [28] - [29]) sont basés sur la théorie des quanta tandis que par la suite ([30] - [33] - [37] - [43] - [50]), Mulliken utilisera la théorie quantique. La publication dans une même série d'articles de travaux utilisant deux théories différentes, laisse supposer que Mulliken ne semblait pas considérer la théorie quantique comme une révolution, mais plutôt comme un outil qui allait lui permettre de poursuivre et de compléter ces recherches sur la structure électronique des molécules et l'étude de leurs spectres. Dans ce paragraphe nous analyserons les trois premiers articles.

¹²³ Voir Annexe 3.

¹²⁴ « Promoted electron »

Dans le premier article¹²⁵ de la série, Mulliken rappelle les différents modèles moléculaires développés dans le cadre de la théorie des quanta. Ainsi, la molécule diatomique fut traitée successivement comme un simple rotateur, comme un oscillateur harmonique puis comme un oscillateur anharmonique. Deux grandeurs furent ensuite introduites ϵ et σ de même nature que les nombres quantiques électroniques. D'autre part, comme le montre la [figure 13], un grand nombre de faits confirmait l'analogie entre les états électroniques atomiques et moléculaires. Mulliken soulignait :

*« Molecules do not necessarily behave like atoms; but it seems more reasonable, in the absence of evidence to the contrary, to suppose that they do in such respects behave like atoms. »*¹²⁶

Dans cet article, il expose les trois postulats qu'il avait déjà proposés dans un article précédent¹²⁷ et qu'il avait alors appliqués¹²⁸ au spectre de ZnH, CdH, et HgH. Mulliken en justifie l'origine empirique et insiste sur leur nécessité pour comprendre la structure et la formation des molécules.

« I – The electronic states of molecules can be characterized, in accord with Birge's¹²⁹ recent postulate by a term-designation (such as 1S or 2P , in notation of Russel and Saunders¹³⁰ carrying implications similar to those for an

¹²⁵ Article [27] 15.06.1926

¹²⁶ Article [27] p. 499.

¹²⁷ Article [23].

¹²⁸ Article [24].

¹²⁹ R. T. Birge, *Nature*, 117, Feb.27, 300 (1926).

¹³⁰ H. N. Russel and F. A. Saunders, *Astrophysical Journal*, 61, 64 (1925).

atom; in particular, this is associated with an electronic quantum number j_e whose numerical value is identical (at least substantially) with Sommerfeld's atomic inner quantum number j for the given term-type ; or in some cases each atom individually may possess a j_e , and in such cases the electronic states of the atom are to be classed with those of an alkali metal.

II - The vector or vectors j_e set themselves parallel (\mathbf{r} components) or perpendicular (\mathbf{s} components), or nearly so, to the vector \mathbf{m} , and the rotational energy term is given in the general case substantially by a Kratzer-Kramers and Pauli formula, $F(j) = Bm^2 + \dots = B(\sqrt{j^2 - \mathbf{s}^2} - \mathbf{r})^2 + \dots$

III - The molecular j has integral values for odd molecules and half-integral values for even molecules, and is subject to the selection principle $\Delta j = 0, \pm 1$, the relative intensities for these three transitions being governed by the correspondence principle. »¹³¹

A la fin de cet article une note est rajoutée qui annonce « la nouvelle mécanique quantique »¹³². Il précise que d'après la nouvelle théorie, le terme Bj^2 doit être remplacé par $B\left(j + \frac{1}{2}\right)^2$ ¹³³ et souligne l'importance du récent article de Hund (1896 - 1997)¹³⁴.

¹³¹ Article [27] p. 503.

¹³² « The new quantum mechanics ».

¹³³ L. Mensing, *Zeitschrift für Physik*, 36, 814 (1926) ; I. Tamm, *Zeitschrift für Physik*, 37, 685 (1926) ; E. Fues, *Annalen der Physik*, 12, 367 (1926) ; F. Hund, *Zeitschrift für Physik*, 36, 657 (1926).

¹³⁴ F. Hund, *Zeitschrift für Physik*, 36, 657 (1926).

*« Hund has discussed the interpretation of the phenomena of electronic multiplicity and of fine structure in band spectra. Hund's theoretical deductions have a close relation to the more empirical results of the present series of papers. »*¹³⁵

Hund travaillait alors à Göttingen, il était assistant de Born et parfaitement informé des travaux de Heisenberg¹³⁶ sur lesquels son article était basé. Nous discuterons de ces travaux ultérieurement [4.2].

Dans l'article suivant¹³⁷, Mulliken étudie l'intensité des spectres en essayant de comparer la théorie et l'expérience. Comme le montraient ses travaux précédents¹³⁸, l'absence de certaines raies, des relations systématiques dans les molécules à nombre pair ou impair d'électrons, impliquait des termes de rotation de la forme $B(j^2 - s^2) + \dots$. D'autres spectres de bandes faisant intervenir des termes de la forme $B(j - r)^2 + \dots$. Dans le premier cas, Mulliken estimait qu'il était nécessaire de faire une hypothèse concernant la nature de s :

*« s is an electronic quantum number which is correlated with a precession about the internuclear axis. »*¹³⁹

Cette hypothèse était étayée par les règles de sélection déduites de l'observation des spectres¹⁴⁰ et par l'article de Hund¹⁴¹.

¹³⁵ Article [27] p. 506.

¹³⁶ W. Heisenberg, *Zeitschrift für Physik*, 33, 879 (1925); M. Born et P. Jordan, *Zeitschrift für Physik*, 34, 858 (1925) ; M. Born, W. Heisenberg et P. Jordan, *Zeitschrift für Physik*, 35, 557 (1926).

¹³⁷ Article [29]. 13.11.1926.

¹³⁸ Articles [23] – [24] – [27] – [28].

¹³⁹ Article [29] p. 395.

¹⁴⁰ Article [27] – [28].

Mulliken approfondira le sujet dans l'article [30].

2.5 – Conclusion.

Mulliken s'informait des travaux des spectroscopistes du monde entier. Il avait appris l'allemand et le français et pouvait donc lire les articles correspondants :

*« Through this reading and study, I developed a broad general familiarity with, and understanding of, band spectra as interpreted by old quantum theory. »*¹⁴²

Les spectres de bandes, leur lien avec la structure vibrationnelle, l'intensité des bandes étaient bien expliqués à l'aide de la théorie des quanta. Mulliken avait ainsi classé les données des spectres moléculaires et interprété tout ce qui pouvait l'être et déjà les niveaux électroniques ainsi que les analogies avec les structures atomiques étaient parfaitement précisés. L'été 1927, Mulliken retourne en Europe. A Göttingen, il retrouve Hund avec lequel il a de nombreux échanges à propos des molécules et de leur spectre. En visite à Zürich, il rencontre E. Schrödinger qui lui présente W. Heitler et F. London. L'avènement de la théorie quantique allait ouvrir une nouvelle voie pour accéder aux molécules.

¹⁴¹ F. Hund, *Zeitschrift für Physik*, 36, 657 (1926).

¹⁴² R. S. Mulliken, *Life of a scientist*, Edited by Bernard J. Ransil, Springer-Verlag (1989), p. 46.

Chapitre 3

LES MOLECULES, OBJETS QUANTIQUES.

« With the help of the new quantum mechanics, rapid progress is now being made toward the solution of the problems of valence and molecular structure. »¹⁴³

3.1 - Introduction.

Comme le souligne Mulliken, les physiciens allaient s'attacher à appliquer la nouvelle mécanique à la résolution du problème posé par la liaison chimique. Avant d'étudier l'approche de Hund et Mulliken, nous allons présenter d'autres approches.

Le 17 décembre 1926, Bohr présente devant l'Académie Royale des Sciences du Danemark, un article d'Oyvind Burrau qui a calculé l'état fondamental de l'ion moléculaire hydrogène H_2^+ , la plus simple des molécules, en résolvant l'équation de Schrödinger. [Annexe 1 : A.1.1]

La méthode mise en œuvre par Burrau est la première application de l'équation d'onde à l'étude d'une molécule, la bonne corrélation des résultats avec l'expérience validait la nouvelle mécanique quantique. Pourtant quand il fallait résoudre l'équation de Schrödinger dans le cas de la molécule de dihydrogène (H_2) qui possède deux électrons, le problème changeait de nature. Il fallait alors tenir compte de l'énergie de répulsion entre les deux électrons, la résolution de l'équation nécessitera la mise en œuvre d'approximations. Se basant sur la connaissance empirique de la

¹⁴³ Article [47] p. 503.

structure et la réactivité des molécules, le chimiste va imaginer une solution de l'équation d'onde qui donnera les meilleures valeurs de l'énergie du système étudié.

3.2 – Heitler et London.

En 1927, Walter Heitler (1904 – 1981) et Fritz London (1900 – 1954)¹⁴⁴, deux physiciens qui travaillaient alors à Zürich chez Schrödinger et vivement encouragés par ce dernier, publient un article de grande importance. Cet article constitue la première application de la théorie quantique à un problème de la chimie : quelle est la nature de la liaison chimique ?

Le modèle proposé est basé sur le concept de résonance développé par Heisenberg¹⁴⁵ pour décrire l'atome d'hélium. Voici un extrait de l'article de Heitler et London :

« L'effet d'échange entre atomes neutres a jusque-là soulevé des difficultés considérables pour son traitement théorique. Alors que depuis longtemps on pouvait se faire une image simple des forces d'attraction entre les ions, dans les atomes neutres la possibilité d'une liaison non polaire apparaissait au contraire comme très difficile à comprendre si l'on ne voulait pas invoquer des explications trop artificielles. Le développement de la mécanique des quanta a fourni des approches tout à fait nouvelles pour le traitement de ce problème. Tout d'abord, la distribution des charges dans les nouveaux modèles est tout à fait différente (à savoir les

¹⁴⁴ W. Heitler et F. London « Wechselwirkung neutraler Atome und homopolar Bindung Nach der Quantenmechanik. » *Zeitschrift für Physik*, 44, 455 (1927). « Interaction entre atomes neutres et la liaison homopolaire selon la mécanique quantique. »

¹⁴⁵ W. Heisenberg, « Mehrkörperproblem und Resonanz in der Quantenmechanik. » *Zeitschrift für Physik*, 38, 411-426 (1926)..

décroissances sont en ϵ) de ce qu'elle est dans le modèle de Bohr. Ceci fait intervenir un tout autre jeu de forces d'attraction entre atomes neutres. C'est un phénomène d'équilibre caractéristique de la mécanique quantique qui intervient. Ce phénomène est proche parent de l'équilibre de résonance établi par Heisenberg. Il est essentiel et décisif pour comprendre les comportements entre atomes neutres. Nous établirons ces rapports dans le cas de deux atomes H ainsi que deux atomes de He (...)

Nous nous fixons pour tâche la détermination de la variation d'énergie que subissent deux atomes neutres d'hydrogène dans l'état fondamental, lorsque nous les rapprochons l'un de l'autre à la distance R (mesurée comme écartement de noyaux). Suivant que cette énergie additionnelle augmente ou diminue lorsqu'on rapproche progressivement les atomes, nous obtenons une attraction ou une répulsion... Nous nous intéresserons aux solutions c qui correspondent aux perturbations des deux atomes H neutres, en état fondamental, et en conséquence nous les remplacerons à titre d'approximation à partir des fonctions propres bien connues de l'état fondamental de l'hydrogène. Si l'électron 1 se trouve sur le noyau, a , il faut lui associer la fonction propre classique de l'hydrogène... Comme fonctions propres non perturbées, nous devons choisir celles qui signifient qu'un électron se trouve sur un noyau, l'autre électron sur le second noyau. (Nous excluons d'emblée ici la possibilité d'une ionisation; dans quelle mesure cela est justifié, nous ne le montrerons que plus tard). Si on se représente sous forme d'un système unique ces deux systèmes non encore couplés, on doit comme l'on fait, considérer le produit de ces fonctions propres comme la fonction propre commune. Mais cela est

possible de deux façons différentes, suivant la distribution des 2 électrons sur les 2 noyaux. On a tout d'abord :

$$y_1 f_2 \quad (1 \text{ est sur } a, 2 \text{ est sur } b)$$

Mais on obtient également à aussi bon droit :

$$y_2 f_1 \quad (2 \text{ est sur } a, 1 \text{ est sur } b)$$

Les deux possibilités correspondent à la même énergie du système global (double de l'énergie d l'hydrogène). Il existe un cas de dégénérescence : tous les couples de combinaison linéaires orthogonales de $y_1 f_2$ et $y_2 f_1$:

$$\mathbf{a} = ay_1 f_2 + by_2 f_1$$

$$\mathbf{b} = cy_1 f_2 + dy_2 f_1$$

Ce résultat qu'on ne peut décrire que de façon très artificielle avec les concepts classiques, est que deux atomes neutres peuvent interagir de deux façons différentes. Nous sommes encore très loin de comprendre réellement ce comportement spécifique. Mais il est souhaitable de se faire au moins une idée claire de la façon dont cette remarquable double indétermination vient à s'exprimer mathématiquement. La chose essentielle est manifestement que le problème présente initialement une dégénérescence à deux termes (1a et 1b), correspondant aux 2 possibilités d'associer les électrons aux atomes neutres. (..)

L'ensemble du phénomène est étroitement apparenté au phénomène de résonance en mécanique quantique, traité par Heisenberg. Mais tandis que, dans le cas de résonance, les électrons occupant des stades de mouvement différents d'une seule et même série de fonctions propres échangent leur énergie, ici, des électrons de même degré d'excitation (de même énergie), mais sur des systèmes différents de fonctions propres (y et f), échangent leurs positions. Dans le premier

cas, c'est l'apparition réitérée de la même fréquence de discontinuité qui est caractéristique (phénomène de résonance); dans le deuxième cas au contraire, il n'est pas question de résonance. »¹⁴⁶

Notons E_0 l'énergie d'un atome d'hydrogène isolé. A chacune des deux fonctions $\alpha = \psi_1\phi_2 + \psi_2\phi_1$ et $\beta = \psi_1\phi_2 - \psi_2\phi_1$ correspond une valeur de l'énergie $E_a = 2E_0 + \frac{C+A}{1+S}$ et $E_b = 2E_0 + \frac{C-A}{1-S}$, où C (l'intégrale de Coulomb) et A (l'intégrale d'échange) sont négatives, avec A supérieure à C .

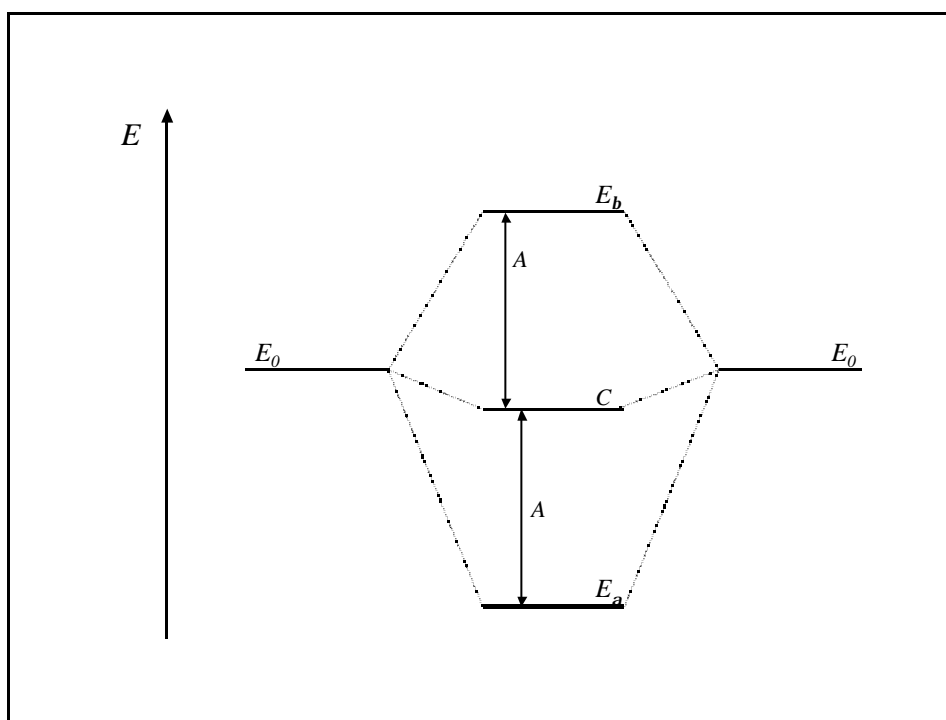


Figure 14 - Niveaux d'énergie de la molécule H₂ dans le modèle d'Heitler et London.

¹⁴⁶ W. Heitler et F. London, « Wechselwirkung neutraler Atome und homopolare Bindung nach der Quantenmechanik. » *Zeitschrift für Physik*, 44, 455 (1927). Cité par B. Vidal, *La liaison chimique : le concept et son histoire*. Librairie philosophique J. Vrin, Paris (1989).

Sur le diagramme d'énergie [figure 14] on peut observer que l'énergie coulombienne, C , contribue peu à la stabilisation de la molécule. London appellera, « énergie d'échange », l'intégrale A . A cette époque, les physiciens et les chimistes voient dans cette énergie d'échange l'origine de la liaison covalente, le terme d'échange provient du fait que la résonance fait intervenir deux structures qui peut laisser croire en la réalité de l'échange électronique. Ce concept était difficile à appréhender et plus tard Heitler précisera :

*« I think the only honest answer today is that the exchange is something typical for quantum mechanics, and should not be interpreted – or one should not try to interpret it – in terms of classical physics. »*¹⁴⁷

L'énergie de liaison apparaît comme une énergie de résonance due à l'échange entre les deux électrons. Le couplage des spins électroniques minimise l'énergie du système et rend possible la liaison entre deux atomes d'hydrogène, on retrouvait ainsi le modèle de Lewis.

*« La théorie quantique de la liaison chimique 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. »*¹⁴⁸

¹⁴⁷ Interview avec W. Heitler. *Archives for History of Quantum Physics*. Cité par K. Gavoglu et A. Simoès « The Americans, the Germans and the beginnings of Quantum Chemistry: the confluence of diverging traditions. » *Historical Studies in the Physical and Biological Sciences*, 25:1, 47-110 (1994), p. 64.

¹⁴⁸ F. London, *Zeitschrift für Physik*, 51, 805 (1928). Cité par B. Vidal, *La liaison chimique : le concept et son histoire*, Librairie philosophique J. Vrin, Paris, (1989), p. 120.

La description de Heitler et London sera reprise et affinée, en particulier par l'introduction d'autres états de résonance, les deux électrons près du noyau a ou près du noyau b .

Pour Heitler et London, l'échange n'est pas le seul facteur qui intervienne dans la formation de la liaison chimique. En effet, en 1926, Heisenberg¹⁴⁹ et Dirac¹⁵⁰ avaient montré que la fonction d'onde totale décrivant les électrons devait être antisymétrique. La fonction d'onde électronique totale est le produit d'une fonction des coordonnées spatiales (\mathbf{y}_s et \mathbf{y}_a) par la fonction de spin. Dans le traitement proposé par Heitler et London, c'est la fonction \mathbf{y}_s qui conduit à la liaison, il faut donc que la fonction d'onde de spin soit antisymétrique, c'est-à-dire que les deux électrons aient leur spin opposé. 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. »*¹⁵¹

Ce traitement est le premier qui donne une base théorique à la liaison covalente mais la formation d'une liaison par paire d'électrons ne suffit pas à expliquer la structure spatiale des molécules. Les chimistes ont, malgré tout, reconnu dans ce modèle

¹⁴⁹ W. Heisenberg, « Mehrkörperproblem und Resonanz in der Quantenmechanik. » *Zeitschrift für Physik*, 38, 411-426 (1926).

¹⁵⁰ P. A. M. Dirac, « On the theory of quantum mechanics. » *Proceedings of the Royal Society of London*, A112, 661-677 (1926).

¹⁵¹ F. London, *Zeitschrift für Physik*, 51, 805 (1928). Cité par B. Vidal, *La liaison chimique : le concept et son histoire*. Librairie philosophique Vrin, Paris (1989), p. 121.

la formulation mathématique et dynamique du modèle statique conçu par Lewis, ce qui contribua à son succès.

En septembre 1927, Heitler rejoint Göttingen comme assistant de Born et London, Berlin avec Schrödinger qui succédait à Planck.

3.3 – Slater et Pauling.

- Linus Pauling (1901-1994) est très tôt intéressé par la chimie, à 18 ans il lit les articles de Lewis et Langmuir.

En 1922, il choisit de s'inscrire au California Institute of Technology (Caltech) car il pouvait y obtenir un doctorat en trois ans au lieu de six à Harvard et qu'Arthur Noyes qui dirigeait la « Division of Chemistry and Chemical Engineering », lui proposait un petit salaire comme enseignant à temps partiel. Il obtient son doctorat sur la détermination de la structure des cristaux par les rayons X.

En 1925, Pauling connaissait bien la théorie des quanta et l'atome de Bohr-Sommerfeld. Il avait suivi les quelques conférences que Sommerfeld avait faites sur l'ancienne mécanique quantique au Caltech.

En avril 1926, Pauling se rend en Europe (Noyes lui avait obtenu une bourse) pour apprendre la nouvelle physique théorique à l'Institut de Sommerfeld à Munich où il passe treize mois. Comme il le souligne, il était le seul chimiste et, contrairement aux physiciens tel que Pauli et Heisenberg, moins concerné par les problèmes d'interprétation de la théorie quantique (dont débattaient les physiciens). Il était convaincu que la nouvelle physique donnerait les bases théoriques à la compréhension de la structure et au comportement des molécules. Il était très intéressé par l'interprétation statistique de la fonction d'onde, proposée par Born.

« *I am now working on the new quantum mechanics, for I think that atomic and molecular chemistry will require it. I am hoping to learn something regarding the distribution of electron-orbits in atoms and molecules* »¹⁵²

Pauling passe un mois du printemps 1927 à Copenhague chez Bohr et les deux mois d'été à Zurich, où il rencontre Heitler et London.

Fin 1927, il retourne aux Etats Unis, il est nommé professeur Assistant de Chimie Théorique au Caltech, puis en 1931, professeur de Chimie Théorique.

Pauling avait donc étudié les travaux Lewis et il était aussi très attentif aux recherches de Heitler et London. Dans un article important¹⁵³, il précise que la valence chimique est soumise au principe de Pauli¹⁵⁴ et à la résonance quantique¹⁵⁵ d'Heisenberg¹⁵⁶. Pour autant, le concept de résonance utilisé par Pauling a un sens très différent de celui d'Heisenberg. D'ailleurs Heitler et London, bien qu'ils se soient inspirés du phénomène de résonance d'Heisenberg, avaient déjà souligné que l'interaction des deux

¹⁵² L. Pauling to A. Noyes 12 juillet 1926 (PP Box 71). Cité par K. Gavoglu et A. Simoès « The Americans, the Germans and the beginnings of Quantum Chemistry : the confluence of diverging traditions. » *Historical Studies in the Physical and Biological Sciences*, 25:1, 47-110 (1994), p. 60.

¹⁵³ L. Pauling, « The shared-electron chemical bond. » *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 14, 359-362 (1928).

¹⁵⁴ W. Pauli, « Über den Zusammenhang des Abschlusses der Komplexstruktur der Spektren. » *Zeitschrift für Physik*, 31, 765-785 (1925). Dans un atome, deux atomes ne peuvent avoir leurs quatre nombres quantiques identiques, c'est à dire être dans le même état.

¹⁵⁵ Voir Annexe 2.

¹⁵⁶ W. Heisenberg, « Mehrkörperproblem und Resonanz in der Quantenmechanik. » *Zeitschrift für Physik*, 38, 411-426 (1926).

atomes neutres n'était pas un phénomène de résonance¹⁵⁷. Pauling trouvait le modèle d'Heitler et London tout à fait intéressant et mettait l'accent sur son équivalence avec celui de Lewis. Néanmoins, il lui semblait que la seule mécanique quantique ne résoudrait pas le problème de la valence et en particulier, celui de la valence dirigée. Il lui faudra trois ans pour résoudre le problème et introduire le concept d'hybridation que nous décrirons plus tard.

Voyons comment Pauling interprétait le phénomène de résonance. Lorsqu'on ne peut pas attribuer de structure univoque à une molécule, on envisage sa structure réelle comme intermédiaire entre plusieurs formes limites, on dit alors que la molécule est dans un état de résonance. Ce concept de résonance est au centre de la théorie de la liaison de valence bien que Pauling le considérât comme indépendant :

*« I think that the theory of resonance is independent of the valence-bond method of approximate solution of the Schrödinger wave equation for molecules. I think that it was an accident in the development of the sciences of physics and chemistry that resonance theory was not completely formulated before quantum mechanics was discovered; and the aspects of resonance theory that were introduced after quantum mechanics, and as a result of quantum mechanical argument, might well have been induced from chemical facts a number of years earlier. »*¹⁵⁸

¹⁵⁷ W. Heitler et F. London, « Wechselwirkung neutraler Atome und homopolare Bindung nach der Quantenmechanik. » *Zeitschrift für Physik*, 44, 455 (1927). Voir ce texte dans cette thèse p. 84.

¹⁵⁸ L. Pauling to Wheland, 26 Jan and 8 Feb 1956 (PP, Box 115). Cité par K. Gavoglu et A. Simoès « The Americans, the Germans, and the beginnings of quantum chemistry: The confluence of diverging

De 1931 à 1933, Pauling publiera une série d'articles¹⁵⁹ sur la nature de la liaison chimique basée sur le concept de résonance.

En 1931, il publie « Quantum Mechanics and the Chemical Bond »¹⁶⁰ qui paraît en même temps que l'article de Slater « Directed Valence in polyatomic molecules »¹⁶¹.

En 1935, il écrit un ouvrage d'importance avec Wilson, *Introduction to Quantum Mechanics with application to Chemistry*¹⁶² puis en 1939, c'est la parution du fameux livre *The nature of the Chemical Bond*.

Avant de développer la méthode de Pauling nous allons préciser la position de Slater.

- John Clark Slater (1900-1976) obtient son doctorat en 1923 à Harvard sous la direction de Percy William Bridgman (1882 – 1961). En 1923 et 1924, il est en Europe. Fin 1923, il est au laboratoire Cavendish de Cambridge avec Fowler, un spectroscopiste, puis en décembre à Copenhague avec Bohr et Kramers. En juin 1924, il retourne à Harvard chez le Professeur Saunders et travaille alors sur la théorie des spectres des complexes.

De 1924 à 1926, Mulliken et Slater logeaient dans des chambres voisines près d'Harvard Square, c'est dans cette période que

tradition. » *Historical Studies in the Physical and Biological Sciences*, 25:1 (1994), p. 94

¹⁵⁹ Voir la bibliographie.

¹⁶⁰ L. Pauling, « Quantum Mechanics and the Chemical Bond. » *Physical Review*, 37, 1185-1186 (1931).

¹⁶¹ J. C. Slater, « Directed Valence in polyatomic molecules. » *Physical Review*, 37, 481-489 (1931).

¹⁶² L. Pauling et E. Bright Wilson, *Introduction to Quantum Mechanics with Applications to Chemistry*. New York : Mc Graw Hill (1935).

Mulliken attira l'attention de Slater sur les problèmes posés par l'étude des spectres moléculaires et en particulier sur le phénomène encore non expliqué de l'alternance d'intensité des bandes observées dans les spectres de rotation des molécules homonucléaires¹⁶³. Slater est très impressionné par l'article de Schrödinger :

*« After 1926, we were convinced we knew the fundamental laws, and the problem was to work out ways of applying them to physics, chemistry, electronics, metallurgy, and related fields »*¹⁶⁴

En 1929, il retourne en Europe et travaille avec Heisenberg et Hund à Leipzig. A l'aide de la nouvelle théorie quantique, il développe la méthode du déterminant applicable aussi bien aux atomes, qu'aux molécules et aux solides. De 1931 à 1966, Slater sera professeur de physique au MIT où il travaillera sur les molécules et le solide.

C'est donc lors d'un séjour en Europe, en 1929, que Slater¹⁶⁵ montre que l'on peut exprimer la fonction d'onde électronique complète d'une molécule sous la forme d'un déterminant :

« Nous pouvons noter la fonction pour le i ème électron par $u(n_i/x_i)$, où n_i représente les quatre nombres n_i l_i m_{li} m_{si} , et où x_i symbolise les quatre coordonnées (trois de position, une

¹⁶³ J. C. Slater, « Alternating intensities in band lines » *Nature*, 117, 555-556 (1926).

¹⁶⁴ J. C. Slater, « Radiation and absorption on Schrödinger theory. » *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 13 (1927). Cité par S.S. Schweber, « The young John Clarke Slater and the development of quantum chemistry. » *Historical Studies in the Physical and Biological Sciences*, 20 :2, 339-406 (1990), p. 372.

¹⁶⁵ J. C. Slater, *Physical Review*, 34, 1293 (1929); *Physical. Review*, 38, 1109 (1931).

de spin) du i ème électron. Il est bien connu que le produit de ces fonctions, pour tous les électrons ($1 \dots N$) de l'atome, donne une fonction qui satisfait approximativement l'équation de Schrödinger. C'est à dire que $u(n_1/x_1), u(n_2/x_2), \dots, u(n_N/x_N)$, est une solution approchée. Mais elle n'est pas antisymétrique en ce qui concerne les électrons, de sorte qu'elle ne satisfait pas le principe d'exclusion. Pour former une solution antisymétrique, nous notons que nous avons encore une solution approchée, associée à la même valeur de l'énergie, si nous échangeons n'importe lequel des deux x , obtenant par exemple $u(n_1/x_2), u(n_2/x_1) \dots u(n_N/x_N)$. Nous avons encore une approximation avec la même énergie si nous faisons une combinaison linéaire de chacune de telles solutions. Nous pouvons alors faire la seule combinaison antisymétrique possible, qui satisfera le principe d'exclusion, et qui sera une solution approchée de l'équation de Schrödinger. Cette combinaison s'écrit de façon pratique sous la forme d'un déterminant :

$$\mathbf{y} = \begin{vmatrix} u(n_1/x_1) & u(n_1/x_2) & \dots & u(n_1/x_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ u(n_N/x_1) & u(n_N/x_2) & \dots & u(n_N/x_N) \end{vmatrix} \quad \text{» }^{166}$$

Dans le cas général, \mathbf{y} est donc une combinaison linéaire antisymétrique de produits de fonctions d'onde monoélectroniques atomiques ou moléculaires. Chaque produit étant composé d'un facteur orbital \mathbf{j} et d'un facteur de spin \mathbf{s} .

¹⁶⁶ J. C. Slater, *Physical Review*, 34, 1293 (1929). Cité par par B. Vidal, *La liaison chimique : le concept et son histoire*, Librairie philosophique J. Vrin, Paris (1989), p. 199.

En guise de fonction d'espace, Slater n'utilisait que des fonctions d'ondes atomiques, Mulliken appellera cette méthode «la méthode des orbitales atomiques».

Pour Pauling, tous les traitements théoriques de la liaison chimique entre 1931 et 1935 sont basés sur les travaux de Slater et en particulier sur l'article «Molecular energy levels and valence bond.»¹⁶⁷ Et Il va simplifier le traitement de Slater et généraliser la méthode aux grandes molécules, sous le nom de théorie de la liaison de valence. Pauling reprend tout d'abord le concept de résonance utilisé par Heitler et London :

*«L'énergie de la liaison par paires d'électrons est essentiellement l'énergie de résonance correspondant à l'échange de deux électrons entre les deux orbitales électroniques.»*¹⁶⁸

Il applique la méthode de la résonance à l'ion H_2^+ . Il pose l'existence de deux structures contribuant à la molécule :

Structure I : $H_A^- H_B^+$

Structure II : $H_A^+ H_B^-$

Ces deux structures parfaitement équivalentes ont la même énergie et contribuent donc dans une proportion égale à l'état fondamental de l'ion. Ainsi en prenant comme fonction d'onde la somme des fonctions d'onde correspondant aux structures I et II, on montre que la courbe représentant les variations de l'énergie

¹⁶⁷ J. C. Slater, «Molecular energy levels and valence bond.» *Physical Review*, 38, 481-489 (1931).

¹⁶⁸ 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), p 20.

avec la distance entre les deux noyaux d'hydrogène passe par un minimum pour $r_{AB} = 1,06 \text{ \AA}$. D'après Pauling,

*« cela montre que la résonance de l'électron entre les deux noyaux a pour conséquence la formation d'une liaison stable à un électron... La manière dont cette stabilité supplémentaire ait comme conséquence la formation d'une liaison résulte de la combinaison des deux structures I et II, ne peut s'expliquer simplement : c'est un résultat dû au phénomène de résonance dans la mécanique quantique. »*¹⁶⁹

Puis Pauling généralise ce phénomène à toute molécule [voir Annexe A.1.2]. Ainsi, pour déterminer la fonction d'onde correspondant à l'état normal d'une molécule, c'est à dire l'état de plus basse énergie il considère au moins deux structures I et II « qui puisse vraisemblablement ou virtuellement représenter l'état normal du système considéré ». La théorie¹⁷⁰ indique alors que la fonction d'onde la plus générale $\mathbf{y} = a\mathbf{y}_I + b\mathbf{y}_{II}$ est solution de l'équation de Schrödinger. Comme dans le cas de la molécule de dihydrogène, on dira qu'un tel système est en résonance entre la structure I et la structure II. Pauling précise :

« La structure d'un tel système n'a pas cependant le caractère d'une structure intermédiaire entre la structure I et la structure II. Par suite de la résonance, il se trouve, en effet,

¹⁶⁹ 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), p. 15.

¹⁷⁰ Principe de superposition : lorsque deux fonctions d'ondes \mathbf{y}_1 et \mathbf{y}_2 décrivent l'état d'un système alors la somme $\mathbf{y}_1 + \mathbf{y}_2$ est une fonction d'onde qui décrit aussi le système.

*stabilisé par une certaine quantité d'énergie : énergie de résonance. »*¹⁷¹

Un problème se posait quant aux choix quelque peu arbitraires des structures initiales, mais comme le dit Pauling :

*« Les avantages et l'efficacité de la notion de résonance pour étudier les problèmes de la chimie sont si grands qu'ils rendent peu important le désavantage d'y laisser un petit élément d'arbitraire. »*¹⁷²

En effet, pour décrire les molécules on procède en deux étapes : la première consiste à relier la structure de la molécule aux particules la constituant, la deuxième à étudier comment ces particules interagissent au sein de la molécule. L'usage du concept de la résonance permet d'effectuer une recherche des différents constituants de la molécule ainsi que leurs interactions.

Que peut-on dire de l'existence des structures représentant la constitution d'un système en résonance ? Examinons le cas du benzène [figure 15].

¹⁷¹ 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),

¹⁷² L. Pauling, *La nature de la liaison chimique et la structure des molécules et des cristaux*, Presse universitaires de France, Traduit de la seconde édition par Desmaroux (1949), p. 11.

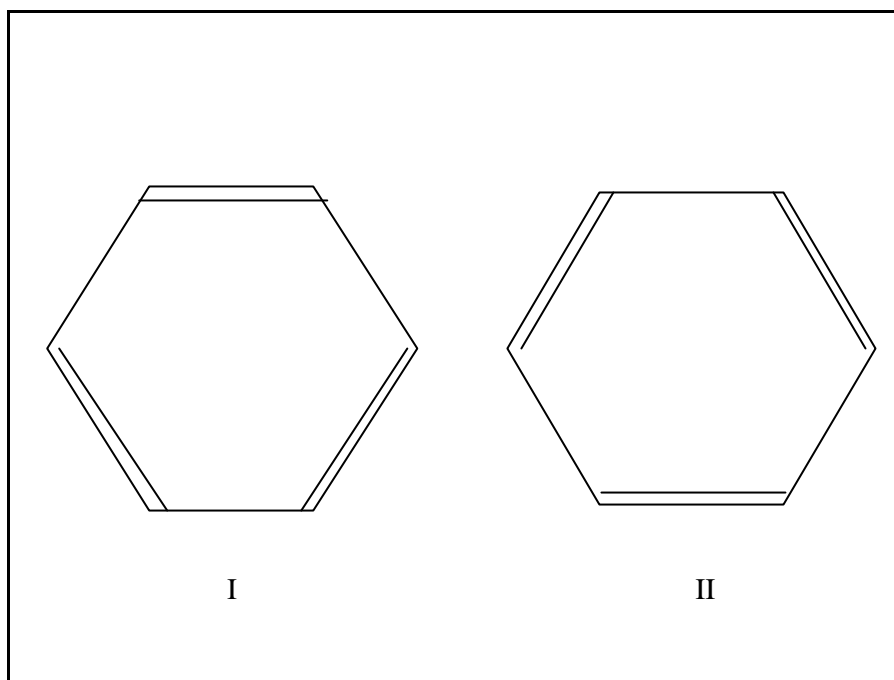


Figure 15 - Formes résonnantes du benzène.

« On demande souvent si oui ou non les structures figurant la constitution d'un système en résonance, par exemple les structures de Kekulé pour la molécule de benzène, doivent être considérées comme une réalité. Dans un certain sens, la réponse à cette question doit être affirmative. Mais la réponse serait formellement négative si l'on attribuait à ces structures le sens ordinaire qu'on leur attribue en chimie. Une substance présentant de la résonance entre deux ou plusieurs structures des liaisons de valence ne peuvent contenir des molécules avec les configurations et les propriétés généralement attribuées à ces structures. Les formules de constitution de la résonance hybride n'ont pas de réalité dans ce sens.

On peut prendre la question sous un autre biais. La figure stable d'équilibre du noyau d'une molécule de benzène n'est pas celle qui correspond à l'une au l'autre des deux structures de Kekulé, c'est une figure hexagonale

intermédiaire. Les structures des liaisons dans les formules I et II doivent donc, dans cette manière de voir, être regardées comme différant jusqu'à un certain point de celles de molécules sans résonance. Elles indiquent que le mouvement électronique correspond à des liaisons alternativement simples et doubles, mais à des distances d'équilibres internucléaires constantes (1,39 Å) et non à des distances alternant de 1,54 Å à 1,34 Å. La fonction d'onde électronique pour la molécule normale de benzène peut se composer de termes qui correspondent aux structures de Kékulé I et II, avec en plus quelques termes additionnels ; et par conséquent, suivant les principes fondamentaux de la mécanique quantique, s'il était possible de faire une expérience qui permettrait d'identifier la structure électronique soit à la structure I, soit à la structure II, on trouverait chacune de ces structures dans une proportion qui serait déterminée par la fonction d'onde.. La difficulté, pour le benzène et pour les autres molécules présentant une certaine résonance électronique, est d'imaginer une expérience qui puisse être faite dans un temps assez court et qui permette de choisir entre les structures en discussion. »¹⁷³

Que dit Pauling à propos de la réalité des structures ? D'une part, il nous dit que les formes n'ont pas d'existence propre, puisque le benzène est un hexagone régulier. D'autre part, il imagine une expérience de pensée qui permettrait, à condition d'être suffisamment rapide, d'identifier les structures I et II. Ceci laisse supposer que Pauling donne à ces structures une existence propre de durée de vie très faible. Le benzène est-il I et II ou, ni I, ni II ? Ces structures, que l'on qualifie de mésomères, ne sont pas issues

¹⁷³ L. Pauling, *La nature de la liaison chimique et la structure des molécules et des cristaux*, Presse universitaires de France, Traduit de la seconde édition par Desmaroux (1949), p. 428.

d'une quelconque expérience, elles sont posées, dès que le type de liaison est connu et constituent une approximation permettant de résoudre l'équation de Schrödinger. Dans le formalisme quantique, la représentation n'est pas nécessaire. Poser la question de l'existence des formes mésomères ne présente pas d'intérêt du point de vue quantique puisque la représentation n'est pas nécessaire, néanmoins, la représentation reste indispensable aux chimistes.

Comment interpréter la configuration tétraédrique du carbone ?

Déjà en 1928, Pauling disait :

*« Le phénomène de résonance en mécanique quantique donnera une explication de l'arrangement tétraédrique du carbone. »*¹⁷⁴

Comme nous l'avons déjà dit, il lui faudra trois ans pour arriver à ses fins.

En 1931, Slater¹⁷⁵ et Pauling¹⁷⁶ introduisent, indépendamment, le concept de valence dirigée.

Pour Pauling, l'énergie d'une liaison covalente est essentiellement due à l'énergie de résonance des deux électrons communs aux deux atomes, mais en plus,

« La forme de l'intégrale de résonance montre que l'énergie de résonance augmente en même temps qu'augmente le "recouvrement" (overlapping) des deux orbitales atomiques

¹⁷⁴ L. Pauling, Proceedings of the National Academy of Sciences (1928)

¹⁷⁵ J. C. Slater, « Directed valence in polyatomic molecules. » *Physical Review*, 37, 481-489 (1931).

¹⁷⁶ L. Pauling, « The nature of the chemical bond. » *Journal of American Chemical Society*.

intéressées à la formation de la liaison : le terme de recouvrement signifie l'étendue des régions de l'espace que les deux fonctions d'onde orbitales couvrent l'une et l'autre et où elles prennent encore de fortes valeurs.. (Comme le carré d'une fonction d'onde orbitale n'est autre que la probabilité de distribution de l'électron, le "recouvrement" n'est au fond qu'une mesure du degré d'interpénétration des distributions des électrons de liaison des deux atomes.)»¹⁷⁷

Chaque atome possède des orbitales atomiques stables qui vont servir à former des liaisons stables. Ces orbitales diffèrent davantage par leur partie angulaire que par leur partie radiale. Pauling en donne une représentation¹⁷⁸ très utilisée encore actuellement par les chimistes [figure 16].

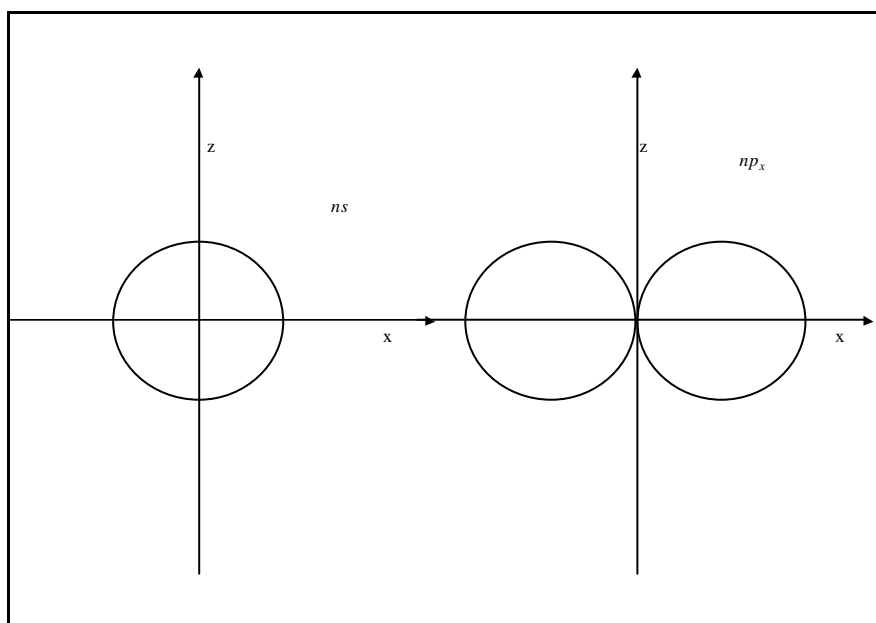


Figure 16 - Orbitale s et Orbitale p.

¹⁷⁷ L. Pauling, *La nature de la liaison chimique et la structure des molécules et des cristaux*, Presse universitaires de France, Traduit de la seconde édition par Desmaroux (1949), p. 79.

¹⁷⁸ Voir Annexe 1.

L'atome de carbone possède différentes orbitales atomiques 1s, 2s et trois 2p. Pauling en déduit :

*« que l'atome de carbone tétravalent devrait former trois liaisons à angles droits et une quatrième liaison plus faible (en utilisant l'orbitale s) dans une direction arbitraire quelconque,...On n'a pas encore pu établir par la mécanique quantique une théorie rigoureuse des valences dirigées; la raison en est que l'équation d'onde de Schrödinger ne peut être résolue rigoureusement pour une molécule compliquée. Toutefois, on a pu obtenir différentes solutions approchées, qui ont donné des raisons de poids pour admettre les résultats donnés plus loin... D'une manière générale, une fonction d'onde d'un système peut se construire en ajoutant ensemble plusieurs fonctions d'ondes, la fonction d'onde correspondant à l'état normal étant celle qui rend minimum l'énergie du système. L'énergie d'un système formé par un atome de carbone et par quatre atomes liés à lui est rendue minimum en rendant les énergies de liaison aussi fortes que possible. Or on trouve qu'une liaison orbitale formée par une combinaison linéaire des orbitales s et p, prise avec un rapport convenable des coefficients numériques correspond à une force de liaison plus grande que celle des orbitales s et p seules...»*¹⁷⁹.

Ainsi, les quatre combinaisons linéaires suivantes constituent quatre fonctions d'onde appelées plus tard orbitales hybrides [voir figure17].

¹⁷⁹ L. Pauling, *La nature de la liaison chimique et la structure des molécules et des cristaux*, Presse universitaires de France, Traduit de la seconde édition par Desmaroux (1949), pp. 83-84.

$$c_1 = \frac{1}{\sqrt{4}}(2s + 2p_x + 2p_y + 2p_z)$$

$$c_2 = \frac{1}{\sqrt{4}}(2s - 2p_x - 2p_y + 2p_z)$$

$$c_3 = \frac{1}{\sqrt{4}}(2s + 2p_x - 2p_y - 2p_z)$$

$$c_4 = \frac{1}{\sqrt{4}}(2s - 2p_x + 2p_y - 2p_z)$$

Ces quatre nouvelles orbitales atomiques du carbone sont orientées selon les axes d'un tétraèdre, elles conviennent parfaitement à la description de la structure tétraédrique des hydrocarbures saturés.

Et Pauling poursuit :

*« il est évident que cette orbite peut recouvrir largement l'orbite d'un autre atome et former une liaison très solide. On doit s'attendre à ce que cette hybridation se produise, afin de rendre maximum l'énergie la liaison. »*¹⁸⁰

¹⁸⁰ L. Pauling, *La nature de la liaison chimique et la structure des molécules et des cristaux*, Presse universitaires de France, Traduit de la seconde édition par Desmaroux (1949), p 84.

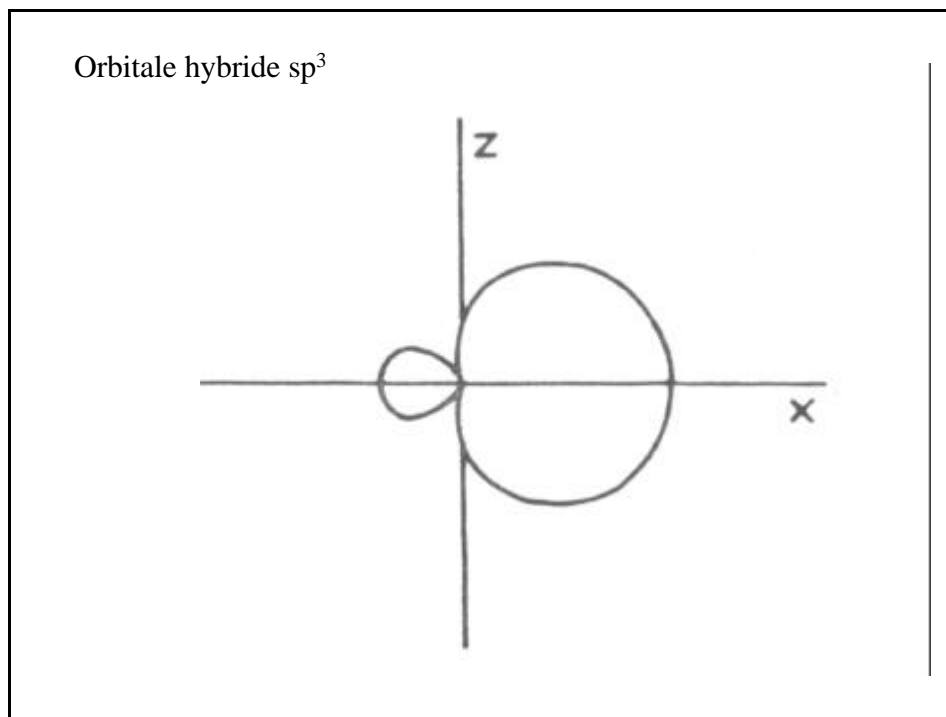


Figure 17 - Orbitale sp^3 .

Pour Pauling, ces orbitales hybrides permettent une représentation de différents types de liaisons dans les molécules organiques et il précise que si la théorie quantique avait été proposée par des chimistes plutôt que par des spectroscopistes, ce sont les orbitales tétraédriques qui auraient été choisies. L'hybridation n'est pas un phénomène physique mais un modèle mathématique tout à fait commode dans certains types de description.

3.4 - Conclusion.

La résonance est le premier modèle répandu parmi les chimistes. Cette notion sera associée au concept, toujours très utilisé par les chimistes qu'est la mésomérie, avec le concept d'électronégativité, introduit indépendamment par Pauling et par Mulliken, il permet d'intéressantes prévisions qualitatives concernant la réactivité des molécules.

C h a p i t r e 4

DE LA SPECTROSCOPIE AUX ORBITALES MOLECULAIRES.

« When thinking over how our present understanding of the structure of atoms and molecules came about, I have become increasingly impressed by the role of spectroscopy. »¹⁸¹

4.1 - Introduction.

Nous avons vu comment (Chapitre 2), par analogie avec les spectres atomiques, Mulliken et d'autres chercheurs avaient classé les spectres moléculaires à l'aide de la théorie des quanta entre 1923 et 1926. S'appuyant sur ces travaux et sur la toute nouvelle théorie quantique, Hund va élaborer une nouvelle approche des molécules.

Dans le Chapitre 4, nous allons étudier la période qui s'étend de 1926 à 1930. Au cours de cette période, les chercheurs vont s'appliquer à interpréter les spectres des molécules diatomiques dans le cadre de la théorie quantique et en déduire leur structure électronique. C'est Hund qui appliquera, le premier, la théorie quantique à l'étude des spectres de bandes. Mulliken, toujours au fait des nouvelles découvertes susceptibles de faire avancer ses travaux, va reprendre les résultats théoriques de Hund, les vérifier et les étendre à diverses molécules. C'est ainsi qu'émergera, en 1928, le concept d'orbitale moléculaire qui prendra sa forme achevée vers 1932 [figure 18].

¹⁸¹ R. S. Mulliken, « Spectroscopy, Quantum Chemistry and Molecular Physics » *Physics Today's*, 82, 52-57 (1968).

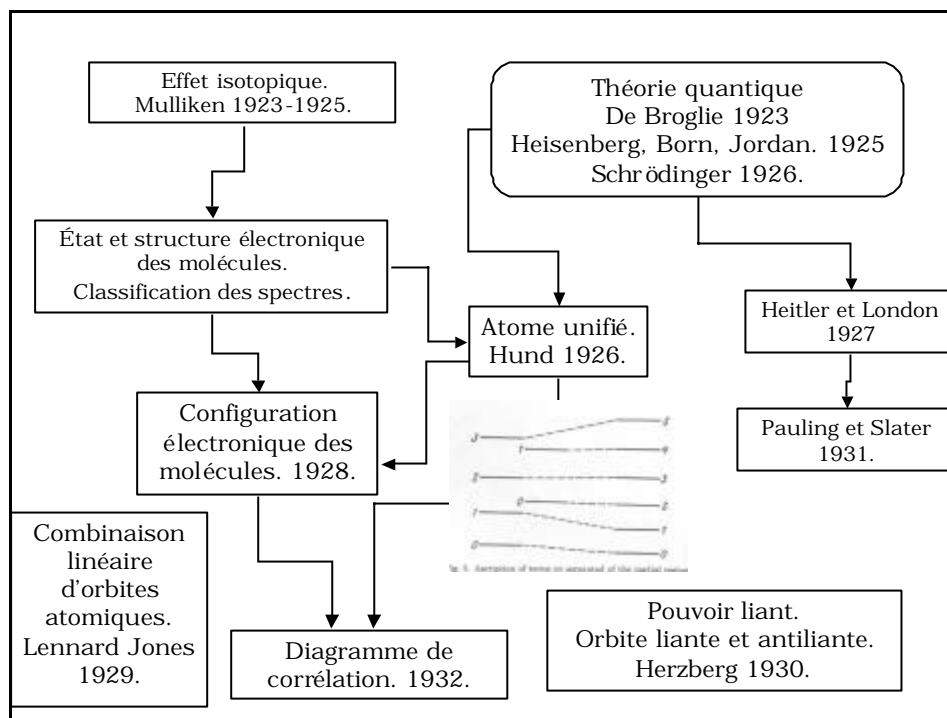


Figure 18 - De la spectroscopie aux orbitales moléculaires.

4.2 - Quel est l'apport de la théorie quantique ?

4.2.1 - Qui est Hund ?

Friedrich Hund est né le 4 février 1896 à Karlsruhe. Après avoir enseigné les mathématiques, la physique et la géographie au lycée, il obtient un doctorat en 1922 à Göttingen, sous la direction de Born. Il travaille ensuite à l'Institut de Max Born pour compléter son habilitation. En 1927, il est nommé professeur associé à Rostock, puis en 1929, professeur à Leipzig où il travaillera avec Heisenberg et Debye.

De 1925 à 1933, Hund publiera un certain nombre d'articles importants pour la chimie¹⁸². Quelques notions essentielles

¹⁸² Voir la bibliographie.

émergent de ces travaux, il s'agit : des règles, dites de Hund ; des différents types de couplage ; de la détermination de la configuration électronique des molécules ; d'une première approche du problème de la localisation.

4.2.2 – Les règles de Hund.

Les outils utilisés par Hund sont encore ceux de la théorie des quanta. La théorie des quanta permettait de déterminer les termes d'une configuration électronique atomique mais l'analyse empirique des spectres restait nécessaire pour déterminer l'ordre des niveaux d'énergie. D'où les deux règles de Hund :

→ Etant donnée une configuration électronique, le terme de plus basse énergie est celui qui possède la multiplicité de spin maximum (la plus grande valeur de S) (voir Annexe 3).

→ Parmi les termes possédant la même multiplicité de spin, le terme de plus basse énergie est celui qui a le moment cinétique le plus grand (plus grand nombre quantique azimutal L) (voir Annexe 3)

Mulliken est très intéressé :

*« These two rules helped very much in the understanding of atomic spectra [...] Naturally I was much interested since the same two rules must also apply to the electronic states of molecules. »*¹⁸³

Seule la première règle est intéressante dans l'étude des molécules¹⁸⁴.

¹⁸³ R. S. Mulliken, *Life of a Scientist*, Springer-Verlag, Berlin (1989), p. 6.

¹⁸⁴ La deuxième règle ne s'applique qu'aux molécules linéaires.

4.2.3 – Les différents types de couplages¹⁸⁵.

Notre étude a permis de montrer qu'un certain nombre de travaux avait déjà été effectué dans le domaine de la comparaison des spectres moléculaires et les spectres atomiques et l'attribution de termes spectraux à quelques molécules¹⁸⁶.

En 1926, Hund¹⁸⁷ développe un modèle qui s'appuie sur la nouvelle théorie quantique telle qu'élaborée par Heisenberg, Born et Jordan¹⁸⁸ et sur le principe de correspondance. Il travaillait alors à Göttingen et avait bien souvent connaissance des travaux de Heisenberg avant leur publication :

*« It was useful to me that I was acquainted with the work of Heisenberg before it appeared. »*¹⁸⁹

Hund regardait toujours un problème dans le cadre de la physique classique, puis il appliquait le principe de correspondance.

« In what follows we distinguish between a model and an atom or molecule. To the model we apply classical pictures and quantum conditions. The properties of a model and an

¹⁸⁵ F. Hund, « Hund's coupling cases », *Zeitschrift für Physik*, 36, 45 (1926) 06.mars 1926 ; 36, 657 (1926) ; 42, 93 (1927).

¹⁸⁶ BO, CO, CN, CO+, N₂+... R. S. Mulliken, [22] ; N₂ : H. Sponer, *Zeitschrift für Physik*, 34, 622 (1925) ; CO : R. T. Birge, *Nature*, 117, 229 (1926) ; NO : H. Sponer, *Nature*, 117, 81 (1926) ; CuI : R. S. Mulliken, *Physical Review*, 26, 1 (1925).

¹⁸⁷ F. Hund, « Zur Deutung einiger Erscheinungen in den Molekelspektren. » *Zeitschrift für Physik*, 36, 45 (1926). 06.mars 1926.

¹⁸⁸ W. Heisenberg, *Zeitschrift für Physik*, 33, 879 (1925); M. Born et P. Jordan, *Zeitschrift für Physik*, 34, 858 (1925) ; M. Born, W. Heisenberg et P. Jordan, *Zeitschrift für Physik*, 35, 557 (1926).

¹⁸⁹ F. Hund, « On the interpretation of molecular spectra. III. Remark on the vibrational and rotational spectra of molecules with more than two nuclei. » *Zeitschrift für Physik*, 42, 93 (1927), reçu le 28.05.1927. Traduction : H. Hettema, *Quantum Chemistry. Classic Scientific Papers*. World Scientific Publishing (2000).

atom or a molecule transform into each other for large values of quantum numbers. »¹⁹⁰

Hund admet que l'on sait interpréter les spectres de bandes tant qu'il s'agit de rotation et de vibration.

*« But as soon as the electronic motion comes into play we are far away from understanding. »*¹⁹¹

Il va donc discuter, d'un point de vue théorique, de la nature des états électroniques des molécules en fonction de l'intensité des interactions électriques et magnétiques présentes dans un système composé d'électrons et de deux noyaux.

Le moment cinétique total d'une molécule est égal à la somme des moments cinétiques orbital, de rotation et de spin. Hund est le premier à étudier l'influence du couplage de ces moments sur les spectres des molécules linéaires. Selon la nature du couplage, on peut déduire la levée de dégénérescence des niveaux d'énergie de rotation et par conséquent la structure fine des spectres ainsi que les règles de sélection qui régissent les transitions.

Il distingue deux principaux types de couplages nommés *a* et *b*.

Dans le cas *a*, il y a couplage entre le moment cinétique orbital et le moment cinétique de spin (le couplage du moment cinétique orbital avec le moment cinétique de rotation est négligeable). Hund montre qu'alors, le moment cinétique orbital effectue un

¹⁹⁰ F. Hund, « On the interpretation of some appearances in the molecular spectra. » *Zeitschrift für Physik*, 36, 657 (1926). Traduction : H. Hettema, *Quantum Chemistry. Classic Scientific Papers*. World Scientific Publishing (2000), p. 200.

¹⁹¹ F. Hund, « On the interpretation of some appearances in the molecular spectra » *Zeitschrift für Physik*, 36, 657 (1926). Traduction : H. Hettema, *Quantum Chemistry. Classic Scientific Papers*. World Scientific Publishing (2000), p. 200.

mouvement de précession autour de l'axe joignant les deux noyaux. Cette précession avait été mise en évidence par Heisenberg¹⁹² dans le cas du rotateur sphérique.

Dans le cas *b*, il y a couplage du moment cinétique orbital avec le moment cinétique de rotation.

Les différents types de couplages intéresseront davantage les spectroscopistes que les chimistes. Herzberg les utilisera pour classer les spectres des molécules diatomiques.

4.2.4 – Le concept d'orbitale moléculaire.

*« My early papers on diatomic spectra led up to ideas on the electronic states of molecules (an embryonic phase of molecular orbital theory) and their relations to the structures of diatomic spectra. All this I presented in terms of old quantum theory. Meantime Hund had used the then new quantum mechanics to clarify our therefore semi-empirical understanding of diatomic spectra an electronic structure. »*¹⁹³

Les travaux concernant les spectres moléculaires permettaient d'appréhender les molécules comme les atomes. On pouvait donc envisager la détermination de leur structure électronique, c'est à dire, définir des niveaux d'énergie électronique dans la molécule et attribuer des nombres quantiques caractéristiques d'une occupation donnée des électrons. Dans un premier temps, seules les énergies étaient connues, pour dépasser l'aspect qualitatif des

¹⁹² W. Heisenberg, « Über quantentheoretische Umdeutung kinematischen und mechanischen Beziehungen. » *Zeitschrift für Physik*, 33, 879-893 (1925).

¹⁹³ R. S. Mulliken, *Selected papers of Robert S. Mulliken*, Edited by D.A. Ramsay and J. Hinze, The University of Chicago Press, Chicago and London (1975), p. 49.

études menées alors, il restait à trouver des solutions approchées de l'équation de Schrödinger¹⁹⁴ et à déterminer les nombres quantiques caractérisant les niveaux d'énergie de la molécule. En 1927, Hund est assistant de Born à Göttingen. L'hiver 1926-1927, il est à Copenhague à l'Institut de Bohr. Il utilise alors la mécanique quantique à l'étude des spectres moléculaires, voici le résumé de l'article :

*« We investigate a system with one degree of freedom as an analogous for a molecule with several atoms, using quantum mechanics. Its potential energy has several minima. We can relate the stationary states of such a system to those of partial systems that result when the separation between the minima becomes infinite or when the potential energy separating them becomes infinite. In agreement with this (and in opposition to the classical theory) we obtain an adiabatic relation between the states of two separated atoms or ions, the states of a two-atomic molecule and the states of the atom that would result when the nuclei are united. This relation allows for a qualitatively valid term system of the molecule and for an explanation of the terms 'polar molecule' an 'ion lattice'. »*¹⁹⁵

D'après Mulliken :

¹⁹⁴ E. Schrödinger, « Quantisierung als Eigenwertproblem. » *Annalen der Physik*, 79, 361-376 (1926).

¹⁹⁵ F. Hund, « On the Interpretation of Molecular Spectra. I. » *Zeitschrift für Physik*, 40, 742 (1927). (Rédigé à Copenhague. Reçu le 19 novembre 1926). Traduction : H. Hettema, *Quantum Chemistry. Classic Scientific Papers*. World Scientific Publishing (2000), p. 214.

« *He brought forward a quantum mechanical model for molecular electronic states, and what later were called molecular orbitals.* »¹⁹⁶

Ce modèle incorporait les idées de Mecke, Birge, Sponer et Mulliken¹⁹⁷ et permettait d'établir un lien entre la théorie et l'expérience.

Hund décrit sa méthode en prenant l'exemple de l'ion H_2^+ .

L'électron de l'ion H_2^+ situé aux distances r_1 et r_2 des noyaux, considérés comme fixes, est soumis au potentiel :

$$U = U_1(r_1) + U_2(r_2).$$

$U_1(r_1)$ et $U_2(r_2)$ sont des potentiels centraux comme dans l'atome. Hund propose d'étudier le mouvement de l'électron dans deux cas limites. Dans le premier cas, les noyaux sont très éloignés l'un de l'autre, le mouvement de l'électron est celui décrit par le modèle de l'atome soumis à un champ électrique externe (l'autre noyau). L'autre cas est obtenu quand le noyau d'un des deux atomes est remplacé par les deux noyaux contigus, le mouvement de l'électron est alors le même que dans l'atome correspondant, l'atome unifié. Bien entendu, le cas représentant le mieux la réalité est un cas intermédiaire. Il s'agit du problème à deux centres dans lequel l'énergie potentielle est une fonction en $1/r$. On obtient alors deux solutions I et II, respectivement symétrique et antisymétrique par rapport au centre du segment joignant les deux noyaux.

¹⁹⁶ R. S. Mulliken, *Life of a scientist*, Springer-Verlag, Berlin (1989), p. 52.

¹⁹⁷ BO, CO, CN, CO+, N₂+... Mulliken [22] ; N₂ : H. Sponer, *Zeitschrift für Physik*, 34, 622 (1925) ; CO : R.T. Birge, *Nature*, 117, 229 (1926) ; NO : H. Sponer, *Nature*, 117, 81 (1926) ; CuI : R.S. Mulliken, *Physical Review*, 26, 1 (1925).

Ce qui intéresse Hund, c'est la transformation adiabatique¹⁹⁸ des orbitales du modèle aux noyaux joints en orbitales du modèle aux noyaux infiniment éloignés or :

*« The complete transition from the case of nuclei separated by a large distance to the case of a small separation cannot be done adiabatically in the classical model. If we start in the case of nuclei separated by a large distance with some given quantum numbers, then we first arrive at orbit type II, but for a certain internuclear distance this type is no longer possible. The classical motion becomes a limiting motion. The same occurs when we approach from the other side, with nuclei placed close together; for a certain distance between the nuclei, orbit type I becomes impossible and the motion becomes a limit. An adiabatic transition going over the limiting case is not possible because of the vanishing frequency. »*¹⁹⁹

Cette difficulté disparaît lorsque le problème est traité dans le cadre de la théorie quantique, pour le montrer Hund utilise le modèle simplifié de la particule dans un puits de potentiel unidimensionnel à laquelle il applique l'équation de Schrödinger :

¹⁹⁸ M. Born avait montré (M. Born, *Zeitschrift für Physik*, 40, 167 (1926)) que l'hypothèse adiabatique d'Ehrenfest (voir Annexe 2) était toujours valable en mécanique quantique.

¹⁹⁹ F. Hund, « On the Interpretation of Molecular Spectra. I. » *Zeitschrift für Physik*, 40, 742 (1927). (Rédigé à Copenhague. Reçu le 19 novembre 1926). Traduction : H. Hettema, *Quantum Chemistry. Classic Scientific Papers*. World Scientific Publishing (2000), pp. 215-216.

« *We will use Schrödinger's method of wave mechanics, since this allows a visual description of the stationary states through the eigenfunctions.* »²⁰⁰

Une des différences fondamentales entre la physique classique et la physique quantique est la façon dont les fonctions propres s'étendent au-delà du puits de potentiel comme le montre la figure 19. En physique classique, la barrière de potentiel est impénétrable. Pour des particules soumises au potentiel $V(x)$ et d'énergie maximum E , il n'y a que deux mouvements possibles, chacun dans un puits de potentiel. En théorie quantique, la barrière de potentiel ne constitue plus un obstacle et une particule peut passer d'un puits à l'autre par effet tunnel. Dans cet article, Hund ne fera pas mention de l'effet tunnel, mais quelques années plus tard, dans son ouvrage, *The History of Quantum Theory*²⁰¹, il rappellera qu'il fut le premier à reconnaître « *l'importante de celui-ci dans la théorie des molécules* »²⁰².

²⁰⁰ F. Hund, « On the Interpretation of Molecular Spectra. I. » *Zeitschrift für Physik*, 40, 742 (1927). (Rédigé à Copenhague. Reçu le 19 novembre 1926). Traduction : H. Hettema, *Quantum Chemistry. Classic Scientific Papers*. World Scientific Publishing (2000), p. 216.

²⁰¹ F. Hund, *The History of Quantum Theory*, Harrap London (1974). *Geschichte der Quantentheorie* (1967), traduit par Georges G. Harrap & Co. Ltd 1974.

²⁰² « Hund recognized the importance of this for the theory of molecules in November 1926. » F. Hund, *The History of Quantum Theory*, Harrap London (1974). *Geschichte der Quantentheorie* (1967), traduit par Georges G. Harrap & Co. Ltd (1974), p. 187.

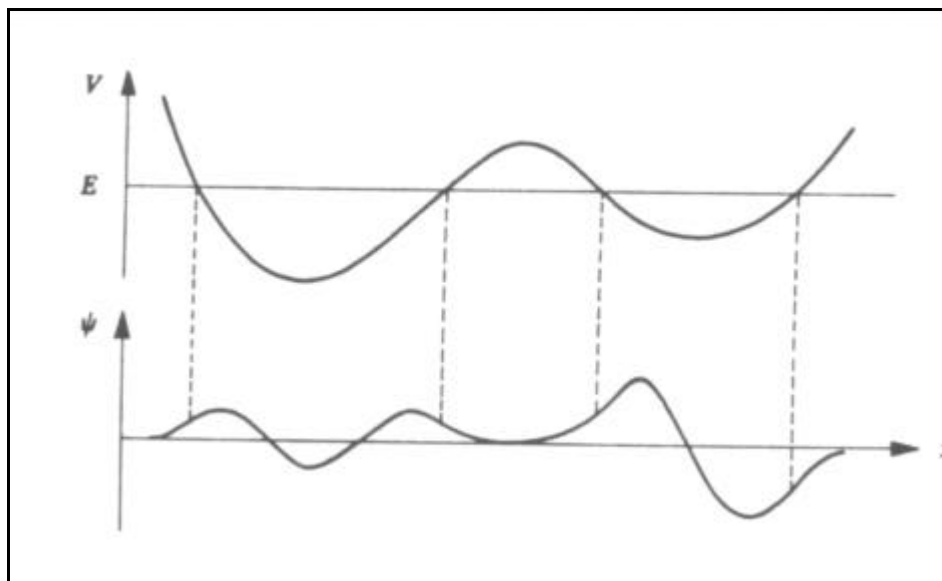


Figure 19 – Barrière de potentiel et fonction d’onde²⁰³.

Voyons maintenant le cas plus général proposé par Hund.

Lorsque la particule est soumise à un potentiel $V(x)$ son mouvement est régi par l’équation différentielle $\Psi'' = \Psi[V(x) - W]$ ²⁰⁴.

Les fonctions propres, solutions de cette équation, ont pour valeurs propres les valeurs des énergies des états stationnaires W . Les fonctions propres satisfont le théorème suivant :

*« If the eigenfunctions are ordered according to their eigenvalue, the n th eigenfunctions divides the interval in exactly n parts through its zeros (nodes). »*²⁰⁵

²⁰³ F. Hund, *The History of Quantum Theory*, Harrap London (1974). *Geschichte der Quantentheorie* (1967), traduit par Georges G. Harrap & Co. Ltd (1974), p.187.

²⁰⁴ Il s’agit de l’équation de Schrödinger exprimée en Rydberg.

²⁰⁵ F. Hund, « On the Interpretation of Molecular Spectra. I » *Zeitschrift für Physik*, 40, 742 (1927). (Rédigé à Copenhague. Reçu le 19 novembre 1926). Traduction : H. Hettema, *Quantum Chemistry. Classic Scientific*

On peut alors attribuer un nombre quantique ($0 - 1 - 2$) aux états stationnaires qui indique le nombre de nœuds de la fonction propre correspondante.

La figure 20 représente les valeurs propres W et les fonctions propres Y décrivant une particule soumise à une fonction potentielle $U(x)$. Dans une description classique du mouvement, lorsqu'une particule possède l'énergie W_0 , nous pouvons dire qu'elle vibre autour d'une position d'équilibre située à gauche. Pour une valeur W_2 , la particule vibre soit à gauche, soit à droite. Pour une valeur W_4 , la particule peut aller d'un puits à l'autre. En théorie quantique, la situation est différente, lorsque la particule possède l'énergie W_0 , son mouvement ne se limite pas au puits de potentiel gauche, elle peut aussi franchir la barrière de potentiel.

Dans le cas qui nous intéresse, il est important d'étudier ce qui se passe lorsque la barrière de potentiel tend vers l'infini. Ceci est représenté qualitativement [figure 21].

Le système initial est alors séparé en deux sous-systèmes. Les états stationnaires du système initial peuvent être transformés de manière adiabatique en états stationnaires des deux sous-systèmes dans lesquels le système initial a été séparé. Quand la barrière de potentiel augmente [figure 22], il en résulte une différenciation des valeurs propres des deux sous-systèmes, dans le cas d'une séparation complète, on obtient les valeurs propres de l'un ou l'autre des sous-systèmes.

Papers. World Scientific Publishing (2000) p217. Cité par Hund, voir aussi le cours de Courant-Hilbert, « Methoden der mathematischen Physik I. » (1924), p. 366.

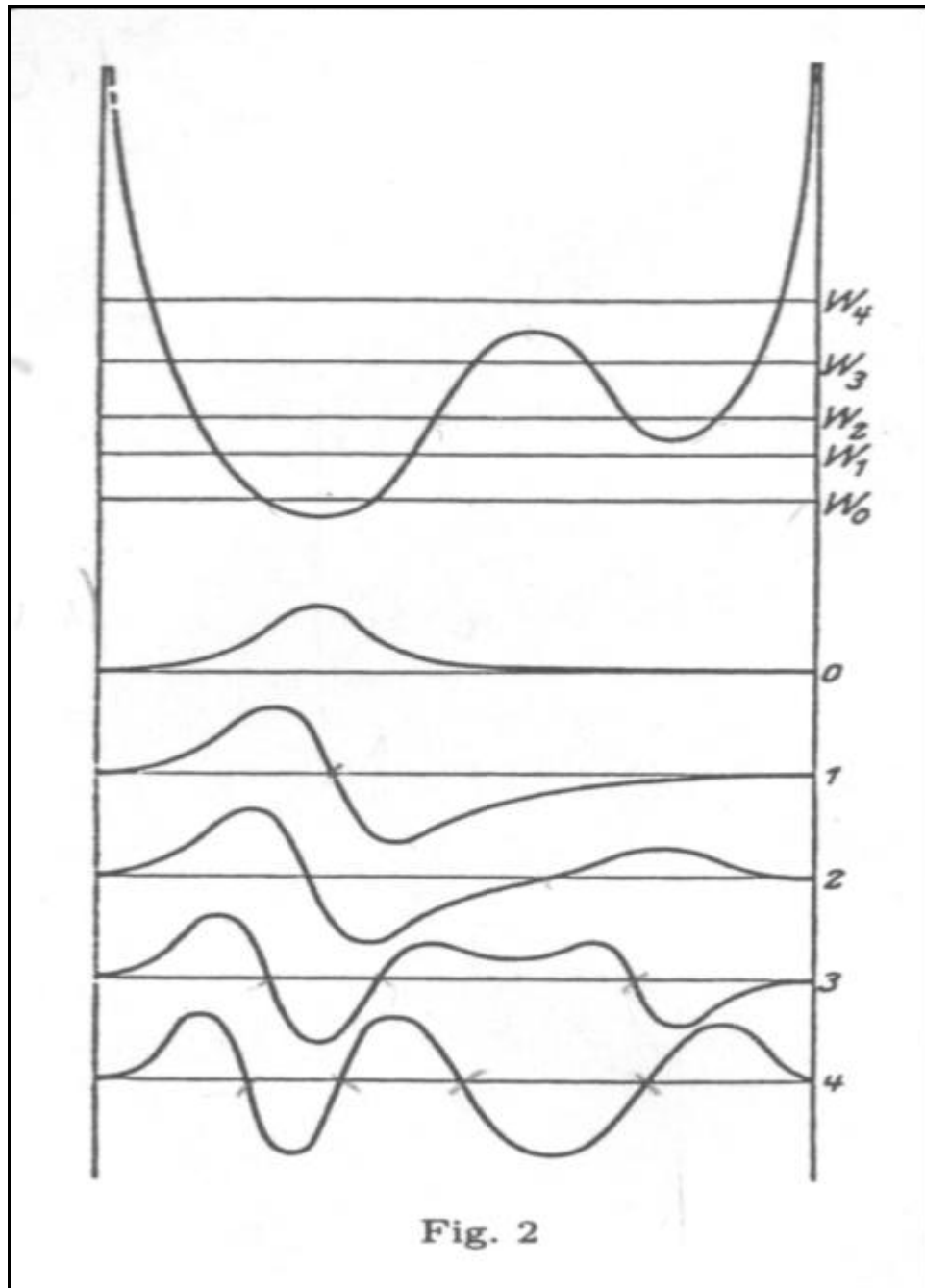


Figure 20 - Puits de potentiel [1], valeurs propres et fonctions propres²⁰⁶.

²⁰⁶ F. Hund, « On the Interpretation of Molecular Spectra. I. » *Zeitschrift für Physik*, 40, 742 (1927). (Rédigé à Copenhague. Reçu le 19 novembre

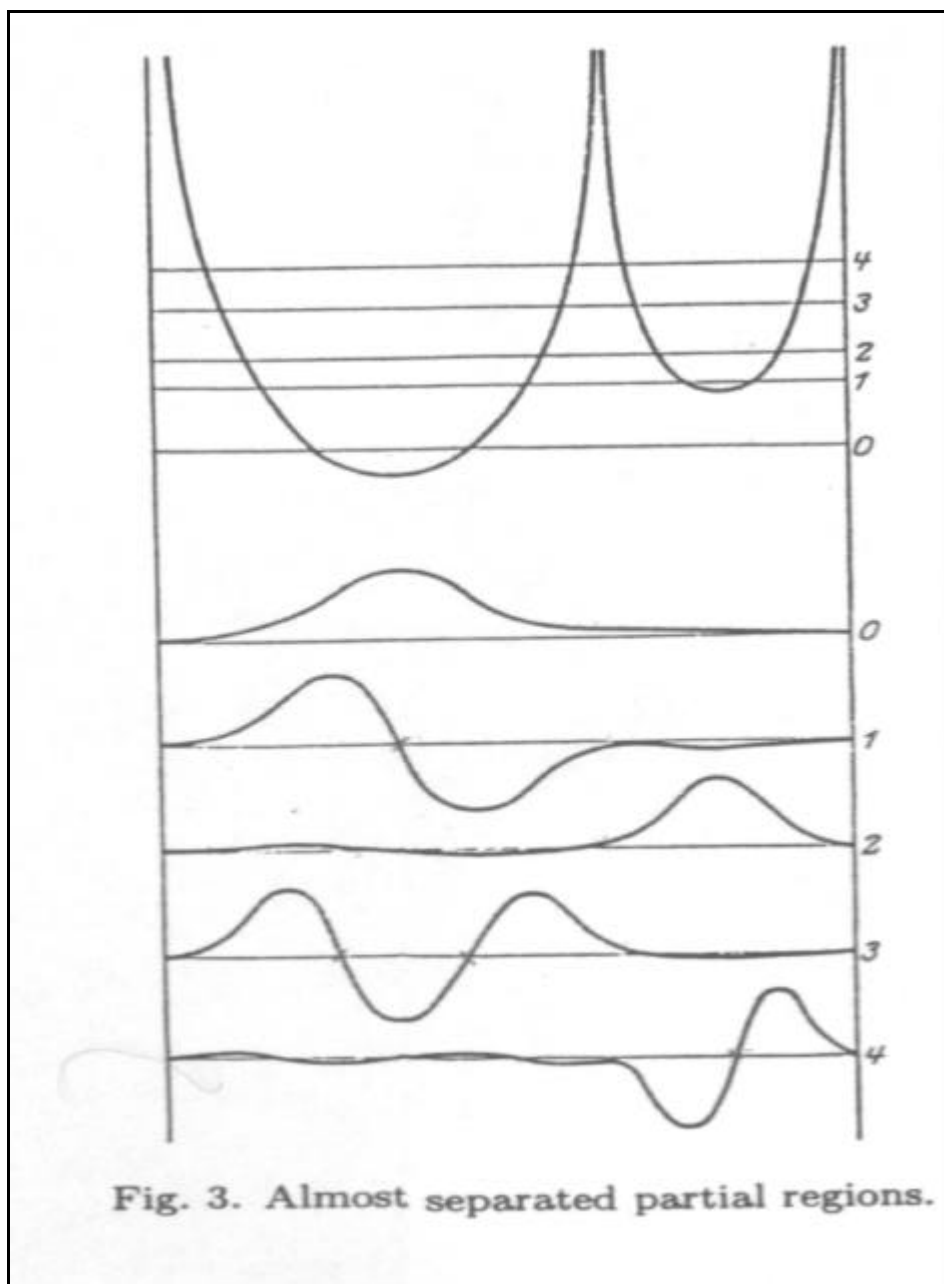


Figure 21 - Puits de potentiel [2], valeurs propres et fonctions propres²⁰⁷.

1926). Traduction : H. Hettema, *Quantum Chemistry. Classic Scientific Papers*. World Scientific Publishing (2000).

²⁰⁷ F. Hund, « On the Interpretation of Molecular Spectra. I. » *Zeitschrift für Physik*, 40, 742 (1927). (Rédigé à Copenhague. Reçu le 19 novembre

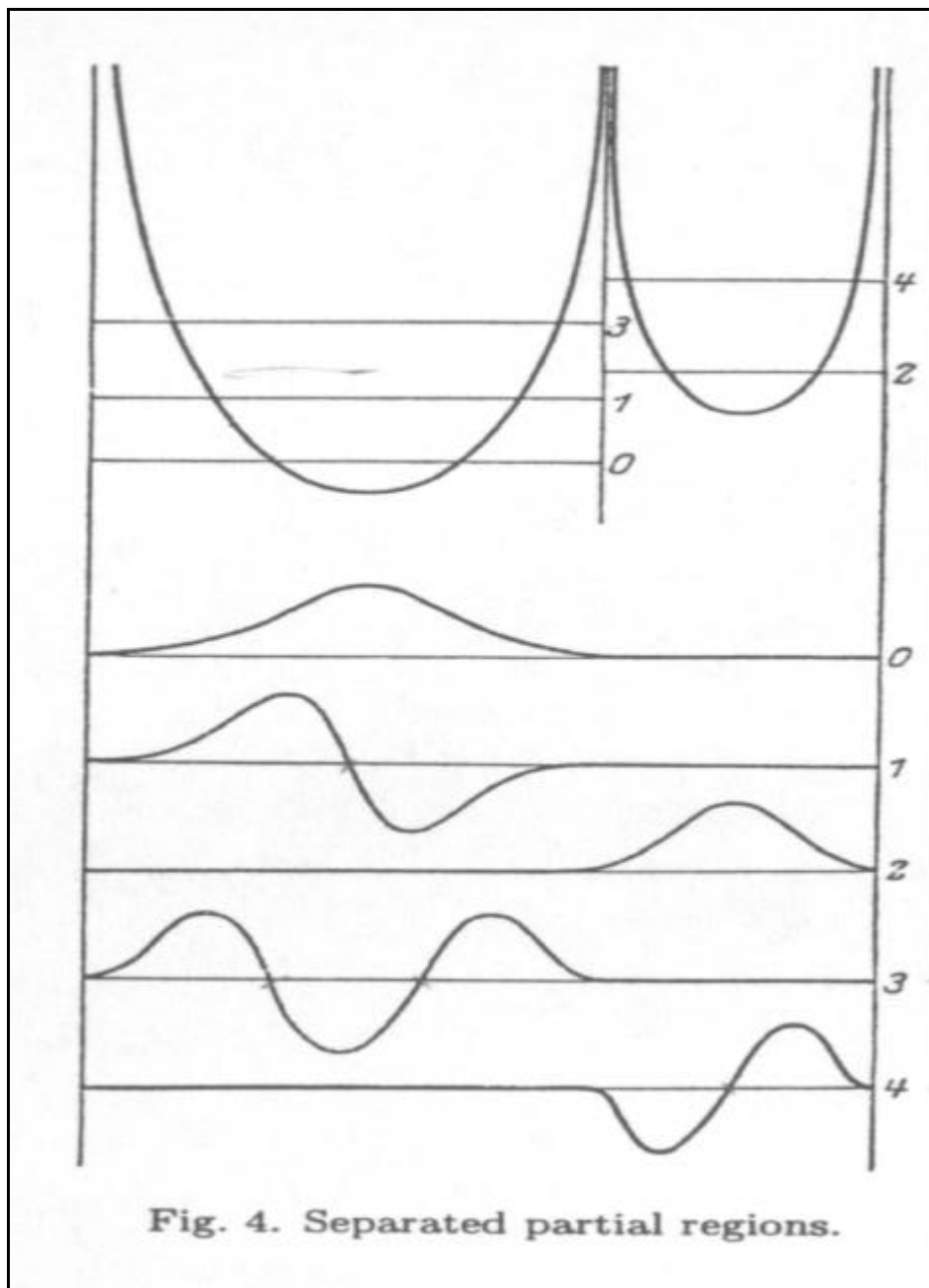


Figure 22 - Puits de potentiel [3], valeurs propres et fonctions propres²⁰⁸.

1926). Traduction : H. Hettema, *Quantum Chemistry. Classic Scientific Papers*. World Scientific Publishing (2000).

²⁰⁸ F. Hund, « On the Interpretation of Molecular Spectra. I. » *Zeitschrift für Physik*, 40, 742 (1927). (Rédigé à Copenhague. Reçu le 19 novembre

Ainsi, nous voyons qu'en séparant un système en deux sous-systèmes, nous obtenons les valeurs propres et les fonctions propres et par conséquent les états stationnaires exacts, des deux sous-systèmes. D'où le diagramme de corrélation de la figure 23.

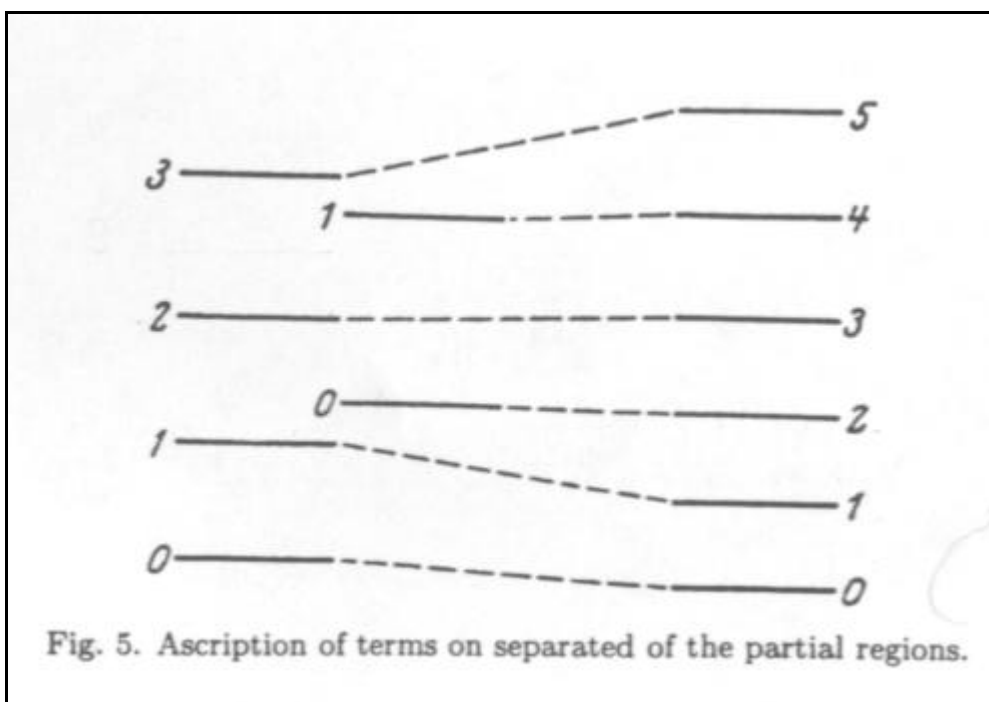


Figure 23 - Diagramme de corrélation simplifié²⁰⁹.

« ...we draw in the eigenvalues (energies) of the total system and the partial systems and connect the lowest value of the total system to the lowest value of the partial systems, the

1926). Publié dans H. Hettema, *Quantum Chemistry. Classic Scientific Papers*. World Scientific Publishing (2000)

²⁰⁹ F. Hund, « On the Interpretation of Molecular Spectra. I. » *Zeitschrift für Physik*, 40, 742 (1927). (Rédigé à Copenhague. Reçu le 19 novembre 1926). Traduction : H. Hettema, *Quantum Chemistry. Classic Scientific Papers*. World Scientific Publishing (2000).

next lowest of the total system to the next lowest of the partial system, and so on. » ²¹⁰

Bien entendu, il s'agit d'appliquer ceci aux molécules.

« The exact position of the terms can of course only be decided by a numerical or graphical solution of Schrödinger differential equation. A point of departure of the approximated position is given by the transition between two nuclei separated by a large distance to two nuclei lying close together. » ²¹¹

Observons la figure 24 qui représente un cas général du problème à deux centres avec deux noyaux de charges différentes Z_A et Z_B .

Quand la distance entre les deux noyaux est très grande, les termes du système correspondent à ceux des systèmes dans lesquels les électrons sont en mouvement autour de l'un ou l'autre des noyaux (partie gauche du diagramme). Lorsque les noyaux s'approchent, chacun est soumis au champ électrique de l'autre, on observe alors une levée de dégénérescence des niveaux d'énergie de chaque atome et les termes se séparent.

Si maintenant, nous abordons le problème du point de vue des deux noyaux joints, nous avons les termes d'un atome de numéro atomique $Z_A + Z_B$ (partie droite du diagramme). Si nous séparons ce noyau en deux, le passage d'une symétrie sphérique à une

²¹⁰ F. Hund, « On the Interpretation of Molecular Spectra. I. » *Zeitschrift für Physik*, 40, 742 (1927). (Rédigé à Copenhague. Reçu le 19 novembre 1926). Traduction : H. Hettema, *Quantum Chemistry. Classic Scientific Papers*. World Scientific Publishing (2000), p. 220.

²¹¹ F. Hund, « On the Interpretation of Molecular Spectra. I. » *Zeitschrift für Physik*, 40, 742 (1927). (Rédigé à Copenhague. Reçu le 19 novembre 1926). Traduction : H. Hettema, *Quantum Chemistry. Classic Scientific Papers*. World Scientific Publishing (2000), p. 226.

symétrie axiale provoque une levée de dégénérescence des niveaux d'énergie et les termes se séparent. Il suffit ensuite de relier les niveaux d'énergie en respectant la règle de non-croisement²¹². Au lieu d'obtenir des termes correspondant au problème à deux centres, nous obtenons une fonction de la distance internucléaire R .

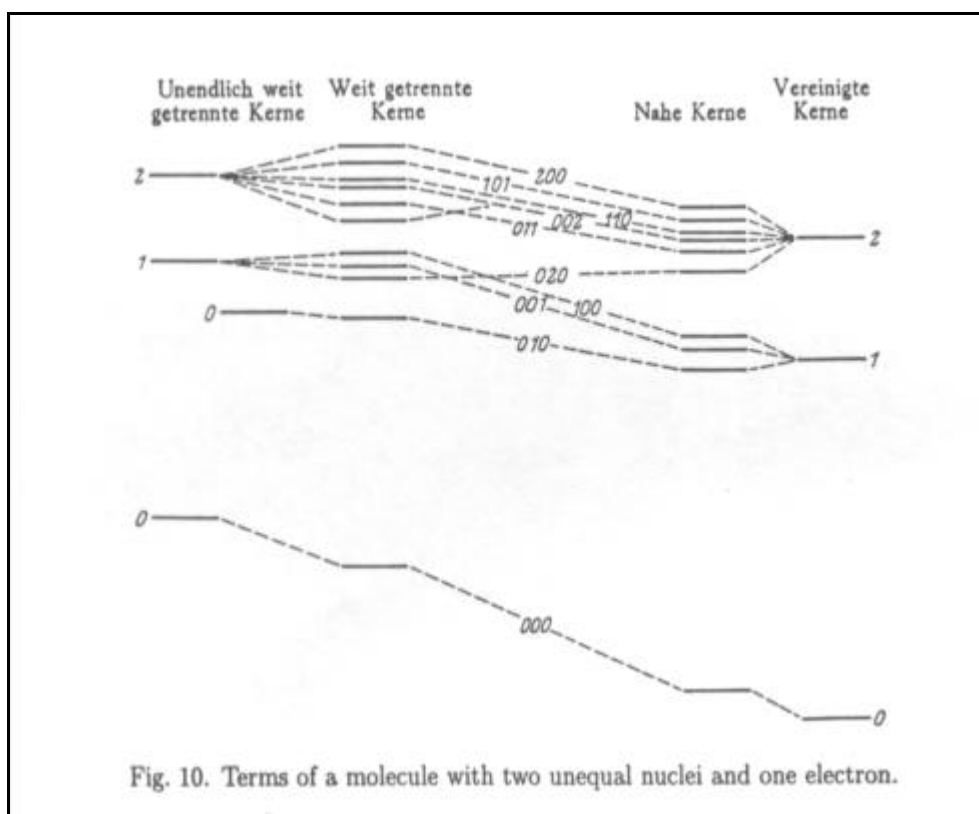


Figure 24 - Diagramme de corrélation d'une molécule hétéroatomique²¹³.

²¹² « Non-crossing rule ». Les courbes représentant la variation, avec la distance internucléaire, de l'énergie de deux états de même symétrie ne peuvent avoir de point commun.

²¹³ F. Hund, « On the Interpretation of Molecular Spectra. I. » *Zeitschrift für Physik*, 40, 742 (1927). (Rédigé à Copenhague. Reçu le 19 novembre 1926). Traduction : H. Hettema, *Quantum Chemistry. Classic Scientific Papers*. World Scientific Publishing (2000).

4.2.5 – Conclusion.

Le travail de Hund a largement contribué à clarifier les idées que Mulliken avait développées dans la « phase embryonnaire de la théorie des orbitales moléculaires »²¹⁴. La molécule n'était plus considérée comme un ensemble d'atomes. Elle devenait une sorte d'extrapolation de la structure atomique. Pour étudier la structure électronique des molécules, c'est à dire déterminer les nombres quantiques caractérisant les électrons dans des orbitales moléculaires, il suffisait de lui appliquer la démarche utilisée pour l'atome.

En 1926, avec l'équation de Schrödinger, il devenait :

*« Trivial to interpolate the electronic quantum states of a diatomic molecule between the limiting case of two separated atoms and the other limiting case, where the positive electric charges of the two nuclei were united to one. »*²¹⁵

4.3 – Mulliken et la théorie quantique.

« By accurate measurement and quantum²¹⁶ analysis of the spectrum of a particular kind of molecule, we can obtain knowledge of many important numerical properties of that molecule. By generalization of such results and with the help of the new quantum mechanics, rapid progress is now being

²¹⁴ Voir note 193. R. S. Mulliken, *Selected papers of Robert S. Mulliken*, Edited by D.A. Ramsay and J. Hinze, The University of Chicago Press, Chicago and London (1975), p. 49.

²¹⁵ F. Hund dans R.S. Mulliken, *Life of a Scientist*, Springer-Verlag, Berlin (1989), p. VIII.

²¹⁶ R. S. Mulliken fait référence à la théorie des quanta.

made toward the solution of the problems of valence and molecular structure. »²¹⁷

4.3.1 – Introduction.

La structure des spectres de bandes présentait certaines caractéristiques qui laissaient entrevoir l'existence de différents types d'états électroniques, les différences observées semblaient être en rapport avec les propriétés des différents moments cinétiques.

« The major structure features of diatomic spectra are dominated by the existence of molecular vibration and rotation, but the detailed structures depend on the interaction of molecular rotation with electronic orbital and spin angular momenta, and the two latter with each other. » ²¹⁸

Mulliken remarquait que, depuis 1925, on observait un renouveau et un développement rapide de la spectroscopie, et ce, pour différentes raisons.

Tout d'abord, il y avait l'application de la théorie quantique aux spectres moléculaires. La détermination des états électroniques des molécules passait par le modèle de l'atome unifié de Hund, il s'agissait d'établir des corrélations entre atomes séparés et atome unifié, en interpolant les propriétés énergétiques de l'atome unifié et des atomes séparés. On pouvait partir, soit de l'atome unifié, soit des atomes séparés. Lorsqu'on partait de l'atome unifié, il suffisait de déformer le noyau selon une symétrie axiale similaire à celle d'une molécule diatomique. La corrélation intervenait entre

²¹⁷ Article [47] p. 503.

²¹⁸ R. S. Mulliken, *Selected papers of Robert S. Mulliken*, Edited by D.A. Ramsay and J. Hinze, The University of Chicago Press, Chicago and London (1975), p. 43 note 9.

les états de l'atome avant et après l'introduction de la symétrie axiale. Ceci permettait de déterminer les caractéristiques des états moléculaires correspondant alors aux états atomiques perturbés.

Par ailleurs, à Berlin, Wigner et Witmer²¹⁹ publiaient un article dans lequel ils proposaient des règles issues de la théorie des groupes qui permettaient de préciser quels types d'états des molécules diatomiques on pouvait déduire à partir des états atomiques de types donnés. Cette approche était l'inverse de celle de Hund ; en effet, dans ce cas, on partait des atomes isolés et, se fondant sur la mécanique quantique et sur les propriétés de symétrie des fonctions d'onde, on observait les conséquences du mélange des états de deux atomes séparés sur la symétrie de ces états. Cette façon de procéder permettait de faire un inventaire des états moléculaires possibles sans toutefois préciser lesquels étaient les plus stables.

Le modèle moléculaire qui, d'après Mulliken, manquait aux spectroscopistes et aux chimistes pour comprendre la liaison chimique, ne pouvait vraiment s'épanouir qu'en ordonnant toutes les connaissances expérimentales acquises en spectroscopie et en chimie, à l'aide de la théorie quantique.

Comment Mulliken aborde-t-il les nouvelles idées ?

4.3.2 – La réception des nouvelles idées.

« Probably I ought to have devoted more attention to an intensive study of quantum mechanics, but I was satisfied with a general knowledge of its method and principles sufficient to help me understand particular molecules or

²¹⁹ E. Wigner et E. Witmer, *Zeitschrift für Physik*, 51, 859 (1928).

types of molecules and their properties; especially their spectra. In short, I was more interested in getting better acquainted with molecules than with abstract theory about them. » ²²⁰

Mulliken avait eu connaissance des travaux d'Heisenberg en 1926 lors d'une conférence de Born au MIT (fin 1925, printemps 1926),

« I got a very strong impression that certainly 'here is the thing'. » ²²¹

mais il n'était pas très à l'aise car moins bien préparé que les Européens à la physique et aux mathématiques. Quant à l'équation de Schrödinger :

« I guess the Schrödinger equation was somewhat of a relief that it wasn't quite so bad » ²²²

Mulliken est tout de suite intéressé par les travaux de Hund. Il va continuer de traiter la molécule comme une sorte de « super atome » et dira d'ailleurs à propos de leur méthode :

« I regard each molecules as a self-sufficient unit and not as a mere composite of atoms. » ²²³

Hund et Mulliken vont se rencontrer à plusieurs reprises en 1925, 1927 et 1930, puis en 1932-33 et en 1953. Leur coopération fut essentielle dans l'émergence de la théorie des orbitales

²²⁰ R. S. Mulliken, *Life of a scientist*, Springer-Verlag, (1989), p. 59.

²²¹ R. S. Mulliken, *Selected papers of Robert S. Mulliken*, Edited by D.A. Ramsay and J. Hinze, The University of Chicago Press, Chicago and London (1975) p 7.

²²² R. S. Mulliken, *Selected papers of Robert S. Mulliken*, Edited by D.A. Ramsay and J. Hinze, The University of Chicago Press, Chicago and London (1975), p. 7.

²²³ R. S. Mulliken, « Spectroscopy, molecular orbitals and chemical bonding. » (Nobel Lectures), *Science*, 157, 13-24 (1967).

moléculaires. Malgré une étroite collaboration, ils ne publieront rien ensemble, leur approche des problèmes était complémentaire. Hund partait des concepts fondamentaux de la physique. Mulliken s'intéressait aux applications des concepts aux problèmes des spectres moléculaires et à la théorie de la liaison chimique. Il envisageait les choses d'un point de vue empirique tandis que Hund les traduisait et les interprétait de façon plus théorique.

Voyons comment il va reprendre à son compte les travaux de Hund tout en s'inscrivant dans la continuation des travaux de Lewis et Langmuir.

Quand Mulliken arrive à Chicago en 1928, il aurait souhaité avoir un bon spectrographe²²⁴, mais il ne l'obtint qu'en 1937. L'absence d'un spectrographe haute résolution entama son enthousiasme à travailler à l'analyse des spectres et il se tourna vers des développements théoriques. Mulliken est d'abord très intéressé par l'article de Hund²²⁵ qui traitait des différents types de couplages (*a*, *b*) permettant de classer les niveaux d'énergie de rotation des molécules diatomiques :

*« ...and thereby brought clarity to the problems of band spectrum with which I had been struggling using the old quantum theory. »*²²⁶

C'est dans l'article [30]²²⁷ que Mulliken reprend le travail de Hund. Il commence par expliquer en quoi consiste la théorie de Hund et montre qu'elle est en accord avec toutes les données

²²⁴ Il y avait un spectrographe à réseau :15 000 line-per-inch et on lui promettait un 30 000 line-per-inch.

²²⁵ F. Hund, *Zeitschrift für Physik*, 36, 657 (1926).

²²⁶ R. S. Mulliken, *Life of a Scientist*, Springer-Verlag, Berlin (1989), p. 52.

²²⁷ 12.02.1927.

expérimentales qu'il avait lui-même ordonnées dans les articles de la série « Electronic state and band-spectra structure un diatomic molecules »²²⁸. Dans son article, Hund avait déjà donné quelques preuves expérimentales de sa théorie, l'article de Mulliken permettait de compléter ces données.

Mulliken passe l'été 1927 à Göttingen où il discute beaucoup avec Hund à propos des spectres des molécules diatomiques. En visite à Zürich, Mulliken rencontre Schrödinger qui lui présente Heitler et London dont l'article, concernant la liaison chimique²²⁹, venait de paraître. Mulliken n'était pas très enthousiaste à l'idée qu'une autre théorie pouvait, elle aussi, décrire les molécules. La concurrence entre deux théories laissait entrevoir un débat qui semblait nécessaire à la validation de l'un ou l'autre des modèles. Il est certain que ces deux approches, très différentes, ne manqueront pas de provoquer de nombreuses discussions dont nous reparlerons ultérieurement.

A l'issue de son voyage et des ses conversations avec Hund, Mulliken fera la synthèse de ces échanges dans deux articles²³⁰ particulièrement importants traitant des états électroniques des molécules. Il enverra le premier à Hund qui s'appropriait à publier un papier similaire mais, l'article de Mulliken étant déjà sous presse, Hund modifiera le sien.

²²⁸ [27] - [28] - [29] - [30] - [33] - [37] - [43] - [50].

²²⁹ W. Heitler et F. London, « Wechselwirkung neutraler Atome und homopolare Bindung nach der Quantenmechanik », *Zeitschrift für Physik*, 44, 455-472 (1927).

²³⁰ Articles [41] et [44].

4.3.3 – Le traitement des molécules diatomiques.

4.3.3.1 – Introduction.

Pour bien suivre et comprendre la démarche de Mulliken nous l'avons présentée dans le tableau synoptique de la figure 25.

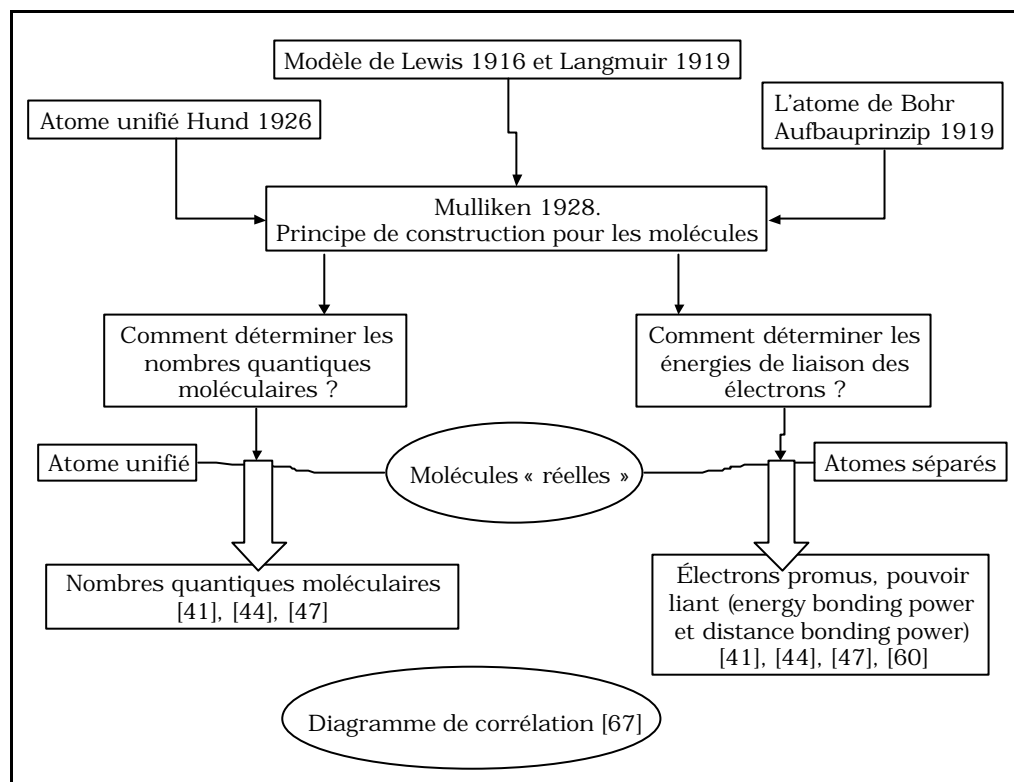


Figure 25 – Traitement des molécules diatomiques.

Dans un grand nombre d'articles, Mulliken fait référence à Lewis et à Langmuir. Nous verrons la corrélation qu'il établit entre son modèle et le modèle de Lewis-Langmuir allant même jusqu'à expliquer en quoi le modèle de Lewis est plus proche des orbitales moléculaires que de la liaison de valence. Mulliken imagine la molécule comme l'atome de Bohr avec des électrons sur des orbites autour des noyaux et souhaite mettre en place un principe de construction. Cette idée soulève deux questions-problèmes :

- 1 • Comment déterminer les nombres quantiques moléculaires ?
- 2 • Comment déterminer l'énergie des orbitales électroniques ?

Ces deux questions en posent une autre :

Ⓜ La corrélation de la molécule « réelle » est-elle meilleure avec les atomes séparés ou avec l'atome unifié ?

Ces travaux aboutiront au diagramme de corrélation.

4.3.3.2 – Un principe de construction pour les molécules ?

« By 1928 attention turned to the 'aufbau' or 'building-up principle' for the allocation of electrons in the structures of diatomic molecules. »²³¹

Comment attribuer des nombres quantiques individuels aux électrons de la molécule à la manière de ce qui se faisait pour les atomes ?

L'analogie des spectres atomiques et moléculaires avait suggéré à Mulliken la possibilité de définir « une orbite » pour chaque électron dans la molécule. Nous avons déjà vu, par exemple, que CN et BO devaient avoir les mêmes nombres quantiques que Na.

Comme l'avait montré Bohr en 1922, l'explication de la classification périodique des éléments passait par l'existence de couches saturées au sein des atomes. Pour prévoir la configuration électronique d'un atome dans son état fondamental, il utilisait le principe de construction (Aufbauprinzip). Chaque atome est ainsi construit de couches électroniques saturées, excepté la couche la

²³¹ R. S. Mulliken, *Life of a Scientist*, Springer-Verlag, Berlin (1989), p. 48.

plus externe sur laquelle on trouve les électrons qui permettent de définir le terme spectral de l'atome en question²³².

Mulliken va montrer que les molécules contiennent aussi des couches saturées et que par conséquent, on peut imaginer l'utilisation d'un principe de construction adaptée à la détermination des états moléculaires fondamentaux.

*« The fact that the normal state of NO is obtained from that of NO⁺ merely by adding one more electron in a higher orbit, without disturbing those already present, is a further example of the applicability of the structure principle in molecules. »*²³³

La mise en œuvre du principe de construction va permettre à Mulliken de classer les spectres moléculaires. Bien sûr, c'était beaucoup plus compliqué que dans le cas des atomes, en effet, rappelons que dans les molécules :

- les types d'orbitales sont beaucoup plus nombreux que dans le cas des atomes. Lors de la formation d'une molécule les couches saturées des atomes se subdivisent pour former celles des molécules, le nombre de couches saturées est donc beaucoup plus important que dans le cas des atomes.
- différents facteurs font varier l'ordre des orbitales. En effet, l'énergie des couches saturées varie avec :

→ le numéro atomique des atomes constituant la molécule.

→ la distance entre les noyaux.

²³² Voir Annexe 3.

²³³ Article [47] p. 535.

→ la répartition de la charge entre les deux noyaux.

Pour déterminer les configurations électroniques des molécules, nous devons d'abord considérer, quelles possibilités sont théoriquement attendues. Comme nous l'avons déjà dit, la discussion se porte naturellement sur deux thèmes suivants :

- 1 • Comment déterminer les nombres quantiques des électrons dans la molécule, la nature des couches saturées et les états moléculaires ? Pour répondre à ces questions, il faut s'intéresser à la corrélation entre l'atome unifié et la molécule. La corrélation avec l'atome unifié est importante pour appliquer le principe de Pauli²³⁴ et déterminer ainsi le nombre maximum possible d'électrons pour un ensemble donné de nombres quantiques. Nous allons étudier cet aspect au paragraphe [4.3.3.3.1].

- 2 • Comment déterminer l'énergie des électrons sur une orbite donnée ? Dans ce cas, il faut s'intéresser à la corrélation entre les atomes séparés et la molécule. Quels états électroniques particuliers d'une molécule peuvent être attendus de l'union de deux atomes chacun dans un état déterminé ? Nous allons aborder ce point au paragraphe [4.3.3.3.2].

4.3.3.3 – Comment établir la structure électronique des molécules ?

La détermination de la structure électronique des molécules passait non pas par l'attribution préalable de nombres quantiques à des orbitales mais par la compréhension des états spectroscopiques. A partir de ces états, il fallait redescendre aux

²³⁴ W. Pauli, « Über den Zusammenhang des Abschlusses der Komplexstruktur der Spektren. » *Zeitschrift für Physik*, 31, 765-785 (1925). Dans un atome, deux électrons ne peuvent avoir leurs quatre nombres quantiques identiques, c'est à dire être dans le même état.

ingrédients orbitaux qui les composaient. Il était donc nécessaire de connaître les règles de sélection c'est à dire la dynamique des changements puisqu'on avait accès aux différents états que par le passage de l'un à l'autre.

Le point d'importance est le lien que l'on peut établir entre atomes et molécules, nombres quantiques atomiques et nombres quantiques moléculaires, configuration électronique atomique et moléculaire.

*« The various electron states of a molecule, like those of an atom can be classified by giving quantum numbers for individual electrons and, in addition, certain electron quantum numbers for the molecule as a whole. »*²³⁵

Hund avait mis l'accent sur l'atome unifié, Mulliken insiste sur le fait que la molécule est une interpolation entre les atomes séparés et l'atome unifié ce qui impliquait la nécessité des deux approches.

4.3.3.3.1 – De l'atome unifié à la molécule.

C'est, entre autres, l'objet des articles [41] et [44]. Dans l'article [41], Mulliken souligne que l'essentiel des idées qu'il développe a son origine dans les articles de Hund avec une distinction :

*« ...the chief difference being in the attempt to assign individual quantum numbers to the electrons. »*²³⁶

« The methods used involve the application and extension of Hund's theoretical work on the electronic states of molecules, as contrasted with an atom, cannot ordinarily be expected to

²³⁵ Article [47] p. 530.

²³⁶ R. S Mulliken, « The path to molecular orbital theory », *Pure Applied Chemistry*, 24, 203-215 (1970), p. 207. [227].

be described accurately by quantum numbers corresponding to simple mechanical quantities, such quantum numbers can nevertheless be assigned formally, with the understanding that their mechanical interpretation in the real molecule (obtained by an adiabatic correlation) may differ markedly from that corresponding to a literal interpretation. With this understanding, a suitable choice of quantum numbers for a diatomic molecule appears to be one corresponding to an atom in a strong electric field, namely, quantum numbers n_t , l_t , σ_t and s_t for the t 'th electron, and quantum numbers s , σ and σ_s for the molecule as a whole (σ_t and σ_s represent quantized components of l_t , and s , respectively, with reference to the line joining the nuclei). The quantum numbers may be thought of as those associated with the imagined "united-atom" formed by bringing the nuclei of the molecule together. »²³⁷

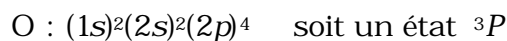
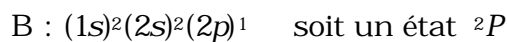
Mulliken choisit d'expliquer la procédure de Hund en déterminant les nombres quantiques caractéristiques de la molécule BO.

Les états possibles d'une molécule peuvent être obtenus à partir des états de l'atome unifié. En séparant en deux le noyau de l'atome unifié, on obtient les deux noyaux de la molécule étudiée. On considère chaque atome comme étant placé dans un champ électrique fort de symétrie axiale de telle façon que leur nombres quantiques²³⁸ M_L et M_S ($M_L = L, L - 1, 0, -(L - 1), -L$) et M_S ($M_S = S, S - 1, \dots, -S$) soient bien définis. Tous les états possibles de la molécule sont donnés par les M_S et M_L résultant de la somme algébrique des M_S et M_L atomiques.

²³⁷ Article [41] p. 186.

²³⁸ Voir Annexe 3.

Les structures électroniques du bore et de l'oxygène sont respectivement :



L'état 2P du bore donne $L = 1$ et $S = \frac{1}{2}$,

soit, $M_L = 1, 0, -1$ et $M_S = \pm \frac{1}{2}$.

Lorsque l'atome de bore est placé dans un champ électrique, on obtient six composantes.

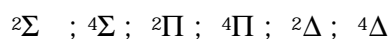
L'état 3P de l'oxygène O donne $L = 1$ et $S = 1$,

Soit, $M_L = 1, 0, -1$ et $M_S = 1, 0, -1$.

Lorsque l'atome d'oxygène est placé dans un champ électrique, on obtient neuf composantes.

La combinaison des différentes composantes donne $6 \times 9 = 54$ états possibles pour BO.

Comme Hund²³⁹ le précise, au cours de la formation d'une molécule, aucun état n'est perdu. Ces 54 états se regroupent en un certain nombre d'états fonction des valeurs des L et S de la molécule BO :



²³⁹ F. Hund, *Zeitschrift für Physik*, 37, 742 (1927).

M_L de BO	1	0	-1		M_S de BO	+1/2	- 1/2
1	2	1	0		1	3/2	+1/2
0	1	0	-1		0	+1/2	-1/2
-1	0	-1	-2		-1	-1/2	-3/2
$L = 2 ; 1 ; 0$				$S = 3/2 ; 1/2$			

Figure 26 - Valeurs des M_L et M_S de la molécule BO.

Les symboles utilisés pour représenter les états des molécules diatomiques avaient été introduit par Hund²⁴⁰ en remplacement des symboles atomiques préconisés par Birge. Dans le même article il introduisait aussi les symboles σ ; π ; δ permettant de classer les orbitales moléculaires d'après la valeur de la projection du moment cinétique orbital sur l'axe de la molécule. En effet, lors de la formation d'une molécule, il apparaît un nouveau nombre quantique propre à la molécule, I dont nous allons préciser la signification.

« ...when an atomic electron orbit with azimuthal quantum number l is placed in an electric field of suitable strength, or when the atom is replaced by a diatomic molecule, a new quantum number λ comes into existence; this corresponds to

²⁴⁰ F. Hund, *Zeitschrift für Physik*, 51, 759 (1928)

the projection of l on the electric axis (in the molecule, this axis is the line joining the nuclei); λ is capable of taking on the integral values from l to 0 , e.g. any p electron orbit ($l = 1$) gives the two cases $\lambda = 0$ ($p\sigma$ orbit) and $\lambda = 1$ ($p\pi$ orbit), while an s electron ($l = 0$) gives only the one case $\lambda = 0$ ($s\sigma$ orbit). »²⁴¹

Nous venons de voir comment Hund déterminait les états d'une molécule diatomique. Mulliken souhaitait aller plus loin et déterminer la configuration électronique de la molécule en précisant les valeurs des $I = |m_l|$ de chaque électron des atomes constituant la molécule, pour ce faire, il suppose que les m_l se conservent lors de la formation de la molécule.

Afin d'appliquer son hypothèse, Mulliken note les états de chaque atome soumis à un champ électrique en notation moléculaire :

→ Ainsi les 6 composantes du bore, dans l'état 2P peuvent être regroupées sous les deux configurations suivantes :

- $(1s\mathbf{s})^2(2s\mathbf{s})^2(2p\mathbf{s})^1$ soit un état $^2\Pi^+$ avec 2 composantes correspondant à $M_L = 0$; $M_S = \pm \frac{1}{2}$.

- $(1s\mathbf{s})^2(2s\mathbf{s})^2(2p\mathbf{p})^1$ soit un état $^2\Pi$ avec 4 composantes correspondant à $M_L = \pm 1$; $M_S = \pm \frac{1}{2}$.

→ Les 9 composantes de l'oxygène dans l'état 3P se regroupent sous les deux configurations :

- $(1s\mathbf{s})^2(2s\mathbf{s})^2(2p\mathbf{s})^2(2p\mathbf{p})^2$ soit un état $^3\Pi^-$ avec 3 composantes correspondant à $M_L = 0$; $M_S = 0, \pm 1$.

²⁴¹ Article [47] p. 533.

- $(1s)s^2(2s)s^2(2p)s^1(2pp)^4$ soit un état ${}^3\Pi$ avec 6 composantes correspondant à $M_L = \pm 1$; $M_S = 0, \pm 1$.

Les nombres et lettres ont le même sens que dans le cas des atomes tandis que la lettre grecque correspond à la valeur du nombre quantique l . [$s, p, \delta \dots$ signifie $l = 0, 1, 2 \dots$]

Lorsqu'on applique la règle de conservation de l , il est inutile de préciser les valeurs de n et l puisqu'elles ne se conservent pas lors de la formation de la molécule. Pour définir la configuration électronique des molécules, il suffit d'indiquer le nombre total d'électrons $s, p, \delta \dots$.

Ainsi, la configuration $(1s)s^2(2s)s^2(2p)s^1$ du B (${}^2P\Sigma^+$) est considérée comme une configuration σ^5 et la configuration $(1s)s^2(2s)s^2(2p)s^2(2pp)^2$ de O (${}^3P\Sigma^-$) comme étant une configuration $\sigma^6\pi^2$. D'où la configuration électronique de la molécule BO : $\sigma^{11}\pi^2$ correspondant à un état ${}^2\Sigma^-$ ou ${}^4\Sigma^-$.

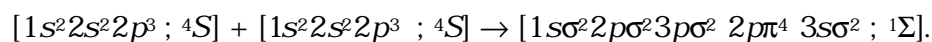
Si les atomes de bore et d'oxygène sont pris dans des états différents, on obtient d'autres configurations de la molécule BO. L'état (${}^2P\Sigma^+$) du B associé à l'état (${}^3\Pi$) de l'O et (${}^2\Pi$) du B associé à (${}^3P\Sigma^-$) de l'O, donne les états moléculaires ${}^2\Pi$ et ${}^4\Pi$ correspondant à la configuration $\sigma^{10}\pi^3$; B (${}^2\Pi$) et O (${}^3P\Sigma^-$) donne les états moléculaires suivants : deux ${}^2\Sigma$, deux ${}^4\Sigma$, un ${}^2\Delta$ et un ${}^4\Delta$ correspondant à la configuration $\sigma^9\pi^4$ de BO.

4.3.3.3.2 – Des atomes séparés à la molécule.

Quelle est la relation entre les électrons des atomes séparés et les électrons correspondant de la molécule ?

Mulliken va montrer que la prise en compte de la relation entre les états électroniques des molécules et ceux des atomes séparés, produits lors de leur dissociation, est importante pour comprendre la formation des molécules.

Prenons pour exemple le diazote. On peut écrire de façon symbolique :



$1s^2 + 1s^2$ (deux couches saturées) de $\text{N} + \text{N} \rightarrow 1s\sigma^2 2p\sigma^2$ de N_2 (deux couches saturées et on peut dire que les électrons $2p\sigma$ sont des électrons promus²⁴² puisque leur nombre quantique principal n a augmenté, il est passé de 1 à 2)

$2s^2 + 2s^2$ (deux couches saturées) de $\text{N} + \text{N} \rightarrow 1s\sigma^2 3s\sigma^2$ de N_2 (deux couches saturées ; les électrons $3s\sigma$ sont des électrons promus.)

$2p^2 + 2p^2$ (électrons de valence) de $\text{N} + \text{N} \rightarrow 3p\sigma^2 2p\pi^4$ de N_2 (deux couches saturées ; les électrons $3p\sigma$ sont des électrons promus.)

Lors de la formation de la molécule N_2 à partir des atomes N , nous voyons immédiatement que les nombres quantiques des électrons de l'atome changent.

« Thus some of the atomic electrons are promoted in the formation of the molecule, i.e. their principal quantum number n is increased, while l is often also changed. If it were not for this promotion, there would be in the molecule too many $1s$ and $2s$ electrons, namely four of each, whereas only two of

²⁴² Mulliken les appelle « promoted electrons. »

each are permitted according to the Pauli principle. The way in which promotion is possible is made clear only by the new quantum mechanics. » ²⁴³

Birge et Sponer²⁴⁴ avaient montré que CO et N₂ pouvaient se dissocier facilement avec un faible apport d'énergie de vibration, mais ceci allait à l'encontre des changements de nombre quantique car, comme le soulignait Mulliken :

«... in the old quantum theory, there seemed to be no way in which quantum numbers would be changed except by violent agencies such as collision or light absorption. » ²⁴⁵

Hund²⁴⁶ avait montré qu'avec la nouvelle théorie quantique cette contradiction disparaissait :

« Briefly, the molecule may be said to be latent in the separated atoms; in a certain sense, the molecular quantum numbers already exist before the atoms come together, but take on practical importance, at the expense of the atomic quantum numbers, only on the approach of the atoms to molecular distance. » ²⁴⁷

Hund avait discuté de la corrélation entre états atomiques et états moléculaires en utilisant la règle qui stipule que les nombres quantiques σ_l et s d'une molécule peuvent être obtenus par addition algébrique ou vectorielle des σ_l et s des atomes. En plus

²⁴³ Article [23].

²⁴⁴ R. T. Birge et H. Sponer, *Physical Review*, 28, 259 (1926).

²⁴⁵ Article [41] p. 189.

²⁴⁶ F. Hund, *Zeitschrift für Physik*, 36, 657 (1926) ; *Zeitschrift für Physik*, 37, 745 (1927) ; *Zeitschrift für Physik*, 42, 93 (1927) ; *Zeitschrift für Physik*, 43, 805 (1927).

²⁴⁷ Article [41] p. 189.

de ces règles, Mulliken avait mis en évidence le fait que chaque m_l reste inchangé lors de la formation de la molécule²⁴⁸.

Dans l'article [44], Mulliken poursuit ses recherches dans le même sens et il détermine les états électroniques des atomes résultant de la dissociation de chaque état moléculaire. Le problème est le suivant, étant donné une configuration et des états moléculaires connus, quels sont les états des atomes ou ions obtenus lors de la dissociation de la molécule par augmentation du nombre quantique de vibration.

Cette discussion sur la relation entre molécule et atomes séparés va permettre à Mulliken d'introduire l'énergie de formation d'une molécule.

Rappelons que lorsque deux noyaux se rapprochent pour former une molécule, le nombre quantique principal de certains électrons augmente pour satisfaire le principe de Pauli²⁴⁹ et la transition vers l'atome unifié.

Quelles sont les conséquences de l'existence d'électrons promus sur l'énergie de la molécule ?

Mulliken partage l'énergie en énergie potentielle de répulsion entre les noyaux des atomes ($N.E > 0$, nuclear energy) et en énergie potentielle d'interaction de chaque électron placé dans le champ des noyaux plus celui des autres électrons ($B.E. < 0$, binding energies).

²⁴⁸ Ces règles sont détaillées par Mulliken dans l'article [41] p. 199.

²⁴⁹ W. Pauli, « Über den Zusammenhang des Abschlusses der Komplexstruktur der Spektren. » *Zeitschrift für Physik*, 31, 765-785 (1925). Dans un atome, deux atomes ne peuvent avoir leurs quatre nombres quantiques identiques, c'est à dire être dans le même état.

Quand la distance internucléaire r est grande et diminue, B.E. doit augmenter plus vite que N.E..

Pour $r = r_e$, l'énergie totale est minimum.

Pour $r < r_e$, la répulsion nucléaire N.E. augmente plus vite que B.E..

L'énergie de dissociation de la molécule est donnée par :

$$D = E_{\infty} - E_{r_e} = [(B.E.)_{r_e} - (B.E.)_{\infty}] - [(N.E.)_{r_e}]^{250}$$

De cette étude émergent un nouveau concept : le pouvoir liant (Bonding Power).

Jusqu'alors, les chimistes connaissaient les électrons liants et les électrons non liants. Maintenant, nous allons attribuer un pouvoir liant aux électrons, Mulliken en donne deux définitions :

1 - energy-bonding-power qui joue sur D .

2 - distance-bonding-power qui joue sur r_e .

Compte tenu du fait que les énergies de liaison ne sont pas connues avec précision, Mulliken préférera la deuxième définition. Ainsi, les électrons dont la présence dans la molécule tend à augmenter son énergie de dissociation D ou à diminuer la distance internucléaire se voient attribuer un pouvoir liant positif.

²⁵⁰ R. S. Mulliken, *Selected papers of Robert S. Mulliken*, Edited by D.A. Ramsay and J. Hinze, The University of Chicago Press, Chicago and London (1975), p. 99 ; article [41] p. 105.

Les électrons non promus (dont l'orbite est en général de la taille de r_0) ont un fort pouvoir liant tandis que les électrons promus ont un pouvoir liant nul, voire négatif.

Herzberg²⁵¹, qui travaillait sur les spectres des molécules diatomiques, travaux pour lesquels il recevra le prix Nobel de Chimie²⁵² en 1971, introduit les concepts d'électrons liants et antiliants, les électrons antiliants étant justement ceux dont le pouvoir liant est négatif. Dans N_2 les électrons $3p\sigma$ et $2p\pi$ sont les électrons liants car ils s'apparient lors de l'union des deux atomes d'azote. Herzberg était convaincu de la valeur de l'approximation monoélectronique, cette approche permettait de distinguer les états liants ou antiliants des molécules diatomiques selon que l'approche de deux atomes conduisait ou non à une nouvelle surface nodale de la fonction d'onde. Les effets liants et antiliants étaient alors difficiles à comprendre mais ces concepts seront mieux appréhendés par le biais du travail de Lennard-Jones que nous étudierons au chapitre suivant. Par ailleurs, il proposait aussi une règle permettant de déterminer le nombre de liaison d'une molécule diatomique homonucléaire²⁵³. Il s'agit d'effectuer la demi-différence entre le nombre d'électrons favorisant la liaison et ceux la défavorisant. Dans le cas de molécules C_2 , N_2^+ , N_2 , O_2^+ , O_2 , et F_2 le nombre de liaison est respectivement 2 ; 2,5 ; 3 ; 2,5 ; 2 et 1. Cette règle peut aussi être appliquée dans le cas des molécules diatomiques hétéronucléaires faiblement polaires comme NO et CO dont la configuration est la suivante :

²⁵¹ G. Herzberg, *Zeitschrift für Physik*, 57, 601 (1929).

²⁵² « For his contributions to the knowledge of electronic structure and geometry of molecules, particularly free radicals.»

²⁵³ G. Herzberg, *Zeitschrift für Physik*, 57, 601 (1929)

$$(1s_a)^2(1s_b)^2(\mathbf{s} 2s)^2(\mathbf{s}^* 2s)^2(\mathbf{p} 2p)^4(\mathbf{s} 2p)^p(\mathbf{p}^* 2p)^q(\mathbf{s}^* 2p)^0$$

Pour CO, $p = 2$ et $q = 0$; pour NO, $p = 2$ et $q = 1$ ce qui donne 3 liaisons dans le cas de CO et 2,5 dans le cas de NO.

4.3.3.3.3 - Remarque sur l'inversion des niveaux ${}^2\Pi$ des molécules analogues aux alcalins.

A l'origine, l'article [41] avait pour objectif d'expliquer un défaut important dans les analogies observées entre les trois états de BO, CO^+ et CN et ceux Na. Si l'on considère que dans l'atome de Na, l'état 2P est 'normal', les états ${}^2\Pi$ sont inversés [figure 27].

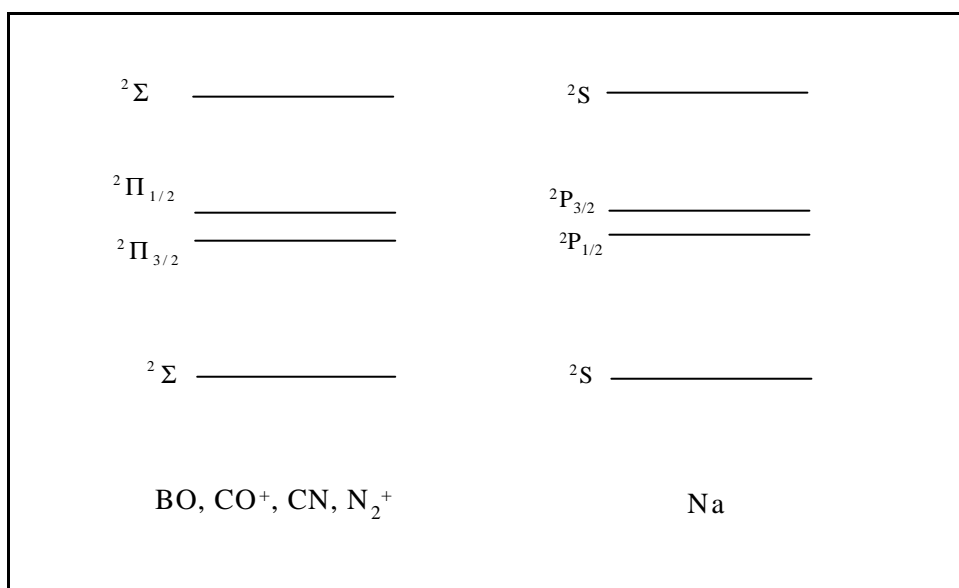


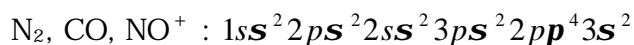
Figure 27 - Inversion des niveaux d'énergie.

L'explication de l'inversion des niveaux dans les molécules avait des implications quant à l'attribution des configurations électroniques.

Cette inversion avait été mise en évidence par F. A. Jenkins²⁵⁴ qui travaillait alors à Harvard avec Mulliken, dans une étude du spectre de BO. Il manquait un certain nombre de raies dans les transitions ${}^2\Pi_{3/2} \rightarrow {}^2\Sigma$ et ${}^2\Pi_{1/2} \rightarrow {}^2\Sigma$. La même chose avait été mise en évidence dans le spectre de CO⁺.

Comment expliquer cette inversion ?

Examinons tout d'abord la configuration la plus probable de l'état fondamental de N₂ et CO.



Comme nous l'avons déjà dit, les électrons de $2ps$, $3p\sigma$ et $3s\sigma$ sont appelés électrons promus parce qu'ils correspondent aux électrons $1s$, $2s$ et $2ps$ des atomes séparés. Les configurations de BO, CN et CO⁺ peuvent être déduites de celle de N₂, il suffit d'ôter un électron sur $3s\sigma$ pour l'état fondamental, un électron sur $2pp$ pour le premier état excité et un électron sur $3ps$ pour le second état excité. L'ensemble $(2pp)^3$ du second état excité ${}^2\Pi$ est « *le point clé* »²⁵⁵, permettant d'expliquer l'inversion observée de cet état.

On ne pouvait pas interpréter l'inversion en termes de configuration similaire à celle de l'atome de sodium, c'est à dire une couche saturée et un électron s : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$.

²⁵⁴ F. A. Jenkins, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 13, 496 (1927). Il sera plus tard professeur à l'Université de Californie à Berkeley avec R. T. Birge.

²⁵⁵ « *the key point* », R. S Mulliken, «The path to molecular orbital theory.» *Pure and Applied Chemistry*, 24, 203-215 (1970), p. 208. [227].

« *The simplest assumption is that the inverted $^2\Pi$ of BO, CO^+ , CN corresponds, like the inverted 2P ground state of a halogen atom, to a configuration of closed shells minus one p electron.* »²⁵⁶

L'électron p manquant était certainement un électron $2p$, puisque le niveau $2p$ d'un atome avec 6 électrons équivalents est subdivisé en deux sous niveaux avec :

2 électrons sur $2ps$ et 4 électrons sur $2pp$.

Seules les configurations de N_2^+ et CO^+ suivantes, permettent d'interpréter l'inversion :

$^2\Sigma$ (A)(mps)²($2pp$)⁴(nxS) de plus basse énergie.

$^2\Pi$ (A)(mps)²($2pp$)³(nxS)²

$^2\Sigma$ (A)(mps)($2pp$)⁴(nxS)² de plus haute énergie.

x est s ou d .

4.3.3.3.4 – Conclusion.

Le problème du choix de la corrélation des états moléculaires avec les états de l'atome unifié ou ceux des atomes séparés n'était pas encore complètement résolu. Rappelons que lors de l'union de deux atomes dans des états donnés, il peut résulter plusieurs états moléculaires, tous n'étant pas stables.

La détermination des états moléculaires s'étendra sur une longue période, ce n'est qu'en 1932 que Mulliken présentera un article

²⁵⁶ Article [41] p. 110.

complet [67] sur le sujet. Cet article est l'aboutissement d'une série constituée des articles [53], [59] et [67] traitant de l'interprétation des spectres de bandes. Cet ensemble était destiné à la publication d'un livre mais Mulliken abandonna son projet alors qu'il rencontrait des difficultés dans la compréhension du phénomène de prédissociation²⁵⁷ et qu'il avait commencé à travailler sur les extensions de la théorie aux molécules polyatomiques.

4.3.3.4 – Diagramme de corrélation : le lien entre les atomes séparés et l'atome unifié.

« This diagram is most important. It has been said of it that it might well be on the walls of chemistry buildings, being almost worthy to occupy a position beside the Mendeléef periodic table so frequently found thereon. Just as the latter affords an understanding of the structure of atoms so does the former afford an understanding of the structure of molecules »²⁵⁸. »²⁵⁹

Le diagramme de corrélation est publié dans l'article [67], il permet de comprendre la relation entre la molécule et l'atome unifié d'une part et la molécule et les atomes séparés d'autre part.

Nous avons déjà dit que Mulliken souhaitait mettre en place un principe de construction pour les molécules, mais c'était beaucoup plus compliqué que dans le cas des atomes. Rappelons que dans les molécules, les types d'orbitales sont beaucoup plus nombreux que dans le cas des atomes. De plus, l'énergie de ces orbitales varie

²⁵⁷ Articles [42], [50], [64], [187] « Some neglected subcases of predissociation in diatomic molecules », *Journal of Chemical Physics*, 33, 247-252 (1960). La prédissociation est une transition non radiative d'un état électronique donné à un état électronique non liant.

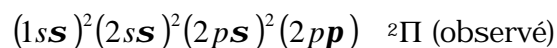
²⁵⁸ J.H. Van Vleck et A. Sherman, *Review of Modern Physics*, 7, 167 (1935).

²⁵⁹ C. Coulson, *Valence*, 2^{de} édition, Oxford University Press, (1961).

en fonction du numéro atomique des atomes constituant la molécule, de la distance entre les noyaux et de la répartition de la charge entre les noyaux.

Le cas des molécules diatomiques hydrogénées était le plus simple puisque l'ordre des orbitales y est le même que pour l'atome unifié correspondant (CH similaire à N).

Sur la figure 28, les états de l'atome d'azote, de configuration $1s^2 2s^2 2p^3$, sont représentés à gauche, un état fondamental 4S et deux états excités 2D et 2P . Imaginons que nous séparions le noyau de l'atome d'azote en deux de telle façon que le système électronique de l'atome soit soumis à un champ électrique de symétrie axiale, les états atomiques 4S , 2D et 2P sont alors transformés en états moléculaires $^4\Sigma$, $^2\Sigma^-$, $^2\Pi$, $^2\Delta$, $^2\Sigma^+$, $^2\Pi$. Connaissant les états de CH, représentés à droite en notation atomique, on en déduit les nombres quantiques individuels c'est à dire les configurations correspondant à chaque état, $^2\Sigma^-$, $^2\Pi$, $^2\Delta$, $^2\Sigma^+$ connus.



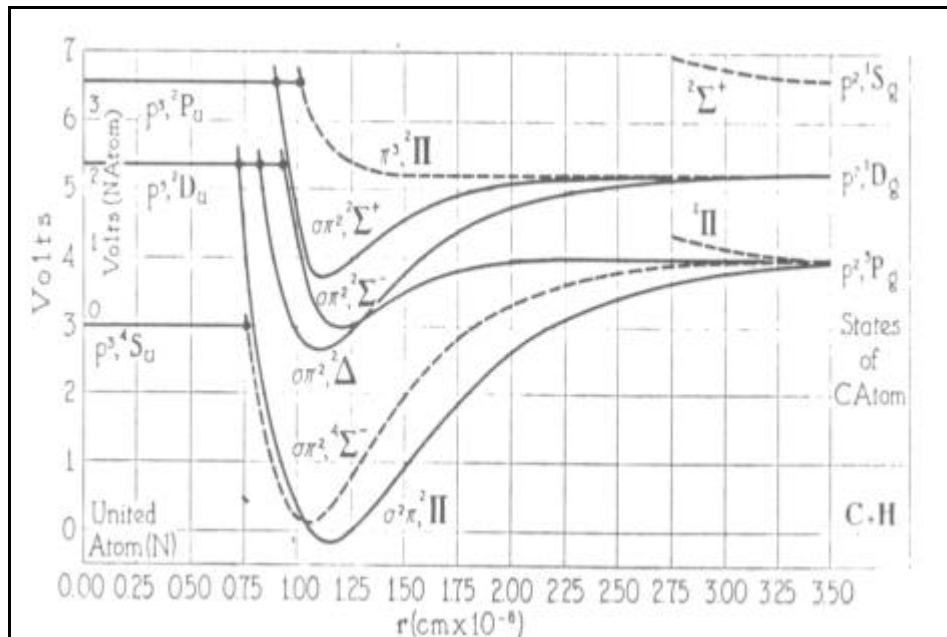


Figure 28 - Courbe d'énergie potentielle de la molécule CH²⁶⁰.

Par contre, dans le cas des molécules non hydrogénées, comme N₂ et CO, par exemple, il en va tout autrement. Alors que dans la molécule CH et l'atome unifié correspondant N, nous avons le même ordre des orbites, l'ordre observé dans les molécules N₂ et CO est différent de celui observé dans l'atome unifié correspondant, le silicium (Si). Dans le cas des molécules non hydrogénées, la nature et l'ordre des orbites ressemblent davantage à ceux des atomes séparés.

Les diagrammes de corrélation permettent de visualiser la forme et l'énergie de liaison des orbitales en fonction de la nature des atomes constituant la molécule et en fonction de la distance entre les noyaux. On retrouve ici une version plus sophistiquée des diagrammes mis en œuvre par Hund. Le diagramme de la figure 29 est établi pour des molécules homopolaires. En abscisse est portée

²⁶⁰ Article [67]. Figure 36, p. 5.

ξ^{261} (rapport de la distance internucléaire r au diamètre moyen de l'orbite électronique d). L'ordonnée représente l'énergie de liaison. A droite, les ordonnées sont proportionnelles au logarithme de l'énergie de liaison des électrons d'un atome d'azote ; à gauche, les ordonnées concernent l'atome de silicium.

Partons de la droite, le diagramme montre que lorsque ξ diminue les niveaux d'énergie des atomes (ici N) se séparent sous l'effet du champ électrique créé par l'autre atome. Si l'on part de la gauche (atome de Si) l'augmentation de ξ correspond aussi à une séparation des niveaux d'énergie. Les différents niveaux d'énergie ainsi obtenus sont mis en corrélation pour donner les niveaux d'énergie des orbitales des molécules.

²⁶¹ Pour d constant, ξ diminue avec r . Pour r constant, ξ diminue quand d augmente c'est à dire pour des électrons plus externes. $\xi \gg 1$ pour les électrons les plus internes, $\xi > 1$ pour les électrons les plus externes, $\xi < 1$ pour les électrons excités.

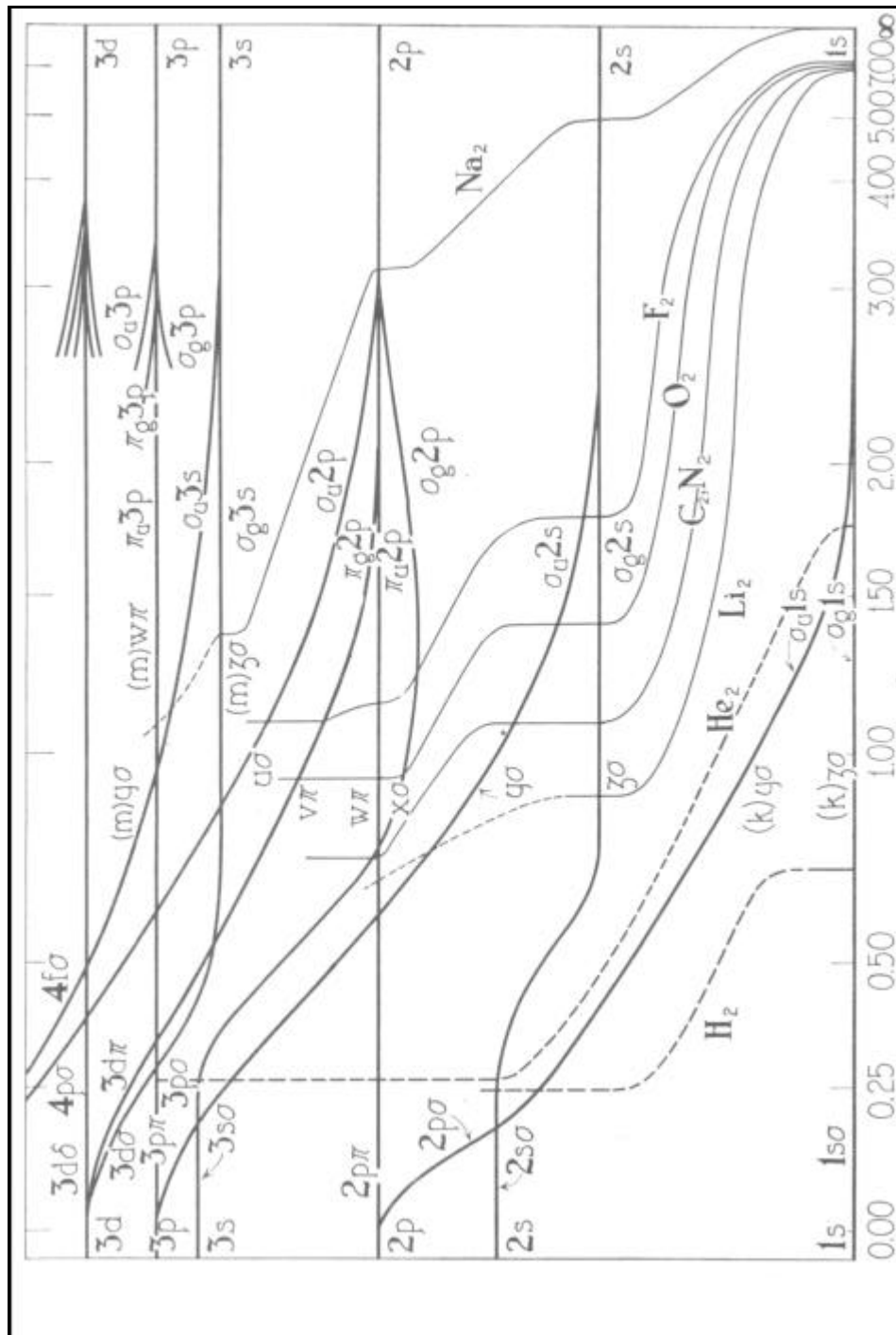


Figure 29 - Diagramme de corrélation des molécules homopaires²⁶².

²⁶² Article [67]. Figure 43, p. 40.

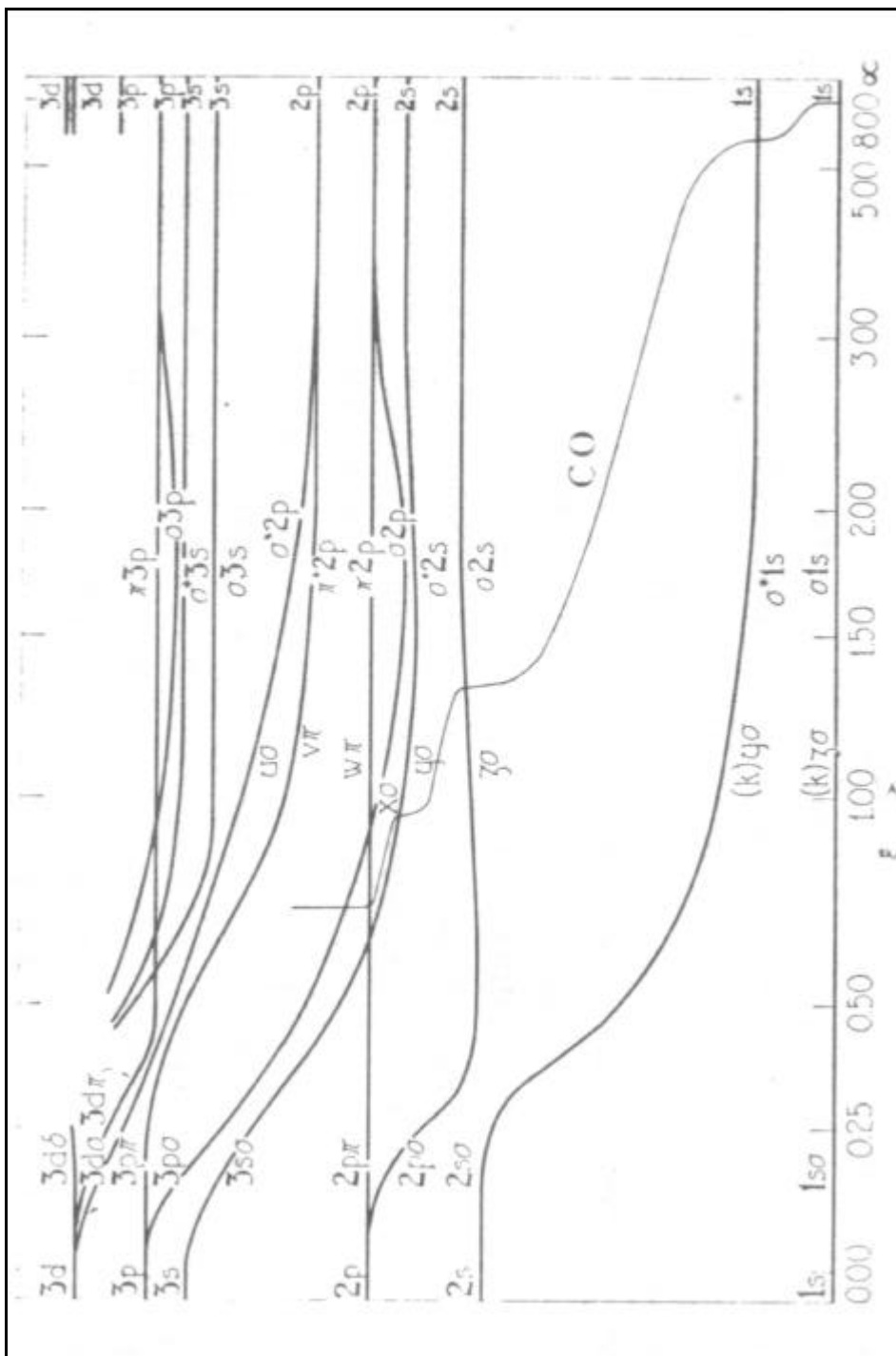


Figure 30 - Diagramme de corrélation des molécules hétéropolaires²⁶³.

²⁶³ Article [67]. Figure 44, p. 41.

4.4 – Conclusion.

« Although quantum mechanics has not yet reached the point of accounting in detail for all the facts of valence, it does very definitely give the solution of the more general problem of why it is that atoms are capable of forming molecules at all. Quantum theory, following experiment, demands the existence of discrete stationary states of energy, for molecules as well as for atoms. It shows further that in each such stationary state the electrons may be thought of as moving in what used to and may still with reservations, be called orbits. And finally it shows, in outline at least, how when two or more atoms come together, the orbits of their electrons can be altered in a perfectly continuous manner to give the appropriate electron orbits of the molecule. »²⁶⁴

Nous venons d'étudier comment l'étude des spectres moléculaires à l'aide de la théorie quantique avait permis l'émergence du concept d'orbite moléculaire, fournissant ainsi une façon de déduire le comportement des électrons dans la molécule diatomique. L'aspect qualitatif des études menées jusqu'ici limitait les prévisions, il fallait aller plus loin et disposer d'une représentation analytique adéquate de ces orbitales qui permettrait d'en calculer l'énergie, de plus, ce modèle ne s'appliquait encore qu'aux molécules diatomiques.

²⁶⁴ Article [60] p. 350.

Chapitre 5

DES ORBITALES MOLECULAIRES A LA CHIMIE QUANTIQUE.

« *What are the electrons really doing in molecules?* » ²⁶⁵

5.1 – Introduction.

Il semblait naturel d'essayer d'étendre le concept d'orbite moléculaire, aux molécules polyatomiques.

Comment passer des molécules diatomiques aux molécules polyatomiques ?

Dans les molécules diatomiques, le seul facteur susceptible de varier est la distance internucléaire, alors que dans le cas des molécules polyatomiques la position relative des atomes dans l'espace peut changer.

Plusieurs approches issues du concept d'orbite moléculaire vont se développer. Nous parlerons d'abord du rôle des « mathématiciens » anglais, puis nous étudierons les travaux de Hückel sur les molécules insaturées, enfin nous développerons les « Orbitales de Mulliken ». L'approche de Hund et Mulliken donnait une image un peu déroutante de la molécule, les électrons étant délocalisés sur l'ensemble de la molécule, la liaison chimique se diluait sur

²⁶⁵ Titre de l'allocution prononcé par Mulliken à l'occasion de la remise de la « G. N. Lewis Gold Medal », California Section of the American Chemical Society. » en 1960. Lors de ce discours il redira toute l'importance de Lewis dans sa recherche. R. S. Mulliken, *Selected papers of Robert S. Mulliken*, Edited by D.A. Ramsay and J. Hinze, The University of Chicago Press, Chicago and London (1975), p. 13.

l'ensemble des noyaux. Hund sera le premier à tenter de concilier l'intuition du chimiste et la théorie des orbitales moléculaires²⁶⁶ en traitant du problème de localisation en 1931-1932.

5.2 – Comment étudier les molécules polyatomiques ?

5.2.1 – Quel est le rôle de la Grande-Bretagne ?

Nous avons choisi trois représentants²⁶⁷ de cette période, John E. Lennard-Jones (1894-1954), Douglas R. Hartree (1897-1958) et Charles Alfred Coulson (1910-1974). Tous les trois furent à un moment ou à un autre professeur de mathématiques et souhaitaient que la chimie utilise un langage plus rigoureux. Pour ce faire, ils mirent en œuvre des techniques et méthodes mathématiques adaptées aux problèmes de la chimie. Ils favoriseront ainsi considérablement l'essor de la chimie quantique.

- John E. Lennard-Jones (1894-1954).

En 1912, il fait des études de mathématiques à l'Université de Manchester ; de 1919 à 1922, il enseigne les mathématiques à Manchester ; de 1922 à 1925 il prépare son doctorat à Cambridge ; de 1925 à 1927, il est professeur de physique mathématique à l'Université de Bristol ; de 1927 à 1932, professeur de physique théorique puis de 1932 à 1953, professeur de chimie théorique à Cambridge occupant ainsi la première chaire de chimie théorique d'Angleterre.

²⁶⁶ F. Hund, *Zeitschrift für Physik*, 73, 1 (1931) ; *Zeitschrift für Physik*, 74, 565 (1932).

²⁶⁷ A. Simões et K. Gavoglu, « Quantum Chemistry in Great Britain: Developing a Mathematical Framework for Quantum chemistry. » *Studies in History and Philosophy of Modern Physics*, Vol. 31, No 4, 511-548 (2000).

En 1929, il découvre la théorie quantique alors qu'il est chez Max Born à Göttingen. Il est alors persuadé que cette nouvelle théorie va lui permettre de résoudre quelques problèmes de physique²⁶⁸ qu'il avait lui-même abordé.

En septembre 1929, au cours d'un meeting, organisé par la Faraday Society, se déroulant à Bristol, Lennard-Jones fait une communication dans laquelle il propose une approximation permettant d'estimer la forme mathématique, la symétrie et l'énergie d'une orbite moléculaire dans le cas des molécules diatomiques. Il cherche à décrire le comportement d'un électron par une fonction d'onde moléculaire :

« L'équation de Schrödinger pour un électron (de masse m) sous l'influence de deux noyaux de charge ze est :

$$\nabla^2 \mathbf{y} + \left(\frac{8\mathbf{p}^2 m}{h^2} \right) \left(E + \frac{ze^2}{r_1} + \frac{ze^2}{r_2} + \Omega(R) \right) \mathbf{y} = 0$$

où R est la distance entre les noyaux et $\Omega(R)$ est le potentiel des forces qui ne dépendent que de la distance internucléaire. Quand $R \rightarrow \infty$, l'équation tend, naturellement, vers celle de l'atome d'hydrogène avec une charge nucléaire ze sur A_1 . On en connaît les solutions. Pour un nombre quantique total n , il y a n^2 solutions avec la même énergie E_n dont $\mathbf{y}_{n,l,m}$ est caractéristique. De même il existe des solutions correspondantes $\mathbf{c}_{n,l,m}$ avec la même énergie en ce qui concerne le noyau A_2 ; \mathbf{y} et \mathbf{c} sont des fonctions des

²⁶⁸ J. E. Lennard-Jones, *Proceedings of Royal Society of London*, A 107, 636 (1925). Au début de sa carrière il avait été confronté au problème concernant la nature des forces entre les atomes ou les ions dans un gaz ou un cristal et pensait donc pouvoir résoudre ce problème avec la nouvelle théorie.

coordonnées θ , φ , \mathbf{f} respectivement, comme nous l'avons montré dans la figure [Figure 1-VIII] ; \mathbf{f} est l'angle azimutal qui détermine la position du plan PA_1A_2 par rapport à A_1A_2 .

En utilisant la méthode de Heitler et London, nous trouvons que les fonctions propres moléculaires appropriées sont

$$\Phi'_{n,l,m} = \frac{y_{n,l,m} - c_{n,l,m}}{\sqrt{2(1 - S_{n,l,m})}} \quad \text{et} \quad \Phi'_{n,l,m} = \frac{y_{n,l,m} + c_{n,l,m}}{\sqrt{2(1 + S_{n,l,m})}}$$

$S_{n,l,m} = \int y_{n,l,m} c_{n,l,m} d\mathbf{t}$ est une intégrale étendue à tout l'espace. Ces solutions sont seulement des approximations d'ordre zéro et valables uniquement pour de grandes valeurs de R . »²⁶⁹

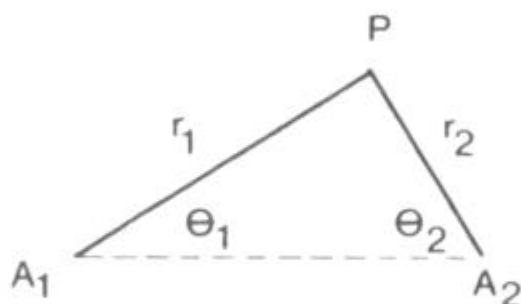


Figure 1-VIII: Coordonnées de Lennard-Jones.

Si nous examinons à nouveau le diagramme de corrélation [figures 29 et 30], quand la distance interatomique tend vers l'infini, nous constatons qu'une orbite moléculaire peut-être

²⁶⁹ J. E. Lennard-Jones, « The Electronic Structure of Some Diatomic Molecules. » *Transactions of the Faraday Society*, 25, 668 (1929). Cité par B. Vidal, *La liaison chimique : le concept et son histoire*, Librairie philosophique J. Vrin, Paris (1989), p. 169.

considérée comme étant l'une ou l'autre des orbitales atomiques. D'après le principe de superposition²⁷⁰, nous savons qu'une combinaison linéaire des fonctions d'ondes atomiques peut convenir comme approximation d'une fonction d'onde moléculaire.

L'idée d'exprimer une orbite moléculaire comme une combinaison linéaire d'orbitales atomiques est attribuée à Lennard-Jones, mais deux autres chercheurs avaient mis en œuvre une méthode similaire dans des domaines peu différents. En 1928, Pauling²⁷¹ avait traité la molécule H_2^+ en faisant intervenir les formes $H H^+$ et $H^+ H$. En 1928, Félix Bloch²⁷², de Leipzig, avait quant à lui, appliqué la méthode aux solides.

- Douglas Rayner Hartree (1897-1958).

En 1926, il obtient un doctorat à Cambridge pour un travail portant sur « Quelques applications quantitatives de la théorie des spectres de Bohr »²⁷³ traité à l'aide de l'ancienne mécanique quantique ; de 1926 à 1929, il est professeur de mathématiques appliquées à Manchester ; de 1929 à 1937, professeur de physique théorique, puis de 1946 à 1958, professeur de physique mathématique à Cambridge.

Dès la parution des articles de Heisenberg et Schrödinger, Hartree se lance dans la description des atomes à plusieurs électrons à l'aide de la nouvelle mécanique quantique.

²⁷⁰ Principe de superposition : lorsque deux fonctions d'ondes y_1 et y_2 décrivent l'état d'un système alors la somme $y_1 + y_2$ est une fonction d'onde qui décrit aussi le système

²⁷¹ L. Pauling, *Chemical Review*, 5, 173 (1928).

²⁷² F. Bloch, *Zeitschrift für Physik*, 52, 555 (1928) ; *Zeitschrift für Physik*, 57, 545 (1929).

²⁷³ « Some Quantitative Application of Bohr's Theory of Spectra. »

En 1928, il publie trois articles²⁷⁴ importants. Dans le premier article, il reprend son travail de thèse avec l'aide de la nouvelle mécanique quantique. Dans les deux suivants, il développe l'approximation du champ auto cohérent (Self Consistent Field : SCF) [voir Annexe A.1.3]

Pour un système à n électrons, Hartree propose donc une fonction d'onde produit des n fonctions monoélectroniques postulés a priori. $\mathbf{Y}_{(1,2,..n)} = \mathbf{Y}_{(1)}\mathbf{Y}_{(2)}\dots\mathbf{Y}_{(n)}$. Cet ensemble permet de résoudre l'équation de Schrödinger dont la solution est un nouvel ensemble de fonctions qui seront à leur tour utilisées à nouveau pour résoudre l'équation d'onde. On procède ainsi de manière itérative jusqu'à ce que le système atteigne sa cohérence interne. Le problème, c'est que le produit de Hartree n'est pas une fonction antisymétrique.

Slater²⁷⁵ mettra en évidence les bases théoriques de cette approximation que Hartree présentait comme empirique. En 1930, V. Fock²⁷⁶ (1898 - 1974) applique la méthode du champ auto cohérent en utilisant une fonction d'onde des différents électrons dépendant des coordonnées spatiales et des coordonnées de spin qui elle, est antisymétrique.

La méthode de Hartree-Fock s'appliquera aux molécules comme aux atomes, elle nécessite de lourds calculs qui ne seront efficacement conduits qu'avec le développement de l'informatique.

²⁷⁴ D. R. Hartree, « The wave Mechanics of an Atom with a Non Coulomb central Field », *Proceedings Cambridge Philosophical Society*, 24, 89 (1928) ; *Proceedings Cambridge Philosophical Society*, 24, 111 (1928) ; *Proceedings Cambridge Philosophical Society*, 24, 426 (1928).

²⁷⁵ J. C. Slater, *Physical Review*, 32, 339 (1928)

²⁷⁶ V. Fock, *Zeitschrift für Physik*, 61, 126 ; 62, 795 (1930).

- Charles Coulson (1910-1974).

De 1932 à 1936, il prépare son doctorat sous la direction de Fowler à Cambridge ; de 1936 à 1951 il est professeur de physique théorique à Londres ; de 1951 à 1973 professeur de mathématiques²⁷⁷ à Oxford puis en 1973, professeur de chimie théorique dans la chaire créée à son intention.

En 1933, il assiste à une conférence de Mulliken qui va attirer son attention sur les orbitales moléculaires. Il dira plus tard avoir été très impressionné par l'explication de la double liaison carbone-carbone de l'éthylène et par l'utilisation de la théorie des groupes dans la description des molécules proposées par Mulliken.

A partir de 1936, il développera des méthodes permettant de comparer la théorie des orbitales moléculaires et la théorie de la liaison de valence, puis il contribuera à l'extension de l'usage des orbitales moléculaires et de l'approximation SCF aux molécules polyatomiques.

Coulson avait une vision très personnelle des relations entre les chimistes et les mathématiciens :

*« The theoretical chemist is not a mathematician, thinking mathematically, but a chemist, thinking chemically. »*²⁷⁸

Il précisait que ce sont les faits expérimentaux de la chimie qui donnent forme aux solutions de l'équation de Schrödinger et que par conséquent on pouvait dire :

²⁷⁷ Rouse Ball Chair of Mathematics.

²⁷⁸ C. Coulson, *Valence*, 2nd edn. Oxford University Press. London (1961) p.vii. Cité par G. Bram et N. Trong Anh, « The difficult marriage of theory and French organic chemistry in the 20th century. » *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, 424, 201-206 (1998), p. 205

*« That chemistry could be said to be solving the mathematicians' problems and not the other way around. »*²⁷⁹

Les Anglais ont abordé la chimie sous un angle différent. En reformulant les problèmes et en élaborant des méthodes d'approximation, ils firent de la chimie un problème de mathématiques appliquées. Ces travaux ont fourni un cadre mathématique à la chimie quantique et sans doute facilité l'accès des chimistes aux théories quantiques de la liaison chimique.

5.2.2 – L'approche de Hückel.

Hückel est né à Berlin le 9 août 1896. Son père, médecin, était très intéressé par les sciences naturelles et il avait agencé un laboratoire de chimie dans la cave de sa maison à Göttingen. En 1917, il entre à l'Université de Göttingen pour étudier la physique et les mathématiques, il suivra les cours de Hilbert.

En 1920, Hückel débute une thèse, « Scattering of X-rays by liquids crystals » sous la direction de Debye, mais ces recherches n'aboutirent à rien d'intéressant. En 1921, Debye part à Zürich, Hückel se voit alors proposer un poste d'assistant d'Hilbert mais il choisit plutôt de travailler avec Born, à Göttingen, sur les spectres de rotation des molécules polyatomiques à l'aide de la théorie quanta.

Fin 1922, Debye demande à Hückel de le rejoindre à Zürich pour travailler sur les électrolytes forts, il accepte volontiers car finalement il n'aimait pas tellement travailler avec Born. Mais, il tombe malade et doit quitter Zurich.

²⁷⁹ C. Coulson, « Inaugural Lecture. » Coulson Papers, Bod. Oxford. Cité par M.-J. Nye, *From chemical philosophy to theoretical chemistry*, University of California Press, London (1993), p. 277.

En 1928, suivant les conseils de Debye qui pensait que la théorie quantique était susceptible de proposer des débouchés intéressants pour la chimie, Hückel reprend ses travaux de recherches et commence, seul, l'étude des mathématiques et de la théorie quantique à Göttingen. Puis il décide d'aller à Copenhague où Bohr lui présente l'article de Heitler et London dont il n'avait pas encore eu connaissance. Hückel pense que Bohr fut très stimulant dans son travail. C'est en 1929, à Copenhague, qu'il commence ses calculs de mécanique quantique sur la double liaison C=C, il continuera ses recherches à Leipzig où se trouvait alors Hund et Heisenberg

D'après Hückel, les chimistes ne possédaient aucune théorie permettant de décrire la double liaison carbone-carbone. Ils disposaient d'un ensemble de concepts tels que : la valence – la valence dirigée – la valence saturée – le modèle tétraédrique du carbone – l'interprétation de la double liaison C=C comme l'assemblage de deux tétraèdres par un côté. Ils connaissaient quelques grandeurs thermodynamiques caractéristiques de la double liaison C=C ; l'existence d'isomères cis et trans très probablement due à quelques caractéristiques structurales liées à l'empêchement de la rotation autour de la double liaison.

*« It was not based on theory, it was only an inaccurate picture. »*²⁸⁰

Dans un premier temps, Hückel avait tenté d'expliquer l'impossible rotation par le biais d'interactions mécaniques entre les substituants. Mais après plusieurs essais, force était de constater que cette impossibilité était plus probablement due à la liaison

²⁸⁰ E. Hückel, « Interview with Erich Hückel. » *Journal of Chemical Education*, Vol 49, Number 1, January (1972), p. 3.

elle-même. Ceci laissait supposer que les électrons de la liaison C=C étaient distribués de telle façon qu'ils stabilisaient un arrangement dans lequel les atomes de carbone, la double liaison et les quatre autres atomes liés aux carbones étaient dans un même plan.

*« The explanation of the chemical fact - in agreement with the conception of the chemists - can only be found in the nature of the double bond. »*²⁸¹

Son premier article «Zur Quantentheorie der Doppelbindung»²⁸² montre toute sa maîtrise de la théorie quantique et de la chimie organique. Il s'attaque au problème de la structure des alcènes liée à l'empêchement de la libre rotation autour de la double liaison et tente de donner une explication quantique à la valence dirigée.

Il commence par un récapitulatif des faits connus relatifs à l'absence de rotation et il conclut :

« All in all these considerations show that we can assume it is impossible to explain the stability of the double bond with respect to torsion from a classical understanding of the forces. The fact that isomers transform into each other under the influence of ultraviolet light forms a further argument for the idea that the basis for the behaviour of the double bond

²⁸¹ E. Hückel, «Zur Quantentheorie der Doppelbindung.» *Zeitschrift für Physik*, 60, 423-456 (1930), p. 432-433. Cité par A. Karachalios, «On the Making of Quantum Chemistry in Germany.» *Studies of History and Philosophical Modern Physics*, Vol. 31, No 4, 493-510 (2000), p. 497.

²⁸² E. Hückel, «Zur Quantentheorie der Doppelbindung.» *Zeitschrift für Physik*, 60, 423-456 (1930).

lies in the quantum-theoretically treated electronic structure of the double bond. »²⁸³

Hückel utilise la méthode des orbitales moléculaires telle que développée par Lennard-Jones. A la parution de son article, Lennard-Jones lui adressa ses félicitations :

*« Your work is a most valuable extension, which should be of great interest to chemists. »*²⁸⁴

Il traite donc la molécule d'éthylène en partant du modèle que Lennard-Jones avait mis en œuvre pour décrire la molécule de dioxygène. Il imagine le passage du dioxygène à l'éthylène en séparant deux noyaux d'hydrogène des noyaux d'oxygène. Il suppose que les deux liaisons de la molécule d'éthylène ne sont pas équivalentes. La différenciation des deux liaisons (σ et π) est un point tout à fait important de sa démarche. L'une des liaisons est décrite par une fonction d'onde dont le plan nodal coïncide avec le plan de la molécule, la distribution des charges située dans un plan perpendiculaire de part et d'autre du plan de la molécule stabilise la structure plane de la molécule. La formation de cette distribution de charge (π) est un effet quantique sans analogue classique. L'autre liaison (σ) est décrite par une fonction d'onde de symétrie axiale, l'axe de symétrie étant l'axe de la liaison C-C et n'a aucun effet sur la stabilisation de la structure plane.

Voici donc comment il explique l'empêchement de la rotation.

²⁸³ E. Hückel, « Zur Quantentheorie der Doppelbindung. » *Zeitschrift für Physik*, 60, 423-456 (1930). « On the quantum theory of the double bond. » Traduction : H. Hettema, *Quantum Chemistry. Classic Scientific Papers*. World Scientific Publishing (2000), p. 463.

²⁸⁴ E. Hückel, Kasten 6, Mappe 5.111, Letter from J. E. Lennard-Jones to Hückel, 29 January 1930. Cité par A. Karachalios, « On the Making of Quantum Chemistry in Germany. » *Studies of History and Philosophical Modern Physics*, Vol. 31, No 4, 493-510 (2000), p. 499.

« This could be explained as follows: When marking a plane in a molecule, the electron functions (L- shell) of the carbon atoms are differentiated into three whose wave functions are symmetrical to the plane of the molecule and one which is antisymmetric to this plane, i.e., has a node. The first three are the so-called hybridized functions, which form with the three neighboring atoms the “s” bonds. The fourth is the antisymmetric function called the “p” function. The bond, which corresponds to the second line of the “double bond”, arises from the effect of this p function with its neighboring atoms. The charge distribution of these atoms around the double is stabilized. »²⁸⁵

Ceci résultait davantage de considérations qualitatives que d'un calcul. Il y avait d'abord des considérations énergétiques, les électrons σ sont davantage liés que les électrons π , puis des considérations de symétrie, π et σ n'ont pas la même symétrie.

Hückel va ensuite s'intéresser aux composés aromatiques. Il ne se souvient plus exactement comment il a décidé de travailler sur le benzène mais très probablement, son frère Walther, chimiste organicien, avait influencé son orientation. Selon lui, de toute façon, en tant que chimiste, il était évident de se tourner vers ce problème dont son entourage disait qu'il était trop compliqué.

Kekulé avait montré l'équivalence des six liaisons carbone-carbone du benzène²⁸⁶ et avait proposé les représentations de la [figures 4 et 15].

²⁸⁵ E. Hückel, « Interview with Erich Hückel » *Journal of Chemical Education*, Vol 49, Number 1, January (1972), p. 3

²⁸⁶ Pour une étude détaillée du benzène voir l'article de Stephen G. Brush « Dynamics of Theory Change in Chemistry : Part 1. The Benzene

En 1931 et 1932, Hückel publie trois articles²⁸⁷ portant sur les molécules aromatiques et autres composés insaturés.

L'idée directrice et fondamentale est qu'apparemment, la molécule de benzène doit être vue comme un tout, les électrons de liaison appartenant à toute la molécule.

*« Most remarkable is the fact, that when I treated the electrons in the entire molecule – whereby I separated pi and sigma electrons – the perturbation goes through the whole molecule, even though I used for my calculation only the effects of neighboring atoms. »*²⁸⁸

Il décrit le benzène à l'aide de la théorie quantique. Il applique les deux principales méthodes, la liaison de valence et la méthode des orbitales moléculaires, aux électrons π du benzène. La comparaison de ses résultats avec les données expérimentales lui fait préférer les orbitales moléculaires.

De son étude, il déduit que toutes les liaisons du benzène doivent être considérées comme équivalentes et que par conséquent, les concepts de simple et double liaisons perdent leur sens.

Problem 1865-1945. » *Studies of History and Philosophical sciences*, vol 30 n°1, 21-79 (1999) ; « Dynamics of Theory Change in Chemistry : Part 2. Benzène and Molecular Orbitals 1945 –1980. » *Studies of History and Philosophical sciences*, vol 30 n°2, 263-302 (1999).

²⁸⁷ E. Hückel, « Quantentheoretische Beiträge zum Benzolproblem. I Die Elektronenkonfiguration des Benzols und verwandter Verbindungen. » *Zeitschrift für Physik*, 70, 204-286 (1931) ; « Quantentheoretische Beiträge zum Benzolproblem. II Quantentheorie der induzierten Polaritäten. » *Zeitschrift für Physik*, 72, 310-337 (1931) ; « Quantentheoretische Beiträge zum Benzolproblem. III Quantentheoretische Beiträge zum Problem der aromatischen ungesättigten Verbindungen. » *Zeitschrift für Physik*, 76, 628-648 (1932).

²⁸⁸ E. Hückel, « Interview with Erich Hückel. » *Journal of Chemical Education*, Vol 49, Number 1, January (1972), p. 4

« *The discrepancy between the valency line scheme and the valency scheme of quantum theory offers, it seems to me, a beautiful illustration as well as a decisive argument in favour of quantum theoretical scheme through the conditions that arise for aromatic compounds. For instance, the line scheme [Strichschema] allows us to predict the two possibilities for benzene. [...] But in quantum theory, there is only one possibility. For it, all 6 atoms play the same role [sind gleichberechtigt] in configuration space. This equivalence [Gleichberechtigung] is not possible to obtain with the line scheme [Strichschema]. This is not only required quantum theoretically, but experimentally as well. Hence we have here a case in which the experiment decides in favour of quantum theoretical [scheme] and against the line scheme [Strichschema].* »²⁸⁹

A l'automne 1934, l'International Union of Pure and Applied Physics et la Physical Society organisent une conférence à Londres sur l'état solide. Hückel et Hund y feront chacun une communication qui mettra, l'accent sur l'aspect non visuel et non classique de la représentation des aromatiques. Ceci constituait une petite révolution pour les chimistes qui avaient toujours utilisé toutes sortes de représentations. Quelles pouvaient être les réactions des chimistes à cette nouvelle façon d'aborder les molécules ? Soit, ils refusaient ces approches au travers desquelles la molécule perdait toute sa substance, soit au contraire, ils vivaient cette « rupture » comme une possibilité d'enrichir leur mode de représentation. Ceci contribuera à l'acceptation et

²⁸⁹ E. Hückel Nachlass, Kasten 6, Mappe 5.21. Lettre de Hückel à Born 29 novembre 1931. Cité par A. Karachalios, « On the Making of Quantum Chemistry in Germany. » *Studies of History and Philosophical Modern Physics*, Vol. 31, No 4, 493-510 (2000), p. 500.

l'intégration dans leur pratique, d'une interprétation plus abstraite des propriétés chimiques basée sur la théorie quantique.

5.3 – Comment Mulliken aborde-t-il les molécules polyatomiques ?

*« The progress from atoms to diatomic molecules to polyatomiques molecules is associated with a steadily increasing difficulty in the analysis. Although from the standpoint of chemistry diatomic molecules in the vapor state constitute a very limited class, they are nevertheless molecules, and the knowledge of their structure as obtained from the analysis of band spectra and from quantum theory can take us a long way toward a fundamental understanding of molecular structure in general. »*²⁹⁰

5.3.1 – Introduction.

La méthode de Hückel était limitée à l'étude des systèmes π et Mulliken va aborder le problème différemment. Nous avons vu que l'étude de la double liaison était d'un grand intérêt pour le chimiste. Mulliken va bien sûr l'étudier, mais il ne va pas se limiter aux systèmes conjugués, il envisage les molécules polyatomiques dans leur généralité et les aborde à l'aide de la spectroscopie. Il ne s'agissait pourtant pas d'une simple extension des études faites dans le cas des molécules diatomiques, le problème était bien plus compliqué.

De 1932 à 1935 Mulliken publie une série d'articles²⁹¹ « Electronic structure of polyatomiques molecules and valence » qui sont à

²⁹⁰ Article [47] p. 503.

²⁹¹ Les premiers dans *Physical Review*, les suivants dans *Journal of Physical Chemistry* dont la première parution date de 1933. ([69]-[70]-[71]-[74]-[75]-[77]-[85]-[86]-[87]-[88]-[89]-[90]-[91]-[92]-[93])

l'origine de son prix Nobel et dans lesquels il développe la théorie des orbitales moléculaires.

Après avoir défini avec précision le concept d'orbitale moléculaire, Mulliken va développer l'application de la théorie des groupes à l'étude des molécules et intégrer la méthode de Lennard-Jones sous le nom L.C.A.O. (Linear combination of Atomic Orbitals).

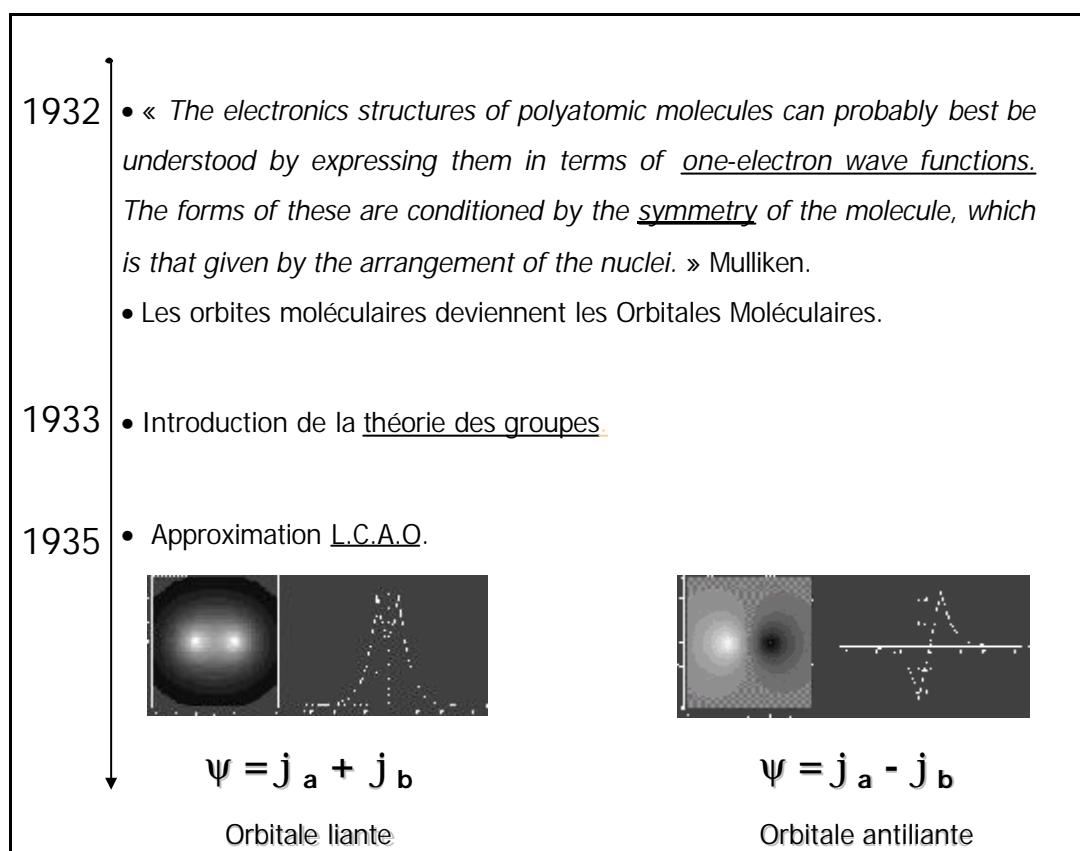


Figure 31 – « Electronic structure of polyatomiques molecules and valence »

5.3.2 – Qu'est qu'une orbitale moléculaire ?

« If you translate orbits into orbitals for atoms, then for molecules it's molecular orbitals; it's something that goes around all the atoms or however many atoms there are, and

the Aufbauprinzip transferred to molecules simply means molecular orbitals. »²⁹²

Dans le modèle des orbitales moléculaires, chaque état d'une molécule est donnée par une configuration électronique qui indique le nombre et la nature des orbitales moléculaires ainsi que le nombre d'électrons occupant chaque orbite. Le nombre d'électron d'une orbite étant limité par le principe de Pauli²⁹³.

L'étude des molécules diatomiques avait permis de dégager plusieurs idées essentielles : la promotion des électrons lors de la formation d'une molécule pour respecter le principe de Pauli²⁹⁴ ; les concepts d'électrons liants et antiliants ; la possibilité d'écrire une fonction d'onde moléculaire comme une combinaison linéaire de fonctions d'onde atomiques. Les états des molécules diatomiques étaient caractérisés par leur comportement sous influence de certaines opérations de symétrie. Qu'en était-il pour les états des molécules polyatomiques si on utilisait un ensemble d'opérations de symétrie plus élaboré ?

*« The importance of all these concepts becomes increasingly evident in a study of more complicated molecules. »*²⁹⁵

²⁹² R. S. Mulliken *Selected Papers of Robert S. Mulliken* Edited by D. A. Ramsay and J. Hinze, The University of Chicago Press (1975), p. 8.

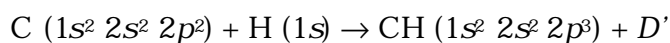
²⁹³ W. Pauli, « Über den Zusammenhang des Abschlusses der Komplexstruktur der Spektren. » *Zeitschrift für Physik*, 31, 765-785 (1925). Dans un atome, deux atomes ne peuvent avoir leurs quatre nombres quantiques identiques, c'est à dire être dans le même état.

²⁹⁴ W. Pauli, « Über den Zusammenhang des Abschlusses der Komplexstruktur der Spektren. » *Zeitschrift für Physik*, 31, 765-785 (1925). Dans un atome, deux atomes ne peuvent avoir leurs quatre nombres quantiques identiques, c'est à dire être dans le même état.

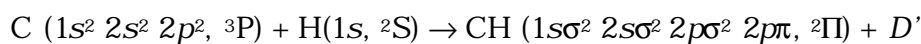
²⁹⁵ Article [60] p. 422.

Avant d'aborder le premier article de la longue série traitant des molécules polyatomiques, Mulliken avait commencé à traiter du problème de la valence dans les molécules polyatomiques dans l'article [60]. Il y expliquait entre autres sa façon de concevoir la molécule de méthane²⁹⁶.

Pour construire la molécule de méthane, il suffit de rajouter des atomes d'hydrogène à un atome de carbone. La formation de CH peut s'écrire de la façon suivante :

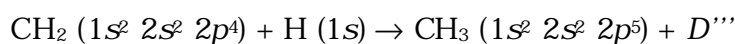
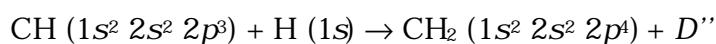


ou plus précisément en notation moléculaire :

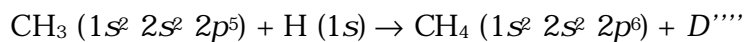


D' étant énergie de dissociation de CH.

Dans le fragment CH, on trouve deux électrons $1s$ et deux électrons $2s$ qui ont été appelés $1s\sigma^2$ et $2s\sigma^2$. Il y a trois électrons $2p$ répartis sur deux couches : $2p\sigma^2$ (couche saturée) et $2p\pi$. En regardant de plus près la configuration du fragment CH, nous constatons que l'un des électrons $2p\sigma$ est l'électron $1s$ de l'atome d'hydrogène, il a été promu ; l'autre électron $2p\sigma$ et l'électron $2p\pi$ ne sont rien d'autre que les électrons $2p$ de l'atome de carbone. Nous pouvons poursuivre la construction de la molécule de méthane en rajoutant d'autres atomes d'hydrogène.

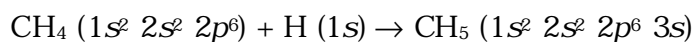


²⁹⁶ Article [60] p. 422.



Les molécules CH₂, CH₃ et CH₄ ont respectivement les mêmes configurations électroniques que les atomes d'oxygène, de fluor et de néon.

Pour construire une molécule CH₅, il suffirait de rajouter un atome d'hydrogène.



Pourquoi cette molécule n'est-elle pas stable ? Mulliken suppose que l'énergie nécessaire à la promotion de l'électron 1s de l'hydrogène en électron 3s est trop importante, par conséquent, l'orbite 3s agit comme une orbite antiliante et la molécule CH₅ n'est pas stable.

Dans les articles suivants la formalisation va se préciser.

Dans le premier article de la série, Mulliken décrit un certain nombre de molécules et de radicaux en termes de fonctions d'ondes monoélectroniques.

*« The electronics structures of polyatomic molecules can probably best be understood by expressing them in terms of one-electron wave functions. The forms of these are conditioned by the symmetry of the molecule, which is that given by the arrangement of the nuclei. »*²⁹⁷

D'après Mulliken, l'existence de molécules stables est liée à des considérations énergétiques et à l'existence de couches saturées :

²⁹⁷ Article [69] p. 55.

« Every nucleus in a molecule tends to be surrounded by an electron density distribution corresponding to some stable electron configuration having a total charge approximately equal to or somewhat exceeding the charge of the nucleus; the electron density distribution as a whole, and the individual wave functions, have symmetries adapted to the configuration of nuclei surrounding the given nucleus. By 'stable configuration' is meant a set of wave function completely occupied by electrons (i.e., a set of closed shells) and of such type that further electrons could go only into wave functions of distinctly higher energy, - usually of higher quantum number, from the point of view of the central nucleus. »²⁹⁸

Mulliken pense que la présence de couches saturées au sein des molécules n'est qu'une généralisation, version quantique, des règles familières de Lewis et Langmuir.

Ce qui est nouveau, voire déconcertant, dans cette nouvelle approche de la molécule, c'est qu'elle apparaît comme un tout dans lequel les atomes individuels disparaissent.

« Attempts to regard a molecule as consisting of specific atomic or ionic units held together by discrete numbers of bonding electrons or electron-pairs are considered as more or less meaningless, except as an approximation in special cases, or as a method of calculation [...]. A molecule is here regarded as a set of nuclei, around each of which is grouped an electron configuration closely similar to that of a free atom in an external field, except that the outer parts of the electron

²⁹⁸ Article [69] p. 57.

configurations surrounding each nucleus usually belong, in part, jointly to two or more nuclei. »²⁹⁹

Dans l'article suivant³⁰⁰, Mulliken pose les idées essentielles qui seront ensuite développées et appliquées à toutes sortes des molécules.

C'est dans cet article que le mot « orbite » est remplacé par le mot « orbitale » qui devient l'abréviation de « fonction d'onde mono électronique » (one-electron orbital wave function).

« 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. Both atomic and molecular orbitals may be thought of as defined in accordance with the Hartree method of the self-consistent field, in order to allow so far as possible for the effects of other electrons than the one whose orbital is under consideration. »³⁰¹

« 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. The present method of thinking in terms of the finished molecule, used already by Lewis in his valence theory, avoid the disputes and ambiguities, or the necessity of using complicated linear combination, which arise if one

²⁹⁹ Article [69] p. 57.

³⁰⁰ Article [70].

³⁰¹ Article [70] p. 50.

thinks of molecules as composed of definite atoms or ions.»³⁰²

Il précisait que le mot orbitale, qui venait en remplacement du mot orbite, permettait de s'éloigner du concept d'orbite mécanique proposé par Bohr³⁰³, les orbitales atomiques et moléculaires étaient ainsi définies ...

« ...as something like the orbits of Bohr 's theory, but very different in some ways because of the radically new viewpoint of quantum mechanics. One features is that the form of an orbital (when squared) tells only the probability of finding an electron in any particular position in space. Each AO or MO has particular mathematical form. I soon realized that the forms of MOs can be classified in simple ways depending on the symmetry of the molecule. »³⁰⁴

Dans l'article [71], Mulliken étudie la molécule d'éthylène. Cette molécule avait déjà été étudiée de diverses façons. Il s'agissait entre autres, d'expliquer l'impossible rotation autour de l'axe carbone-carbone.

Rappelons que Hückel avait considéré la double liaison carbone-carbone comme constituée de deux paires d'électrons $[\sigma]^2[\pi]^2$, où σ présente une symétrie axiale et π une distribution angulaire. La stabilité de la double liaison était discutée en relation avec

³⁰² Article [70] p. 51.

³⁰³ Remarque : lors du Colloque sur « la liaison chimique » qui se déroulera à Paris en 1948, Mulliken redéfinit le mot 'orbitale': fonction propre orbitale mono électronique. Il précise qu'il l'a choisi pour remplacer le concept d'orbite électronique trop proche du modèle de Bohr. Article [136].

³⁰⁴ R.S. Mulliken, *Life of a Scientist*, Edited by Bernard J. Ransil, Springer-Verlag (1989), p. 90.

l'orbitale π . Sans qu'il s'en explique d'avantage, ceci ne satisfaisait pas complètement Mulliken.

Par ailleurs, Slater³⁰⁵ et Pauling³⁰⁶ décrivaient l'éthylène en terme d'orbitales atomiques hybrides. Cette explication donnait la structure spatiale de la molécule sans expliquer la rigidité de la double liaison C=C. Mulliken n'adhérait qu'à moitié à cette conception, en particulier du fait de l'hypothèse de l'hybridation et il voulait aller plus loin.

Mulliken va étudier la molécule d'éthylène au moyen des orbitales moléculaires des deux groupements CH₂ d'une part et des orbitales moléculaires de C₂H₄ d'autre part. Il décrit la molécule C₂H₄ comme formée à partir de deux fragments CH₂ [figure 32] en suivant la variation d'énergie du système en fonction de l'angle de rotation des deux groupes CH₂. Il montre ainsi que dans l'état fondamental, la molécule est stable lorsque tous les atomes sont situés dans un même plan, alors que dans l'état excité la forme la plus stable correspond à un angle de 90° entre les deux plans contenant les deux groupes CH₂ [figure 33]. Ceci permettait d'expliquer l'isomérisation cis-trans des dérivés asymétriques de l'éthylène par voie photochimique.

Les preuves permettant de soutenir ce modèle de l'éthylène manquaient et Mulliken reprendra l'analyse de la structure de l'éthylène à l'aide de la théorie des groupes dans l'article [74].

³⁰⁵ J. C. Slater, *Physical Review*, 37, 481 (1931).

³⁰⁶ L. Pauling, *Journal of American Chemical Society*, 53, 1367 (1931).

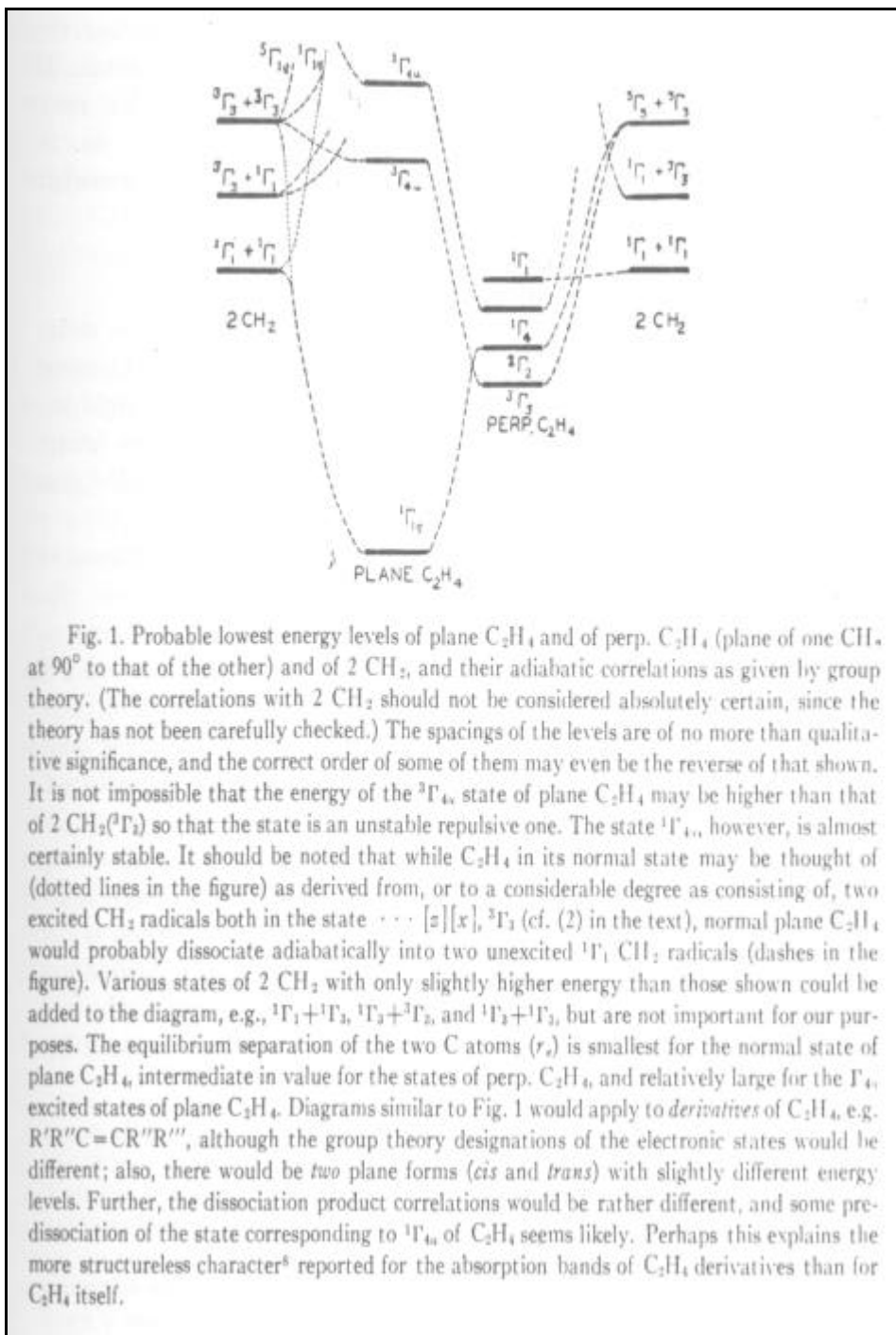


Figure 32 - Diagramme de corrélation de la molécule d'éthylène³⁰⁷.

³⁰⁷ Article [71], diagramme de corrélation p. 754.

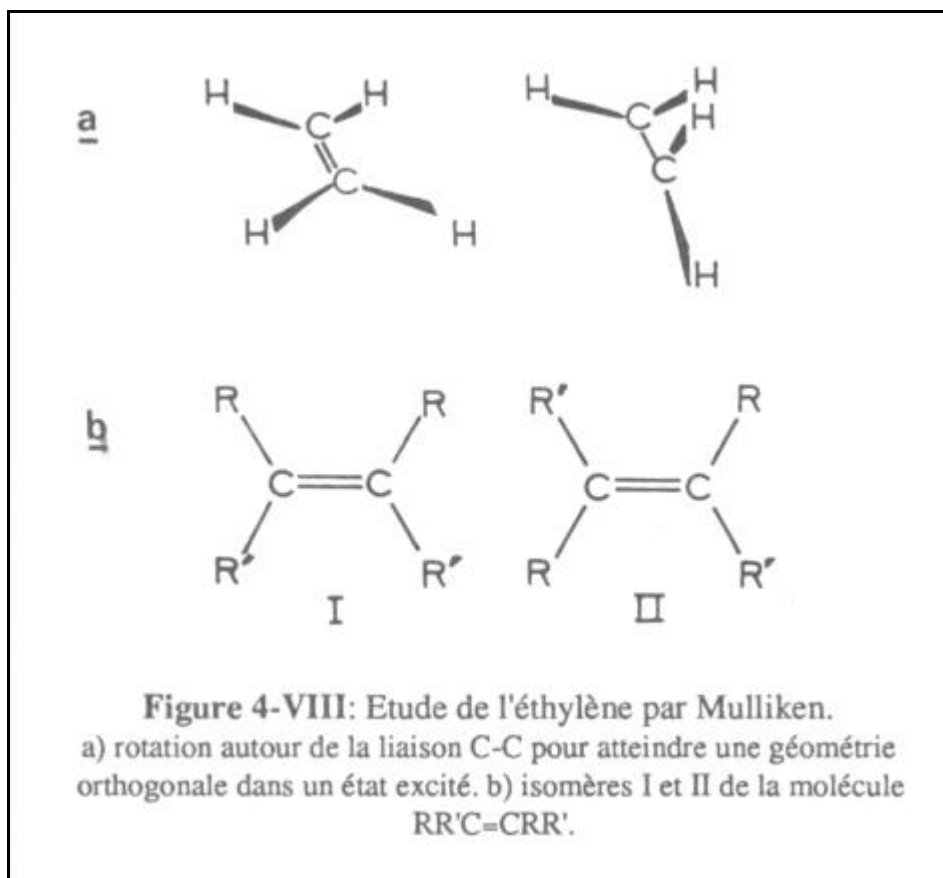


Figure 33 - Structure géométrique de la molécule d'éthylène³⁰⁸.

5.3.3 - Orbitales moléculaires et symétrie : la théorie des groupes³⁰⁹.

Mulliken avait déjà entrevu que la forme des orbitales moléculaires pouvait être classée de façon simple à partir de la symétrie des molécules.

³⁰⁸ B. Vidal, *La liaison chimique : le concept et son histoire*, Librairie philosophique J. Vrin, Paris (1989), p. 184.

³⁰⁹ Annexe 3.

Suivant une suggestion de Van Vleck il va introduire la théorie des groupes déjà utilisée par Bethe³¹⁰ dans l'étude des molécules polyatomiques. Certes, on peut discuter des états fondamentaux et excités de la molécule sans la théorie des groupes mais pour des molécules à forte symétrie c'est beaucoup plus facile. Bethe avait travaillé sur la levée de dégénérescence des niveaux d'énergie atomiques soumis à l'influence d'un champ électrique de symétrie donnée. Ainsi, grâce à la théorie des groupes, il déterminait les représentations irréductibles auxquelles les fonctions d'ondes atomiques appartenaient lorsque les atomes étaient soumis au champ de force crée par les atomes voisins dans un cristal³¹¹. Mulliken pensait que l'on pouvait faire la même chose avec les orbitales moléculaires et la fonction d'onde totale. En effet, la théorie des groupes appliquée aux molécules permet d'établir un lien entre la symétrie d'une molécule et la dégénérescence de ses niveaux d'énergie. Nous avons vu que la forme de la fonction d'onde totale d'une molécule dépend de la symétrie de l'agencement des noyaux. Dans le langage de la théorie des groupes, cela signifie que cette fonction d'onde appartient à une représentation irréductible du groupe de symétrie du squelette de la molécule. La théorie des groupes facilite la détermination des représentations irréductibles correspondant à différents types de symétries moléculaires et permet de déterminer, *a priori*, les orbitales moléculaires de toute molécule de symétrie donnée.

Mulliken va donc élaborer une méthode qui, utilisant la théorie des groupes, va permettre de caractériser les différents états électroniques :

³¹⁰ H. Bethe, *Annalen der Physik* [5], 3, 133 (1929).

³¹¹ Wigner fera la même chose en étendant les résultats de Bethe au 32 classes de cristaux.

« For a molecule with fixed nuclei, the complete electronic wave function ψ is restricted to one of certain types which depend on the symmetry of the nuclear skeleton. In the language of group theory, ψ must conform to an irreducible representation of the symmetry group of the corresponding Schrödinger equation, - which contains a potential energy whose symmetry is that of the nuclear skeleton. Or more briefly, one may say that every ψ must belong to an irreducible representation of the symmetry group of the nuclear skeleton. Corresponding statements apply to every molecular orbital ψ_j . In nature ψ is of course further restricted, in accordance with the Pauli principle, to forms antisymmetrical in the electrons. »³¹²

Au-delà de la simple classification des orbitales moléculaires, Mulliken développera d'autres utilisations de la théorie des groupes. Dans le domaine des spectres électroniques, elle permet de trouver les règles de sélection et de compléter les caractéristiques du niveau excité le plus bas des aromatiques polynucléaires.

5.3.4 – Les orbitales moléculaires et l'approximation LCAO.

« Following a method first used by Bloch for metals³¹³ and later used by Hückel, Hund, and others, molecular orbitals will as a matter of convenience usually be approximated here by linear combinations of atomic orbitals, although eventually we may hope to obtain forms which are better approximations. »³¹⁴

³¹² Article [74] pp. 279-280.

³¹³ F. Bloch, *Zeitschrift für Physik*, 52, 555 (1928).

³¹⁴ Article [74] p. 281.

Dans l'article [85], Mulliken reprend les articles [69], [70], [71], [74] et [77]. Il avait envoyé une copie de cet article à Van Vleck avec le commentaire suivant :

*« There is nothing fundamentally new in it, but I feel it is called for to clarify the situation. I have always had in the mind the idea of a 'conceptual scheme' to be compared with empirical data, but seem never to have stated this very clearly. The conceptual scheme using 'natural' or 'real' or 'best' (ever though of not know exact form) molecular orbital must represent a better approximation than the use of rough LCAO orbitals. »*³¹⁵

Vers 1937, Mulliken abandonnera peu ou prou «his conceptual scheme » pour des méthodes semi-empiriques tout en prenant une certaine distance vis à vis de la « mécanique quantique », ce qui ne manquera pas de déplaire aux physiciens allemands comme nous le verrons plus tard [6.3] :

*« We depend wholly on the quantum mechanics only in a few cases. In more complicated cases, we make partial use of quantum mechanics in the form of qualitative principles or rules. »*³¹⁶

³¹⁵ R. S. Mulliken to Van Vleck 16.04.1935 (AIP, Van Vleck Papers 38/47)
Cité par Gavoglu et Simoès « The Americans, the Germans and the beginnings of Quantum Chemistry : the confluence of diverging traditions. » *Historical Studies in the Physical and Biological Sciences*, 25:1, 47-110 (1994), p. 97.

³¹⁶ R. S. Mulliken « Electronic structure of molecules. » Talk at the Chicago meeting of the National Academy of Science. (1937). Cité par K Gavoglu et A. Simoès « The Americans, the Germans and the beginnings of Quantum Chemistry : the confluence of diverging traditions. » *Historical Studies in the Physical and Biological Sciences*, 25:1, 47-110 (1994), p. 99.

Il pensait donc que divers points de son travail n'avaient pas été bien compris, les confusions et les critiques qui émergeaient étaient, d'après lui, le plus souvent dues à un amalgame entre la méthode des orbitales moléculaires et l'approximation de Lennard-Jones. Il écrit cet article important pour faire une mise au point et dans l'introduction il précise :

*« The use of the nonlocalized molecular orbitals in building up a conceptual scheme or qualitative theoretical framework into which empirical data (chemical and spectroscopic) can be fitted, is emphasized. This should be distinguished from the use of the method, often with rough "LCAO" approximations (linear combinations of atomic orbitals), in semiquantitative calculations. »*³¹⁷

L'essentiel du problème tourne autour de la signification et de l'utilisation du concept de configuration électronique.

Bien qu'en théorie quantique, le concept de configuration électronique soit incompatible avec une description exacte de la structure électronique des atomes, elle restait néanmoins une bonne approximation de la description des atomes en particulier dans le cadre du champ auto-cohérent d'Hartree. Quand il s'agissait de molécules, cela devenait plus compliqué et on ne pouvait plus définir une configuration unique qui permettent une bonne approximation de la fonction d'onde complète. Slater³¹⁸ avait alors suggéré d'opter pour une vision de la structure moléculaire intermédiaire entre les différentes configurations possibles. D'après Mulliken ceci compliquait considérablement les images des structures moléculaires et il s'attachait à conserver

³¹⁷ Article [85] p. 375.

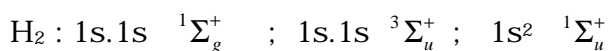
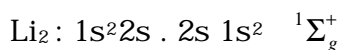
³¹⁸ J. C. Slater, *Physical Review*, 41, 255 (1932).

« *l'idéologie de la configuration électronique* »³¹⁹ comme une aide conceptuelle et un outil de classification.

Pour établir une configuration électronique moléculaire il y avait deux façons de procéder.

- Dans le premier cas, chaque molécule est considérée comme composée d'atomes ou d'ions, cette méthode est plus proche de l'intuition du chimiste. La configuration électronique de la molécule est alors la somme de configurations des atomes ou ions.

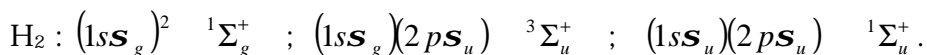
Par exemple³²⁰ :



Cette méthode avait été développée par Slater et Pauling.

- Dans le deuxième cas, on s'éloigne de l'intuition du chimiste, la molécule est traitée comme une unité, cette méthode avait été introduite par Hund dans le cas des molécules diatomiques.

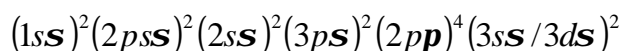
Mulliken et Hund utilisaient une notation des orbitales moléculaires diatomiques qui correspondait à la corrélation avec l'atome unifié. Pour la molécule de dihydrogène :



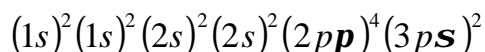
³¹⁹ « electron configuration ideology » Article [85] p. 376.

³²⁰ Article [85] p. 377.

Rappelons la configuration de la molécule N_2 dans la notation de l'atome unifié :



Lennard-Jones³²¹, quant à lui, avait mis l'accent sur la corrélation avec les atomes séparés. Il utilisait des orbitales moléculaires pour les électrons externes, alors qu'il préférait conserver des orbitales atomiques pour les électrons internes. Ainsi la configuration de la molécule de diazote était notée³²² :



Cette façon d'écrire les états électroniques différait un peu de celle introduite par Hund et Mulliken :

*« While the Hund-Mulliken designation for the electronic states in a two atomic molecule shows in which states they transform after lifting the electronic interaction and joining the two nuclei together, from the Lennard-Jones indication we can see in which states the electrons states transform at infinite distance between the nuclei. »*³²³

L'approche de Lennard-Jones donnait satisfaction lorsque les interactions entre les couches électroniques complètes étaient faibles (par exemple les orbitales 1s de N_2). Elle posait davantage de problèmes dans le cas des molécules qui possèdent des

³²¹ J. E. Lennard-Jones, « The Electronic Structure of Some Diatomic Molecules. » *Transactions of the Faraday Society*, 25, 668 (1929).

³²² $2p\pi$ et $2p\sigma$ sont les équivalents de $\pi_u 2p$ et $\sigma_g 2p$.

³²³ E. Hückel, « On the quantum theory of the double bond. » *Zeitschrift für Physik*, 09 janvier 1930. Traduction : H. Hettema, *Quantum Chemistry. Classic Scientific Papers*. World Scientific Publishing (2000), pp. 463-464.

orbitales moléculaires incomplètes (comme O_2), ainsi que dans le cas où les interactions entre couches électroniques sont plus fortes (les orbitales $2s$ des atomes d'azote dans N_2). Il était alors préférable de remplacer les orbitales atomique par des orbitales moléculaires liantes ($s_g 2s$) et antiliantes ($s_u 2s$).

En 1935, Mulliken³²⁴ étend la méthode de Lennard-Jones aux molécules polyatomiques et l'appellera l'approximation LCAO (Linear Combinaison of Atomic Orbitals).

*« While the LCAO type approximation is very simple and convenient as a qualitative guide, it is in no way an essential part of the present method. (la méthode des orbitales moléculaires) Especially is it not essential to the qualitative conceptual scheme of the latter. Nevertheless, it was through the use of LCAO forms that a clear understanding of the bonding properties of molecular orbitals was first obtained. This was brought to the front especially by a paper of Lennard-Jones, led up to by the work of Herzberg. In subsequent work, LCAO forms have been found reliable guides to the bonding or antibonding properties of orbitals. »*³²⁵

En effet, dans le cadre de cette approximation, les concepts d'électrons liants et antiliants devenaient beaucoup plus commodes à appréhender. Dans le cas des molécules diatomiques, les électrons liants étaient décrits par une orbitale résultant de la somme des deux fonctions d'onde atomiques tandis que la différence de ces fonctions d'onde permettait d'obtenir une orbitale antiliante. De fait, le pouvoir liant positif ou négatif d'une orbitale

³²⁴ Article [85].

³²⁵ Article [85] p. 376.

moléculaire dépend de la forme additive ou soustractive des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques et non pas de l'état de promotion des électrons. Néanmoins, dans le cas des petites molécules, les orbitales moléculaires additives étaient souvent des orbitales non promues tandis que les soustractives étaient promues. Ces différents aspects sont résumés dans le tableau de la figure 34.

Approximation LCAO	
$(\mathbf{s}_g 1s)^2 (\mathbf{s}_u 1s)^2 (\mathbf{s}_g 2s)^2 (\mathbf{s}_u 2p)^2 (\mathbf{p}_u 2p)^4 (\mathbf{s}_g 2p)^p (\mathbf{p}_g 2p)^q (\mathbf{s}_u 2p)^r$	
n : $\mathbf{s}_g 1s = 1s_a + 1s_b$	n : $\mathbf{s}_u 1s = 1s_a - 1s_b$
BB : $\mathbf{s}_g 2s = 2s_a + 2s_b$	a : $\mathbf{s}_u 2s = 2s_a - 2s_b$
B : $\mathbf{p}_u 2p = 2p\mathbf{p}_a + 2p\mathbf{p}_b$	A : $\mathbf{p}_g 2p = 2p\mathbf{p}_a - 2p\mathbf{p}_b$
b : $\mathbf{s}_g 2p = 2p\mathbf{s}_a + 2p\mathbf{s}_b$	AA : $\mathbf{s}_u 2p = 2p\mathbf{s}_a - 2p\mathbf{s}_b$
n = non liant ; b, B, BB = liant ; a, A, AA = antiliant Dans C ₂ , p=q ; dans N ₂ , O ₂ , F ₂ , p = 2 ; dans O ₂ , F ₂ , q = 2, 4.	

Figure 34 - Electron configuration and bonding (homopolar molecules).³²⁶

³²⁶ R. S. Mulliken, «The path to molecular orbital theory », *Pure and Applied Chemistry*, 24, 203-215 (1970), p. 209. [227].

5.3.5 – Localisation et délocalisation.

« ...we can say that chemical intuition and experience force us to seek a replacement of the anticipated non localized orbitals by localized ones. »³²⁷

Un problème se posait quant au choix des orbitales moléculaires. On pouvait utiliser des orbitales à deux centres, même dans le cas de molécules polyatomiques, comme l'avait montré Hund ou des orbitales non localisées comme Mulliken proposait de le faire dans sa méthode.

Pour Mulliken cette particularité des orbitales moléculaires ne constituait pas vraiment un problème et d'après lui, la meilleure orbitale moléculaire est celle qui décrit avec le plus de précision possible un électron influencé par le champ électrique moyen des autres électrons. Plusieurs approximations permettaient d'approcher « les véritables OM »³²⁸, Mulliken classe ces approximations en fonction du degré de localisation attribué aux électrons :

« The purest and most accurate MO method, yielding true MO's, involves the maximum amount of delocalization, with every MO spread to some extent over the whole molecule »³²⁹

Lors de l'étude des molécules diatomiques, nous avons vu que les orbitales moléculaires s'étendaient autour des deux noyaux. Dans le cas des molécules polyatomiques, les orbitales moléculaires sont plus ou moins localisées mais comme le dit Mulliken:

³²⁷ C. Coulson, *Valence*, Oxford University Press, second edition (première édition (1952) (1961).

³²⁸ « the true MO » comme les nomment Mulliken à plusieurs reprises dans de nombreux articles.

³²⁹ R. S. Mulliken, *Selected Papers of Robert S. Mulliken*, Edited by D.A. Ramsay and J. Hinze, The University of Chicago Press (1975), p. 36.

*« Also, while fully non-localised or 'best' MOs which spread at least to some slight extent over all atoms, give the most accurate electronic structure description, we can arbitrarily impose various kinds of transformations and constraints to obtain useful approximate localised MO descriptions which correlate instructively with the older valence theory. »*³³⁰

Hund³³¹ a été le premier à reconnaître qu'il n'y avait pas d'incohérence entre la localisation et la délocalisation. Il traitera de ce problème entre 1931 et 1932 dans trois articles dans lesquels il montrera l'équivalence des orbitales localisées et des orbitales délocalisées. Sous certaines conditions, quelques cas pouvaient être décrits comme localisés et/ou délocalisés, d'autres seulement localisés (Carbone diamant), et d'autres uniquement délocalisés (sodium Na). Voyons le processus de localisation sur l'exemple de la molécule de dihydruure de béryllium BeH₂³³².

BeH₂ est linéaire et symétrique, dans l'état fondamental sa configuration électronique est : $1s_g^2 2s_g^2 1s_u^2$

L'orbitale moléculaire $1s_g$ est identique à l'orbitale atomique $1s$ du Be. $2s_g$ et $1s_u$ sont délocalisées sur toute la molécule.

Dans l'approximation LCAO, on peut exprimer les orbitales moléculaires de la façon suivante (voir la représentation [figure 35 a]).

³³⁰ R. S. Mulliken, *Journal of Chemical Physics*, 3, 375 (1935).

³³¹ F. Hund, *Zeitschrift für Physik*, 73, 1-565 (1931) ; *Zeitschrift für Physik*, 74, 1 (1932).

³³² W. Kutznelnigg, « Friedrich Hund and chemistry. » *Angewandte Chemie, Int. Ed. Engl.*, 35, 573-586 (1996).

$$2\mathbf{s}_g = c_1 h_1 + c_2 s + c_1 h_2 \quad \text{et} \quad \mathbf{1s}_u = c_3 h_1 + c_4 p - c_3 h_2$$

h_1 et h_2 sont les orbitales atomiques $1s$ du Be ; s et p sont respectivement les orbitales atomiques $2s$ et $2p_z$ (Oz étant l'axe de la molécule) du Be.

Si l'on suppose que les orbitales s et p du Be sont également capable de former des liaisons avec un atome d'hydrogène, on a : $c_1 = c_3$ et $c_2 = c_4$.

Par ailleurs, la fonction d'onde totale reste inchangée si on remplace $2\mathbf{s}_g$ et $\mathbf{1s}_u$ par une de leur combinaison linéaire :

$$\begin{aligned} \mathbf{j}_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(2\mathbf{s}_g + \mathbf{1s}_u) = c_1 \sqrt{2} h_1 + \frac{c_2}{\sqrt{2}}(s + p) \\ \mathbf{j}_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(2\mathbf{s}_g - \mathbf{1s}_u) = c_1 \sqrt{2} h_2 + \frac{c_2}{\sqrt{2}}(s + p) \end{aligned}$$

On reconnaît dans \mathbf{j}_1 et \mathbf{j}_2 deux fonctions d'ondes localisées sur deux centres, l'orbitale atomique $1s$ et H et une orbitale atomique hybride sp de Be (voir représentation [figure 35 b]).

Mulliken précisera :

*« I believe that the placing of two electrons in such a localized MO represents the best simple quantum-mechanical counterpart for Lewis electron pair bond. »*³³³

Mulliken appelait les orbitales complètement délocalisées « Spectroscopic MO » et les orbitales localisées « Chemical MO »

³³³ R. S. Mulliken, « The path to molecular orbital theory. » *Pure and Applied Chemistry* 24, 203-215 (1970), p. 212. [227].

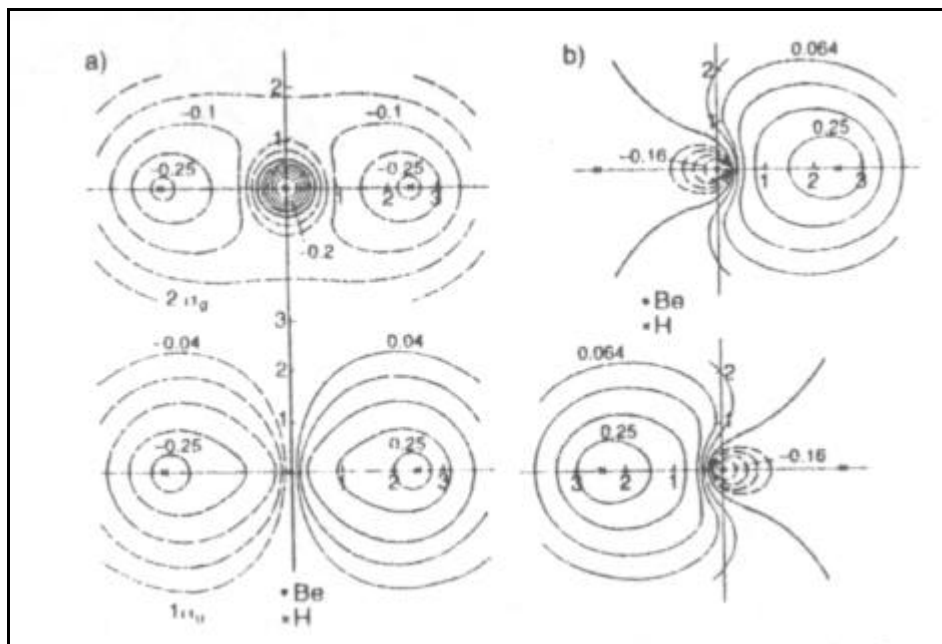


Figure 35 – Orbitales moléculaires de BeH₂ : a) localisées ; b) délocalisées³³⁴.

5.4 – Conclusion.

« The treatment of the chemical bond in terms of theoretical physics naturally presupposes a theory of molecules. It would thus have been impossible without the new quantum mechanics and without Schrödinger equation. »³³⁵

« ...there is in addition to the Schrödinger equation, a second fundamental rule of quantum chemistry which states :

MO = Molecular Orbitals = Mulliken Orbitals. »³³⁶

³³⁴ W. Kutzelnigg, « Friedrich Hund and chemistry. » *Angewandte Chemie, Int. Ed. Engl.*, 35, 573-586 (1996).

³³⁵ F. Hund, *The History of Quantum Theory*, Harrap London (1974). *Geschichte der Quantentheorie* (1967), traduit par Georges G. Harrap & Co. Ltd (1974), pp 188 -189.

³³⁶ Per Olov Lowdin et Bernard Pullman, *Molecular Orbitals in Chemistry, Physics and Biology. A tribute to R. S. Mulliken*, Academic Press (1964).

Cette «seconde règle fondamentale », complément de l'équation de Schrödinger, donnée avec humour par Per Olov Lowdin et Bernard Pullman montre toute l'importance du concept d'orbitale moléculaire en chimie quantique et insiste sur rôle essentiel de Mulliken dans l'élaboration et la diffusion de ce concept.

Mulliken avait fait un travail considérable avant 1925 et la théorie quantique arrivait à point nommé, lui permettant de poursuivre ses recherches.

*« A classification of electronic states of many diatomic molecules was effected early in 1926. This classification was clarified and extended with the advent of quantum mechanics, using the new concept of molecular orbitals (not so named until 1932). »*³³⁷

Dans ce chapitre, nous avons montré l'importance conjuguée de différents courants de recherches dans l'avènement de la théorie des orbitales moléculaires. Nous avons ainsi mis en évidence l'existence d'un carrefour, lieu de rencontre de différentes disciplines : la spectroscopie et la théorie des quanta ; la spectroscopie et la théorie quantique ; la spectroscopie et la chimie ; les mathématiques et la chimie. Ce carrefour verra l'émergence d'une nouvelle discipline, la chimie quantique.

³³⁷ R. S Mulliken, « The path to molecular orbital theory. » *Pure and Applied Chemistry*, 24, 203-215 (1970), p. 203. [227].

C h a p i t r e 6

L'IMPLANTATION DE LA THEORIE DES ORBITALES MOLECULAIRES ET L'EMERGENCE DE LA CHIMIE QUANTIQUE.

« One of the greatest successes of quantum theory was the absorption of theoretical chemistry into the thinking of physicists. »³³⁸

6.1 - Introduction.

L'émergence de nouvelles théories bouscule le paysage scientifique et on assiste souvent à une redistribution des tâches au sein des disciplines, voire même à la création de nouvelles disciplines.

Au cours des chapitres précédents, nous avons montré comment le concept d'orbitale moléculaire avait glissé de la spectroscopie à la chimie, constituant ainsi un excellent modèle d'étude de la structure des molécules. La diffusion et l'implantation de la théorie des orbitales moléculaires passent par l'émergence d'une nouvelle discipline, la chimie quantique. Cette implantation s'effectuera en concurrence avec une autre théorie, la théorie de la liaison de valence.

Nous avons décrit la théorie de la liaison de valence [Chapitre 3] et la théorie des orbitales moléculaires [Chapitre 4 et Chapitre 5].

³³⁸ F. Hund, *The History of Quantum Theory*, Harrap London (1974). *Geschichte der Quantentheorie* (1967), traduit par Georges G. Harrap & Co. Ltd (1974), p. 188

Chapitre 6 : L'implantation des orbitales moléculaires et l'émergence de la chimie quantique.

Dans la première partie de ce chapitre [6.2], nous allons comparer les deux modèles.

Dans une deuxième partie [6.3], nous suivrons l'émergence de la chimie quantique, soutenue par les nouvelles théories permettant de décrire la liaison chimique, la structure et la réactivité des molécules.

6.2 – La liaison de valence et/ou les orbitales moléculaires.

*« But why is not one right and the other wrong? »*³³⁹

6.2.1 – Introduction.

D'après Hund, vers 1931, il y avait trois modèles quantiques de la liaison chimique.

Les modèles d'Heitler et London, de Slater et Pauling, de Hund et Mulliken.

*« It was clear that the three versions corresponded to coarse approximations which involved the neglect of quantity which was not in fact small but which was regarded as less typical. »*³⁴⁰

Dans le modèle d'Heitler et London, l'état fondamental d'une molécule est déterminé à partir des états polyélectroniques des atomes séparés. Dans le cadre de cette approximation, l'énergie de la liaison est considérée comme faible comparée à l'énergie d'interaction des autres électrons.

³³⁹ R. S. Mulliken, *Selected Papers of Robert S. Mulliken*, Edited by D.A. Ramsay and J. Hinze, The University of Chicago Press (1975), p. 34.

³⁴⁰ F. Hund, *The History of Quantum Theory*, Harrap London (1974). *Geschichte der Quantentheorie* (1967), traduit par Georges G. Harrap & Co. Ltd (1974), p. 192.

Dans la généralisation du modèle d'Heitler et London, proposée par Slater et Pauling (VB, Valence Bond), l'état fondamental d'une molécule est déterminé à partir des états des électrons individuels des atomes séparés. Par conséquent l'énergie de la liaison et l'énergie d'interaction des autres électrons sont considérées comme équivalentes.

Dans le modèle des orbitales moléculaires, l'état fondamental d'une molécule est déterminé à partir de fonctions d'ondes moléculaires monoélectroniques. Dans ce cas, l'énergie d'interaction interélectronique est considérée comme faible devant l'énergie de liaison. L'approximation monoélectronique avait fait ses preuves dans la description des états électroniques des molécules mais était moins bien adaptée à la description de la liaison chimique. En effet, il s'agissait d'examiner la corrélation entre la molécule et les atomes séparés et le fait de négliger les interactions entre les électrons devant l'énergie de la liaison ne se justifiait plus lorsqu'on passait aux atomes séparés.

*« The various interpretations of chemical bonds were later to develop into methods of "quantum chemistry": the valence bond method (VB), which started out as the VB-LCAO method from the Slater approximation in terms of linear combinations of atomic functions (linear combinations of atomic orbitals), and the MO method that started from the single electron approximation in the molecule (molecular orbitals) which, as the special MO-LCAO method, approximated the single electron function in the molecule by means of those atoms. »*³⁴¹

³⁴¹ F. Hund, *The History of Quantum Theory*, Harrap London (1974). *Geschichte der Quantentheorie* (1967), traduit par Georges G. Harrap & Co. Ltd (1974), p. 192.

6.2.2 – La molécule de dihydrogène.

*« It has frequently been the custom for the supporters of one or the other of these theories to claim a greater measure of chemical insight and quantitative reliability for the method of their choice. This is a pity because neither method is complete or fully satisfactory. »*³⁴²

On ne sait résoudre exactement l'équation de Schrödinger $H\mathbf{y} = E\mathbf{y}$ que dans le cas de l'atome d'hydrogène, la description de systèmes plus complexes nécessite la mise en œuvre d'un certain nombre d'approximations. La méthode des orbitales moléculaires et la méthode de la liaison de valence sont des approximations. Pour faciliter la comparaison des deux modèles, nous allons étudier la molécule H_2 .

- La théorie des orbitales moléculaires.

Résumons ce que nous savons des orbitales moléculaires :

→ Une molécule est considérée comme un tout.

→ Chaque électron est décrit par une fonction d'onde polycentrique \mathbf{y} .

→ Chaque fonction d'onde \mathbf{y} est caractérisée par certains nombres quantiques qui déterminent son énergie et sa forme.

→ L'énergie totale de la molécule est égale à la somme des énergies des orbitales moléculaires occupées corrigée par l'énergie d'interaction interélectronique.

³⁴² C. Coulson, *Valence*, 2^{de} édition, Oxford University Press, (1961), p. 71.

→ Chaque électron étant doué de spin, pour construire une molécule, on utilise le principe de construction en accord avec le principe de Pauli³⁴³ qui s'exprime par le fait que la fonction d'onde totale est antisymétrique.

Déterminons tout d'abord l'énergie et la fonction d'onde de l'ion dihydrogène H_2^+ constitué de deux noyaux et d'un électron.

L'hamiltonien de ce système s'écrit :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{r_a} - \frac{e^2}{r_b} + \frac{e^2}{R}.$$

où r_a et r_b sont les distances de l'électron aux deux noyaux et R , la distance internucléaire considérée comme fixe (approximation de Born et Oppenheimer³⁴⁴).

Dans le cadre de l'approximation LCAO, une fonction d'onde s'exprime sous la forme :

$\mathbf{y} = c \mathbf{j}_a + c_b \mathbf{j}_b$ où \mathbf{j}_a et \mathbf{j}_b sont des fonctions d'onde monoélectroniques atomiques.

La condition de normation s'écrit :

$$\langle \mathbf{y} | \mathbf{y} \rangle = c_a^2 + c_b^2 + 2c_a c_b S = 1$$

où $S = \langle \mathbf{j}_a | \mathbf{j}_b \rangle = S_{ab}$ est l'intégrale de recouvrement.

³⁴³ W. Pauli, « Über den Zusammenhang des Abschlusses der Komplexstruktur der Spektren. » *Zeitschrift für Physik*, 31, 765-785 (1925). Dans un atome, deux atomes ne peuvent avoir leurs quatre nombres quantiques identiques, c'est à dire être dans le même état.

³⁴⁴ M. Born et J. R. Oppenheimer, *Annalen der Physik*, 84, 457 (1927).

Quelles fonctions \mathbf{j}_a et \mathbf{j}_b peut-on combiner ?

Les deux orbitales atomiques doivent avoir des énergies comparables, la même symétrie par rapport à l'axe de la molécule, leur combinaison s'effectuant avec le recouvrement maximal.

Un calcul variationnel et la résolution de l'équation séculaire permettent de déterminer l'énergie E et les coefficients c_a et c_b .

$$\sum_r c_r (H_{rs} - ES_{rs}) = 0 \quad \text{où} \quad H_{rs} = \langle \mathbf{j}_r | H | \mathbf{j}_s \rangle = \langle \mathbf{j}_s | H | \mathbf{j}_r \rangle \quad \text{est un}$$

élément de la matrice de l'hamiltonien monoélectronique, appelée l'intégrale de résonance. Notons $H_{rr} = \langle \mathbf{j}_r | H | \mathbf{j}_r \rangle$

Il vient (voir [figure 36]):

$$E_{\pm} = \frac{H_{rr} \pm H_{rs}}{1 - S}$$

avec

$$c_a = c_b = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} \quad \text{pour} \quad E_+ = \frac{(H_{rr} + H_{rs})}{(1+S)}$$

et

$$c_a = -c_b = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} \quad \text{pour} \quad E_- = \frac{(H_{rr} - H_{rs})}{(1-S)}$$

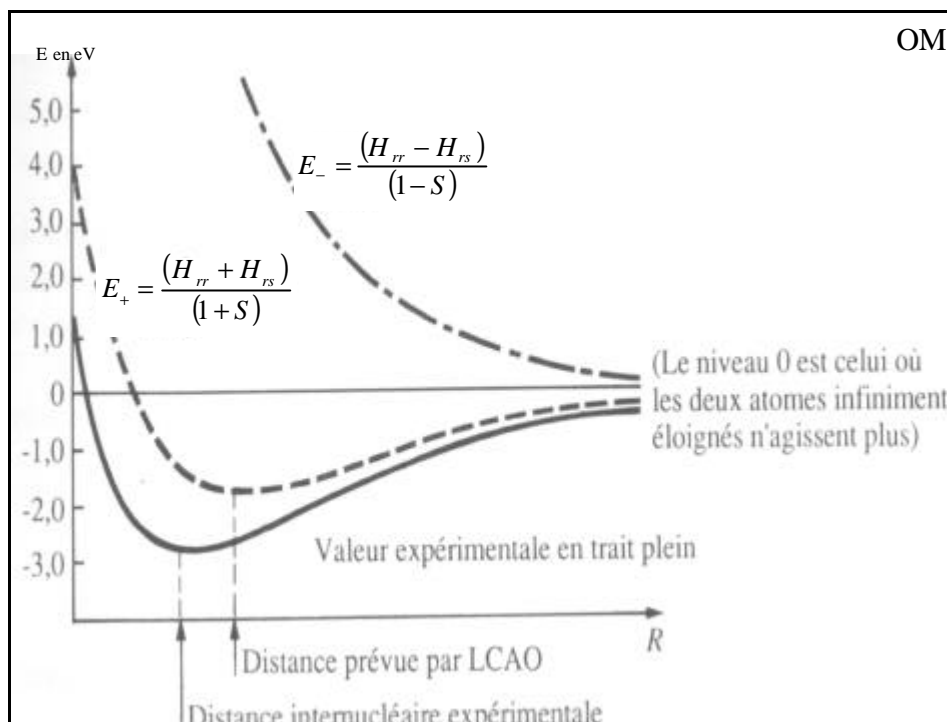


Figure 36 - Variation de l'énergie de la molécule en fonction de la distance internucléaire.³⁴⁵

On obtient ainsi deux orbitales moléculaires, une liante y_+ et une antiliante y_- , nommées respectivement s_g et s_u^* dont nous avons représenté les valeurs ainsi que celles de y^z sur la [figure 37].

$$y_+ = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} [j_a + j_b] \quad \text{et} \quad y_- = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} [j_a - j_b]$$

³⁴⁵ OM : J. Bottin, J.C. Mallet et R. Fournié, *Cours de Chimie*, Tome 2, Dunod Université (1989), p. 339.

VB : M. Karplus et R.N. Porter, *Atoms & molecules : An Introduction For Sturdnets of Physical Chemistry*, The Benjamin/Cummings Publishing Company (1970), p. 290.

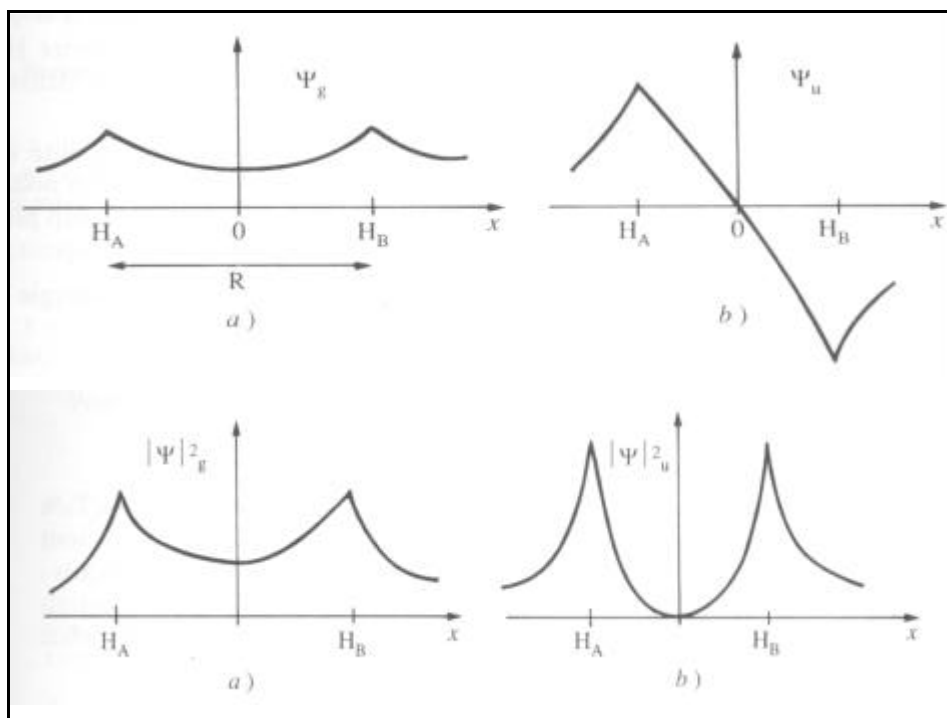


Figure 37 - Valeurs des ψ et ψ^2 dans les cas de OM³⁴⁶.

Considérons maintenant la molécule de dihydrogène. Dans l'état fondamental, les deux électrons sont décrits par les deux fonctions d'espace suivantes :

$$y_1 = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} [j_a(1) + j_b(1)] \quad \text{et} \quad y_2 = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} [j_a(2) + j_b(2)]$$

Les deux électrons étant indiscernables, la fonction de spin s'écrit :

$$a_1 b_2 - b_1 a_2$$

d'où la fonction d'onde totale :

³⁴⁶ J. Bottin, J.C. Mallet et R. Fournié, *Cours de Chimie*, Tome 2, Dunod Université (1989), p. 335.

$$\Psi(1,2) = \frac{1}{2(1+S)} [\mathbf{j}_a(1) + \mathbf{j}_b(1)] [\mathbf{j}_b(2) + \mathbf{j}_a(2)] \frac{\sqrt{2}}{2} [\mathbf{a}_1 \mathbf{b}_2 - \mathbf{b}_1 \mathbf{a}_2]$$

- La théorie de la liaison de valence.

Dans ce cas, la molécule résulte du rapprochement de deux atomes entiers. Pour établir la fonction d'onde de la molécule, nous considérons un système I dans lequel, l'électron 1 est associé au noyau a et l'électron 2 associé au noyau b .



La fonction d'onde qui décrit le système I s'écrit :

$$\mathbf{y}_I = \mathbf{j}_a(1) \mathbf{j}_b(2)$$

Les électrons étant indiscernables, on ne sait pas lequel est 1, lequel est 2. On peut donc écrire une autre structure II, dans laquelle les électrons échangent leurs positions.

D'où la fonction d'onde du système II :

$$\mathbf{y}_{II} = \mathbf{j}_a(2) \mathbf{j}_b(1)$$

La molécule n'est représentée ni par I, ni par II, elle est décrite par une fonction qui tient compte des deux états également probables :

$$\mathbf{y} = c_I \mathbf{y}_I + c_{II} \mathbf{y}_{II} \qquad \text{avec} \qquad c_I = \pm c_{II}$$

Il en résulte deux fonctions :

$$\mathbf{y}_+ = \mathbf{j}_a(1) \mathbf{j}_b(2) + \mathbf{j}_b(1) \mathbf{j}_a(2) \qquad \text{avec} \qquad E_+ = Q + J$$

$$y_- = j_a(1)j_b(2) - j_b(1)j_a(2) \quad \text{avec} \quad E_- = Q - J$$

Q est l'intégrale de Coulomb et J l'intégrale d'échange [figure 38].

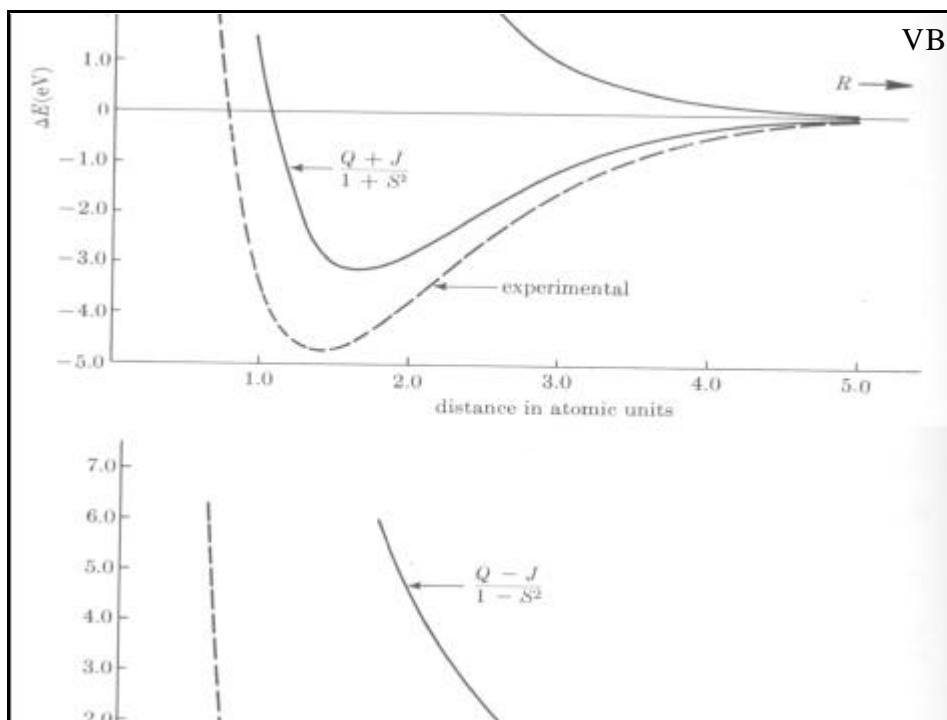


Figure 38 - Variation de l'énergie de la molécule en fonction de la distance internucléaire.³⁴⁷

6.2.3 - La réception de la théorie de la liaison de valence.

Avant de comparer les deux modèles, voyons comment Mulliken percevait la théorie de la liaison de valence.

Bien évidemment, il avait un *a priori* très favorable pour les orbitales moléculaires. D'après lui, et c'était un ses arguments

³⁴⁷ OM : J. Bottin, J.C. Mallet et R. Fournié, *Cours de Chimie*, Tome 2, Dunod Université (1989), p. 339.

VB : M. Karplus et R.N. Porter, *Atoms & molecules : An Introduction For Sturdnets of Physical Chemistry*, The Benjamin/Cummings Publishing Company (1970), p. 290.

forts, la liaison par paire d'électrons de Lewis était plus proche de la théorie des orbitales moléculaires que de la théorie de la liaison de valence.

Autant Mulliken comparait les résultats de sa méthode avec ceux de Pauling et Slater, autant Pauling ne faisait que très peu de commentaire à l'encontre de la théorie des orbitales moléculaires. Ceci peut se comprendre, dans la mesure où, aux tout-débuts, les orbitales moléculaires n'entraient pas en concurrence avec la méthode de Pauling puisqu'elles n'avaient pas été conçues directement pour décrire la liaison chimique. Mais nous avons vu qu'au travers des spectres, Mulliken souhaitait accéder à la compréhension des molécules, il lui fallait donc défendre sa théorie comme modèle permettant d'étudier la structure des molécules.

Birge avait signalé à Mulliken que la théorie de Pauling était très intéressante et qu'il devait en prendre connaissance. Il reprochait à Mulliken le manque de clarté de ses articles.

*« You certainly know more about band spectra than anyone else in the world, and now the important thing is for you to give out your knowledge in a way that will enable others also to understand it. »*³⁴⁸

Dans les articles fondamentaux [41], [44] et [51] les idées sur la valence étaient enfouies parmi les données portant sur les spectres

³⁴⁸ Birge to Mulliken 1 février 1930 (BC Box 33). Cité par K. Gavoglu et A. Simoès « The Americans, the Germans and the beginnings of Quantum Chemistry : the confluence of diverging traditions. » *Historical Studies in the Physical and Biological Sciences*, 25:1, 47-110 (1994), p. 84.

de bandes mais Mulliken était bien décidé à « *attaquer la théorie de la valence d'Heitler et London* »³⁴⁹ tant il était persuadé que :

« *one can understand chemical binding decidedly better, and more intimately, by a consideration of molecular electron configuration than by Heitler and London's method.* »³⁵⁰

Pour Mulliken le problème de la valence était un problème d'énergie. Heitler et London mettaient l'accent sur l'appariement électronique, or certaines molécules présentaient des électrons non appariés dans leur état fondamental.

Le 31 mars 1931, Mulliken fait une communication au 18^{ième} meeting de l'American Chemical Society à Indianapolis, celle-ci fera l'objet une publication destinée aux chimistes dans le *Chemical Review*³⁵¹. Dans la critique qu'il adresse à Heitler et London il fait la différence entre leur méthode de calcul et leur théorie de la liaison de valence.

Le modèle des orbitales moléculaires qui résulte de l'interpolation entre atomes séparés et atome unifié ne permettait pas de prévoir quels états stables de la molécule on pouvait attendre lorsque deux atomes s'approchaient l'un de l'autre. Heitler et London avaient introduit une méthode de calcul qui montrait que lors du

³⁴⁹ K. Gavoglu et A. Simoès « The Americans, the Germans and the beginnings of Quantum Chemistry : the confluence of diverging traditions. » *Historical Studies in the Physical and Biological Sciences*, 25:1, 47-110 (1994), p. 84.

³⁵⁰R. S. Mulliken to Birge, 26 mars 1931 (BC, 21). Cité par K. Gavoglu et A. Simoès « The Americans, the Germans and the beginnings of Quantum Chemistry : the confluence of diverging traditions », *Historical Studies in the Physical and Biological Sciences*, 25:1, 47-110 (1994), p. 85.

³⁵¹ Article [60].

rapprochement de deux atomes d'hydrogène, on obtenait deux états, $(1s\sigma)^2$ attractif et $(1s\sigma\ 2p\sigma)$ répulsif.

Ce que Mulliken critique, c'est la théorie de la valence :

*« London and Heitler then postulated that this establishment of a symmetrical between two electrons originally belonging to two separate atoms is characteristic of valence bonds in general »*³⁵²

Pour Mulliken, l'appariement électronique, même s'il est important, n'est pas primordial, la preuve en est l'existence de la molécule H_2^+ . Il va plus loin en affirmant que les concepts de valence et d'électrons de liaison sont arbitraires et d'après lui, la molécule est parfaitement comprise en terme de configuration électronique moléculaire et atomique. Au concept de valence, vu comme une propriété intrinsèque de l'atome, il préfère une conception continue de la liaison chimique et il met l'accent sur le pouvoir liant (Bonding Power BP).

Dans l'article [70], il tente encore de se positionner par rapport aux autres théories :

« It is pointed out that the chemical evidence which led Lewis to his concept of the electron-pair bond can now all be explained by the quantum theory without the necessity of using such a concept. It is noted that the Heitler-London, Pauling-Slater quantum-mechanical electron-pair bond concept differs markedly from Lewis's, also that it is of more restricted application to chemical data. It is pointed out, in agreement with Hund, that properties of the H. an L., S. and

³⁵² Article [60] p. 358.

P. electron-pair bond which make it useful in dealing with chemical combination are also possessed by the concept of molecular orbitals. » ³⁵³

Il reprend trois idées fondamentales de la théorie de Lewis qu'il examine à la lumière des différentes théories :

[A] – Chaque atome tend à s'entourer de couches saturées d'électrons (octet).

[B] – Les électrons partagés dans la liaison covalente sont localisés entre les noyaux qu'ils lient.

[C] – La liaison chimique consiste en une paire d'électron.

Dans le modèle de Lewis, l'idée [C] est la plus fondamentale. Le modèle de Heitler et London qui a souvent été considéré comme l'équivalent quantique de la théorie de Lewis, à tort, d'après Mulliken, met l'accent sur les idées [B] et [C]. Quant au modèle de Slater et Pauling, il met plutôt l'idée [B] en avant. Mulliken pense que cette « généralisation » appauvrit le modèle de Lewis, par exemple, elle n'explique pas la liaison dative.

Dans la théorie de Hund et Mulliken l'idée [A] est accentuée dans le cas des liaisons non localisées tandis que [B] prime dans le cas de liaisons localisées, l'idée [C] reste secondaire.

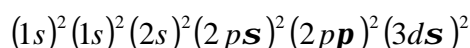
Mulliken pense que la théorie des orbitales moléculaires faisant intervenir des orbitales localisées est plus proche du modèle de Lewis et Langmuir que ne l'est celui d'Heitler, London, Pauling et Slater.

³⁵³ Article [70] p. 49.

« *The Heitler-London AO theory of the chemical bond is rather generally regarded as the quantum-mechanical counterpart of Lewis' electron-pair bond. However, a pair of electrons in a bond MO represent an approximately equally good counterpart in the case of a symmetrical (homopolar) bond, while for a polar bond (as in HCl, or in H₂O) they represent a much better counterpart.* »³⁵⁴

« *It was at first thought that valence bond (VB) theory, in which electron pairs are formed by exchange interaction of odd electrons of two atoms or radicals which come together, is the proper counterpart of Lewis's pair theory. However, VB theory lacks the flexibility that MO theory has, and which Lewis's theory also possesses, in accounting for pairs of electrons in polar molecules.* »³⁵⁵

Au [chapitre 2], nous avons décrit le modèle de Langmuir, pour montrer le rapprochement des deux modèles, Mulliken traduit le modèle de Langmuir en terme d'orbitale moléculaire. La configuration de la molécule de diazote, correspondant à ce que Mulliken nomme « atome semi unifié »³⁵⁶, s'écrit :



où les électrons $3ds$ correspondent à la « paire emprisonnée ». Cette « paire emprisonnée » permettait aussi de comprendre l'analogie des spectres atomiques et moléculaires. Rappelons que N₂ et CO sont comparables au Mg, tout ce passe comme si la paire

³⁵⁴ R. S. Mulliken, *Selected Papers of Robert S. Mulliken*, Edited by D.A. Ramsay and J. Hinze, The University of Chicago Press (1975), p. 37.

³⁵⁵ R. S. Mulliken, «The path to molecular orbital theory », *Pure and Applied Chemistry*, 24, 203-215 (1970), p. 204. [227].

³⁵⁶ « semi-united atom ». R. S. Mulliken, « The path to molecular orbital theory », *Pure and Applied Chemistry*, 24, 203-215 (1970), p. 205. [227].

emprisonnée du diazote jouait le même rôle que les deux électrons de valence du magnésium.

Mulliken enfonce le clou en insistant sur les avantages indéniables de la théorie des orbitales moléculaires :

- 1) Il n'est pas nécessaire d'avoir deux électrons pour faire une liaison. Un électron qui occupe une orbitale liante a un effet liant.
- 2) Les orbitales moléculaires peuvent être construites pour différents degrés de polarité et inégal partage des électrons
- 3) Une orbitale moléculaire liante peut être distribuée sur plusieurs atomes.

Mulliken acceptait mal les concepts de résonance et d'échange, piliers de la liaison de valence et il expliquait la liaison homopolaire de la façon suivante :

*« Chemical combination of the homopolar type is a result of the shrinkage and consequent energy-decrease of atomic orbitals in the fields of neighboring nuclei, when such orbitals are shared with little or no promotion. »*³⁵⁷

Il y eut des nombreuses controverses à propos des deux approches de la liaison chimique qui furent longtemps considérées comme rivales, chacun souhaitant sans doute approcher le réel de plus près. D'après Mulliken, le point de vue de Pauling retardait les chimistes dans leur approche d'une véritable compréhension du concept de liaison³⁵⁸. Au début de leur conception la différence des

³⁵⁷ Article [69] p. 64.

³⁵⁸ R. S. Mulliken, in interview with T. Kuhn, 2d of 2 sessions, 17-18, *SHQP*, Berkeley. Cité par M.-J. Nye, *From chemical philosophy to*

deux approches semblait rendre nécessaire le choix de l'une ou l'autre.

6.2.4 – Comparaison des deux modèles.

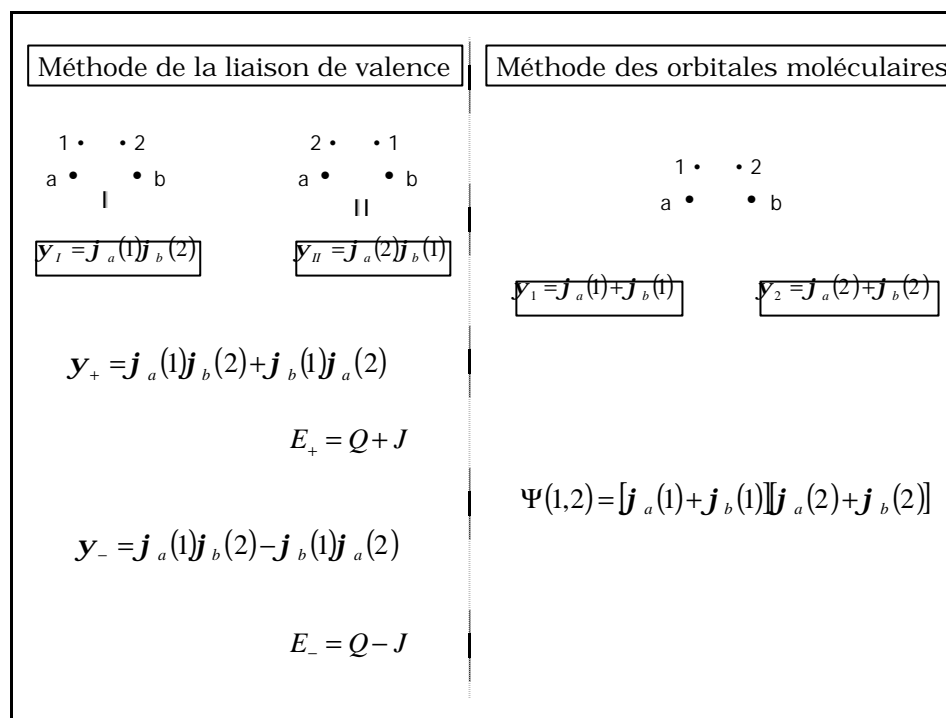


Figure 39 – Comparaison de VB et OM.

La [figure 39] reprend les deux approches.

Le concept de résonance est le pilier de la théorie de la liaison de valence (VB). La fonction d'onde obtenue ne tient pas compte les états ionisés de la molécule. Une imagerie classique présenterait l'électron comme une petite bille susceptible de s'échanger entre

theoretical chemistry, University of California Press, London (1993), p. 244.

deux atomes qui conservent leur individualité au sein de la molécule. La conception quantique est tout autre.

*« If we do not know which electron is which, it means nothing to say that they change places. »*³⁵⁹

Dans le cas des molécules polyatomiques, la résonance se traduit par le choix d'un certain nombre de formes mésomères caractérisant les états probables de la molécule. Un seul état ne suffit pas à représenter la molécule, une forme mésomère n'a pas de réalité physique. Notons que cette approche de la liaison provoqua une crise en URSS³⁶⁰. 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 ?

La méthode des orbitales moléculaires, quant à elle, repose sur l'idée selon laquelle de la même façon que l'on peut décrire un électron dans un atome par une orbitale atomique, on peut décrire un électron dans une molécule par une orbitale moléculaire. Bien entendu, l'orbitale atomique est monocentrique tandis que l'orbitale moléculaire est polycentrique. La molécule est considérée comme un tout, chaque électron est soumis au champ de l'ensemble des noyaux. Dans cadre de cette approximation, lorsqu'un électron est près d'un noyau, il n'est pratiquement soumis qu'à son influence ce qui correspond à un des états de résonance de Heitler et London. Chaque orbitale atomique est une approximation de l'orbitale moléculaire. La fonction d'onde obtenue par la méthode des orbitales moléculaires accorde trop

³⁵⁹ C. Coulson, *Valence*, 2^{de} édition, Oxford University Press, (1961), p. 118.

³⁶⁰ Voir B. Vidal, *La liaison chimique : le concept et son histoire*, Librairie philosophique J. Vrin, Paris (1989).

d'importance aux états ionisés de la molécule. Avec Mulliken et Hund, 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 ?

Par ailleurs, les deux théories introduisent l'appariement des spins de façons différentes.

Dans le cadre de la méthode de la liaison de valence, nous avons vu que la fonction d'espace symétrique permettait d'obtenir une densité électronique élevée entre les noyaux et par conséquent un effet liant. La symétrie de la fonction spatiale implique forcément l'antisymétrie de la fonction de spin et par conséquent l'appariement des électrons. Ainsi, l'appariement électronique n'apparaît pas comme un principe fondamental mais comme la conséquence de deux exigences, le principe de Pauli³⁶¹ et le choix de la fonction d'espace assurant un effet liant.

A l'aide de la méthode des orbitales moléculaires, nous avons calculé les niveaux d'énergie de la molécule puis nous avons placé les électrons sur ces différents niveaux, en accord avec le principe de Pauli, deux électrons décrit par la même fonction d'onde spatiale occupent la même orbitale moléculaire tout en ayant leur spin opposé. Rappelons que l'état fondamental du dioxygène est un état triplet, la molécule de dioxygène possède deux électrons non-appariés, le dioxygène est donc paramagnétique et cette propriété n'était pas expliquée en terme de liaison de valence.

³⁶¹ W. Pauli, « Über den Zusammenhang des Abschlusses der Komplexstruktur der Spektren. » *Zeitschrift für Physik*, 31, 765-785 (1925). Dans un atome, deux atomes ne peuvent avoir leurs quatre nombres quantiques identiques, c'est à dire être dans le même état.

L'état fondamental d'une molécule ne répond pas au seul principe de Pauli, il faut aussi qu'il corresponde à un minimum énergétique.

6.2.5 – Conclusion.

« How it is possible that both of two seemingly very different method, the AO and the MO method, can representing useful descriptions of the electronic structures of molecules in their normal states and can help us to understand the chemical bonding ? » ³⁶²

Chaque modèle fournissait un cadre théorique permettant d'expliquer la structure des molécules sans toutefois la prévoir.

« Quantum wave mechanics gave chemistry a new 'understanding', but it was an understanding absolutely dependent on purely chemical facts already known. » ³⁶³

Au fil des discussions, les deux méthodes présentaient des avantages qui obligeaient à les utiliser conjointement.

« Each one needs to be corrected with a little bit of the other. » ³⁶⁴

«... the method of Mulliken and Hund and that of Pauling and the writer (Slater) are complementary not antagonist. » ³⁶⁵

³⁶² R. S. Mulliken, *Selected Papers of Robert S. Mulliken*, Edited by D.A. Ramsay and J. Hinze, The University of Chicago Press (1975), p. 35.

³⁶³ M. - J. Nye, *From chemical philosophy to theoretical chemistry*, University of California Press, London (1993), p. 277.

³⁶⁴ R. S. Mulliken, *Selected Papers of Robert S. Mulliken*, Edited by D. A. Ramsay and J. Hinze, The University of Chicago Press (1975).

³⁶⁵ J. C. Slater, « Note on molecular structure », *Physical Review*, 41, 255 (1932).

Leur développement respectif allait s'organiser dans le cadre de la chimie quantique en fonction des besoins des chimistes. Notre étude soulève le problème de la concurrence des théories. La question de savoir laquelle des deux théories, orbitales moléculaires ou liaison de valence, était la mieux adaptée à l'étude des molécules s'est longtemps posée. La théorie de la liaison de valence reste utilisée dans de nombreux raisonnements qualitatifs en particulier avec l'usage des formes mésomères appliquées à la réactivité des systèmes insaturés. Pourtant, sitôt que l'on étudie des molécules polyatomiques, les orbitales moléculaires présentent des avantages sur la liaison de valence. Par la double approche, localisées ou/et délocalisées, les orbitales moléculaires permettent, par exemple, de décrire aussi bien le méthane (CH_4) que le benzène. Elles permettent de mieux comprendre la relation la structure électronique propriétés physico-chimique de certaines molécules (le paramagnétisme du dioxygène). La complexité des systèmes constituant les molécules ne permet pas l'usage d'un modèle mathématique exact. Les chimistes ont donc adopté des méthodes semi-empiriques, « *compromis entre la rigueur, l'expérience et l'intuition* »³⁶⁶, ainsi, certaines intégrales de l'équation de Schrödinger sont remplacées par des paramètres empiriques. Ces calculs sont plus facilement menés à l'aide des orbitales moléculaires et le développement de l'informatique allait en favoriser et en accroître l'usage.

³⁶⁶ C. Coulson, « Inaugural Lecture. » Coulson Papers, Bod. Oxford. Cité par M.-J. Nye, *From chemical philosophy to theoretical chemistry*, University of California Press, London (1993), p. 278.

6.3 – A la poursuite de la Chimie Quantique.

6.3.1 – Introduction.

Nous avons montré que les physiciens allemands sont à l'origine des premières applications de la théorie quantique à la chimie, pour autant la chimie quantique ne s'implante pas en Europe mais aux Etats-Unis.

Pourquoi la chimie quantique qui émerge en Allemagne ne s'y implante-t-elle pas ?

Pourquoi se développe-t-elle aux Etats-Unis ?

Pourquoi la France connaît-elle un tel retard ?

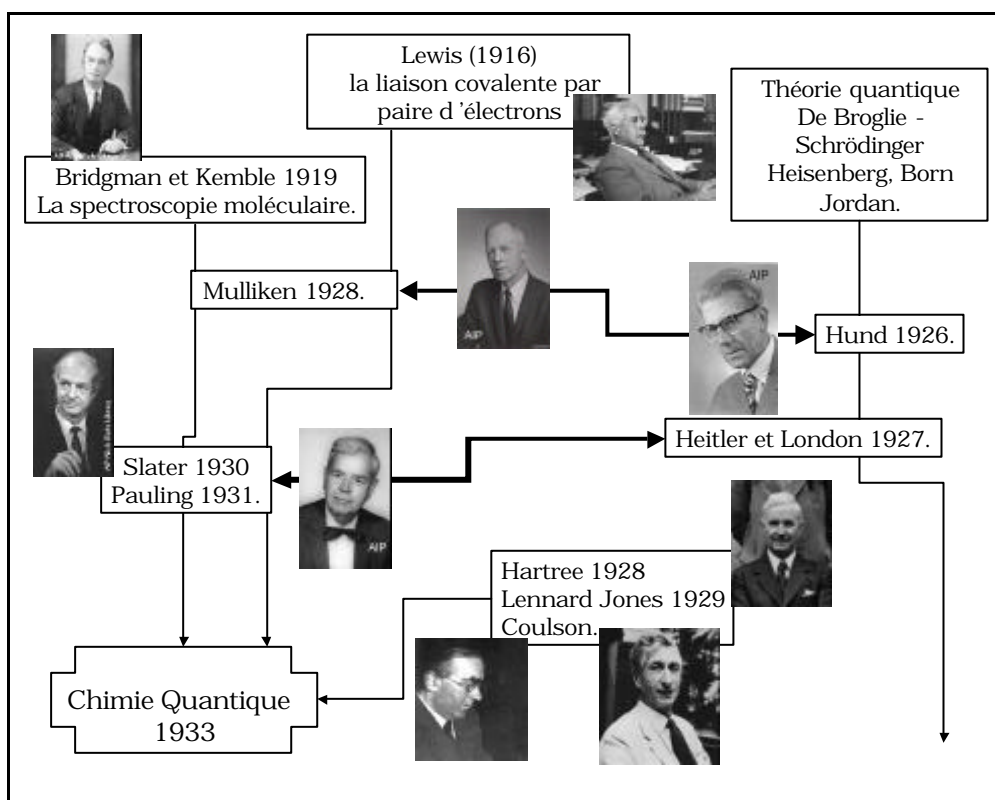


Figure 40 – A la poursuite de la Chimie Quantique.

6.3.2 – De l'Europe aux Etats-Unis.

Nous avons vu que la théorie quantique avait offert de nouvelles perspectives à la chimie. Deux voies s'étaient ouvertes.

→ En 1927, avec la liaison de valence de Heitler et London. Le bon accord de ce modèle avec les résultats expérimentaux permettait de valider la nouvelle théorie quantique. Proche du modèle de liaison développée par Lewis il fut bien accueilli par les chimistes et physico-chimistes.

→ Un peu plus tôt, en 1926, Hund avait appliqué la théorie quantique à l'étude des spectres moléculaires. Cette méthode était très différente de celle d'Heitler et London, puisqu'elle ne s'attaquait pas directement au problème de la liaison chimique mais passait par l'étude et l'interprétation des spectres moléculaires.

Ces travaux théoriques sur la liaison chimique et sur la structure électronique des molécules, réalisés en Allemagne sont à l'origine de la chimie quantique. Pour autant, cette nouvelle discipline ne verra pas le jour en Allemagne.

Voyons ce qui se passait en Allemagne³⁶⁷.

La science allemande avait connu un développement exceptionnel au cours du 19^{ième} siècle. Cet essor, soutenu par la puissance politique de l'Allemagne unifiée, était du à une volonté politique de décentralisation des universités (Göttingen, Berlin, Munich, Leipzig...) qui offraient alors de nombreux débouchés tant dans la recherche que dans l'industrie. Les instituts de recherche

³⁶⁷ R. Taton, *La science contemporaine, 2/Le XX^e siècle, années 1900-1960*, Quadrige/Presses Universitaires de France (1995).

attiraient un grand nombre de chercheurs étrangers. Les chimistes étaient plus intéressés par les développements industriels que par la recherche théorique et les échanges entre les chimistes et les physiciens restaient très limités.

Certains physiciens avaient davantage le désir d'absorber la chimie que d'en voir émerger une nouvelle branche, la chimie quantique.

*« When we contemplated the path by which we have come we realize that that we have not penetrated far into the vast territory of chemistry; yet we have travelled far enough to see before us in the distance the passes which must be traversed before physics can impose her laws upon her sister science. »*³⁶⁸

De façon plus générale, le point de vue des physiciens devant la chimie quantique émergente était diversifié. Certains étaient assez fiers des résultats obtenus par la théorie quantique, ainsi, à la réunion de la British Association for the Advancement of Science en 1931, Fowler, physicien et mathématicien, exprimait l'opinion suivante :

« One may say now that the chemical theory of valency is no longer an independent theory in a category unrelated to general physical theory, but just a part-one of the most gloriously beautiful parts of a simple self-consistent whole, that is no-relativistic quantum mechanics. I have at least sufficient chemical appreciation to say rather that quantum mechanics is glorified by the success than now 'there is some

³⁶⁸ M. Born, *The Constitution of Matter ; Modern Atomic and Electron Theories*. Traduit de la seconde édition allemande, E. W. Blair et T. S. Wheeler (London : Methuen (1923) ; première édition 1920)

sense in valencies', which would be the attitude, I think, of some of my friends. »³⁶⁹

D'autres, comme Schrödinger et Dirac, par exemple, pensaient que tous les problèmes de la chimie étaient résolus.

*« The underlying physical laws for the mathematical theory of a large part of physics and the whole of chemistry are thus completely known. »*³⁷⁰

Heisenberg était plus partagé. Pour lui, la méthode de Heitler et London n'était pas naturelle aux physiciens. Leur traitement accordait une grande importance aux interactions interélectroniques or, la plupart du temps, ces interactions sont plutôt considérées comme de petites perturbations et donc négligées par les physiciens. Par contre, le traitement proposé par Hund lui semblait plus général et donc plus approprié, bien que ne menant pas directement au concept de valence. Il faisait remarquer avec beaucoup de justesse :

*« It seems questionable to me whether the quantum theory would have found or would have been able to derive the chemical results about valency, if it had not known them before. »*³⁷¹

³⁶⁹ R. Fowler, « A Report on Homopolar Valency and Its Quantum-Mechanical Interpretation. » 226-246 in *Chemistry at the Centenary (1931) Meeting of British Association for the Advancement of Science* (Cambridge: W. Heffler and Sons, 1932) : 226. Cité par M. J. Nye, *From chemical philosophy to theoretical chemistry*, University of California press, London,(1993), p. 238.

³⁷⁰ P. A. M. Dirac, « Quantum mechanics of many-electron systems. » *Proceedings of the Royal society of London*, A123, 714-733 (1929), p. 714.

³⁷¹ W. Heisenberg, « Contribution to the discussion on the structure of simple molecules. » 247-248 in *Chemistry at the Centenary (1931) Meeting of British Association for the Advancement of Science* (Cambridge: W. Heffler and Sons, 1932) : 247.

Chapitre 6 : L'implantation des orbitales moléculaires et l'émergence de la chimie quantique.

Néanmoins, il précisait :

« But we may hope that after some time the theoretical physicists will be able to give a more accurate explanation of what corresponds to the chemical valence. »

Après leur fameux article de 1927, Heitler et London vont continuer de travailler sur le concept de valence en utilisant la théorie des groupes de permutation qui, d'après Heitler, allait permettre « *de manger la chimie à la petite cuillère* »³⁷².

Le programme était simple :

« The purpose [of the early investigations in chemistry] was to understand the phenomena of chemistry and to reduce them to laws of the newly created atomic physics...all the fundamental facts of chemistry had been understood in the sense that they could be reduced to the laws of atomic physics...Thus the two sciences of physics and chemistry were amalgamated.... » ³⁷³

Cette volonté de s'approprier la chimie n'allait bien évidemment pas dans le sens du développement autonome de la chimie quantique. Compte tenu de la défiance respective des physiciens et des chimistes, les échanges et possibilités de programmes communs entre les physiciens quantiques et les chimistes demeuraient très hypothétiques. Hückel restera une exception

³⁷² « We can, then, eat Chemistry with a spoon. ». Heitler to London, septembre 1927, Fritz London Archives, Duke University.

³⁷³ W. Heitler, « Quantum chemistry; the early period. » *International journal of quantum chemistry*, 1, 13-36 (1967) et « The theory of the chemical bond. » *Archiv für Physik*, 10, 145-146 (1955]. Cité par K. Gavoglu et A. Simoès « The Americans, the Germans and the beginnings of Quantum Chemistry : the confluence of diverging traditions. » *Historical Studies in the Physical and Biological Sciences*, 25:1, 47-110 (1994), p. 107.

mais il travailla seul (ou presque) et ne fut accepté en Allemagne que dans les années 1960, après l'avoir été en Grande-Bretagne, aux Etats-Unis et France. Lorsqu'on demandait³⁷⁴ à Hund pourquoi il avait raté l'opportunité de développer la chimie quantique en Allemagne, il répondait qu'il n'avait pas les connaissances suffisantes en chimie.

La chimie quantique permettait un renouvellement de l'approche des problèmes posés aux chimistes, encore fallait-il se poser des questions de chimistes ce que seuls des chimistes pouvaient faire. Malgré l'organisation, par la « Bunsen-Gesellschaft »³⁷⁵, de deux meetings consacrés aux applications de la théorie quantique à la chimie en 1928 et en 1930³⁷⁶, il semble que les chimistes allemands n'étaient pas prêts d'aborder la nouvelle mécanique quantique. En Allemagne, la barrière institutionnelle était renforcée par une barrière disciplinaire et la chimie quantique envisagée comme une simple application de la physique quantique, restait un échec. Il fallait trouver une porte de sortie.

Pendant cette période, nous avons vu que de jeunes chercheurs américains venaient très régulièrement travailler en Europe, Slater, Pauling, Mulliken. De retour d'Europe ces jeunes américains allaient tout de suite avoir la possibilité de mettre en place un programme de recherche. Slater et Pauling étendront la méthode proposée par Heitler et London à ce qui deviendra la théorie de la liaison de valence, tandis que Mulliken développera, la théorie des orbitales moléculaires.

³⁷⁴ W. Kutznelnigg, « Friedrich Hund and chemistry », *Angewandte Chemie Int. Ed. Engl.*, 35, 573-586 (1996).

³⁷⁵ « Deutschen Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie »
Principale association de physico-chimistes en Allemagne.

³⁷⁶ Mulliken y fera une communication en 1930

Ces différents échanges avec les Européens ne marquent pas vraiment le début d'un programme américain.

Percy William Bridgman (1882-1961) et Edwin Kemble (1889-1984) jouent un rôle important dans la création d'un programme national de recherche, concernant l'application des concepts quantiques à l'étude de la structure et de la réactivité des molécules.

En 1919, Percy W. Bridgman persuade et encourage Kemble d'accepter de construire la recherche théorique en physique à Harvard. Il souhaitait ainsi porter Harvard en tête des Etats-Unis et les Etats-Unis sur la scène internationale de la physique théorique.

Percy W. Bridgman avait eu son doctorat à Harvard en 1908, il travaillait sur les techniques d'obtention des hautes pressions et leur influence sur les matériaux. En 1926, il est nommé professeur de physique et de mathématiques à Harvard. Il s'intéressait à la relativité et à la théorie quantique et souhaitait en étudier l'influence et les implications dans tous les domaines de la science. Dans cette optique, il allait développer un nouveau mouvement philosophique, l'opérationalisme³⁷⁷, une variante du pragmatisme. Pour lui, les concepts n'ont de sens que s'ils sont définis en terme d'opération³⁷⁸. Jusqu'à présent, la plupart des concepts en physique étaient définis relativement à leurs propriétés. Dans ce nouveau cadre, les concepts scientifiques ne sont plus définis

³⁷⁷ P. W. Bridgman, *The Logic of Modern Physics*, (1927).

³⁷⁸ « La signification de chaque terme scientifique doit pouvoir être déterminée en spécifiant une opération de vérification bien définie qui lui fournit un critère d'application. » (Encyclopédie Universalis CD ROM).

directement, mais à travers un ensemble de procédures déterminées spécifiant les conditions de leur utilisation³⁷⁹.

Kemble s'intéressait à la physique théorique en générale et à la théorie des quanta en particulier, domaine alors peu connu aux Etats-Unis. Après avoir obtenu son doctorat à Harvard en 1917, il est nommé professeur assistant au département de physique d'Harvard où il restera toute sa carrière. Dans les années 1920, il constitue une équipe de théoriciens et d'expérimentateurs qui vont travailler à la structure des molécules. Le choix des molécules n'est pas anodin, dans cette période où les Européens travaillaient plutôt sur les atomes. Birge comparait les physiciens atomistes européens à des requins qu'il était préférable d'éviter en travaillant sur les molécules. Slater, qui travaillait en électrodynamique quantique jusqu'en 1929, se tourna vers la spectroscopie moléculaire et les théories moléculaires en précisant :

« *It was obvious that I would never catch up with Dirac to the point of being clearly ahead of him.* »³⁸⁰

Les jeunes chercheurs américains seront très influencés par Bridgman.

Pauling dira :

³⁷⁹ Par exemple, lorsque le physicien veut expliquer ce qu'il entend par la « matière », tout ce qu'il peut dire, c'est : « La matière, c'est « cela » qui est « opérable », « opératoire » ; c'est « cela » qui réagit de telle ou telle façon mesurable lorsqu'on la provoque techniquement ». (Encyclopédie Universalis CD ROM).

³⁸⁰ J. Slater, « A physicist of the Lucky Generation. » MS, MIT Archives. Cité par S. S. Schweber, « The Young Clarke Slater and the development of Quantum Chemistry. » *Historical Studies in the Physical and Biological Sciences*, 20 (1990), p. 337.

Chapitre 6 : L'implantation des orbitales moléculaires et l'émergence de la chimie quantique.

*« I take a sort of Bridgmanian attitude toward questions of interpretation of quantum mechanics. Bridgman, with his ideas about operational significance of everything would say that a question that does not have operational significance...is meaningless. »*³⁸¹

Irving Langmuir³⁸² écrira un article consacré à l'application des idées de Bridgman, à l'étude des phénomènes chimiques.

D'après Pauli, il y avait deux approches possibles des phénomènes quantiques.

« ® Introduire un ordre abstrait dans les idées nouvelles en cherchant une clé pour transformer la mécanique et l'électrodynamique classiques dans le langage de la théorie quantique, conçue comme leur généralisation logique. Ce choix aboutit au principe de correspondance.

*« ® Interpréter les lois des spectres à l'aide des nombres entiers, suivant, en cela, comme jadis Kepler en quête des lois du système planétaire, un sens tout intérieur de l'harmonie »*³⁸³

On reconnaîtra Bohr et Sommerfeld au travers de ces deux approches.

³⁸¹ L. Pauling, *Archives for the History of Quantum Physics*. Cité par K. Gavoglu et A. Simoès « The Americans, the Germans and the beginnings of Quantum Chemistry : the confluence of diverging traditions. » *Historical Studies in the Physical and Biological Sciences*, 25:1, 47-110 (1994), note 151.

³⁸² I. Langmuir, « Modern Concepts in Physics and Their Relation to Chemistry. » *Science*, 70, 385-396 (1929).

³⁸³ W. Pauli, *Physique moderne et philosophie*. Albin Michel Sciences, Paris (1999), p. 199. Traduit de l'allemand par Claude Maillard, *Aufsätze und vorträge über Physik und Erkenntnistheorie*, Friedr. Vieweg et Sohn Verlag, Braunschweig (1961).

Les Américains reprochaient à Bohr son approche philosophique de la science. Ils étaient plus proches de Sommerfeld

Slater dira :

*« De nos jours, un physicien théoricien ne demande qu'une chose à ses théories : lorsqu'ils les utilisent pour calculer les résultats d'une expérience, les prévisions théoriques doivent être en accord, dans certaines limites, avec les résultats de l'expérience. Ordinairement, il n'a pas à discuter des implications philosophiques de la théorie. »*³⁸⁴

Quelles que soient les affinités que les Américains aient eues pour les uns ou les autres, ils tentaient souvent de s'inscrire dans une filiation américaine. Et si les origines généalogiques de la chimie quantique sont en Allemagne, ce n'est pas aussi évident pour les jeunes chercheurs américains. Certes, Mulliken reconnaît l'importance de personnalité telle que Sommerfeld, par exemple, qui marque son empreinte au travers de son fameux livre *La constitution de l'atome et les raies spectrales*, mais il dira :

*« Désormais avec Lewis comme guide, j'allais en apprendre davantage sur ce que faisaient les électrons dans les molécules, sujet pour lequel j'aurais plus tard le Prix Nobel. »*³⁸⁵

Quant à Pauling, bien qu'il n'ait jamais suivi les cours de Lewis, il se considérait comme un de ses étudiants :

³⁸⁴ J.C. Slater, « Quantum Physics In America Between the Wars » *Physics Today's*, January (1968).

³⁸⁵ R. S. Mulliken *Life of a scientist*, Springer-Verlag (1989), p. 32. « Now, with G. N. Lewis as a guide, I would learn more about what electrons were doing in molecules, a subject which later led me to work which won a Nobel Prize. »

*« I considered myself not a stranger bringing something from outside, but rather a member of the group here carrying on the work begun by Professor Lewis in 1916; for ever since I first learned of the electron-pair bond, in 1920, I have devoted my efforts to attempting to understand the properties of substances from the this view point, so that even though I never matriculated in the University of California, I like to consider myself as to some extent a student of Professor Lewis's »*³⁸⁶

Nous avons opposé Heitler, London, Slater et Pauling à Hund et Mulliken mais K. Gavoglu et A. Simoès³⁸⁷ ont montré qu'une autre opposition était envisageable : les Allemands contre les Américains.

Dans un article de synthèse Van Vleck et Sherman exprimaient une opinion qui résume assez bien les deux approches :

« The complexities of the n -body problem are, alas, so great that only for the very simplest molecule, namely H_2 , has it yet proved possible to integrate the Schrödinger wave equation with any real quantitative accuracy. Hence to date anyone is doomed to disappointment who is looking in Diogenes-like fashion for honest, straightforward calculations of heats of dissociation from the basic postulates of quantum mechanics.

³⁸⁶ PP Box 212, LP Berkeley Lecture : Quantum Mechanics 1929-33n introduction to first lecture on 'the nature of the chemical bond'. Cité par K. Gavoglu et A. Simoès « The Americans, the Germans and the beginnings of Quantum Chemistry : the confluence of diverging traditions. » *Historical Studies in the Physical and Biological Sciences*, 25:1, 47-110 (1994), p. 82.

³⁸⁷ K. Gavoglu et A. Simoès « The Americans, the Germans and the beginnings of Quantum Chemistry : the confluence of diverging traditions. » *Historical Studies in the Physical and Biological Sciences*, 25:1, 47-110 (1994)

How, then, can it be said that we have a quantum theory of valence? The answer is that to be satisfied one must adopt the mental attitude and procedure of an optimist rather than pessimist. The latter demands a rigorous postulational theory, and calculations devoid of any questionable approximations or of empirical appeals to know facts. The optimist, on the other hand, is satisfied with approximate solutions of wave equation. If they favor, say, tetrahedral and plane hexagonal models of methane and benzene, respectively, or a certain order of sequence among activation energies, or a paramagnetic oxygen molecule, he is content that these same properties will be possessed by more accurate solutions. He appeals freely to experiment to determine constants, the direct calculation of which would be too difficult. The pessimist, on the other hand, is eternally worried because the omitted terms in the approximations are usually rather large, so that any pretense of rigor should be lacked. The optimist replies that the approximation calculations do nevertheless give one an excellent 'steer' and a very good idea of 'how things go', permitting the systematisation and understanding of what would otherwise be a maze of experimental data codified by purely empirical valence rules. In particular, he finds that a mechanics is really provided by quantum mechanics for the Lewis electron pair bond, and for the stereochemistry of complicated organics compounds. It is, of course, futile to argue whether the optimist or pessimist is right. » ³⁸⁸

Les méthodes utilisées par les Américains ne plaisaient pas toujours aux physiciens allemands, ils leur reprochaient entre

³⁸⁸ J. H. Van Vleck et A. Sherman, « The Quantum Theory of Valence. » *Review of Modern Physics*, vol. 7, 167-228 (1935), pp. 168-169.

autres, l'utilisation générale de données semi-empiriques et la mise en oeuvre d'approximations trop hardies. Les Américains faisaient aussi des remarques à l'encontre des physiciens allemands. Ainsi, à propos des travaux de Heitler et London, Pauling faisait remarquer :

« *Their effort to extend the theory to more complicated molecules were not very successful. My method has a greater empirical content than the others, but the same rigorous quantum mechanical basic.* » ³⁸⁹

Mulliken trouvait que la méthode Heitler et London nécessitait de trop longs calculs :

« *Although the Heitler and London method makes possible more or less quantitative predictions as to the $U(r)$ curves of molecular states, at least in simple cases, long calculations are required. Qualitative predictions can usually be made much easily by a consideration of electrons configuration of atoms and molecules.* » ³⁹⁰

Pour London il n'était impensable de construire une théorie en y introduisant des données expérimentales, et Heitler de renchérir à propos de la théorie des orbitales moléculaires :

³⁸⁹ Pauling conversation privée avec Ana Simoès. Cité par K. Gavoglu et A. Simoès « The Americans, the Germans and the beginnings of Quantum Chemistry : the confluence of diverging traditions. » *Historical Studies in the Physical and Biological Sciences*, 25:1, 47-110 (1994), p. 100.

³⁹⁰ R. S. Mulliken article [67] p. 30.

*« Nevertheless, no one could name this a general theory – much less a valence theory – since all the general and substantive points are forever lost »*³⁹¹

Malgré leur amitié, la collaboration entre Hund et Mulliken restera quelque peu distanciée et ils n'écriront jamais ensemble. Hund fera remarquer :

« Les articles de Mulliken sont très Américains. Il procède par tâtonnements de manière incertaine, là où l'on peut décider théoriquement des cas dans lesquels une affirmation est valide »

Aux Etats-Unis, les échanges entre la technologie et la science sont plus nombreux. Les expérimentateurs et les théoriciens, les physiciens et les chimistes, travaillent ensemble. Les échanges sont nombreux et fructueux entre l'Europe et les Etats-Unis, mais les problèmes à résoudre, souvent de même nature, sont appréhendés de façon différente.

Pour diverses raisons, l'année 1933 marque un tournant. Comme Slater³⁹² le fait remarquer, certains ont pu penser qu'il avait fallu attendre l'année 1933 pour que les Etats-Unis développent la physique et la chimie, alors que nous venons de montrer que leur volonté était antérieure.

En Allemagne, l'année 1933 est marquée par la chute de la république de Weimar et par la prise du pouvoir par A. Hitler. L'arrivée de Hitler fut immédiatement suivie d'une limitation progressive des libertés universitaires tandis que des mesures

³⁹¹ Heitler to London, 7 octobre 1927 London Archives Cité par Gavolglu p 105.

³⁹² J. C. Slater, « Quantum Physics In America Between the Wars. » *Physics Today's*, January (1968).

raciales menaçaient les enseignants et chercheurs. En quelques mois, plus d'un tiers³⁹³ des plus éminents scientifiques, la plupart d'origine juive, quittèrent l'Allemagne pour se rendre aux Etats-Unis ou en Grande-Bretagne. En parallèle, les universités allemandes n'accueillirent plus d'étudiants étrangers. Par ailleurs dans un tout autre registre, en juin 1933, le meeting international de l'American Physical Society se déroulait à Chicago. Slater fut impressionné d'y voir un grand nombre de jeunes chercheurs américains donner des conférences d'une grande qualité. En fait, d'après lui, c'était la première fois que des physiciens européens

« *Were here to learn as much as to instruct.* » ³⁹⁴

Tout est en place en 1933. Différents programmes de recherche, menés principalement par Pauling et Mulliken, se développent, une nouvelle revue est créée *The Journal of Chemical Physics* : une nouvelle discipline est née, la chimie quantique.

Voici ce qu'écrivait Harold Urey³⁹⁵ (1893-1981), professeur associé à l'Université de Columbia, dans l'éditorial du numéro 1 :

« *At present the boundary between the sciences of physics and chemistry has been completely bridged. Men who must be classified as physicists on the basis of training and/or relations to departments or institutes of physics are working on the traditional problems of chemistry; and others who must be regarded as chemists on similar grounds are working in the fields which must be regarded as physics.*

³⁹³ R. Taton, *La science contemporaine, 2/Le XX^e siècle, années 1900-1960*, Quadrige/Presses Universitaires de France (1995), p. 900.

³⁹⁴ J. C. Slater, « Quantum Physics In America Between the Wars » *Physics Today's*, January (1968), p. 43.

³⁹⁵ Prix Nobel de Chimie en 1934 pour la découverte du deutérium.

These men, regardless of training and filiations, have a broad knowledge of both sciences and their work is admired and respected by their co-workers in both sciences. The methods of investigations used are, to large extent not those of classical chemistry and the field is not of primary interest of the main body of physicists, nor is it the traditional field of physics. It seems proper that a journal devotes to this borderline field should be available to this group.»³⁹⁶

Nous venons d'observer comment nous sommes passés, d'une application de la théorie quantique à la chimie par les chercheurs allemands, à la naissance d'une nouvelle discipline, sous l'impulsion des chercheurs américains. A la frontière entre la physique et la chimie, cette nouvelle discipline, comme le souligne Mulliken, prendra deux noms : Chemical Physics³⁹⁷ lorsqu'elle est pratiquée dans les départements de Physique et Chimie Quantique lorsqu'elle est pratiquée dans les départements de Chimie.

6.3.3 – ...et en France ?

« Le retour à des conceptions claires, cartésiennes, respectant la validité du cadre de l'espace et du temps satisferait certainement beaucoup d'esprits et permettrait d'éviter certaines conséquences étranges de l'interprétation actuelle. »³⁹⁸

Le 9 juillet 1946, Alberte Pullman (née Bucher en 1920) soutient une thèse pour l'obtention du grade de docteur ès sciences

³⁹⁶ Article [215].

³⁹⁷ « Physique chimique » n'a pas d'équivalent en français.

³⁹⁸ Louis de Broglie. Cité par Mangal Otem Mpsisi, *Louis de Broglie dans la physique du XX^e Siècle*, Thèse dirigée par Hervé Barreau DR CNRS, Université Louis Pasteur de Strasbourg (1995).

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.

6.3.3.1 – Les tout-débuts.

Le professeur de médecine spécialiste en cancérologie Antoine Lacassagne (1884-1971), directeur du Pavillon Pasteur de l'Institut du Radium, avait lu un article d'Otto Schmidt³⁹⁹ (1874-1943), qui travaillait à la BASF⁴⁰⁰, portant sur l'hypothèse d'une relation entre la structure électronique des molécules et leur activité cancérogène. Lacassagne demande alors à Raymond Daudel (né en 1920), de l'Institut du Radium⁴⁰¹, ce qu'il pensait de cette hypothèse et s'il était intéressant de poursuivre des recherches dans ce sens. Raymond Daudel avait suivi les cours de Louis de Broglie (1892-1987). En 1943, il venait de soutenir sa thèse (Problèmes chimiques et radioactivité artificielle), il était assistant d'Irène Joliot-Curie à l'Institut du Radium et avait établi une collaboration avec Antoine Lacassagne à propos des « anti-cancérigènes ». Daudel trouva que la méthode proposée par Schmidt était assez primitive mais qu'il était peut-être possible de faire des recherches à l'aide de la théorie quantique. Lui-même étant occupé par ailleurs, il demanda à Lacassagne de trouver quelqu'un pour faire ce tout nouveau travail. Le professeur Lacassagne disposait 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

³⁹⁹ O. Schmidt, *Naturwissenschaften*, 29, 146 (1941).

⁴⁰⁰ (Badische Anilin und Sodafabrik) à Ludwigshafen.

⁴⁰¹ L'Institut du Radium et le Pavillon Pasteur donnaient dans la même cours.

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.

Après un an de méthodologie, Alberte Pullman commence les calculs sur les molécules cancérigènes et les publications suivent dès 1944⁴⁰². Il était très difficile de se procurer les articles et livres anglo-saxons et seule, la littérature allemande était accessible. Dès le début de ses recherches, elle traduit certains articles de Hückel⁴⁰³, pourtant c'est la lecture des articles de Slater et Pauling qui décide des orientations méthodologiques. Alberte Pullman lira le livre de Pauling⁴⁰⁴ sur microfilm obtenu clandestinement. 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 spin⁴⁰⁵, issue de la mésométrie et rendue praticable par l'usage des diagrammes de superposition proposés par Pauling⁴⁰⁶.

Pour appliquer cette méthode, il fallait dessiner toutes les formes mésomères de la molécule étudiée sur des petits morceaux de papier calque que l'on superposait afin de retrouver les éléments

⁴⁰² R. Daudel, A. Bucher, H. Moureu, « Une nouvelle méthode d'étude des valences dirigées. Son application à la détermination de la structure des pentahalogénures de phosphore. » *Comptes Rendus*, 218, 917-918 (1944).

⁴⁰³ E. Hückel, *Zeitschrift für Physik*, 70, 204 (1931); *Zeitschrift für Elektrochemie*, 43, 752-88 (1937)

⁴⁰⁴ L. Pauling, *The nature of the Chemical Bond*. Ithaca: Cornell University Press (1939).

⁴⁰⁵ J. Barriol, *Eléments de mécanique quantique*, Masson, Paris (1966), p. 273.

⁴⁰⁶ L. Pauling, « The Calculation of Matrix Elements for the Lewis Electronic Structure of Molecules. » *Journal of Chemical Physics*, 1, 280-283 (1933).

de la matrice de Slater. Cela représentait un travail considérable, A. Pullman conserve dans un tiroir de son bureau une boîte dans laquelle se trouvent les 649 formes mésomères du naphhtacène (4 noyaux benzéniques accolés en ligne) qui pouvaient couvrir un bureau entier. Ces petits papiers, 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.

En 1946, ces recherches aboutissent à un ensemble étonnamment cohérent, comme A. Pullman le souligne elle-même. Entre temps, en 1945, elle avait épousé Bernard Pullman qu'elle connaissait depuis 1939. Elle fait parvenir sa thèse à Coulson qui, très intéressé, entamera une collaboration avec les époux Pullman. Alberte et Bernard Pullman poursuivent leurs travaux de recherche à l'Institut du Radium et bien qu'en France, comme le verrons un peu plus tard, il y eut une forte résistance des chimistes à l'encontre de la chimie quantique, en particulier de la part des expérimentateurs, ils seront rapidement rejoints par quelques étudiants qui deviendront leurs collaborateurs. Le premier fut Gaston Berthier (né en 1923) en 1947, puis Madame J. Serre en 1949 et André Julg (né en 1926) en 1952. C'est à partir de 1948, quand ils publieront la première note⁴⁰⁷ aux Comptes Rendus de l'Académie des sciences sur les hydrocarbures à quatre noyaux benzéniques accolés calculés par la méthode des orbitales moléculaires, qu'ils changeront d'orientation méthodologique, abandonnant la méthode de la liaison de valence pour la méthode

⁴⁰⁷ G. Berthier, C. A. Coulson, H. H. Greenwood et A. Pullman, « Structure électronique des hydrocarbures aromatiques à 4 noyaux benzéniques accolés. Etude par la méthode des orbitales moléculaires », *Comptes rendus*, 226, 1906-1908 (1948).

des orbitales moléculaires finalement mieux adaptée aux grandes molécules qu'ils étudiaient.

6.3.3.2 – Comment s'organise la chimie quantique ?

Alberte et Bernard Pullman et Pascaline et Raymond Daudel travaillaient à l'Institut du Radium. En 1943, R. Daudel crée un laboratoire, le « Centre de Chimie Théorique » qui n'accueillait alors que lui-même et sa femme.

En 1945, la chaire de chimie physique est attribuée à Edmond Bauer⁴⁰⁸ (1880 - 1963). Dans le même temps, une maîtrise de chimie physique est créée, c'est Yvette Cauchois 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.

En 1955, la pratique de la chimie théorique à Institut du Radium fut jugée inopportune. La famille Daudel émigre 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 reconnu par le CNRS en 1957. Tandis que la famille Pullman déménage dans un appartement avec leurs collaborateurs avant de s'installer à l'Institut de Biologie Physico-Chimique où ils fondent en 1958, le Laboratoire de

⁴⁰⁸ E. Bauer succède à J. Perrin 1919-1941 ; Dunoyer de Segonzac 1941-1945 avait assuré l'intérim pendant la guerre alors que Bauer était parti à Lyon.

Biochimie Théorique. En 1961, R. Daudel obtient en physique la chaire de « Mécanique Ondulatoire Appliquée » et B. Pullman en chimie la chaire de « Chimie Quantique ».

Durant cette période, 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 Bauer, c'est le premier colloque international de chimie théorique après la deuxième guerre mondiale⁴⁰⁹. 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. La même année, une chaire de chimie théorique était créée à Nancy, c'est Jean Barriol (1909-1989) qui en sera titulaire jusqu'à sa retraite en 1974. La chimie quantique nancéienne a suivi l'évolution de la discipline et constitue actuellement un des axes forts de L'Université Henri Poincaré. Pendant la deuxième moitié du 20^{ème} siècle, d'autres centres ont vu le jour, en particulier à Bordeaux, Marseille, Orsay, Rennes et Strasbourg. Ce n'est qu'à la fin du siècle que la chimie quantique ayant fortement évolué, au point de devenir un outil efficace d'interprétation de données expérimentales, est devenue une discipline à part entière dans les universités françaises.

6.3.3.3 – Pourquoi ce retard ?

« Paradoxalement en effet, dans le pays où Louis de Broglie avait initié la Mécanique Ondulatoire, son application à l'étude de la liaison chimique sembla longtemps une

⁴⁰⁹ Il y avait eu un symposium en Grande-Bretagne en 1931 sur « *The Structure of Simple Molecules* ».

entreprise pour le moins hasardeuse pour ne pas dire un peu folle. »⁴¹⁰

Rappelons que la science est française par Descartes et la chimie française par Lavoisier. Du fait d'une forte centralisation et politisation du pouvoir scientifique, nous pourrions même aller jusqu'à dire que la science est parisienne. Par conséquent les chercheurs se tournent peu vers les travaux étrangers, d'autant plus qu'après la première guerre mondiale, les scientifiques français se refusent à toute collaboration ou échange avec leurs collègues allemands.

- Tournons-nous vers les physiciens.

La physique théorique resta longtemps l'affaire des mathématiciens (Henri Poincaré)⁴¹¹. 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 Léon Brillouin et François Perrin ; d'autre part une 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 censé englober l'ensemble des théories alors disponibles : relativité et quantique. Cet objectif entraîna une séparation encore plus marquée entre les expérimentateurs et les théoriciens. De plus, Langevin et de Broglie répugnaient à sacrifier totalement le déterminisme.

⁴¹⁰ A. Pullmann dans Pullman, Alberte et Daudel Raymond, *Aspects de la chimie quantique contemporaine*. Editions du CNRS, Paris (1971) p. 7.

⁴¹¹ D. Pestre « Y a-t-il en une physique « à la française » entre les deux guerres ? », *La Recherche*, vol. 15, no 169, septembre (1985).

*« L'état de fait probabiliste est perçu comme un mal nécessaire dont rien n'autorise qu'on l'érige en principe. »*⁴¹²

Les hypothèses de Louis de Broglie n'étaient pas du tout orientées vers la chimie. Ses séminaires portaient davantage 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. Il n'était pas hostile aux applications de la mécanique ondulatoire à la chimie toutefois il restait un peu surpris que l'on puisse obtenir quelques résultats⁴¹³.

De façon générale, en France, on ne s'intéressait pas aux théories et être théoricien était presque insultant. La physique théorique n'était reconnue ni institutionnellement, ni culturellement, ni mentalement. Elle était contestée à la fois par les mathématiciens qui occupaient les postes de recherche théorique et par les expérimentateurs.

Dans ces conditions, il semblait difficile que la 'bonne parole quantique' parvienne aux chimistes via les physiciens. En fait, il y avait peu de chercheurs pour imaginer que l'on puisse appliquer la théorie quantique à la chimie. Citons de Broglie dans la préface du livre d'Alberte et Bernard Pullman *Les théories électroniques de la chimie organique*⁴¹⁴

« 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

⁴¹² D. Pestre « Y a-t-il en une physique « à la française » entre les deux guerres ? », *La Recherche*, vol. 15, no 169, septembre (1985), p. 1001.

⁴¹³ Conversation avec Alberte Pullman.

⁴¹⁴ B. et A. Pullman, *Les théories électroniques de la chimie organique*, Masson, Paris (1952).

Chimistes qui, parfois un peu étonnés par la nouveauté des méthodes d'interprétations 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. »

• Quelles traditions soufflent sur la chimie en France⁴¹⁵ ?

En France, il est une sorte de tradition qui pousse les chimistes à développer des théories proprement françaises et très souvent les chercheurs s'attachaient à faire perdurer des théories abandonnées partout ailleurs. Ainsi, nous pouvons observer différentes écoles armées jusqu'aux dents pour défendre leur point de vue.

Durant le 19^{ème} siècle, on peut repérer deux programmes, qui opposent les «atomistes» aux «équivalentistes». La théorie des équivalents⁴¹⁶ 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.

Avant d'avoir droit de cité, l'atome devra encore livrer bataille contre les tenants de l'énergétisme, voici ce qu'en disait Pierre Duhem en 1910 :

⁴¹⁵ M. D. Oger, « La France et les théories quantiques de la liaison chimique », *Philosophia Scientiae*, 5 (1), 43-65 (2001).

⁴¹⁶ 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.

« *Ce qu'il y a d'essentiel dans la véritable énergétique c'est qu'elle n'a besoin de recourir à aucune hypothèse.* »⁴¹⁷

L'atome finira par vaincre toutes les résistances, mais un autre combat va se mettre en place et bien qu'il concerne davantage la réactivité chimique que la structure de la matière, il conservera 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 des chimistes Sir Robert Robinson (1886 – 1975) et Christopher K. Ingold (1893 – 1970). Dans les années 1930, Ingold souhaite réformer des théories de la chimie, il va travailler à l'union de la chimie physique et de la chimie organique, répondant ainsi à la demande de compréhension des mécanismes réactionnels et de la structure des molécules. Quelques aspects du travail du laboratoire d'Ingold à Londres peuvent être soulignés⁴¹⁸ : l'étude de la stéréochimie des molécules, le développement du concept de mésomérie, l'introduction systématique de techniques physico-chimiques d'étude des molécules (cinétique, spectroscopie moléculaire), la description des mécanismes des réactions d'élimination et de substitution. Ces différents aspects, bien que développés indépendamment de la théorie quantique, s'inscriront parfaitement dans la toute nouvelle chimie quantique.

En France, l'intérêt pour la chimie quantique était pratiquement inexistant. Plusieurs raisons⁴¹⁹ peuvent expliquer cet état de fait. Jean Perrin (1870-1942), physico-chimiste français, qui avait

⁴¹⁷ P. Duhem, cite par B. Wojtkowiak, *Histoire de la Chimie*, Technique et Documentation-Lavoisier, Paris (1968).

⁴¹⁸ M. J. Nye, *From chemical philosophy to theoretical chemistry*, University of California press, London (1993).

⁴¹⁹ M. J. Nye, *From chemical philosophy to theoretical chemistry*, University of California press, London (1993).

pourtant apporté une contribution importante (souvent passée sous silence) à la reconnaissance de l'atome, est omniprésent au sein de la communauté scientifique française. Sa théorie radiative tient lieu de vérité première. Il exerce un grand nombre de fonctions importantes qui lui permette d'étendre sa domination, de l'université, en passant par les jurys d'attribution des prix de chimie, jusqu'à la Société de Chimie Physique. La revue *Le journal de Chimie Physique* passe sous son contrôle en 1939, rien n'est alors publié des travaux de chimie physique moderne. Jean Perrin sera un défenseur actif de la chimie énergétique. En 1919⁴²⁰, il élabore la « théorie radiative » qui 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 qualifiée de « phénomène imaginaire » par Thomas Martin Lowry (1874 – 1926)⁴²¹, professeur de chimie physique à l'Université de Cambridge. A l'occasion de deux meetings organisés à Paris par la Société Chimique de France et par la Société de Chimie Physique, Lowry fera deux conférences⁴²² sur les nouvelles théories mais, Perrin n'était ouvert ni aux théories électroniques de la réaction chimique ni aux théories quantiques et il continuera de défendre la théorie radiative jusqu'à sa mort en 1942.

⁴²⁰ J. Perrin, « Matière et lumière. Essai de synthèse de la théorie mécanique », *Annales de Physique*, 11 (1919).

⁴²¹ M. Charpentier, *Perrin. Savant et homme politique*, Belin, Paris (1997).

⁴²² T. M. Lowry, « Nouveaux aspects de la théorie de la valence. » *Bulletin de la Société Chimique de France*, 35, 815-837, 905-921 (1924) ; « La dispersion rotatoire optique : hommage à la mémoire de Biot (1774-1962). » *Journal de Chimie Physique*, 23, 565-585 (1926) ; « Preuves expérimentales de l'existence des doubles liaisons semi-polaires. » *Bulletin de la Société Chimique de France*, 39, 203-206 (1926).

Quant aux chimistes organiciens⁴²³, ils étaient davantage préoccupés de synthèse que de théorie et ils possédaient un ensemble d'explications sans relation avec la théorie quantique. Robert Lespiau ((1867-1947), directeur du laboratoire de l'École Normale Supérieure de 1904 à 1934 et titulaire de la chaire de Biologie mention « Théories Chimiques », avait l'intention de rationaliser la chimie. Il était bien conscient de la nécessité d'introduire une approche théorique de la chimie et souhaitait créer une nouvelle discipline «les théories chimiques »⁴²⁴. Par le biais de ses élèves, Georges Dupont (1884 – 1958), Charles Prévost (1899 – 1983) et Albert Kirmann (1974), ce projet n'aboutira que partiellement. L'école française, en compétition avec l'école anglosaxonne représentée par Ingold et Robinson, se trouvait souvent en décalage avec leurs collègues étrangers. Les chercheurs français utilisaient leur propre vocabulaire sans tenter de promouvoir leurs théories sur la scène internationale.

Du côté des physico-chimistes, Bauer s'intéresse très tôt aux nouvelles théories mais ses tentatives de faire connaître les nouvelles théories resteront vaines. Dans une conférence⁴²⁵ 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 :

⁴²³ G. Bram et N. Trong Anh, « The difficult marriage of theory and French organic chemistry in the 20th century. » *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, 424, 201-206 (1998).

⁴²⁴ M. J. Nye, *From chemical philosophy to theoretical chemistry*, University of California press, London (1993).

⁴²⁵ 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).

« Je n'apprendrai donc rien aux physiciens mais je crois nécessaire de préciser certaines notions fondamentales que nul physico-chimiste n'a plus le droit d'ignorer. »

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 que restera sans écho : «Théories quantiques de la valence »⁴²⁶. Bauer dira plus tard qu'on se moquait de son intérêt pour la théorie et selon lui les scientifiques considéraient que les théories étaient comparables à des modes qui passent pour être remplacées par d'autres.

Les chimistes restaient très attachés à leur pratique, très méfiants quant à l'usage des hypothèses. En 1925, Henri Le Châtelier (1850-1936) écrivait :

*« Que reste-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 inconvénient ; ce sont des hypothèses comme les autres que l'on peut prendre pour guides dans ses recherches, mais ce ne sont pas des découvertes. »*⁴²⁷

L'impression est celle d'un monde clos, auto suffisant. La science française s'inscrit dans un projet politique, social, elle devient elle-même ce projet dont les fondements sont scellés dans le rationalisme.

⁴²⁶ Bulletin de la Société Chimique de France, 239-347 (1934).

⁴²⁷ H. Le Châtelier, *Science et industrie*, Flammarion, Paris (1925). Cité par B. Bensaude-Vincent et I. Stengers, *Histoire de la chimie*, Editions La Découverte, Paris (1993), p. 294.

6.4 – Conclusion.

Les premières applications de la théorie quantique aux problèmes de la chimie ont été élaborées en Allemagne puis, principalement, pour des raisons institutionnelles et politiques, la chimie quantique s'est implantée aux Etats-Unis. Nous avons montré que la théorie des orbitales moléculaires s'était développée en concurrence avec la théorie de la liaison de valence. Néanmoins, comme nous l'avons dit au paragraphe [6.2.5], la théorie des orbitales moléculaires présentaient des avantages qui allaient favoriser le développement de travaux portant sur la réactivité chimique dont nous allons décrire quelques aspects.

La théorie quantique apportait de très nombreuses informations sur les réactions étudiées mais il y avait surabondance de paramètres. Dans cet ensemble, il fallait ordonner les seuls résultats chimiquement intéressants. En 1952, Kenichi Fukui⁴²⁸ (né en 1920), montrait l'existence d'une corrélation entre la densité électronique des orbitales frontières et la réactivité chimique des hydrocarbures aromatiques. Influencé par un article de Mulliken⁴²⁹ portant sur les complexes donneurs-accepteurs d'électrons, il va mettre en place un cadre théorique permettant de préciser ses hypothèses, l'idée principale étant la prise en compte de la délocalisation des électrons entre les orbitales frontières des réactifs. Ce résultat conduit son groupe de théoriciens à formuler une théorie de la réactivité, l'étendant progressivement à des composés très variés et développant ainsi le concept d'orbitale frontière. A partir de 1970, Fukui s'intéresse au déroulement des

⁴²⁸ Prix Nobel de Chimie en 1981. Kenichi Fukui (1918-1998) et Roald Hoffmann (1937) ont été récompensés « *pour leurs théories, développées chacune séparément, sur le cours des réactions chimiques* ».

⁴²⁹ Article [148].

réactions chimiques, il visualise le rôle des orbitales frontières en décrivant les diagrammes de leur transformation. D'après Fukui, lorsqu'on étudie une réaction chimique, seules deux orbitales moléculaires présentent un réel intérêt : la plus haute occupée (HO : Haute Occupée ou HOMO : Highest Occupied Molecular Orbital) et la plus basse vacante (BV : Basse Vacante ou LUMO : Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Ces deux orbitales, qualifiées de "frontières", jouent le même rôle que les orbitales de valence chimique. Ainsi la (HO) qui renferme les électrons de plus haute énergie, donc les plus faciles à céder, est en rapport avec le caractère donneur d'électrons de la molécule ; la (BV) au contraire renseigne sur le caractère accepteur d'électrons de la molécule. Comme une réaction chimique n'est rien d'autre qu'un échange d'électrons entre les réactifs, on conçoit l'importance de l'hypothèse de Fukui, qui permet d'avoir un aperçu de la réactivité moléculaire.

L'approximation des orbitales frontières a permis d'interpréter les règles de Woodward-Hoffmann⁴³⁰ établies en 1965. Ces règles sont une extension de la description quantique de la liaison au déroulement des réactions chimiques. Roald Hoffmann (né en 1937) vient juste de soutenir sa thèse à Harvard (1962) quand Robert Burns Woodward⁴³¹ (né en 1917), professeur de chimie à Harvard lui demande de travailler sur les réactions électrocycliques qui sont des réactions concertées⁴³². Jusqu'alors,

⁴³⁰ R. Hoffmann et R. B. Woodward, « Stereochemistry of Electrocyclic Reactions. » *Journal of Chemical American Society*, 87, 395-397 ; 2046 ; 2511 ; 4389 (1965) ; *Angewandte Chemie International Edition in English*, 8, 781 (1969).

⁴³¹ R. B. Woodward : prix Nobel de Chimie en 1965 pour ses « résultats remarquables obtenus en synthèse organique. »

⁴³² Réactions se déroulant en une seule étape, sans intermédiaire réactionnelle.

les organiciens étudiaient la réactivité chimique en considérant deux facteurs, les facteurs électrostatiques⁴³³ et des facteurs stériques⁴³⁴. Woodward et Hoffmann ont montré qu'à côté de ces deux facteurs, il faut tenir compte d'un troisième facteur de nature quantique : le principe de conservation de la symétrie des orbitales. Ainsi, dans les réactions concertées la symétrie des orbitales se conserve, on peut donc construire un diagramme de corrélation entre les réactifs et les produits qui permet de déduire les règles de sélection du processus. D'après Nguyễn Trong Anh, ce travail constitue la plus belle découverte en chimie théorique de ces 40 dernières années et il précise avec beaucoup de justesse :

*« Elles [les règles] ont aussi contribué à lever une barrière psychologique. Avant 1965, les expérimentateurs avaient peur de la Mécanique Quantique et doutaient de son utilité pour le chimiste de synthèse. Les théoriciens quant à eux ne croyaient pas à la possibilité d'étudier utilement des réactions complexes, surtout à l'aide de méthodes aussi naïves que Hückel. »*⁴³⁵

⁴³³ « deux charges de même signe se repoussent, deux charges de signes contraires s'attirent » Nguyễn Trong Anh, *Introduction à la chimie moléculaire*, Ecole Polytechnique, Département de Chimie, Ellipses, Paris (1994), p. 85.

⁴³⁴ « Deux solides ne peuvent occuper le même espace au même moment. » Nguyễn Trong Anh, *Introduction à la chimie moléculaire*, Ecole Polytechnique, Département de Chimie, Ellipses, Paris (1994), p. 85.

⁴³⁵ Nguyễn Trong Anh, *Introduction à la chimie moléculaire*, Ecole Polytechnique, Département de Chimie, Ellipses, Paris (1994), p. 93.

Chapitre 7

CONCLUSION ET PERSPECTIVES.

« *Visual imagery, metaphorical language, constitutional formulas, and systematic classification have remained not only the legacy but the working strategy of modern theoretical chemistry, along with 'mathematical fiddling'.* »⁴³⁶

L'étude de l'histoire de la théorie des orbitales moléculaires que nous venons de mener, nous a conduit jusqu'à l'émergence d'une nouvelle discipline, la chimie quantique. Deux points essentiels caractérisent l'élaboration de la chimie quantique. En tout premier lieu, il y eut les applications de la théorie quantique à la liaison chimique et à la spectroscopie moléculaire par les physiciens allemands ; puis, la création, à proprement parler, de la chimie quantique par les Américains.

Dans le début des années 1920, sous l'impulsion de Bridgman et Kemble, les Américains mettent en oeuvre un programme de développement de la recherche où la spectroscopie et l'étude des molécules étaient privilégiés. A la fin des années 1920, tandis que des physiciens allemands faisaient quelques conférences aux Etats-Unis, de jeunes chercheurs américains allaient étudier en Allemagne. C'est ainsi que Mulliken qui travaillait depuis 1923 en spectroscopie moléculaire, se saisira de toutes les nouveautés pouvant contribuer à l'avancement de ses recherches.

⁴³⁶ M. J. Nye, *From chemical philosophy to theoretical chemistry*, University of California press, London (1993), p. 282.

Jusqu'en 1925, les spectres moléculaires étaient interprétés à l'aide de la théorie des quanta. Deux événements vont permettre une nouvelle approche, la formulation du principe de Pauli⁴³⁷ et l'avènement de la théorie quantique. En 1925, Heisenberg⁴³⁸ conçoit une nouvelle mécanique n'utilisant que des grandeurs observables, qui le conduit, avec Born, à ce que l'on nomme la mécanique des matrices. Il fonde ainsi la théorie quantique qu'il applique avec succès à l'oscillateur harmonique et au rotateur. En 1926, Schrödinger⁴³⁹ élabore la mécanique ondulatoire en établissant l'équation « d'onde » qui permet, entre autres, de décrire le comportement des électrons au sein des atomes. Très rapidement, Schrödinger⁴⁴⁰ montre l'équivalence des deux approches. Dès 1926, alors qu'il travaillait à Göttingen avec Heisenberg et Born, Hund utilise la théorie quantique et les nombreuses données compilées par les spectroscopistes, pour interpréter les spectres des molécules diatomiques. Il se consacre à la détermination des états électroniques des molécules diatomiques et suscite ainsi l'intérêt de Mulliken qui le rencontre à Göttingen, en 1925 et en 1927. Mulliken reprend et élargit le modèle de Hund pour compléter ses travaux antérieurs et affiner l'étude de la structure électronique des molécules diatomiques. Pour Mulliken et Hund les électrons sont disposés sur des couches

⁴³⁷ W. Pauli, « Über den Zusammenhang des Abschlusses der Komplexstruktur der Spektren. » *Zeitschrift für Physik*, 31, 765-785 (1925). Dans un atome, deux atomes ne peuvent avoir leurs quatre nombres quantiques identiques, c'est à dire être dans le même état.

⁴³⁸ W. Heisenberg, « Über quantentheoretische Umdeutung kinematischen und mechanischen Beziehungen. » *Zeitschrift für Physik*, 33, 879-893 (1925).

⁴³⁹ E. Schrödinger, « Quantvisierung als Eigenwertproblem. » *Annalen der Physik*, 79, 361-376 (1926).

⁴⁴⁰ E. Schrödinger, « Über das Verhältnis der Heisenberg-Born-Jordanschen Quantenmechanik zu der meinen. » *Annalen der Physik*, 79, 737-756 (1926).

successives comparables aux « orbites » de l'atome de Bohr constituant ainsi des sortes « d'orbitales moléculaires ». Tous deux ouvriront la voie au concept d'orbitale moléculaire et à l'analyse des molécules polyatomiques dans les années 1930. De façon complémentaire, en 1927, Heitler et London⁴⁴¹ appliquent la théorie quantique à l'étude de la molécule de dihydrogène et établissent la nature de la liaison chimique en terme d'énergie d'échange.

Ce n'est qu'en 1932 que le concept d'orbitale moléculaire fut précisément défini comme étant « une fonction d'onde monoélectronique moléculaire ». Le mot « orbitale » venait en remplacement du mot « orbite » et permettait de prendre une certaine distance par rapport à l'atome planétaire de Bohr. Ce glissement sémantique qui accompagne le changement de concept, permet de remplacer l'idée fautive de la trajectoire de l'électron considéré comme un objet bien localisé par la probabilité de trouver cet électron dans une position déterminé de l'espace. En 1933, Mulliken formalise l'utilisation de la théorie des groupes à l'étude des molécules polyatomiques de diverses symétries. En 1935, tout en insistant sur la différence entre sa méthode et celle de Lennard-Jones, il développe l'utilisation des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques aux molécules polyatomiques (méthode LCAO : Linear Combinaison of Atomic Orbitals). Dans le même temps, Slater et Pauling étendent la théorie de la liaison de valence, initialement mise en œuvre par Heitler et London, aux molécules polyatomiques. Ces deux théories, orbitales moléculaires et liaison de valence, initialement en concurrence

⁴⁴¹ W. Heitler et F. London « Wechselwirkung neutraler Atome und homopolar Bindung Nach der Quantenmechanik. » *Zeitschrift für Physik*, 44, 455 (1927).

finiront par trouver chacune leur place au sein de la toute nouvelle chimie quantique.

L'application de la théorie quantique à l'étude des molécules n'est pas encore de la chimie quantique et après ces premiers travaux allemands, la chimie quantique s'est développée aux Etats-Unis. En effet, les physiciens allemands étaient peu favorables à l'essor de la chimie quantique en tant que discipline autonome. Heitler, par exemple, envisageait plutôt l'étude des molécules par la théorie quantique comme un problème de pure physique. De plus, les échanges entre les physiciens et les chimistes étaient très limités, voire inexistantes. A partir de 1933, le départ des savants juifs et la méfiance des autorités nazies à l'égard des théories nouvelles désorganisent profondément les recherches dans ce domaine mettant fin à toute possibilité de développement de la chimie quantique.

Deux « révolutions » ont favorisé l'essor de la chimie quantique : le développement des instruments d'investigation et l'introduction de la théorie quantique. Les praticiens de la chimie quantique utilisaient indifféremment les images visuelles du 19^{ème} siècle, comme celles de Kekulé et les symboles plus abstraits du 20^{ème} siècle des physiciens, comme la fonction d'onde de Schrödinger. Les nouvelles techniques instrumentales telles que la spectroscopie infrarouge, les rayons X permettaient de confirmer les structures des molécules imaginées au 19^{ème} siècle et d'en affiner la connaissance. L'introduction de la théorie quantique et par conséquent des mathématiques constituait un exercice difficile. La chimie quantique s'appuyait sur la chimie et sur la physique. En effet, il y avait deux façons de répondre à la question « que faisaient les électrons dans une molécule ? ». Mulliken, avec une démarche de physicien formé à la spectroscopie, cherchait à décrire la molécule en terme énergétique. Pauling répondait plus

directement aux préoccupations des chimistes en mettant l'accent sur l'agencement tridimensionnel des molécules, les électrons étant les agents de liaison des atomes. Tous deux, en s'inscrivant dans la lignée de Lewis, travaillaient à l'étude de la structure et la réactivité des molécules. La chimie quantique a privilégié la théorie des orbitales moléculaires car elle conduit à des algorithmes de calcul généraux qui conviennent bien aux applications informatiques. La mathématisation n'allait pas sans poser quelques problèmes. D'une part, la résolution de l'équation de Schrödinger appliquée aux molécules nécessitait l'utilisation de données expérimentales ce qui donnait à la chimie quantique un caractère « quasi empirique »⁴⁴² qui l'éloignait de l'approche déductive propre aux mathématiques. D'autre part, Pauling qui publiait dans le *Journal of American Chemical Society*⁴⁴³, faisait remarquer que la mathématisation des articles rendait difficile leur parution dans des journaux de chimie. Par ailleurs, Mulliken publiait principalement dans le *Physical Review* alors qu'il souhaitait s'adresser aussi aux chimistes. La richesse des travaux rendait indispensable la création d'une nouvelle revue, la première parution en 1933 du *Journal of Chemical Physics* signe l'acte de naissance de la chimie quantique.

Nous avons montré que la chimie quantique émergeait à un carrefour disciplinaire, lieu de rencontre et de confrontation entre expérimentateurs et théoriciens ; entre mathématiciens, physiciens et chimistes. Nous avons ainsi assisté à la mise en place d'une sorte de réseau dans lequel les chercheurs vont circuler avec plus ou moins d'aisance suivant leur formation. Aux

⁴⁴² Nguyễn Trong Anh, *Introduction à la chimie moléculaire*, Ecole Polytechnique, Département de Chimie, Ellipses, Paris (1994), p. 416.

⁴⁴³ L. Pauling in interview with John Heilbron, 27 mars 1964, 2d of 2 sessions, 3, *Studies in the History and Philosophy of Science*, Berkeley.

Etats-Unis, c'est le travail de ces hommes « hybrides », à l'identité mal définie, mi-physiciens, mi-chimistes, comme se qualifiaient Pauling et Mulliken, la grande ouverture et les nombreux échanges interdisciplinaires qui ont permis de fonder la chimie quantique. Dans un pays où l'identité disciplinaire est fortement marquée, les possibilités d'échange et de création de nouvelles disciplines sont beaucoup plus difficiles, nous l'avons vu en France et en Allemagne. Les fondateurs de la chimie quantique devaient « échapper aux modes de pensée des physiciens »⁴⁴⁴ qui avait mis l'accent sur la symétrie sphérique de l'atome pour développer le concept de liaison dirigée et localisée. Les chimistes quantiques ont repensé les concepts de la chimie à la lumière de la théorie quantique, renouvelé le langage et la méthodologie de la chimie en reconsidérant les rôles respectifs de la théorie et de l'expérience.

Les progrès de la chimie sont toujours liés à l'évolution des représentations et le renouveau du langage passe par un enrichissement des modes de représentation. Au cours de son histoire, la chimie a connu toutes sortes de représentations et aujourd'hui encore, le chimiste dispose de toute une palette de modèles et de représentations qui lui permettent de cerner les différents aspects de la structure et de la réactivité des molécules. Nous voudrions souligner le statut particulier de la représentation en chimie quantique.

Sous la houlette de la théorie quantique, la molécule devient un objet quantique dont « *la forme et les limites ne sont pas déterminées* »⁴⁴⁵. Dès lors, l'objet d'étude de la théorie quantique

⁴⁴⁴ C. A. Coulson, « Recent developments in valence theory. » *Pure and Applied Chemistry*, 24, 257-287, (1970), p. 287.

⁴⁴⁵ Coret, André, *L'a-préhension du réel. La physique en questions*, Editions des archives contemporaines (1997), p. 80.

n'est plus l'objet lui-même mais « *un représentant de cet objet qui pourra prendre la forme d'une matrice pour l'Ecole de Copenhague ou d'une fonction complexe écrite Ψ que Schrödinger nommera « fonction d'onde »* »⁴⁴⁶. Les physiciens allemands avaient insisté sur l'aspect non visuel des modèles qu'ils avaient proposés. Comment les chimistes allaient-ils assumer le paradoxe de « l'impossible, mais nécessaire représentation des molécules. » ?

L'avènement des nouvelles théories et son intégration par les chimistes nécessite de remplacer les modèles mécaniques par des modèles mathématiques. Certains ont pu penser qu'au travers des modèles mécaniques nous pourrions nous forger des images de ce qu'est la matière 'en réalité'. Qu'elles soient issues de modèles mathématiques ou de modèles mécaniques, les représentations sont multiformes et toujours renouvelées.

Le modèle de la liaison de valence fut plus rapidement accepté par les chimistes car il permet de conserver une représentation « classique » de la molécule. Celle-ci est constituée d'atomes en interaction, les électrons de liaison restent localisés dans des portions d'espace situées entre les atomes. La représentation issue du modèle des orbitales moléculaires est plus éloignée de l'intuition du chimiste. La molécule n'est plus qu'un ensemble de noyaux et d'électrons en interaction, les électrons étant délocalisés sur l'ensemble de la molécule, le concept de liaison reliant deux atomes perd sa signification. Une orbitale moléculaire est une fonction d'onde monoélectronique, elle permet de calculer l'énergie de l'électron qu'elle décrit, les chimistes quant à eux diront plutôt que l'électron « occupe » une orbitale moléculaire ce qui déjà, constitue en soi, un mode de représentation. Le carré de la

⁴⁴⁶ Coret, André, *L'a-préhension du réel. La physique en questions*, Editions des archives contemporaines (1997), p. 81.

fonction d'onde permet le calcul de la densité de probabilité de présence de l'électron. La représentation des densités électroniques est largement utilisée et, par abus de langage, une orbitale moléculaire désigne parfois le volume à l'intérieur duquel on a neuf chances sur dix de trouver l'électron. Cette image redonne forme aux molécules « *...flesh and blood to cover the bare bones that Couper and Frankland and Kekulé and Crum Brown had represented by line* »⁴⁴⁷.

Le désir des chimistes, comme celui de l'ensemble des scientifiques, est de forger des représentations imaginaires des objets étudiés. La métaphore utilisée par Coulson redonne « corps » aux molécules. Pour autant, la représentation conserve une certaine ambiguïté puisque :

*« One is almost tempted to say...at last I can almost see a bond. But that will never be, for a bond does not really exist at all: it is a most convenient fiction which, as we have seen, is convenient both to experimental and theoretical chemists. »*⁴⁴⁸

Quel est le statut de la représentation ? La chimie quantique ne prétend pas résoudre ce problème, son but est de rendre compte de l'expérience et elle joue parfaitement ce rôle. Elle a ainsi investi tout le territoire de la chimie, du solide aux molécules : l'étude des

⁴⁴⁷ C. Coulson, « Theoretical Chemistry: Past and Future. » Inaugural lecture, University of Oxford Feb. 19, 1973 ed SL Altmann' Oxford: Clarendon :9 (1974).

⁴⁴⁸ C. Coulson, « What Is a Chemical Bond? » lecture at Basler Chemische Gessellschaft, 26 Avril 1951, 25-page typescript, 3-6, Coulson Papers, Bod. Oxford.

atomes lourds et des composés des métaux de transitions en chimie minérale ; la réactivité en chimie organique ; la biologie moléculaire qui étudie les molécules du vivant, tant au niveau de leurs propriétés physico-chimiques que des mécanismes réactionnels les mettant en jeu.

Annexe 1

EXTRAITS D'ARTICLES.**A.1.1 – Article d' Oyvind Burrau**

« La molécule d'hydrogène ionisée H_2^+ comprend deux noyaux d'hydrogène et un électron. Si l'on ne tient pas compte de la rotation et de l'oscillation des noyaux, ce qui, en première approximation, est légitime (étant données les grandes masses des noyaux), on est confronté, en mécanique classique, à un problème à deux centres : le mouvement d'une particule sous l'effet d'un champ de forces, provenant de l'attraction (inversement proportionnelle au carré de la distance) vers deux centres solides. Pauli et Niessen ont essayé de déterminer les énergies des états stationnaires du système en introduisant des conditions quantiques dans le problème classique. Les résultats théoriques ainsi obtenus ont été comparés aux mesures des tensions d'ionisation et d'excitation. Les divergences étaient telles que l'inaptitude des théories en l'honneur à cette époque est apparue au grand jour dans le cas en question, comme dans celui de l'atome d'hélium. Après la mise au point d'une mécanique quantique rationnelle par Heisenberg et Schrödinger, le problème a considérablement évolué. La théorie de Schrödinger permet, en particulier, une approche directe de cette question, en plaçant le physicien devant le problème suivant, qui est de nature purement mathématique : fixer le paramètre énergie E dans l'équation aux dérivées partielles

$$\frac{\nabla^2 \mathbf{y}}{\nabla x^2} + \frac{\nabla^2 \mathbf{y}}{\nabla y^2} + \frac{\nabla^2 \mathbf{y}}{\nabla z^2} + \frac{8p^2 m}{h^2} \left(E + \frac{e^2}{r_1} + \frac{e^2}{r_2} \right) \mathbf{y} = 0$$

d'une manière telle que \mathbf{y} soit définie dans l'espace tout entier en tant que fonction finie et univoque de (x,y,z) .

Dans le cas présent $r_1^2 = x^2 + y^2 + (z + c)^2$ et $r_2^2 = x^2 + y^2 + (z - c)^2$ ou c représente la distance entre les noyaux. On obtient de cette manière, pour chaque valeur de la distance du noyau, un certain nombre de valeurs de l'énergie, correspondant aux états stationnaires du problème des deux centres. Afin de déterminer ensuite, pour chacun de ces états, la position d'équilibre correspondante des noyaux, nous cherchons la distance pour laquelle l'énergie totale du système ainsi obtenue est minimale. Pour cette distance, la moyenne de l'ensemble des forces agissant sur l'un des deux noyaux s'annule. Dans la présente étude, nous avons effectué un tel calcul pour l'état qui représente l'état normal en ce qui concerne le mouvement des électrons, et dans lequel E a la plus petite valeur pour chaque distance du noyau. La fonction propre correspondante n'a pas de position zéro et, de ce fait, on peut admettre qu'elle est positive en tout point. Le calcul a été effectué à l'aide de méthode numérique. »⁴⁴⁹

⁴⁴⁹ Burrau, Det Kongelige Danske Videnskabernes Selskab, Mathematisk-fysiske Meddelelser, København, VII, 14, 1927, pp. 1-18. (Munksgaard International Publishers Ltd., Copenhagen, possède actuellement le copyright) Cité par B. Vidal, *La liaison chimique : le concept et son histoire*, Librairie philosophique J. Vrin, Paris (1989).

A.1.2 – Pauling : la nature de la liaison chimique.

« Il y a un principe fondamental de la mécanique quantique qui intervient dans la plupart des applications chimiques de la théorie aux problèmes relatifs à l'état normal de molécules. C'est le principe qui est à la base de la notion de résonance.

La structure d'un système est représentée dans la mécanique quantique par une fonction d'onde, généralement désignée par y , fonction des coordonnées qui, dans les théories classiques, serviraient à définir le système.... Les états quantiques stationnaires d'une molécule ... sont des états caractérisés par des valeurs définies de l'énergie totale du système. Ces états sont désignés par un nombre quantique représenté par la lettre n , par exemple, ou par une série de deux ou de plusieurs nombres quantiques, dont chacun peut prendre l'une quelconque d'un ensemble de valeurs entières. Le système dans l'état quantique stationnaire a une quantité d'énergie définie W_n et il est représenté par la fonction d'onde y_n . On peut prévoir le comportement d'un système que l'on sait être dans l'état quantique n en utilisant la fonction d'onde. Les prévisions, relatives aux résultats calculés des expériences faites sur le système, ne s'expriment pas, en général, par une solution unique : elles sont de nature statistiques. Ainsi, il n'est pas possible de prévoir d'une manière unique la position d'un électron par rapport au noyau dans un atome normal d'hydrogène ; mais on peut calculer une fonction de distribution probable correspondante.

L'état quantique stationnaire qui correspond à la plus faible valeur de l'énergie totale du système (il correspond au maximum de stabilité), est appelé l'état normal...

Soit y_0 la fonction d'onde correcte correspondant à l'état normal du système en discussion. Le principe fondamental de la mécanique quantique, qui nous intéresse, est le suivant : la valeur W_0 de l'énergie calculée par les équations de la mécanique quantique à l'aide de la fonction d'onde correcte y_0 pour l'état normal du système est plus petite que celle que l'on calculerait par toute autre fonction y qui puisse être proposée.

En conséquence :

La structure réelle du système à l'état normal est de toutes les structures possibles celle qui donne au système le maximum de stabilité.

Considérons maintenant deux structures I et II qui puissent vraisemblablement ou virtuellement représenter l'état normal du système considéré. La théorie indique que la fonction plus générale : $y = ay_I + by_{II}$ est solution de l'équation de Schrödinger

... En calculant l'énergie correspondant à y considérée comme fonction du rapport b/a , on peut obtenir une valeur de b/a , qui rende l'énergie minimale. fonction d'onde correspondante est alors la meilleure approximation qui permette de représenter l'état normal du système parmi les autres fonctions que l'on peut construire de cette manière. Dans le cas où ma meilleure valeur de b/a se trouve être très petite, la meilleure fonction d'onde y est par définition y_I ... Il peut se faire que la meilleur valeur de b/a ne soit ni petite, ni très grande, mais soit de l'ordre de grandeur de l'unité. Dans ce cas, la meilleure fonction d'onde y sera formée pour une part de y_I , pour une autre part de y_{II} , et l'état normal correspondant du système comprendra à la fois la structure I

et la structure II. On convient de dire qu'un tel système est en résonance entre la structure I et la structure II.

La structure d'un tel système n'a pas cependant le caractère d'une structure intermédiaire entre la structure I et la structure II. Par suite de la résonance, il se trouve, en effet, stabilisé par une certaine quantité d'énergie : énergie de résonance.

... Les structures à considérer dans la discussion de l'état normal d'un système ne sont pas nécessairement limitées à deux.. En général, on peut former une fonction d'onde :

$$y = ay_I + by_{II} + cy_{III} + dy_{IV} + \dots$$

par une combinaison linéaire des fonctions d'onde y_I , y_{II} , y_{III} , y_{IV} ...correspondant aux structures I, II, III, IV, qui se présentent d'elles-mêmes à l'idée. Avec cette fonction d'onde, on a à rechercher la meilleure valeur relative des constantes numériques a , b , c , ... c'est-à-dire celle qui rende l'énergie minima. » ⁴⁵⁰

A.1.3 – Hartree : le champ auto-cohérent.

« Considérons un atome tel que l'atome neutre d'un métal alcalin, constitué de n_k couches saturées et d'un électron célibataire. Le potentiel v pour l'électron célibataire est celui du champ de la distribution de charge de symétrie central des couches saturées. Cependant, de même que dans la théorie de l'atome d'hydrogène, le champ qui agit sur l'électron est celui exercé par le noyau seulement, et pas celui provenant du noyau et de la propre distribution de charge de

⁴⁵⁰ L. Pauling, *La nature de la liaison chimique et la structure des molécules et des cristaux*, Presse universitaires de France, Traduit de la seconde édition par Desmaroux (1949).

l'électron, ici aussi, le champ qui agit sur un électron de cœur est le champ total du noyau et de toutes les couches saturées moins la propre contribution de l'électron à ce champ. De plus, sauf dans le cas d'un électron avec $l = 0$ la propre contribution de l'électron à ce champ n'a pas une symétrie centrale, de sorte qu'il semblerait que l'hypothèse d'un champ central ne lui soit pas applicable. Toutefois, la structure des termes des rayons X est celle des termes provenant d'un électron en mouvement de spin dans un champ central.

C'est là que nous rencontrerons, même pour une première approximation, les doutes les plus profonds concernant la substitution du problème concret à plusieurs corps par un problème à un corps, avec pour chaque électron un champ central (...)

Pour pouvoir progresser sans abandonner l'idée simple d'un champ central pour chaque électron, nous devons faire une hypothèse simplificatrice en ce qui concerne les électrons de cœur. Dans cet article, nous supposerons que le potentiel qu'il faut utiliser pour obtenir la valeur caractéristique et la fonction total du noyau et de l'ensemble de la distribution de charge électronique, moins le potentiel du champ de symétrie centrale calculé à partir de la distribution de charge de cet électron répartie de façon moyenne pour chaque rayon sur la sphère correspondante. La densité radiale de cette distribution moyenne de charge est simplement la valeur normalisée de P^2 (i.e : la charge entre les rayons r et $r + dr$

est $\frac{P^2 dr}{\int_0^\infty P^2 dr}$) ou bien, pour une couche saturée n_k constituée

de s électrons c'est $1/s$ de la contribution de cette couche entière à la densité radiale.

Il serait naturellement possible de faire le travail pour les électrons de cœur dans la plupart des cas, sans prendre aucunement en compte le fait que la distribution de charge d'un électron de cœur ne contribue pas au champ qui agit sur elle. Il paraît cependant probable que l'on obtiendra une meilleure approximation de la distribution réelle de charge en faisant quelque correction, même s'il ne s'agit que d'une correction rudimentaire. Par ailleurs, lorsque l'on traite les électrons externes des ions négatifs, il faut procéder à une correction de ce type de façon à simplement pouvoir faire le travail.

En ce qui concerne le travail numérique, nous devons partir d'un champ que l'on appellera le « champ initial ». Pour chaque n correspondant à un groupe d'électrons de cœur le champ est corrigé, comme nous l'avons expliqué ci-dessus, pour tenir compte du fait que la distribution de charge d'un électron doit être omise lorsqu'on cherche le champ qui agit sur lui. Pour le champ ainsi corrigé, la partie qui dépend de r dans la solution de l'équation d'onde est obtenue par la méthode donnée dans I. Ensuite, à partir des solutions obtenues pour les couches d'électrons de cœur, on peut calculer une distribution de charge (si les couches n_k sont toutes complètes, cette distribution de charge aura une symétrie centrale) et l'on peut alors trouver le champ exercé par le noyau de cette distribution de charge. On peut appeler cela le « champ final ». Le processus peut s'exprimer brièvement sous la forme d'un schéma :

Champ Initial



Champ Initial corrigé pour chaque électron de cœur



Solution de l'Equation d'Onde pour les électrons de cœur



Distribution de charge



Champ final.

Si le champ final est le même que le champ initial, on dira que le champ est «auto cohérent» et la détermination des champs auto cohérents pour divers atomes est le principal objet de cet article (...) La détermination du champ auto cohérent pour tout atome est un problème d'approximations successives. »⁴⁵¹

⁴⁵¹ D. R. Hartree, *Proceedings Cambridge Philosophical Society*, 24,111 (1928). Cité par B. Vidal, *La liaison chimique : le concept et son histoire*, Librairie philosophique J. Vrin, Paris (1989), pp. 195-196-197.

Annexe 2

RESONANCE QUANTIQUE.

En 1926, Heisenberg⁴⁵² décrit l'atome en développant la notion de résonance qui sera très utile aux chimistes pour décrire la liaison entre deux atomes. Expliquons ce qu'il en est pour l'atome d'hélium. (Figure 41)

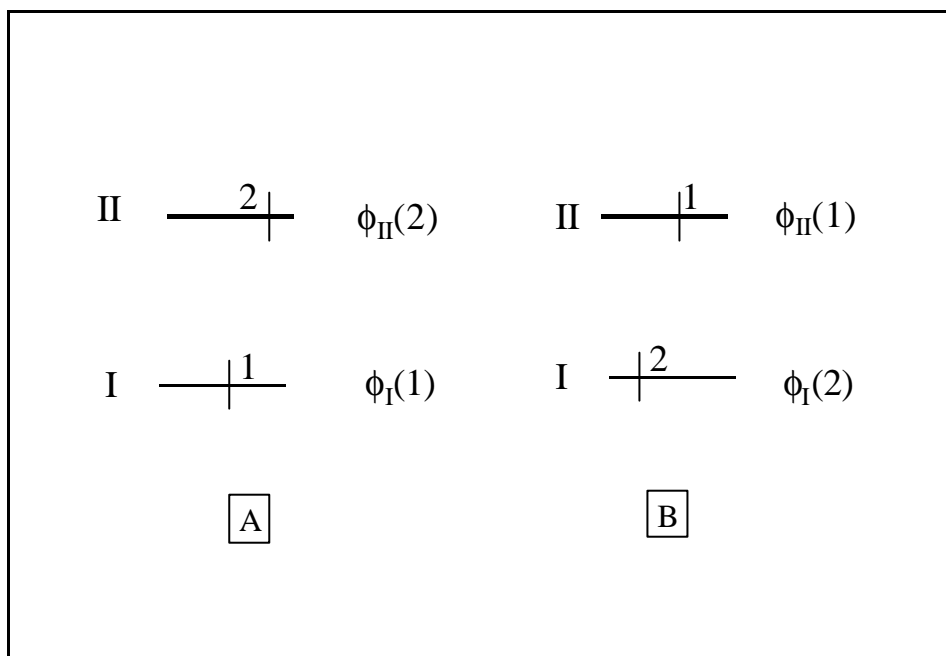


Figure 41 - Les niveaux d'énergie de l'atome d'hélium.

Considérons les deux états excités A et B de l'atome d'hélium. Les électrons étant indiscernables, A et B ont la même énergie. Chaque électron est décrit par une fonction d'onde $f_I(1)$ et $f_{II}(2)$. La fonction d'onde caractérisant l'état A et décrivant le comportement

⁴⁵² W. Heisenberg, « Mehrkörperproblem und Resonanz in der Quantenmechanik. » *Zeitschrift für Physik*, 38, 411-426 (1926).

des deux électrons est $\mathbf{y}_A = \mathbf{f}_I(1) \cdot \mathbf{f}_{II}(2)$, l'état B étant décrit par la fonction $\mathbf{y}_B = \mathbf{f}_I(2) \cdot \mathbf{f}_{II}(1)$. L'atome d'hélium peut être décrit comme oscillant entre l'état A et B et si l'on veut tenir compte de ces deux états, on doit écrire les deux nouvelles fonctions d'onde normées :

$$\Phi_S = N_S [\mathbf{f}_I(1) \cdot \mathbf{f}_{II}(2) + \mathbf{f}_I(2) \cdot \mathbf{f}_{II}(1)]$$

$$\Phi_A = N_A [\mathbf{f}_I(1) \cdot \mathbf{f}_{II}(2) - \mathbf{f}_I(2) \cdot \mathbf{f}_{II}(1)].$$

Annexe 3

FONCTIONS D'ONDE, ETATS ET CONFIGURATIONS ELECTRONIQUES DES ATOMES ET DES MOLECULES.

A.3.1 - L'atome à un électron.

L'atome d'hydrogène est le plus simple des atomes, l'équation de Schrödinger pour un tel système s'écrit :

$$\Delta y + \frac{8\pi^2 m_e}{h^2} \left(E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) y = 0$$

Soit en coordonnées sphériques [Figure 42]

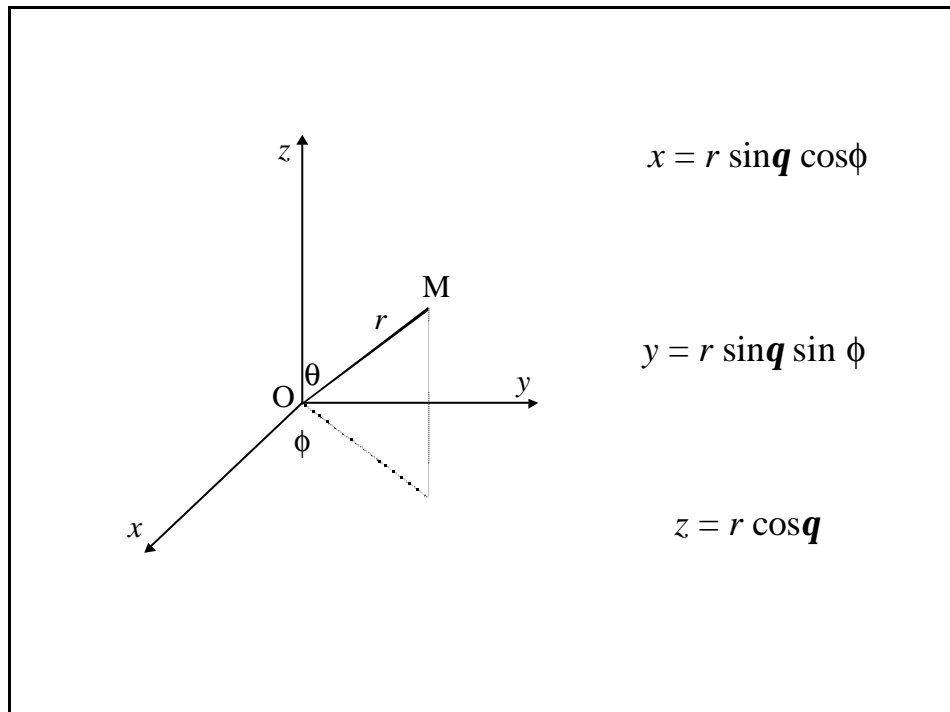


Figure 42 - Repère en coordonnées sphériques.

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \mathbf{y}}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin \mathbf{q}} \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}} \left(\sin \mathbf{q} \frac{\partial \mathbf{y}}{\partial \mathbf{q}} \right) + \frac{1}{\sin^2 \mathbf{q}} \frac{\partial^2 \mathbf{y}}{\partial \mathbf{j}^2} + \frac{8\mathbf{p}^2 m_e r^2}{h^2} \left(E + \frac{e^2}{4\mathbf{p}e_0 r} \right) \mathbf{y} = 0$$

Les solutions sont de la forme :

$$\mathbf{y}_{n,l,m_l}(r, \mathbf{q}, \mathbf{j}) = R_{n,l}(r) \cdot \Theta_{l,m_l}(\mathbf{q}) \cdot \Phi_{m_l}(\mathbf{j})$$

A chaque des solutions est associée une valeur de l'énergie :

$$E_n = -\frac{me^4}{8e_0 h^2} \frac{1}{n^2}$$

où n est le nombre quantique principal.

Dans l'état stationnaire défini par les trois nombres quantiques (n , l , m), l'électron possède un moment cinétique orbital \vec{L} , dont la norme vaut $L = \sqrt{l(l+1)}\hbar$ où l est le nombre quantique azimutal tel que $n \geq l+1$. Sous l'effet d'un champ magnétique ou électrique orienté selon Oz la norme de la projection du moment cinétique sur l'axe Oz est quantifiée est vaut $L_z = m_l \hbar$ où m_l (ou plus simplement m) est le nombre quantique magnétique azimutal tel que $|m_l| \leq l$.

L'électron possède aussi un moment cinétique propre appelé spin de l'électron \vec{S} dont la norme vaut $S = \sqrt{s(s+1)}\hbar$ où $s = +1/2$ est le nombre quantique de spin. Placé dans un champ magnétique ou électrique orienté selon Oz, la projection du moment de spin est quantifiée $S_z = m_s \hbar$ ou $m_s = \pm 1/2$ est le nombre quantique magnétique de spin.

Lorsque le moment cinétique orbital n'est pas nul, il y a couplage spin-orbite : $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ avec $J = \sqrt{j(j+1)}\hbar$ où $j = s + l$ est le nombre quantique interne.

L'état quantique d'un électron est défini par les quatre nombres quantiques n, l, m, m_s [figure 43].

Table 3.1. States of one-electron atoms

n	l	$ m $	Spectroscopic designation	E_n in units of $e^2/2a_0$	g	$\psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi)$
1	0	0	1s	-1	1	$N_1 \exp(-Zr/a_0)$
2	0	0	2s	-1	4	$N_2(2 - Zr/a_0) \exp(-Zr/2a_0)$
2	1	0	2p _z	-1		$N_3(Zr/a_0) \exp(-Zr/2a_0) \cos \theta$
2	1	1, cos	2p _x	-1		$N_4(Zr/a_0) \exp(-Zr/2a_0) \sin \theta \cos \phi$
2	1	1, sin	2p _y	-1		$N_5(Zr/a_0) \exp(-Zr/2a_0) \sin \theta \sin \phi$
3	0	0	3s	-1	9	$N_6[27 - 18(Zr/a_0) + 2(Zr/a_0)^2] \exp(-Zr/3a_0)$
3	1	0	3p _z	-1		$N_7\sqrt{6} (6 - Zr/a_0)(Zr/a_0) \exp(-Zr/3a_0) \cos \theta$
3	1	1, cos	3p _x	-1		$N_8\sqrt{6} (6 - Zr/a_0)(Zr/a_0) \exp(-Zr/3a_0) \sin \theta \cos \phi$
3	1	1, sin	3p _y	-1		$N_9\sqrt{6} (6 - Zr/a_0)(Zr/a_0) \exp(-Zr/3a_0) \sin \theta \sin \phi$
3	2	0	3d _{z²}	-1		$N_{10}\sqrt{1/2}(Zr/a_0)^2 \exp(-Zr/3a_0)(3 \cos^2 \theta - 1)$
3	2	1, cos	3d _{xz}	-1		$N_{11}\sqrt{6}(Zr/a_0)^2 \exp(-Zr/3a_0) \sin \theta \cos \theta \cos \phi$
3	2	1, sin	3d _{yz}	-1		$N_{12}\sqrt{6}(Zr/a_0)^2 \exp(-Zr/3a_0) \sin \theta \cos \theta \sin \phi$
3	2	2, cos	3d _{x²-y²}	-1		$N_{13}\sqrt{3/2}(Zr/a_0)^2 \exp(-Zr/3a_0) \sin^2 \theta \cos 2\phi$
3	2	2, sin	3d _{xy}	-1		$N_{14}\sqrt{3/2}(Zr/a_0)^2 \exp(-Zr/3a_0) \sin^2 \theta \sin 2\phi$

$N_1 = \left(\frac{Z^3}{\pi a_0^3}\right)^{1/2}$, $N_2 = \frac{1}{4} \left(\frac{Z^3}{2\pi a_0^3}\right)^{1/2}$, $N_3 = \frac{1}{81} \left(\frac{Z^3}{3\pi a_0^3}\right)^{1/2}$

Figure 43 - Etats des atomes à un électron⁴⁵³.

La [figure 44] donne une représentation de quelques fonctions d'ondes atomiques.

⁴⁵³ M. Karplus et R. N. Porter, *Atoms & Molecules : An introduction For Students of Physical Chemistry*, The Benjamin/Cummings Publishing Company (1970), p. 124.

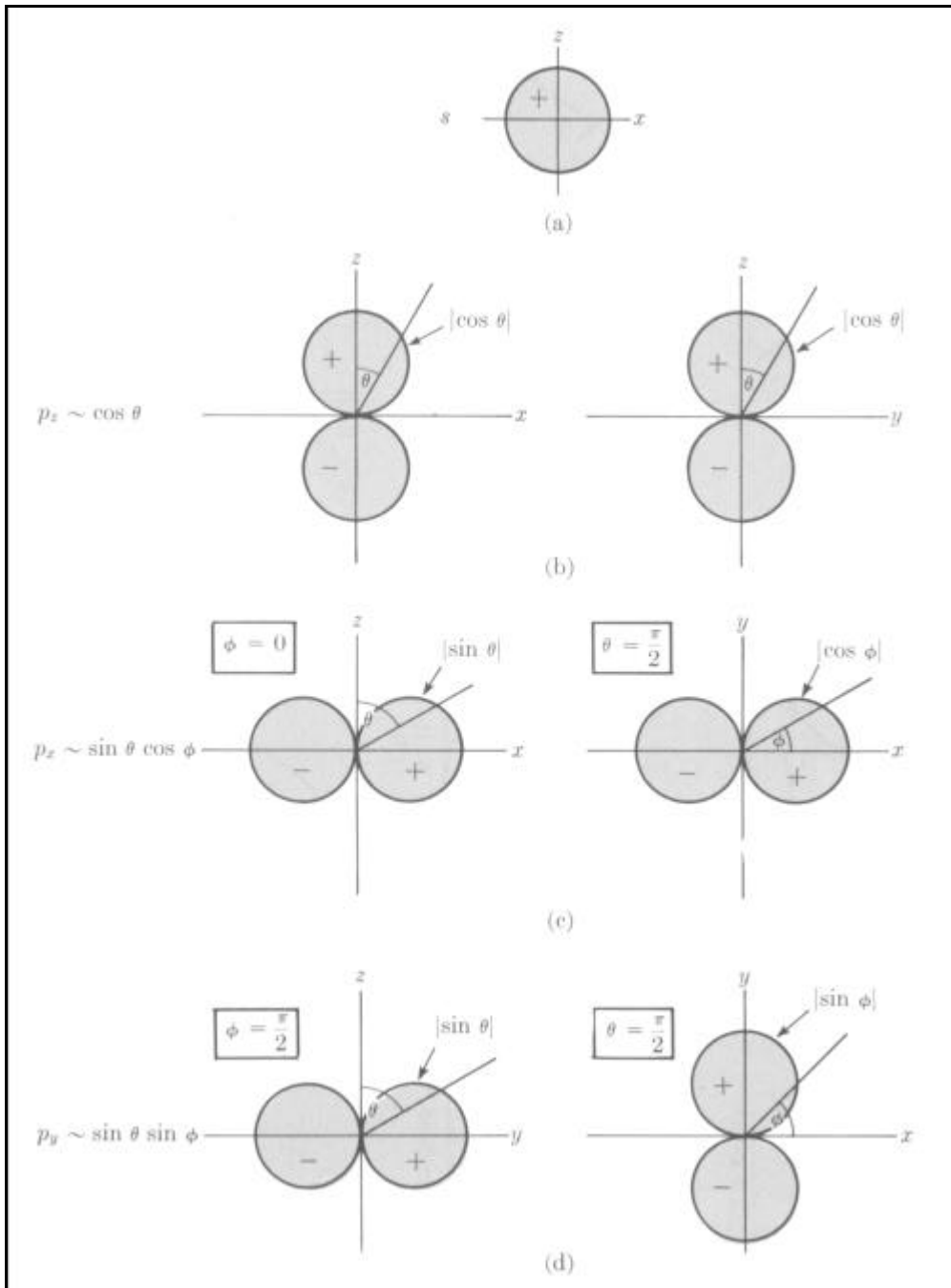


Figure 44 - Fonctions d'onde angulaires de l'atome d'hydrogène ; $l = 0, 1$.⁴⁵⁴

⁴⁵⁴ M. Karplus et R. N. Porter, *Atoms & Molecules : An introduction For Students of Physical Chemistry*, The Benjamin/Cummings Publishing Company (1970), p. 132.

A.3.2 – L'atome à plusieurs électrons.

L'équation de Schrödinger s'écrit :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \Delta \psi + U_p \psi = E \psi$$

avec U_p l'énergie potentielle électrostatique d'interaction des électrons avec le noyau et des électrons entre eux.

La méthode d'approximation la plus simple est l'approximation monoélectronique ou orbitale, elle consiste à négliger les interactions entre les électrons. La fonction d'onde décrivant le comportement de n électrons non corrélés peut être considérée comme un produit de fonctions chacune décrivant le comportement d'un électron.

$$\psi = \prod_i \psi(r_i, \mathbf{q}_i, \mathbf{f}_i)$$

L'état de l'atome est alors décrit à partir de la somme des états électroniques individuels.

Soient :

- \vec{l}_i , le moment cinétique orbital de l'électron i .
- \vec{s}_i , le moment cinétique de spin de l'électron i .

On définit les grandeurs suivantes :

- Le moment cinétique orbital résultant : $\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i$ avec

$|\vec{L}| = \sqrt{L(L+1)}\hbar$ où L est le nombre quantique azimutal total, il peut

prendre les valeurs suivants $L = 0, 1, 2, \dots$ auxquelles correspondent les états S, P, D, Sous l'effet d'un champ magnétique ou électrique de direction Oz, le moment cinétique est animé d'un mouvement de précession et sa projection sur l'axe Oz est quantifiée, elle vaut $L_z = M_L \hbar$ où $M_L = \sum_i m_{l_i}$ et $M_L = L; L-1; L-2; \dots; -L$.

- Le moment cinétique de spin résultant : $\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i$ avec $|\vec{S}| = \sqrt{S(S+1)}\hbar$ où S est le nombre quantique de spin total, comme $s_i = 1/2$, S peut prendre $2S + 1$ valeurs entières, nulles ou demi-entières. Sous l'effet d'un champ magnétique ou électrique orienté selon Oz, la projection du moment cinétique de spin est quantifié et vaut $S_z = M_S \hbar$ où $M_S = \sum_i m_{s_i}$ et $M_S = S; S-1; S-2; \dots; -S$.

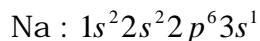
- Le moment cinétique de couplage spin-orbite (couplage de Russel-Saunders) résultant : $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ avec $|\vec{J}| = \sqrt{J(J+1)}\hbar$ et $J = |L-S|; L-S+1; \dots; L+S$.

Les $2S + 1$ valeurs de J caractérisent la multiplicité de l'état de l'atome.

Symboliquement en notation de Russel-Saunders, on représente l'état électronique d'un atome de la façon suivante :

$$^{2S+1}L_J$$

Exemple de l'atome de sodium dont la configuration électronique est la suivante :



Seuls les électrons de valence, sont pris en compte dans l'expression du terme.

Dans l'état fondamental, $n = 3$; $L = l = 0$ (état s) ; $S = s = \frac{1}{2}$; $J = \frac{1}{2}$; $2S + 1 = 2$.

D'où un terme : ${}^2S_{1/2}$.

A.3.3 – Les molécules.

Comme dans le cas des atomes, les différents états d'une molécule diatomique sont caractérisés par des nombres quantiques. Ils permettent de préciser de quelles orbitales atomiques les orbitales moléculaires sont issues ; le nombre de plans nodaux contenant l'axe de la molécule ; le caractère liant ou antiliant de l'orbitale moléculaire.

Les états électroniques des molécules linéaires peuvent être classés en fonction du moment angulaire et du moment de spin tout comme le sont les termes spectraux des atomes en notation de Russel-Saunders.

Le moment orbital total \vec{M} est animé d'un mouvement de précession autour de l'axe de la molécule, Oz . La projection du moment cinétique total sur l'axe Oz vaut $M_z = m_l \hbar$ avec $|m_l| = I$, I est un nombre quantique analogue au nombre quantique l des atomes.

Comme pour les atomes, on caractérise les états électroniques moléculaires par un terme noté : ${}^{2S+1}\Lambda$ où $\Lambda = |M_L|$ et

$M_L = \sum_i m_{l_i}$, les valeurs $\Lambda = 0, 1, 2 \dots$ correspondant respectivement aux états moléculaires $\Sigma, \Pi, \Delta \dots$

Exemple de la molécule de dihydrogène H_2 . Dans l'état fondamental la configuration électronique de l'hydrogène est $(1s)^2$ qui correspond à un état $^1\Sigma$.

La [figure 45] regroupe la nomenclature des différentes orbitales atomiques et moléculaires.

Atomes		Molécules diatomiques			
l	Désignation	Plans nodaux	m_l	l	Désignation
0	s	0	0	0	σ
1	p	1	± 1	1	π
2	d	2	± 2	2	δ

Figure 45 - Nombres quantiques des atomes et des molécules diatomiques.

Annexe 4.

**LE PRINCIPE DE CORRESPONDANCE ET
L'HYPOTHESE ADIABATIQUE.****A.4.1 – Le principe de correspondance⁴⁵⁵.**

Le principe de correspondance est fondé sur l'hypothèse que la mécanique classique est un cas limite contenu dans le formalisme de la théorie des quanta. Planck avait déjà exprimé cette limite en montrant que dès lors que h tendait vers zéro, les lois quantiques tendaient vers les lois classiques. Les mêmes résultats étaient obtenus sur l'on faisait tendre la fréquence d'une transition entre deux niveaux d'énergie vers zéro, par conséquent la différence d'énergie tendait elle aussi vers zéro. L'énergie des systèmes périodiques pouvant être exprimée comme une fonction de l'intégrale de phase et donc comme une fonction des nombres quantiques, Bohr en déduisait que la mécanique classique était un cas limite de la théorie des quanta dès que la différence Δn entre les nombres quantiques devenait faible devant les valeurs de n .

A.4.2 – L'hypothèse adiabatique⁴⁵⁶.

En thermodynamique, un système est le siège d'un processus adiabatique s'il n'échange pas de chaleur avec l'extérieur, il n'échange donc que du travail.

⁴⁵⁵ M. Jammer, *The conceptual Development of Quantum Mechanics*. Mc Graw-Hill Book Company, New York, (1966).

⁴⁵⁶ P. Ehrenfest, « Bemerkung betreffs der spezifischen Wärme zweiatomiger Gase. » *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft*, 15, 451-457 (15.06.1913).

En mécanique, un processus adiabatique est caractérisé par le fait qu'au cours de modifications infiniment lentes des paramètres extérieurs, le système évolue en passant par des états d'équilibre successifs. Au cours de ce processus, certaines grandeurs, les invariants adiabatiques, se conservent.

L'hypothèse adiabatique pose que les conditions quantiques doivent toujours être telles que les invariants adiabatiques de la mécanique classique soient égaux à un multiple entier de quantum d'action. On peut ainsi déduire les valeurs des états d'un système à partir des états quantiques d'un autre système que l'on peut atteindre par une transformation adiabatique.

Annexe 5.

LA THEORIE DES GROUPES⁴⁵⁷.

1 - Définitions.

- Un groupe est un ensemble d'éléments possédant les propriétés suivantes :

a) Si P et Q sont deux éléments du groupe, il en est de même de leur produit PQ.

b) L'opération produit est associative.

c) Il existe un élément neutre E tel que, pour tout élément R du groupe : $RE = ER = R$.

d) Tout élément R du groupe possède un inverse R^{-1} tel que : $R^{-1}R = E$.

- Les opérations de symétrie d'une molécule vérifient les propriétés ci-dessus et constituent donc un groupe nommé groupe ponctuel de la molécule considérée (exemple C_{2v} pour la molécule d'eau).

- Dans un repère donné, chaque opération de symétrie R d'un groupe correspond à un changement de variables. Lorsqu'elle est appliquée à un ensemble de n fonctions ou de n vecteurs qui, lors de cette opération, se transforment en une combinaison linéaire des éléments de l'ensemble, l'opération de symétrie est représentée

⁴⁵⁷ S.F.A. Kettle *Symétrie et Structure : théorie des groupes en chimie*. Traduit par Ch. et Xavier Assfeld, Masson Interéditions, Paris (1997).

M. Chabanel et P. Gressier, *Liaison chimique et spectroscopie*, Ellipses, Paris (1991).

par une matrice carrée \mathbf{R} d'ordre n . Le produit de deux opérations est représenté par le produit des matrices correspondantes. L'ensemble des matrices constitue une représentation d'ordre n du groupe, notée Γ et l'ensemble des fonctions ou vecteurs constitue la base de la représentation. Les matrices de la représentation Γ dépendent de la base choisie. Deux représentations dont les bases se déduisent l'une de l'autre par une transformation linéaire sont dites équivalentes, elles ont alors la même trace (la trace d'une matrice $\chi(\mathbf{R})$ est égale à la somme des éléments diagonaux de la matrice). Donc, mieux que les matrices elle-mêmes, qui dépendent de la base, les traces caractérisent une représentation. La trace d'une matrice \mathbf{R} est appelée caractère de l'opération de symétrie pour la représentation considérée.

- Il arrive que par une transformation linéaire judicieusement choisie, on puisse décomposer la représentation d'ordre n en deux ou plusieurs représentations d'ordre inférieur, par exemple Γ_1 et Γ_2 d'ordre n_1 et n_2 tels que $n_1 + n_2 = n$. On dit que la représentation Γ est réductible en représentation de moindre symétrie et on note $\Gamma = \Gamma_1 \oplus \Gamma_2$ somme directe des représentations Γ_1 et Γ_2 . Si on ne peut plus réduire les représentations Γ_1 et Γ_2 , elles sont dites irréductibles.

2 - Application aux molécules.

On démontre que les fonctions propres d'un opérateur hamiltonien (c'est à dire les solutions de l'équation de Schrödinger) constituent des base de représentations irréductibles du groupe de symétrie du système. Les états dégénérés d'ordre n constituent donc des base de représentations irréductibles d'ordre n , d'où la relation entre la symétrie du système et la dégénérescence des états et ce, quel que soit l'hamiltonien considéré (rotationnel, vibrationnel ou

électronique). Cette propriété reste valable pour les orbitales moléculaires qui sont solutions d'un hamiltonien monoélectronique qui conserve les propriétés de symétrie de la molécule.

Annexe 6.

BIOGRAPHIES.

BARRIOL, Jean (1909 - 1989). Né à Saint-Martin-de-Besaces (Calvados) le 2 janvier 1909. Normalien rue d'Ulm, il est reçu à l'agrégation de physique et chimie en 1932. Il enseigne successivement au lycée de Chaumont, de Nancy puis à Metz. En 1939, il est mobilisé comme lieutenant d'artillerie de D.C.A., il est fait prisonnier en 1940, il sera libéré en 1945. Ces cinq années de détention furent occupées à l'étude de la physique quantique et de la théorie des groupes. En 1946, il soutient une thèse théorique, débutée en captivité, «*Applications de la théorie des groupes aux vibrations moléculaires et cristallines*». En 1947, il est nommé maître de conférence à la Faculté des Sciences de Nancy. En 1948, il devient titulaire de la chaire de Chimie Théorique qui venait d'être créée. Il l'occupera jusqu'à sa retraite en 1974

BOHR, Niels Henrik David (1885 - 1962). Il est né le 7 octobre 1885 à Copenhague. Il obtient son doctorat en 1911, il se rend alors à Cambridge où il suit les cours de J.J. Thomson. En 1912, il travaille avec Rutherford à Manchester. En 1914, il entreprend un voyage en Allemagne, il visite les universités de Göttingen et de Munich et rencontre Born et Sommerfeld. En 1920, il se rend à Berlin et rencontre Einstein et Planck. En 1921, est inauguré l'Institut de Physique Théorique de l'Université de Copenhague duquel Bohr devient directeur. Avec Göttingen, Copenhague devient un des principaux centres où s'élabora la mécanique quantique. De nombreux physiciens et chimistes séjournèrent à l'institut de Bohr. Bohr obtient le prix Nobel de physique en 1922. Il meurt le 18 novembre 1962.

BORN, Max (1882 - 1970). Né le 11 décembre 1882 à Breslau en Allemagne (aujourd'hui Wrocław en Pologne). De 1901 à 1904, il étudie à l'université de Breslau. De 1904 à 1906, il prépare une thèse de mathématiques sous la direction de Hilbert. Pendant les 15 années suivantes, il travaille dans de nombreuses universités : Cambridge (1906-1907), Breslau (1907-1908), Göttingen (1908-1914), Berlin (1914-1919) et Francfort (1919-1921). En 1921, il est nommé sur la chaire de Physique Théorique de Göttingen où de nombreux physiciens comme Pauli, Heisenberg, Dirac travaillèrent. Born obtient le prix Nobel de Physique en 1954.

BRIDGMAN, Percy William (1882 - 1961)⁴⁵⁸. Bridgman devient professeur de mathématiques et de physique en 1926. Il perfectionne les techniques d'obtention des hautes pressions et étudie les propriétés de la matière soumise à des pressions très élevées : conductibilité électrique et thermique des métaux et diverses propriétés physiques des cristaux. Il étudie l'influence de la relativité et des quanta sur différentes théories physiques. Tout en contribuant à améliorer la connaissance des propriétés de la matière et, en particulier, de la structure moléculaire et électronique des solides, ses recherches sur les hautes pressions ont permis d'étudier des réactions chimiques se produisant dans des conditions extrêmes de pression et de température, cela en vue de mieux comprendre l'origine des matériaux du globe terrestre. Pour ses travaux, Bridgman obtient le prix Nobel de physique en 1946.

DE BROGLIE, Louis-Victor (1892 - 1987) Né le 15 août 1892 à Dieppe. Il fait ces études à Paris et obtient son doctorat en 1924 sous la direction de Langevin. En 1928, il est nommé professeur

⁴⁵⁸ Encyclopédie Universalis.

de physique théorique à l'Université de Paris. En 1933, il est élu à l'Académie des Sciences. En 1943, il entre à l'Académie Française. En 1945, il est nommé conseiller au commissariat à l'énergie atomique (CEA). Il obtient le prix Nobel de Physique en 1929.

COULSON, Alfred Charles (1910 - 1974). Il est né à Dudley dans le Yorkshire. Il fait ses études à Cambridge. En 1947, il devient professeur de physique théorique au King's college de Londres. En 1952, professeur de mathématiques à Oxford. En 1974, il est nommé professeur de chimie théorique à Oxford.

DRUDE, Paul Karl Ludwig (1863 - 1906). Il est né le 12 juillet 1863 à Brunswick. Il fait des études de mathématique à Göttingen puis à Freiburg et Berlin. Il obtient un doctorat en physique théorique sous la direction de Voigt à Göttingen. Il travaillera sur la propagation des ondes électromagnétiques et leur interaction avec la matière. Il reste à Göttingen avec Voigt jusqu'en 1894, puis à Leipzig jusqu'en 1901, il part alors comme directeur de l'Institut de Physique de Giessen où il ne restera que 4 ans, en 1905 il est nommé à Berlin. Il meurt soudainement à Berlin le 5 juillet 1906.

EINSTEIN, Albert (1879 - 1955). Il est né le 14 mars 1879 à Ulm en Allemagne. Il fait ses études supérieures à l'Institut Polytechniques de Zurich. Il obtient son doctorat en 1905. Après avoir occupé différents postes universitaires il est nommé directeur de l'Institut Kaiser Wilhelm à Berlin en 1913. En 1933, il émigre aux Etats-Unis et occupe un poste à l'Institute for Advanced Studies de Princeton au New-Jersey. Il meurt le 18 avril 1955 à Princeton. En 1922, il reçoit le prix Nobel de Physique.

FOCK, Vladimir, A (1898 - 1974). Né le 22 décembre 1898 à Saint-Petersbourg. Il fait ses études supérieures à l'Université de Saint-

Pétersbourg, il y enseignera durant quarante ans. Il meurt à Saint-Pétersbourg le 27 décembre 1974.

HARTREE, Douglas Rayner (1897 - 1958). Il est né le 27 mars 1897 à Cambridge dans le Cambridgeshire. Il obtient son doctorat en 1926, après avoir enseigné au St John's College (1924-27) and Christ's College (1928-29), il est nommé professeur de mathématiques appliquées à Manchester. Il conserve cette chaire de 1929 à 1937, puis il est nommé professeur de physique théorique. Il est ensuite nommé professeur de mathématiques à Cambridge où il restera jusqu'à sa mort. Il meurt le 12 février 1958 à Cambridge.

HEISENBERG, Werner Karl (1901 - 1976). Il est né le 5 septembre 1901 à Würzburg en Allemagne. Il fait ses études à Munich. Il obtient son doctorat à Munich sous la direction de Sommerfeld en 1923. En 1924, il est assistant de Born à Göttingen. De 1924 à 1927, ayant obtenu une bourse de la fondation Rockefeller, il travaille avec Bohr à Copenhague. De 1927 à 1941, il est professeur de physique théorique à Leipzig. De 1941 à 1945, il enseigne à Berlin (il sera chef du projet atomique allemand). De 1946 à 1958, il enseigne à Göttingen, puis de 1958 à 1976 à Munich. Il reçoit le prix Nobel de Physique en 1932.

HEITLER, Walter (1904 - 1981). Il est né le 2 janvier 1904 à Karlsruhe en Allemagne. Il étudie à Karlsruhe en 1922-23, puis à Berlin en 1923-24. En 1926-27, il est privatdozent Göttingen. De 1927 à 1933, il est chercheur à Bristol, de 1933 à 1941, professeur à l'Institut for Advanced Studies de Dublin. De 1941 à 1949, professeur à Zurich.

HERZBERG, Gerhard (1904 - 1999). Né à Hambourg le 25 décembre 1924. Il étudie la physique à l'Institut de Technologie de

Darmstadt où il obtient son doctorat sous la direction de H. Rau (un élève de Wien). De 1928 à 1930, il fait des études post-doctorales à Göttingen avec James Franck et Max Born, puis à l'Université de Bristol. En 1930, il obtient un poste comme assistant au département de physique de l'Institut de Technologie de Darmstadt. En 1935, il quitte l'Allemagne parce que sa femme (Louise Oettinger-Herzberg) était juive, il obtient un poste à l'Université de Saskatchewan (Saskatoon, Canada). De 1945 à 1948, il sera professeur de spectroscopie à l'Observatoire de Yerkes de Chicago. En 1948, il retourne au Canada comme *Principal Research Officer* puis Directeur de la Division de Physique du National Research Council jusqu'en 1969. Il meurt en 1999. Il reçoit le Prix Nobel de Chimie en 1971 pour « *Contribution to the knowledge of electronic structures and geometry of molecules, especially free radicals* ».

INGOLD, Sir Christopher Kelk (1893 – 1970). Il obtient son doctorat en 1921, sous la direction de Jocelyn Field Thorpe à l'Impérial College de Londres. Il est professeur de chimie organique à l'Université de Leeds pendant 6 ans. En 1930, il est nommé à l'UCL (University College of London) où il succède à Sir Robert Robinson.

KEMBLE, Edwin Crawford (1889 – 1984). Il est né le 28 janvier 1889. Il entreprend des études supérieures de physique à l'Université d'Harvard en 1913. En 1917, il obtient un doctorat sous la direction de Bridgman. En 1919, il est professeur assistant au département de physique de Harvard et y restera toute sa carrière. Il meurt le 12 mars 1984.

LANGEVIN, Paul (1872-1946). Il est né le 23 janvier 1872 à Paris. Dans les années 1890, il étudie avec J.J. Thomson à Cambridge. Il obtient son doctorat de physique sous la direction de Pierre Curie

en 1902. Il enseigne à la Sorbonne et au Collège de France. Il s'efforce d'améliorer l'enseignement des sciences et la vulgarisation de la théorie de la relativité. Il meurt le 19 décembre 1946.

LANGMUIR, Irving. (1881-1957). Il est né le 31 janvier 1881 à Brooklyn (New-York), il fait des études de métallurgie à l'Université de Columbia en 1903, puis il prépare une thèse sous la direction de Nernst à Göttingen en 1906. Rentré aux États-Unis, il y dirige des recherches pour le compte de la General Electric (Schenectady, N.Y.) de 1909 à 1950. Il meurt à Falmouth (Massachusetts) le 17 août 1957. En 1932, il reçoit le prix Nobel de Chimie.

LENNARD- JONES, Sir John Edward (1894 – 1954). Il est né à Leigh dans le Lancashire. En 1912, il entreprend des études de mathématiques à l'Université de Manchester. Après la première guerre mondiale il retourne à Manchester comme assistant de mathématiques de 1919 à 1922. Il obtient son doctorat sous la direction de Sydney Chapman, en 1924. Il est ensuite nommé à l'Université de Bristol comme assistant de physique mathématiques de 1925 à 1927, puis comme professeur de physique théorique de 1927 à 1932. En 1932, il est nommé professeur de chimie théorique à Cambridge, il occupa ainsi la première chaire de chimie théorique créée en Grande-Bretagne.

LEWIS, Gilbert Newton (1875-1946). Physicien et chimiste, il fait ces études dans les Universités du Nebraska, de Harvard, de Leipzig et Göttingen. Il enseigne la chimie à Harvard et à l'Institut de Technologie du Massachusetts. De 1912 à 1946 il est professeur de chimie physique à Berkeley. Il meurt le 24 mars 1946.

NERNST, Walther Hermann (1864-1941). Il est né à Briesen, en Prusse (aujourd'hui Wabrzezno, en Pologne), il est l'un des fondateurs de la chimie physique moderne. Après des études à

Zurich, à Graz (Autriche) et à Würzburg (Allemagne). En 1887, Nernst devient l'assistant de Wilhelm Ostwald, qui, avec Jacobus van't Hoff et Svante Arrhenius, avait pour projet de faire de la chimie-physique une discipline indépendante. En 1890, il est appelé au département de physique de l'Université de Göttingen. Il se rend en 1905 à Berlin, où il dirige, de 1924 à 1933, l'Institut de physique expérimentale. Il est mort le 18 novembre 1941 à Ober-Zibelle, près de Muskau (Allemagne). Il reçoit le prix Nobel de Chimie en 1920.

PAULI, Wolfgang (1900-1958). Il est né le 25 avril 1900 à Vienne en Autriche. Son père était professeur de chimie à l'Université de Vienne, son grand-père est Ernest Mach. Il fait ses études à Munich où il obtient son doctorat en 1921, sous la direction de Sommerfeld. En 1921-1922, il est assistant de Born à Göttingen. En 1922-1923, il travaille chez Bohr à Copenhague. De 1923 à 1928, il est privatdozent à l'université de Hambourg. De 1928 à 1935, il occupe la chaire de physique théorique à l'Institut Fédéral de Technologie de Zurich. Il fut également professeur honoraire à l'institut de Princeton dans le New-Jersey. Il obtient le Prix Nobel de Physique en 1945. Il meurt le 15 décembre 1958.

PAULING, Linus Carl (1901-1994). Il est né le 28 février 1901 à Portland dans l'Oregon. Il fait une étude de chimie dans l'Oregon puis au California Institute of Technology. (Caltech). Il enseigne la Chimie au Caltech de 1927 à 1964. Il reçoit le prix Nobel de Chimie en 1954 et le prix Nobel de la Paix en 1962.

PERRIN, Jean (1870-1942). Il est né le 30 septembre 1870 à Lille. Il obtient son doctorat à l'Ecole Normale Supérieure en 1897. Il est professeur à la faculté de Paris de 1910 à 1940. Il est nommé sous-secrétaire d'état à la recherche scientifique en 1936 et il fonde le CNRS ainsi que le Palais de la Découverte. En 1940 il est

nommé directeur de l'université Française de New-York. Il meurt le 17 avril 1942. Il reçoit le prix Nobel de Physique en 1926.

PLANCK, Max (1858 - 1947). Il est né le 23 avril 1858 à Kiel en Allemagne. Il fait ses études universitaires à Kiel et à Berlin. Il est nommé professeur de physique à Kiel en 1885 puis il enseignera à Berlin de 1889 à 1928. Il est élu président de l'institut pour le développement des sciences, Kaiser Wilhelm, qui deviendra plus tard l'institut Max Planck. Planck est très intéressé par les problèmes philosophiques. Il meurt à Göttingen le 4 octobre 1947. Il reçoit le prix Nobel de Physique en 1918.

PULLMAN, Bernard (1919 - 1996). Il est né en Pologne à Wloclawek en 1919. Il obtient son doctorat en sciences physiques en 1948), il est maître de recherche au CNRS de 1946 à 1954, puis professeur à la faculté des sciences de Paris. Administrateur de l'Institut de biologie physico-chimique de Paris en 1963, il occupe également la présidence de l'Académie internationale des sciences moléculaires quantiques (1973-1979) et de l'Union internationale de biologie pure et appliquée (1984-1987). Membre de l'Académie des sciences depuis 1979, lauréat de nombreux prix scientifiques internationaux, il est l'auteur de plusieurs ouvrages, dont le dernier, *l'Atome dans l'histoire de la pensée humaine*, a été publié en 1995.

ROBINSON, Sir Robert (1886 - 1975). Il est né le 13 septembre 1886. Il fait ses études supérieures à l'Université de Manchester. En 1912, il est nommé professeur de chimie organique pure et appliquée à l'Université de Sydney. De retour en Grande-Bretagne en 1915, il occupe la chaire de chimie organique de l'Université de Liverpool jusqu'en 1920. Il est ensuite nommé professeur de chimie à Saint Andrews. De 1922 à 1928, il occupe la chaire de chimie organique de l'Université de Manchester. En 1928, il va à

l'Université de Londres. En 1955, il est nommé professeur de chimie organique à l'Université d'Oxford où il restera jusqu'en 1955. Il meurt en 1975. Il reçoit le prix Nobel de Chimie en 1947.

SCHRODINGER, Erwin (1887-1961). Il est né le 12 août 1887 à Vienne en Autriche. Il entre à l'Université de Vienne en 1906 et obtient son doctorat en 1910. Pendant l'année universitaire, 1919 - 1920 il enseigne à Stuttgart puis à Breslau où il obtient une chaire. De 1921 à 1927, il travaille à Zurich. En 1928, il est appelé à Berlin pour succéder à Planck, il y reste jusqu'en 1933. De 1933 à 1936, il enseigne à Oxford. Après un bref séjour à Rome, il part pour Dublin jusqu'en 1956. Il passe ces dernières années en Autriche et meurt le 4 janvier 1961. Il obtient le Prix Nobel de Physique en 1933.

SLATER, John Clark (1900 - 1976). Il est né le 22 décembre 1900 aux Etats-Unis. Après sa thèse en juin 1923, Slater fait un séjour en Europe. Il passe l'été en France et en Italie puis retourne en Angleterre pour un meeting à Liverpool au cours duquel il rencontre les plus grands physiciens européens. Ensuite, il travaille avec au laboratoire Cavendish à Cambridge. En décembre, il se rend à Copenhague et rencontre Bohr et Kramers avant de rentrer à Harvard en juin 1924. Il est nommé professeur de physique au MIT de 1930 à 1951. Il meurt en 1976.

SOMMERFELD, Arnold (1868 - 1951). Il est né à Königsburg, le 5 décembre 1868 (actuel Kaliningrad en Russie). Il est nommé professeur de mathématiques à Aachen en 1900, puis de physique théorique de 1906 à 1931. Parmi ces élèves, on peut compter, Pauli, Heisenberg et Heitler. Il contribua au succès de l'interprétation de l'école de Copenhague-Göttingen de la mécanique quantique. Il meurt à Munich le 26 avril 1951.

WIGNER, Eugène Paul (1902 - 1995). Physicien américain d'origine Hongroise, il fait ses études à Berlin avant de partir à Princeton en 1930 où il devient professeur de physique théorique. Il reçoit le Prix Nobel de physique en 1963 avec Maria Goeppert Mayer et Hans Jensen. Il meurt en 1995.

Bibliographie.

Note : Seuls les articles les plus importants sont répertoriés dans la bibliographie finale.

Acot, Pascal, *L'histoire des sciences*, Que sais-je ? Presse Universitaire de France, Paris (1999).

Assmus, Alexi, « The molecular tradition in early quantum theory. » et « The Americanization of molecular physics. » *Historical Studies in the Physical and Biological Sciences*, 22, 209-231 et 1-34 (1992).

Barriol, Jean, *Mécanique quantique*, Presse universitaire de France, Paris (1952).

Bauer, Edmond, *La théorie de Bohr. 19 février 1921*. Publié par la Société de Chimie Physique.

Bauer, Edmond, interview with Kuhn and Kahan, Janvier 8, 1963, 1st of 2 sessions, 13 *SHQP*, Berkeley.

Bensaude - Vincent, Bernadette, « Karlsruhe, septembre 1980 : l'atome en congrès », *Relations internationales*, 65, 149-169 (1990).

Bensaude - Vincent, Bernadette et Stengers, Isabelle, *Histoire de la chimie*, Editions La Découverte, Paris (1993)

Birge, R. T., *Nature* p 300 (1926 : feb.1927).

Bjerrum, Niels, « On infrared absorption of gases. » Selected papers, Copenhagen 34-40 (1949).

Bloch, Léon, *Zeitschrift für Physik*, 52, 555, (1929).

Bibliographie.

Bohr, Niels, « On the constitution of atoms and molecules part I II III », *Philosophical Magazine*, 26 , 1-25 ; 476-502 ; 857-875 (1913).

Bohr, Niels, *La théorie atomique et la description des phénomènes*, Editions Jacques Gabay, Paris, (1932). Traduction française de Andrée Legros et Léon Rosenfeld. Publié en Danois en 1929.

Born, Max, Heisenberg, Werner et Jordan, P., *Zeitschrift für Physik*, 35, 557 (1926).

Bjerrum, Niels, *Zeitschrift für Elektrochemie*, t . XVII, 731 (1911).

Bjerrum, Niels « Über die ultraroten Absorptions-Spektren der Gase. » in *Nernst-Festschrift*, 90-98 (1912).

Bjerrum, Niels, «Über ultrarote Spektren II. Eine direkte Messung der Grösse von Energiequanta. » *Deutsche Physikalische Gesellschaft*, 16, 640-642 (1914).

Bjerrum, Niels, « On the infrared gases III: the configuration of the carbon dioxide molecule and the laws of intramolecular forces. » *Selected Papers*, Copenhagen, 41-55, (1949). Originally published as « Über die ultraroten Spektren Gase, III: Die Konfiguration des Kohlendioxydmoleecks Kräfte. » *Deutsch physikalische Gesellschaft, Verhandlungen*, 16, 737-753 (1914).

Bram, Georges et Trong Anh, Nguen, «The difficult marriage of theory and French organic chemistry in the 20th century. » *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, 424, 201-206 (1998).

Bridgman, Percy W. *The Logic of Modern Physics*, (1927).

Brush, Stephen G. «Dynamics of Theory Change in Chemistry : Part 1. The Benzene Problem 1865-1945. » *Studies of History and Philosophical sciences*, vol 30 n°1, 21-79 (1999) ; « Dynamics of

Theory Change in Chemistry: Part 2. Benzène and Molecular Orbitals 1945 -1980. » *Studies of History and Philosophical sciences*, vol 30 n°2, 263-302 (1999).

Chabanel, Martial et P. Gressier, *Liaison chimique et spectroscopie*, Ellipses, Paris (1991).

Chalmers, Alan F., *Qu'est ce que la science ? La Découverte*, Paris (1987). Traduit de l'anglais par Michel Biezunski.

Condon, Shortley, *The theory of atomic spectra*, Cambridge University Press (1935).

Coulson, Charles, « A history of quantum theory and applications in chemistry », 12 pages typescript of after dinner speech give August 16, 1971 at the fourth Canadian Symposium on theoretical chemistry. British Columbia, in Coulson Papers, Bod. Oxford.

Coulson, Charles, « Inaugural lecture, chair of theoretical Physic King's College London 1948 », 10p typescript, on 3. Coulson Papers, Bod Oxford.

Coulson, Charles, « Recent development in valence theory » page proofs delivered at Australian symposium on « Fifty years of valence theory », 2 Coulson Papers 13.41.10. Bod Oxford.

Coulson, Charles, *Quarterly Review* 1, 144 (1947).

Coulson, Charles, *Valence*, 2nde edition, Oxford University Press, (1961).

Coulson, Charles, *Theoretical Chemistry : Past and Future*, Inaugural lecture, university of Oxford Feb. 19, 1973 ed SL Altmann' oxford : Clarendon :9 (1974).

Bibliographie.

Coret, André, *L'a-préhension du réel. La physique en questions*, Editions des archives contemporaines (1997).

Daudel, Raymond. et Gallais F., *Mécanique ondulatoire et chimie*, Priset et Gauthier Villars (1947).

Daudel, Raymond et Pullman, Alberte, Eds. *Aspects de la chimie quantique contemporaine*. Colloques internationaux du CNRS # 195, Paris : Editions CNRS (1971).

Daudel, Raymond et Pullman, Bernard, *The world of quantum chemistry*, D. Reidel Publishing Company, 1974

Daudel, Raymond, *Ondes électroniques et chimie moderne*, Gauthiers Villars, Paris (1952).

Daudel, Raymond, *Théorie quantique de la réactivité chimique*, Gauthiers Villars, Paris (1967).

De Broglie, Louis, Interview with T. Kuhn et Al, January 7, 1963 Paris, no 1 et 2 interview 6-7.

Dugas, René, *Histoire de la mécanique*, Editions Dunod, Paris, Editions du Griffon, Neuchatel (1950).

Einstein, Albert, Œuvres choisies, Tome 1 : Quanta, Editions du Seuil, Editions du CNRS, Paris (1989).

Einstein, Albert et Born Max, *Correspondance 1919-1955*, Editions du Seuil, Paris (1972). Traduit de l'allemand par Pierre Leccia, *Briefwechsel 1916-1955* (1969).

Einstein, Albert et Infeld Léopold, *L'évolution des idées en physique*, Flammarion, Paris (1983). Traduit de l'anglais Par Maurice Solovine.

Espagnat d', Bernard et Klein, Etienne, *Regards sur la matière : des quanta et des choses*, Fayard, Paris (1993).

Espagnat d', Bernard, *A la recherche du réel. Le regard d'un physicien.*. Bibliothèque Gauthiers Villars, Dunod, Bordas, Paris (1981).

Espagnat d', Bernard, *Penser la science ou les enjeux du savoir*, Bibliothèque Gauthiers Villars, Dunod, Bordas, Paris (1990).

Fowler, Ralph, « A report on homopolar Valency and its quantum mechanical interpretation » In Chemistry at the centenary (1931) meeting of the British Association for the Advancement of Science. Cambridge : Heffer and Sons; 226-246 (1932).

Gavoglu, Kostas et Simões, Ana « The Americans, the Germans and the Beginnings of Quantum Chemistry », *Historical Studies in the Physical and Biological Sciences*, 25, 47-100 (1994).

Simões, A. et Gavoglu, K., « Quantum Chemistry in Great Britain: Developing a Mathematical Framework for Quantum chemistry. » *Studies in History and Philosophy of Modern Physics*, Vol. 31, No 4, 511-548 (2000).

Gilde « Interview with Hückel », *Journal of Chemical Education*, 49, 2-4 (1972).

Guéron, Jules et Magat, Michel, « A history of Physical chemistry in France », *Ann. Rev. P. Chem.* 22, 1-23, (1971).

Hager, Thomas, *Force of nature : the life of Pauling*, NY : Simon et Schuster (1995).

Hall, Georges C., « The Lennard-Jones paper of 1929 and the foundation of MO theory », *Advances in QC*, 22, 1-6 (1991).

Bibliographie.

Hall, Peter Joseph : « The Pauli exclusion principle and the foundations of chemistry » , *Synthese* 69, 267-272 (1986).

Haas, Arthur, *Quanta et Chimie*, Gauthiers-Villars, Paris (1931).

Haas, Arthur, *La mécanique ondulatoire et les nouvelles théories quantiques*, Gauthiers-Villars, Paris (1937).

Heisenberg, Werner, « Über quanten theoretische Umdeutung kinematischen und mechanischen Beziehungen. » *Zeitschrift für Physik*, 33, 879-893 (1925).

Heisenberg, Werner, « Mehrkörperproblem und Resonanz in der Quantenmechanik. » *Zeitschrift für Physik*, 38, 411-426 (1926).

Heisenberg, Werner, *La partie et le tout. Le monde de la physique atomique*. Flammarion, Paris (1972).

Heisenberg, Werner, *Philosophie. Le manuscrit de 1942*, Traduit par Catherine Chevalley, Sources du Savoir, Seuil, Paris (1998).

Heitler, Walter et London, Fritz, « Wechselwirkung neutraler Atome und homopolar Bindung Nach der Quantenmechanik. », *Zeitschrift für Physik*, 44, 455 (1927).

Heitler, Walter, « The quantum theory of valence forces » *Annales de l'Institut Henri Poincaré*, 4, 237-72 (1933).

Hettema, H. *Quantum Chemistry. Classic Scientific Papers*. World Scientific Publishing (2000)

Herzberg, G., *Atomic spectra and atomic structure* NY Dover Publ. (1944).

Hoffmann, Roald «Molecular Beauty» *American Scientist* 74, 389-391 (1988).

Hoffmann, Roald et Lazslo, Pierre, « La représentation en chimie », *Diogenes*, 147, 24-54 (1989).

Hückel, Erich, «Zur Quantentheorie der Doppelbindung» *Zeitschrift für Physik*, 60, 423-456 (1930).

Hückel, Erich, «Quantentheoretische Beiträge zum Benzolproblem. I. Die Elektronenkonfiguration des Benzols und Verwandter Verbindungen», *Zeitschrift für Physik*, 70, 204-286 (1931).

Hückel, Erich, *Zeitschrift für Physik*, 72, 310 (1931).

Hückel, Erich, *Zeitschrift für Physik*, 76, 628 (1932).

Hund, Friedrich, *Zeitschrift für Physik* 33, 345 (1925). (Règles de Hund).

Hund, Friedrich, *Zeitschrift für Physik* 33, 855 (1925). (Règles de Hund).

Hund, Friedrich, *Zeitschrift für Physik* 36, 45 (1926). (Couplages).

Hund, Friedrich, « On the interpretation of some appearances in the molecular spectra. » *Zeitschrift für Physik* 36, 657 (1926). (OM)

Hund, Friedrich, « On the Interpretation of Molecular Spectra. I. » *Zeitschrift für Physik* 40, 742 (1927). (OM).

Hund, Friedrich, « On the interpretation of molecular spectra. III. Remark on the vibrational and rotational spectra of molecules with more than two nuclei. » *Zeitschrift für Physik* 42, 93 (1927). [OM].

Bibliographie.

Hund, Friedrich, *Zeitschrift für Physik* 42, 788 (1927). (OM).

Hund, Friedrich, *Zeitschrift für Physik* 43, 805 (1927).

Hund, Friedrich, « Zur deutung der Molekulspecktren. IV », *Zeitschrift für Physik* 51, 759-795 (1928).

Hund, Friedrich, *Zeitschrift für Physik* 63, 719 (1930). (OM).

Hund, Friedrich, *Zeitschrift für Physik* 73, 1 (1931). (Critère de localisation).

Hund, Friedrich, *Zeitschrift für Physik* 74, 1 (1932). (Critère de localisation).

Hund, Friedrich, *The History of Quantum Theory*, Harrap London (1974). *Geschichte der Quantentheorie* (1967), traduit par Georges G. Harrap & Co. Ltd 1974.

Ingold, « Principles of an Electronic theory of Organic Reactions », *Chemical Reviews* 15, 225-274 (1934).

Ingold, *Structure and mechanism in Organic Chemistry*, Ithaca, Cornell University Press (1953).

Jammer, Max, *The conceptual developments of Quantum Mechanics*, Mc Graw-Hill, NY. (1966).

Kasha, *Molecular Electronic Bibliography, Vol I. Molecular Quantum Mechanics and Molecular Electronic Spectroscopy, Early Workers*, Publisher's Press, Rose Printing Company, Inc, Tallahassee, Florida (1958).

Kemble, *Fundamental Principles of Quantum Mechanics*, Mc Graw Hill (1937).

Kemble, Edwin ; Birge, R.T. ; Colby, W.F. ; Loomis, F.W. and Page, L., « Molecular spectra in gases XI : Report of the committee on Radiation in gases », *Bulletin of the National Research Council* 11 pt 3 no 57 239-240. (dec 1926)

Kirmann, Albert « La naissance des formules moléculaires en chimie organique » *L'actualité chimique*, 45-49, (1974).

Klein, Etienne, *Sous l'atome les particules*, Dominos, Flammarion, Paris (1993).

Kohler, R.E., « Lewis's views on the bond theory », *British Journal for the history of science*, 8, 233-239 (1975)

Kohler, Robert E., « The Lewis-Langmuir Theory of Valence and the chemical community 1920-1928 », *Historical Studies in the Physical and Biological Sciences*, 6, 431-468, (1975).

Kuhn, Thomas, *La structure des révolutions scientifiques*, traduit par Laure Meyer, Flammarion, Paris, 1983.(1970).

Karplus, M. et Porter, R.N. *Atoms & Molecules : An introduction For Students of Physical Chemistry*, The Benjamin/Cummings Publishing Company (1970)

Lalanne, J-R, *Structure électronique et liaison chimique*. Masson, Paris (1990).

Langevin, Paul et Broglie, Louis de, *La théorie du rayonnement et les quanta*, *Rapport et Discussion*, Gauthier Villars, Paris (1912).

Langmuir, Irving, « The Arrangement of Electron in Atoms and Molecules. » *Journal of American Chemical Society*, 41, No 6, 868-934 (1919).

Bibliographie.

Langmuir, Irving, « Isomorphisme, Isoterism and Covalence. » *Journal of American Chemical Society*, 41, 1543-1559 (1919).

Langmuir Irving, « The Structure of Atoms and the Octet Theory of Valence. » *Proceedings of the National Academy of Science* Vol. V, 252-259 (1919).

Langmuir, Irving, « Modern concepts in physic and their relation to chemistry », *Science*, 70, 385-396, (1929).

Leite Lopes et Escoubès Bruno, *Sources et évolution de la physique quantique*, Masson, Paris, Milan, Barcelone (1995).

Lennard-Jones, « The electronic structure of some diatomic molecule », *Transactions of the Faraday Society*, 25, 668-686 (1929).

Lespiauw, Robert, *La molécule chimique* Paris : Alcan, (1920).

Lewis, Newton, Gilbert « The Atom and the Molecule. » *Journal of American Chemical Society*, 28, 762-786 (1916).

Lochak, Georges, *Louis de Broglie*, Flammarion, Paris (1992).

London, Fritz et Heitler, Walter, « Wechselwirkung neutraler Atome und homopolar Bindung Nach der Quantenmechanik. » *Zeitschrift für Physik*, 44, 455 (1927).

London, Fritz. « The significance of the quantum theory for chemistry ». *Naturwissenschaften*, 17, 516-539 (1929).

Lowry, « Nouveaux aspects de la théorie de valence. » *Bulletin de la Société Chimique Française*, 35, 815-837, 905-921 (1924).

Margenau, *The nature of physical reality*, Mc Graw Hill (1950).

Massain, R., *Chimie et chimistes*, Magnard, Paris (1979)

Morisset-Charpentier, Micheline, *Perrin, savant et homme politique*, Belin, Paris (1997).

Mulliken, Robert S., « The vibrational isotope effect in the band spectrum of boron nitride. » *Science*, 58, 167-166 (1923). [9].

Mulliken, Robert S., « Isotope effects in the band spectra of boron monoxide and silicon nitride. » *Nature*, 113, 423-424 (1924). [10].

Mulliken, Robert S., « The isotope effect as a means of identifying the emitters of band spectra: Application to the bands of the metal hydrides. » *Nature*, 113, 489-490 (1924). [11].

Mulliken, Robert S., « The isotope effect in line and band spectra. » *Nature*, 113, 820 (1924). [12].

Mulliken, Robert S., « The band spectrum of boron monoxide. » *Nature*, 114, 349-350 (1924). [13].

Mulliken, Robert S., « Electronic states of the CN molecule. » *Nature*, 114, 858-859 (1924). [14].

Mulliken, Robert S., « The isotope effect in band spectra. Part I. » *Physical Review*, 25, 119-138 (1925). [15].

Mulliken, Robert S., « The isotope effect in band spectra. II. The spectrum of boron nitride. » *Physical Review*, 25, 259-294 (1925). [16].

Mulliken, Robert S., « A band of unusual probably due to a highly unstable calcium hydride molecule. » *Physical Review*, 25, 509-522 (1925). [17].

Bibliographie.

Mulliken, Robert S., « The isotope effect in band spectra. III. The spectrum of copper iodide as excited by active nitrogen. » *Physical Review*, 26, 1-32 (1925). [18].

Mulliken, Robert S. et Turner, L.A., « Ultra-violet arc lines of iodine. » *Physical Review*, 25, 886 (1925). [19].

Mulliken, Robert S., « The excited states of the CuI molecule, and the band spectra of certain salts. » *Physical Review*, 25, 887 (1925). [20].

Mulliken, Robert S., « The isotope effect in band spectra. IV. The spectrum of silicon nitride. » *Physical Review*, 26, 319-338 (1925). [21].

Mulliken, Robert S., « A class of one-valence-electron emitters of band spectra. » *Physical Review*, 26, 561-572 (1925). [22].

Mulliken, Robert S., « Systematic relations between electronic structure and band spectra and band-spectrum structure in diatomic molecules. I. » *Proceedings of the National Academy of Science*, 12, 144-151 (1926). [23].

Mulliken, Robert S., « Systematic relations between electronic structure and band spectra and band-spectrum structure in diatomic molecules. II. The ZnH, CdH and HgH molecules and their spectra » *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 12, 151-158 (1926). [24]

Mulliken, Robert S., « The electronic states of the helium molecule. » *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 12, 158-162 (1926). [25].

Mulliken, Robert S., « Systematic relations between electronic structure and band spectra and band-spectrum structure in diatomic molecules. III. Molecule formation and molecular structure. » *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 12, 338-343 (1926). [26].

Mulliken, Robert S., « Electronic states and band-spectrum structure in diatomic molecules. I. Statement of the postulates. Interpretation of CuH, CH and CO band-types. » *Physical Review*, 28, 481-506 (1926). [27].

Mulliken, Robert S., « Electronic states and band-spectrum structure in diatomic molecules. II. Spectra involving terms essentially of the form $B(j^2 - s^2)$. » *Physical Review*, 28, 1202-1222 (1926). [28].

Mulliken, Robert S., « Electronic states and band-spectrum structure in diatomic molecules. III. Intensity relations. » *Physical Review*, 29, 391-412 (1927). [29].

Mulliken, Robert S., « Electronic states and band-spectrum structure in diatomic molecules. IV. Hund's theory; second positive nitrogen and swan bands; alternating intensities. » *Physical Review*, 29, 637-349 (1927). [30].

Mulliken, Robert S. et Jenkins, F.A. « The **b** bands of nitric oxide. » *Nature*, 119, 118-119 (1927). [31].

Mulliken, Robert S., « Intensity relations and electronic states in spectra of diatomic molecules. » *Physical Review*, 29, 211 (1927). [32].

Bibliographie.

Mulliken, Robert S., « Electronic states and band-spectrum structure in diatomic molecules. V. Bands of the violet CN (${}^2S-{}^2S$) type. » *Physical Review*, 30, 138-149 (1927). [33].

Mulliken, Robert S. ; Barton, H.A. and Jenkins, F.A. « The **b** bands of nitric oxide. I. Measurements and quantum analysis. » *Physical Review*, 30, 150-174 (1927). [34].

Mulliken, Robert S., Barton, H.A. and Jenkins, F.A., « The **b** bands of nitric oxide. II. Intensity relations and their interpretation. » *Physical Review*, 30, 175-188 (1927). [35].

Mulliken, Robert S. ; Kemble, E.C. and Crawford, F.H., « The Zeemann effect in the Angstrom CO bands. » *Physical Review*, 30, 438-457 (1927). [36].

Mulliken, Robert S., « Electronic states and band-spectrum structure in diatomic molecules. VI. Theory of intensity relations for Case b doublet states. Interpretation of CH bands **II** 3900, 4300. » *Physical Review*, 30, 785-811 (1927). [37].

Mulliken, Robert S., « Interpretation of the atmospheric oxygen bands; electronic levels of the oxygen molecule. » *Nature*, 122, 505 (1928). [38].

Mulliken, Robert S., « The heat of dissociation of nitrogen. » *Nature*, 122, 842-843 (1928). [39].

Mulliken, Robert S., « Structure of the OH bands. » *Physical Review*, 31, 310 (1928). [40].

Mulliken, Robert S., « The assignment of quantum numbers for electrons in molecules. I. » *Physical Review*, 32, 186-222 (1928). [41].

Mulliken, Robert S. and Van Vleck, J.H., « On the widths of σ -type doublets in molecular spectra. » *Physical Review*, 32, 327 (1928). [42].

Mulliken, Robert S., « Electronic states and band-spectrum structure in diatomic molecules. VII $^2P \rightarrow ^2S$ and $^2S \rightarrow ^2P$ transitions. » *Physical Review*, 32, 388-416 (1928). [43].

Mulliken, Robert S., « The assignment of quantum numbers for electrons in molecules. II. The correlation of molecular and atomic electron states. » *Physical Review*, 32, 761-772 (1928). [44].

Mulliken, Robert S., « Interpretation of the atmospheric absorption bands of oxygen. » *Physical Review*, 32, 880-887 (1928). [45].

Mulliken, Robert S., « Monk, G.S. and Mulliken, R.S. Fine structure in the helium band lines. » *Nature*, 124, 91 (1929). [46].

Mulliken, Robert S., « Band spectra and chemistry. » *Chemical Review*, 6, 503-545 (1929). [47].

Mulliken, Robert S., « Band spectra and atomic nuclei. » *Transactions of the Faraday Society*, 25, 634-645 (1929). [48].

Mulliken, Robert S., « Formation of MH molecules, effects of H atom on M atom. » *Physical Review*, 33, 285-286 (1929). [49].

Mulliken, Robert S., « Electronic states and band-spectrum structure in diatomic molecules. VIII. Some empirical relations on σ -type doubling. » *Physical Review*, 33, 507-511 (1929). [50].

Mulliken, Robert S., « The assignment of quantum numbers for electrons in molecules. III. Diatomic hydrides. » *Physical Review*, 33, 730-747 (1929). [51].

Bibliographie.

Mulliken, Robert S. and Monk, G.S., « Fine structure and Zeeman effects in helium band lines. » *Physical Review*, 34, 1530-1540 (1929). [52].

Mulliken, Robert S., « The interpretation of bands spectra. I, IIa, IIb. » *Review of Modern Physics*, 2, 60-115; Additions and corrections, *ibid* 506-508 (1930). [53].

Mulliken, Robert S., « Electronic states and chemical linkage in diatomic molecules », *Zeitschrift für Elektrochemie*, 36, 603-605 (1930). [54].

Mulliken, Robert S., « Report on notation for spectra of diatomic molecules. » *Physical Review*, 36, 611-629 (1930). [55].

Mulliken, Robert S., « Interpretation of the visible halogen bands. » *Physical Review*, 36, 364 (1930). [56].

Mulliken, Robert S., « Electronic states in the visible halogen bands. » *Physical Review*, 36, 699-705 (1930). [57].

Mulliken, Robert S., « Correlation of atomic J value and molecular quantum numbers, with applications to halogen, alkaline earth hydride, and alkali molecules. » *Physical Review*, 36, 1440-1450 (1930). [58].

Mulliken, Robert S., « Interpretation of band spectra. IIc. Empirical band types. » *Review of Modern Physics*, 3, 89-155 (1931). [59].

Mulliken, Robert S., « Bonding power of electrons and theory of valence. » *Chemical Review*, 9, 347-388 (1931). [60].

Mulliken, Robert S., « Note on the interpretation of certain ${}^2\Delta$, ${}^2\Pi$ bands of SiH. » *Physical Review*, 37, 733-735. (1931). [61].

Mulliken, Robert S., « Note on the visible halogen bands, with special reference to ICl. » *Physical Review*, 37, 1412-1415 (1931). [62].

Mulliken, Robert S., « Electronic energy levels of neutral and ionised oxygen. » *Physical Review*, 37, 1711-1712 (1931). [63].

Mulliken, Robert S., « Mulliken, R.S. and Christy, A. Λ -Type doubling and electron configurations in diatomic molecules. » *Physical Review*, 38, 87-119 (1931). [64].

Mulliken, Robert S., « Note on the interpretation of the beryllium fluoride bands. » *Physical Review*, 38, 836-837 (1931). [65].

Mulliken, Robert S. ; Jenkins, F.A. Roots, Y.K. and Mulliken, R.S., « The red CN band system. » *Physical Review*, 38, 1075-1077 (1931). [66].

Mulliken, Robert S., « Interpretation of band spectra. III. Electron quantum numbers and states of molecules and their atoms. » *Review of Modern Physics*, 4, 1-86 (1932). [67].

Mulliken, Robert S. ; Jenkins and F.A. Roots, Y.K. « The red band system. » *Physical Review*, 39, 16-41 (1932). [68].

Mulliken, Robert S., « Electronic structures of polyatomic molecules and valence. I. » *Physical Review*, 40, 55-62 (1932). [69].

Mulliken, Robert S., « Electronic structures of polyatomic molecules and valence. II. General consideration. » *Physical Review*, 41, 49-71 (1932). [70].

Mulliken, Robert S., « Electronic structures of polyatomic molecules and valence. III. Quantum theory of the double bond. » *Physical Review*, 41, 751-758 (1932). [71].

Bibliographie.

Mulliken, Robert S., «Interpretation of the rotational structure of the CO₂ emission bands. » *Physical Review*, 42, 364-372 (1932). [72].

Mulliken, Robert S., «Quantum theory of the double bond. » *Journal of American Chemical Society*, 54, 4111-4112 (1932). [73].

Mulliken, Robert S., « Electronic structure of polyatomic molecules and valence. IV. Electronic states, quantum theory of the double bond. » *Physical Review*, 43, 279-302 (1933). [74].

Mulliken, Robert S., « Electronic structure of polyatomic molecules and valence. Magnetism of B₂H₆. » *Physical Review*, 43, 765 (1933). [75].

Mulliken, Robert S., «Mulliken, R.S. and Stevens, D.S. New O₂⁺ bands. Dissociation energy of O₂⁺ and ionization potential of O₂⁺. » *Physical Review*, 44, 720-723 (1933). [76].

Mulliken, Robert S., « Electronic structure of polyatomic molecules and valence. V. Molecules RX_n. » *Journal of Chemical Physics*, 1, 492-503 (1933). [77].

Mulliken, Robert S., « Symbols and names for the hydrogen isotopes. » *Science*, 79, 228-229 (1934). [78].

Mulliken, Robert S., « Hopfield's Rydberg series and the ionization potential and heat of dissociation of N₂. » *Physical Review*, 46, 144-146 (1934). [79].

Mulliken, Robert S., « The halogen molecules and their spectra. J-J-like coupling. Molecular ionization potentials. » *Physical Review*, 46, 549-571 (1934). [80].

Mulliken, Robert S., « Electric moments and infrared spectra and the structure of CO. » *Journal of Chemical Physics*, 2, 400-402 (1934). [81].

Mulliken, Robert S., « Note on electric moments and infrared spectra. A correction. » *Journal of Chemical Physics*, 2, 712-713 (1934). [82].

Mulliken, Robert S., « New electroaffinity scale; together with data on valence states and on valence ionization potentials and electron affinities. » *Journal of Chemical Physics*, 2, 782-793 (1934). [83].

Mulliken, Robert S., « Structure ionization and ultraviolet spectra of methyl iodide and other molecules. » *Physical Review*, 47, 413-415 (1935). [84].

Mulliken, Robert S., « Electronic structure of polyatomic molecules and valence. VI. On the method of the molecular orbitals. » *Journal of Chemical Physics*, 3, 375-378 (1935). [85].

Mulliken, Robert S., « Electronic structure of polyatomic molecules. VII. Ammonia and water type molecules and their derivatives. » *Journal of Chemical Physics*, 3, 506-514 (1935). [86].

Mulliken, Robert S., « Electronic structure of polyatomic molecules. VIII. Ionization potentials. » *Journal of Chemical Physics*, 3, 514-517 (1935). [87].

Mulliken, Robert S., « Electronic structure of polyatomic molecules. IX. Methane, ethane, ethylene, acetylene. » *Journal of Chemical Physics*, 3, 517-528 (1935). [88].

Bibliographie.

Mulliken, Robert S., « Electronic structure of molecules. X. Aldehydes, ketones and related molecules. » *Journal of Chemical Physics*, 3, 564-573 (1935). [89].

Mulliken, Robert S., « Electronic structure of molecules. XI. Electroaffinity, molecular orbitals and dipole moments. » *Journal of Chemical Physics*, 3, 573-585 (1935). [90].

Mulliken, Robert S., « Electronic structure of molecules. XII. Electroaffinity and molecular orbitals, polyatomic applications. » *Journal of Chemical Physics*, 3, 586-591 (1935). [91].

Mulliken, Robert S., « Electronic structures of molecules. XIII. Diborane and related molecules. » *Journal of Chemical Physics*, 3, 635-645 (1935). [92].

Mulliken, Robert S., « Electronic structures of molecules. XVI. Linear triatomic molecules especially carbon dioxide. » *Journal of Chemical Physics*, 3, 720-739 (1935). [93].

Mulliken, Robert S., « Science and Scientific Attitude. » *Science*, 86,65-68 (1937). [98].

Mulliken, Robert S., «Molecular compounds and their spectra. III. The interaction of electron donors and acceptors. » *Journal of Chemical Physics*, 56, 801-822 (1952). [148].

Mulliken, Robert S., « Spectroscopy Molecular Orbitals and Chemical Bonding » (Nobel Lectures) *Sciences*, 157, 13-24 (1967). [213].

Mulliken, Robert S., « Spectroscopy, Quantum chemistry and Molecular Physics. » *Physics Today*, 215 2-57 (1968). [215].

Mulliken, Robert S., « The path to MO theory. » *Pure and Applied Chemistry*, 24, 203-214. (1970). [227].

Mulliken, Robert S., *Selected Papers of R. S. Mulliken*, Eds D.A. Ramsay and J. Hinze, University of Chicago Press, Chicago (1975). [242].

Mulliken, Robert S. et Ermler, Walter C., *Diatomic Molecules. Results of ab initio Calculations*, Academic Press (1977).

Mulliken, Robert S. *Life of a Scientist*, Edited by Bernard J. Ransil, Springer-Verlag (1989).

Nye, Mary-Joe, *Sciences in the provinces : scientific communities and provincial leadership in France 1870-1930*, Berkeley, Los Angeles, London : University of California Press (1986).

Nye, Mary-Jo, *From chemical philosophy to theoretical chemistry. Dynamic of matter and dynamics of Disciplines 1800-1950*, University of California Press, Berkeley, Los Angeles, London (1993).

Nye, Mary-Jo, *Before Big science. The Pursuit of Modern Chemistry and Physics 1800-1940*, Harvard University Press, Cambridge, Massachusetts ; London, England (1999).

Palmer, W.G. *A history of the concept of valence to 1930*, Cambridge University Press, Cambridge (1965).

Paradowski, Robert John, «The structural Chemistry of Linus Pauling », Ph D, University of Wisconsin (1972).

Pauli, W., *Physique moderne et philosophie*, traduit par Claude Maillard, Albin Michel, Paris (1999). Traduit de l'allemand par Claude Maillard, *Aufsätze und vorträge über Physik und*

Bibliographie.

Erkenntnistheorie, Friedr. Vieweg et Sohn Verlag, Braunschweig, (1961)

Pauling, Linus, « The application of the Quantum Mechanics to the structure of the hydrogen molecule and hydrogen Molecule-ion and Related Problems. » *Chemical Review*, 5, 173-213, (1928).

Pauling, Linus, « Quantum Mechanics and the Chemical Bond. » *Physical Review*, 37, 1185-1186 (1931).

Pauling, Linus, « The nature of the chemical bond. I - Application of results obtained from the quantum mechanics and from a theory of paramagnetic susceptibility to the structure of molecules. » *Journal of American Chemical Society*, 53, 1367-1400 (1931).

Pauling, Linus, « The nature of the chemical bond. II - The one-electron bond and the three-electron bond. » *Journal of American Chemical Society*, 53, 3225-3237 (1931).

Pauling, Linus, « The nature of the chemical bond. III - The transition from one extreme bond type to another. » *Journal of American Chemical Society*, 54, 988-1003 (1932).

Pauling, Linus, « The nature of the chemical bond. IV - The energy of single bonds and the relative electronegativity of atoms. » *Journal of American Chemical Society*, 54, 3570-3582 (1932).

Pauling, Linus and Wheland, G.W., « The nature of the chemical Bond. V. The Quantum-Mechanical Calculation of resonance Energy of benzene and naphtalene and the Hydrocarbon Free Radicals. » *Journal of Chemical Physics*, 1, 362-374, (1933).

Pauling et G. Wheland, « The nature of the chemical bond. VI – The calculation from thermochemical data of the energies of resonance of molecules among several electronic structures. » *Journal of Chemical Physics*, 1, 606-617 (1933)

Pauling et J. Sherman, «The nature of the chemical bond. VII – The calculation of resonance energy in conjugated systems. » *Journal of Chemical Physics*, 1, 679-686 (1933).

Pauling, Linus et Wheland, G.W., *Journal of American Chemical Society*, 57, 2086-2095 (1935).

Pauling, Linus et Wilson E, Bright, *Introduction to quantum mechanics with applications to chemistry*, McGraw-Hill book company, Inc. New-York and London (1935).

Pauling, Linus, « Theorie of Valence. » *Journal of Chemical Physics*, 3, 803-806 (1935).

Pauling, Linus, *The nature of the Chemical Bond*. Ithaca: Cornell University Press (1939).

Pauling, Linus, , *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).

Pestre, Dominique, *Physique et physiciens en France 1918-1940*, Ed des archives contemporaines (1984).

Platt, J.R., « 1960 Nobel Laureate in Chemistry R. S. Mulliken. » *Science*, 154, 745-747, (1966).

Alberte Pullman et Bernard Pullman, *Les Théories Électroniques de la Chimie Organique*, Masson, Paris, 1952.

Bibliographie.

Poullain, Roger, Chaires et maîtrises de conférences de la faculté de Paris, Université de Paris VI.

Prévoist, Charles et Kirrmann, Albert, « Essai d'une théorie ionique des réactions organiques. » 1° mémoire, *Bulletin de la Société Chimique de France*, 49, 194-243 (1931); 2° mémoire, *Bulletin de la Société Chimique de France*, 49, 1309-1368 (1931); « Tautomérie anneau-chaine et la notion de synionie. » *Bulletin de la Société Chimique de France*, 53, 253-260 (1933).

Primas, Hans, Chemistry, quantum mechanics and reductionism. NY: Springer Verlag (1981).

Pullman, Alberte et Daudel Raymond, *Aspects de la chimie quantique contemporaine*. Editions du CNRS, Paris (1971).

Pullman, Bernard, *L'atome dans l'histoire de la pensée humaine*, Fayard, Paris (1995).

Ramunni, Les conceptions quantiques : 1911-1927, (1981).

Reinhardt, Carsten, *Chemical Sciences in the 20th Century*. Wiley-VCH, Weinheim (mars 2001).

Rivail, Jean-Louis, *Eléments de chimie quantique à l'usage des chimistes*, Savoirs Actuels, InterEditions/Editions de CNRS, Paris, (1989).

Russel, C.A., *The history of valence*, Leicester University press, Leicester (1987).

Russo, François, *Nature et méthode de l'histoire des sciences*, Librairie Scientifique et Technique Albert Blanchard, Paris (1984).

Schrödinger, Erwin, *L'esprit et la matière* et Bitbol, Michel, *L'élosion*, Seuil, Paris (1990).

Schrödinger, Erwin, *Physique quantique et représentation du monde*, Editions du Seuil, Paris (1992). Original : *Science and Humanism*, Cambridge University Press, 1951. « Die gegenwärtige Situation in der Quantenmechanik. » *Naturwissenschaften*, Heidelberg (1935). Editions Desclée De Brouwer, 1954, pour la traduction française du texte anglais.

Schweber, S.S. « The young John Clarke Slater and the development of quantum chemistry. » *Historical Studies in the Physical and Biological Sciences*, 20 :2, 339-406 (1990).

Selleri, Franco, *Le grand débat de la théorie quantique*, Flammarion, Paris (1986).

Simões, Ana, « Converging trajectories, diverging traditions : chemical Bond, Valence, Quantum Mechanics and Chemistry 1927-1937. » Ph D dissertation, University of Maryland at College Park (1993).

Simonetta, M, Forty years of Valence Bond Theory, In *Structural Chemistry And Molecular Biology*, A. Rich, N. Davidson, Ed Freeman San Francisco (1968).

A. Sommerfeld, « Zur Quantentheorie der Spektrallinien. » (« Sur la théorie quantique des raies spectrales. » *Annalen der Physik*, 51, 1-125 (1916).

Sommerfeld, *La constitution de l'atome et des raies spectrales*, Traduit de la 3^{ème} édition allemande par H. Bellenot, Librairie Scientifique A. Blanchard, Paris (1923).

Bibliographie.

Slater, John C., Quantum theory of molecules and solids, Electronic Structure of Molecules, Mc Graw Hill Book Company, NY (1963).

Slater, John C., « Note on molecular structure. » *Physical Review*, 41, 255 (1932).

Slater, John C., « Quantum Physics In America Between the wars. » *Physics Today*, (1968).

Sutton, M.A., « Spectroscopy and the chemists. » *Ambix*, 23, 16-26 (1976).

Taton, R. La science contemporaine, 2/Le xx^e siècle, années 1900-1960. Quadrige/Presses Universitaires de France (1995).

Trong Anh, Nguyễn, *Introduction à la chimie moléculaire*, Ecole Polytechnique, Département de Chimie, Ellipses, Paris (1994)

Trong Anh, Nguyễn, *Orbitales frontières*, Savoirs Actuels, InterEditions/CNRS Editions, Paris (1995).

Van Der Waerden, B.L., *Sources of Quantum Mechanics*, North Holland. Publishing Company Amsterdam (1967).

Van Vleck, John, « The new quantum Mechanics. » *Chemical Review*, 5, 467-507 (1928).

Van Vleck et Sherman, « The quantum Theory of Valence. » *Review of Modern Physics*, 7, 167-228 (1935).

Vidal, Bernard, *Chimie quantique de l'atome à la théorie de Hückel*, Masson, Paris (1993).

Vidal, Bernard, *La liaison chimique : le concept et son histoire*, Librairie Philosophique J. Vrin, Paris (1989).

Wheland, G.W. « The quantum Mechanics of unsaturated and aromatic Molecules : a comparison of two methods of treatment » *J. Chem Phys*, 2, 474-481 (1934).

Wojtkowiak, Bruno, *Histoire de la chimie*, Technique et Documentation Lavoisier (1988).

Table des illustrations

Figure 1 – Organisation de notre étude.	17
Figure 2 – Plan de notre étude.	19
Figure 3 – Evolution des théories de la liaison chimique.	21
Figure 4 – La représentation du benzène par Kekulé.	24
Figure 5 – Représentation de la structure tétraédrique des hydrocarbures saturés.	24
Figure 6 – Modèles atomiques et moléculaires de Lewis.	27
Figure 7 – Représentation de Lewis de la molécule de dioxygène.	28
Figure 8 – La spectroscopie moléculaire avant 1926.	32
Figure 9 – Le spectre de la molécule de chlorure d'hydrogène HCl.	43
Figure 10 – Structure fine du spectre du chlorure d'hydrogène.	45
Figure 11 – Effet isotopique sur le spectre du chlorure d'hydrogène.	52
Figure 12 – Description de la figure 12' (article [16]).	66
Figure 12' – Les niveaux d'énergie de la molécule BO.	67
Figure 13 – Analogies des niveaux d'énergie observés dans les atomes et les molécules.	74
Figure 14 – Niveaux d'énergie de la molécule H ₂ dans le modèle d'Heitler et London.	87
Figure 15 – Formes résonnantes du benzène.	99
Figure 16 – Orbitale s et Orbitale p.	102
Figure 17 – Orbitale sp ³	105
Figure 18 – De la spectroscopie aux orbitales moléculaires.	108
Figure 19 – Barrière de potentiel et fonction d'onde.	117
Figure 20 – Puits de potentiel [1], valeurs propres et fonctions propres.	119
Figure 21 – Puits de potentiel [2], valeurs propres et fonctions propres.	120
Figure 22 – Puits de potentiel [3], valeurs propres et fonctions propres.	121
Figure 23 – Diagramme de corrélation simplifié.	122
Figure 24 – Diagramme de corrélation d'une molécule hétéroatomique.	124
Figure 25 – Traitement des molécules diatomiques.	131
Figure 26 – Valeurs des M _L et M _S de la molécule BO.	138
Figure 27 – Inversion des niveaux d'énergie.	146
Figure 28 – Courbe d'énergie potentielle de la molécule CH.	151
Figure 29 – Diagramme de corrélation des molécules homopolaires.	153

Tables des illustrations.

Figure 30 – Diagramme de corrélation des molécules hétéropolaires.	154
Figure 31 – « Electronic structure of polyatomiques molecules and valence ».....	172
Figure 32 – Diagramme de corrélation de la molécule d'éthylène.	180
Figure 33 – Structure géométrique de la molécule d'éthylène.	181
Figure 34 – Electron configuration and bonding (homopolar molecules).	189
Figure 35 – Orbitales moléculaires de BeH_2 : a) localisées ; b) délocalisées.	193
Figure 36 – Variation de l'énergie de la molécule en fonction de la distance internucléaire.	201
Figure 37 – Valeurs des y et y^2 dans les cas de OM.	202
Figure 38 – Variation de l'énergie de la molécule en fonction de la distance internucléaire.	204
Figure 39 – Comparaison de VB et OM.	211
Figure 40 – A la poursuite de la Chimie Quantique.	216
Figure 41 – Les niveaux d'énergie de l'atome d'hélium.	265
Figure 42 – Repère en coordonnées sphériques.	267
Figure 43 – Etats des atomes à un électron.	269
Figure 44 – Fonctions d'onde angulaires de l'atome d'hydrogène ; $l = 0, 1$	270
Figure 45 – Nombres quantiques des atomes et des molécules diatomiques.	274

*I n d e x .***B**

Bahr	44
Balmer	33, 34, 70
Barriol	233, 236, 281, 291
Bauer	235, 236, 242, 243, 291
Berthier	234
Berzelius	22, 23
Bethe	182
Birge	60, 70, 75, 76, 77, 78, 110, 114, 138, 142, 147, 205, 206, 223, 291, 299
Bjerrum	37, 38, 39, 40, 41, 42, 44, 46, 48, 49, 50, 291, 292
Bloch	161, 183, 292
Bohr	16, 27, 31, 44, 45, 46, 48, 49, 50, 52, 54, 72, 83, 85, 90, 91, 93, 113, 131, 132, 161, 165, 177, 178, 224, 225, 237, 242, 249, 275, 281, 284, 287, 289, 291, 292
Born	71, 80, 90, 108, 110, 113, 115, 128, 159, 164, 170, 199, 218, 236, 248, 281, 282, 284, 285, 287, 292, 294
Bridgman	93, 222, 223, 224, 247, 282, 285, 292
Brillouin	237
Bunsen	31, 221
Burrau	83, 257, 258

C

Cauchois	235
Colby	60
Coret	5, 253, 294
Coulson	149, 158, 163, 164, 190, 198, 212, 215, 234, 236, 252, 254, 293, 294

D

Daudel	232, 233, 235, 236, 294, 314
Davy	22, 55
de Broglie	37, 41, 231, 232, 236, 237, 238, 300
Debye	36, 108, 164, 165
Descartes	237
Deslandres	32, 33, 34, 40
Dirac	89, 219, 223, 282
Drude	38
Duhem	239, 240
Dulong	35
Dumas	23
Dupont	242

E

Ehrenfest	41, 115, 275
Einstein	34, 35, 36, 37, 38, 39, 42, 281, 294, 295

F

Fock	162
Foote	59
Fowler	70, 71, 93, 163, 218, 219, 295
Fukui	244

G

Goudsmit	53
----------	----

H

Harkins	58
---------	----

Index.

Hartree 158, 161, 162, 177, 185,
261, 264
Heisenberg 16, 68, 80, 84, 85,
86, 89, 90, 91, 94, 108, 110,
112, 128, 161, 165, 219, 248,
257, 265, 282, 289, 292, 296
Heitler 16, 20, 81, 84, 87, 88, 89,
90, 91, 92, 96, 130, 160, 165,
196, 197, 206, 207, 208, 209,
212, 217, 219, 220, 221, 226,
228, 229, 249, 250, 289, 296,
300
Herzberg 112, 145, 188
Heurlinger 50
Hilberry 59
Hilbert 118, 164
Hoffmann 244, 245, 297
Hückel 157, 164, 165, 166, 167,
168, 169, 170, 171, 178, 183,
187, 220, 233, 246, 295, 297,
317
Hulthén 50
Hund 71, 79, 80, 81, 83, 94, 107,
108, 109, 110, 111, 112, 113,
114, 115, 116, 117, 119, 120,
121, 122, 123, 124, 125, 126,
127, 128, 129, 130, 135, 136,
137, 138, 139, 142, 151, 157,
158, 165, 170, 183, 186, 187,
190, 191, 193, 195, 196, 197,
207, 208, 213, 214, 217, 219,
221, 226, 229, 248, 297, 298,
303

I

Imes 51
Ingold 240, 242, 298
Ingold. 240

J

Jenkins 147, 303, 304, 307
Jevons 60, 61, 62, 71
Joliot-Curie 232, 234

Jordan 80, 110
Julg 234

K

Kekulé 23, 24, 99, 168, 254
Kemble 41, 60, 222, 223, 247,
299, 304
Kepler 224
Kirchhoff 31
Kirrmann 242, 299, 314
Kossel 25, 26
Kramers 52, 79, 93, 289
Kratzer 32, 40, 50, 51, 53, 59, 60,
63, 71, 79

L

Lacassagne 232
Langevin 37, 41, 237, 282, 300
Langmuir 20, 26, 28, 29, 30, 69,
75, 90, 129, 131, 176, 208,
209, 224, 243, 299, 300
Lapworth 30
Lavoisier 237
Le Bel 24
Le Châtelier 243
Lennard-Jones 145, 158, 159,
160, 161, 167, 172, 185, 187,
188, 249, 286, 296, 300
Lespiau 242, 300
Lewis 7, 20, 22, 26, 27, 28, 29,
30, 39, 54, 88, 90, 91, 129,
131, 157, 176, 177, 192, 205,
207, 208, 209, 217, 225, 226,
227, 233, 243, 251, 299, 300
Lindemann 37, 38
London 16, 20, 30, 57, 59, 70,
71, 81, 84, 87, 88, 89, 90, 91,
92, 96, 112, 116, 117, 125,
126, 128, 130, 144, 157, 159,
160, 163, 164, 165, 193, 195,
196, 197, 206, 207, 208, 209,
211, 212, 214, 215, 217, 218,
219, 220, 221, 226, 228, 229,

240, 242, 247, 249, 285, 293,
296, 298, 300, 301, 311, 313

Longuet-Higgins	236
Loomis	51, 59, 60, 63
Lorentz	41
Lowdin	194
Lowry	241, 301
Lyman	60

M

Mecke	70, 71, 75, 76, 114
Mohler	59
Mulliken	15, 17, 21, 52, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 65, 66, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 75, 76, 77, 78, 80, 81, 83, 93, 96, 107, 109, 110, 112, 113, 114, 125, 126, 127, 128, 129, 130, 131, 132, 133, 135, 136, 139, 141, 142, 143, 144, 147, 148, 149, 157, 163, 165, 171, 172, 173, 174, 175, 176, 177, 178, 179, 181, 182, 183, 184, 185, 186, 187, 188, 189, 190, 191, 192, 193, 194, 196, 204, 205, 206, 207, 208, 209, 210, 213, 214, 221, 225, 226, 228, 229, 230, 231, 236, 244, 247, 248, 249, 250, 252, 301, 302, 303, 304, 305, 306, 307, 308, 309, 310, 311, 314

N

Nernst	36, 37, 38, 40, 286, 292
Norris	58
Noyes	55, 90, 91

O

Oppenheimer	199
-------------	-----

P

Page	60, 299
Paul	300
Pauli	52, 79, 89, 90, 91, 134, 142, 143, 173, 183, 199, 213, 224, 248, 257, 282, 289, 296, 312
Pauling	20, 90, 91, 92, 93, 96, 97, 98, 100, 101, 102, 103, 104, 105, 161, 179, 186, 196, 197, 205, 207, 208, 210, 214, 221, 223, 224, 225, 226, 228, 230, 233, 236, 249, 251, 252, 259, 261, 296, 312, 313
Perrin	235, 237, 240, 241, 301
Petit	35
Planck	16, 34, 35, 36, 46, 90, 281, 288, 289
Poincaré	1, 5, 6, 237, 296, 330
Prévost	242, 314
Pullman	5, 193, 194, 231, 233, 234, 235, 236, 238, 294, 314
Pullmann	236

R

Rayleigh	38, 39, 42, 71
Rivail	5, 236, 314
Robinson	30, 240, 242, 285
Russel	77, 78, 272, 315
Rutherford	45, 46, 59, 281
Rydberg	33, 34, 70, 309

S

Salem	236
Saunders	60, 61, 77, 78, 93, 272
Schmidt	232
Schrödinger	16, 81, 83, 84, 90, 92, 94, 95, 97, 101, 103, 113, 115, 116, 117, 123, 125, 128, 130, 159, 161, 162, 163, 183, 193, 194, 198, 215, 219, 226,

Index.

248, 250, 253, 257, 260, 267,
271, 278, 315
Schwarzschild 34, 49
Serre 234
Slater 20, 90, 93, 94, 95, 96, 101,
162, 179, 185, 186, 196, 197,
205, 207, 208, 214, 221, 223,
225, 226, 229, 230, 233, 234,
249, 289, 315, 316
Sommerfeld 47, 49, 50, 52, 53,
59, 61, 63, 70, 79, 90, 224,
225, 281, 284, 287, 316
Sponer 75, 110, 114, 142

T

Thiele 23
Thomson 25, 281, 285
Trong Anh 163, 242, 246, 251,
292, 316

U

Uhlenbeck 53
Urey 230

V

Van Vleck 149, 182, 184, 226,
227, 305, 316, 317
van't Hoff 24, 287

W

Werner 25, 296
Wigner 127
Wilson 93, 313
Witmer 127
Woodward 245

The theory of molecular orbital and the emergence of quantum chemistry.

The concept of molecular orbital, which stems from the study of the spectra of diatomic molecules in the end of the 1920^{ies}, eventually turned to be used to describe molecular structure and reactivity in the field of a new subject matter, i.e. quantum chemistry. According to this basic statement, we organized our investigations in order to address two major issues:

How did the shift from molecular spectroscopy to molecular orbitals take place?

How did molecular orbitals lead to quantum chemistry?

The first part of our research consisted in a brief summary of the different models that allow molecular description. We then examined the contribution of spectroscopy as regards the study of matter structure following, first, the 'old quantum theory' (from 1911 to 1925) and, then, the 'new quantum theory' (from 1926 on).

The latter one was to clarify what the former had not been able to explain as regards band spectra, thus providing the necessary tools to build the molecular orbitals theory. We discussed the way molecular orbitals first allowed the interpretation of diatomic molecule spectra, and led to the understanding of the electronic structure of these molecules. Our work also intended to mention another theory that was developed at the same time, which is the valence bond one. Each of both theories, although first in competition, eventually found its own place in the bosom of the new subject matter which quantum chemistry represented. The diversity of the approaches contributed to an enriched multiform molecular picture, and this renewal in molecular representation was bound to boost chemistry.

Even though the first applications of the quantum theory in the field of chemical valence originated from Germany in 1926 and 1927, quantum chemistry developed in the USA in the 1930^{ies}. It had to wait until the 1950^{ies} to reach France.

Our study enabled us to show that the molecular orbitals theory emerged at the research crossroads of multi-origin theoreticians and experimenters whose skills applied to mathematics, physics as well as chemistry. The history of molecular orbitals theory is that of a network in which the researchers had a more or less hard time trying to find their way in. These people - sort of "hybrids" between chemists, physicists, and mathematicians - who developed the quantum theories of the chemical bond, turned out to be the pioneers of quantum chemistry.

La théorie des orbitales moléculaires et l'émergence de la chimie quantique.

Le concept d'orbitale moléculaire, issu de l'étude des spectres des molécules diatomiques à la fin des années 1920, finira par être utilisé pour décrire la structure et la réactivité des molécules dans le cadre d'une nouvelle discipline, la chimie quantique. Partant de cette simple constatation, nous avons articulé notre étude autour de deux questions :

Comment passe-t-on de la spectroscopie moléculaire aux orbitales moléculaires ?

Comment passe-t-on des orbitales moléculaires à la chimie quantique ?

Nous avons d'abord fait le bilan sommaire de différents modèles permettant de décrire les molécules. Nous avons ensuite étudié les apports de la spectroscopie à l'étude de la structure de la matière et ce, sous les tutelles successives de la théorie des quanta (de 1911 à 1925) et de la théorie quantique (à partir de 1926).

La théorie quantique allait éclairer des zones d'ombres laissées par la théorie des quanta dans l'interprétation des spectres de bandes, fournissant ainsi les outils nécessaires à l'élaboration de la théorie des orbitales moléculaires. Dans un premier temps, les orbitales moléculaires permettront d'interpréter les spectres des molécules diatomiques et d'en déduire leur structure électronique. Mais la chimie ne se limite pas à l'étude des molécules diatomiques et dans les années 1930, la théorie des orbitales moléculaires sera étendue à l'étude des molécules polyatomiques. La grande complexité des systèmes étudiés nécessitait la mise en œuvre de diverses méthodes d'approximation dont nous avons suivi l'élaboration par des chercheurs d'horizons différents. Dans le même temps, une autre théorie quantique de la liaison chimique était mise en œuvre, la théorie de la liaison de valence. Les deux théories, au départ en compétition, finiront par trouver chacune leur place au sein de la toute nouvelle chimie quantique. La diversité des approches contribua à donner une image multiforme et enrichie de la molécule, ce renouvellement des représentations favorisant les progrès de la chimie.

Bien que les premières applications de la théorie quantique au problème de la valence chimique aient été mises en œuvre en Allemagne en 1926 et 1927, la chimie quantique se développera aux Etats-Unis dans les années 1930. En France, la chimie quantique n'émergera que tardivement, dans les années 1950.

Notre étude a permis de montrer que la théorie des orbitales moléculaires émergeaient à un carrefour disciplinaire, lieu de rencontre et de confrontation entre expérimentateurs et théoriciens ; entre mathématiciens, physiciens et chimistes. Nous avons ainsi assisté à la mise en place d'un réseau dans lequel les chercheurs vont circuler avec plus ou moins d'aisance. Ces chercheurs 'hybrides', mi-chimistes, mi-physiciens ; mi-chimistes, mi-mathématiciens, qui développeront les théories quantiques de la liaison chimique, seront les fondateurs de la chimie quantique.

DISCIPLINE : Philosophie et Histoire des Sciences.

MOTS-CLES : Histoire des Sciences – Chimie Quantique – Orbitales Moléculaires – Liaison de Valence.

INTITULE ET ADRESSE DU LABORATOIRE :

Laboratoire de Philosophie et d'Histoire des Sciences

« Archives Henri Poincaré » UMR 7117 du CNRS.