

Vers de nouveaux domaines de recherche nés de la chimie quantique

Dieter Cremer

La chimie de l'hélium *

Au cours des deux dernières décennies, la chimie quantique est devenue l'une des spécialités les plus importantes de la chimie théorique [1]. Ceci est dû à l'amélioration permanente des méthodes de la chimie quantique et surtout aux progrès impressionnants réalisés dans le domaine des ordinateurs hautement performants. De nos jours, les méthodes quantiques et notamment les calculs *ab-initio* constituent des outils efficaces pour analyser et décrire des molécules. Des données concernant la stabilité, la structure et d'autres propriétés moléculaires peuvent être calculées en routine. Une grande partie des données moléculaires nouvelles résulte désormais de calculs de chimie quantique.

Les résultats de la chimie quantique ne font toutefois pas l'unanimité et le rôle de cette chimie n'est pas honoré de tous. Les chimistes plus spécialement concernés par la synthèse restent sceptiques à l'égard de la chimie quantique et des résultats de ses recherches. Une série de reproches est adressée aux utilisateurs de la chimie quantique :

1. bien souvent les résultats des calculs ne font que confirmer ce qui, expérimentalement, était déjà connu ;
2. les investigations en chimie quantique conduisent à une avalanche de données partiellement contradictoires. Dans certains cas, des résultats expérimentaux erronés ont été confirmés par des calculs quantiques, diminuant ainsi la fiabilité de ces calculs ;
3. la chimie quantique n'a, en dépit de son arsenal de méthodes, jamais conduit à de nouvelles réactions importantes, ni même à un nouveau concept pour la synthèse.

Ces reproches, qu'ils soient ou non justifiés, devraient donner à réfléchir aux spécialistes de chimie quantique. La chimie quantique se nourrit de la synthèse tout autant que la spectroscopie. Tout calcul de chimie quantique reste *in fine* superflu s'il n'y a pas de molécule synthétisée. Les recherches en chimie quantique devraient, de ce fait, se dérouler dans le cadre d'une collaboration étroite avec la chimie expérimentale. Le théoricien, dès lors qu'il souhaite démontrer l'utilité de ses recherches, doit être familiarisé avec les problèmes d'actualité en chimie expérimentale. Seule une bonne connaissance des problèmes expérimentaux lui permettra de prévoir et évaluer l'intérêt de ses recherches pour la chimie.

Les théoriciens, conscients du rôle qu'ils ont à jouer, doivent se préoccuper en permanence de l'amélioration et de l'extension des normes visant à restreindre le flot de données inutiles. Tous les résultats de la chimie quantique ne sont pas publiables. Il existe désormais des critères permettant d'évaluer les résultats de calculs en chimie quantique. A l'avenir, ces critères devront être appliqués de façon encore plus conséquente. Ainsi, par exemple, on ne devrait plus faire de confusion, comme cela fut encore fréquemment le cas pendant les années 70, entre une conformation moléculaire représentant l'état fondamental et une autre corres-

pondant à un état de transition entre deux conformations moléculaires plus stables. Il est désormais possible de distinguer entre minimums et cols de l'hypersurface d'énergie. Tous les moyens de contrôle disponibles doivent être mis en œuvre avant de donner une interprétation chimique des résultats des calculs quantiques.

Le spécialiste de chimie quantique doit, plus que tout autre scientifique, s'assurer que la présentation de ses résultats puisse être comprise par les non-théoriciens, qu'elle contienne des informations univoques quant à l'exactitude des données calculées et qu'elle fasse apparaître l'intérêt des calculs quantiques pour la chimie. Lorsque ces critères sont respectés, les reproches 1 et 2 n'ont plus lieu d'être formulés.

Un reproche subsiste pourtant, celui d'une chimie quantique ne produisant ni idées nouvelles, ni concepts nouveaux, ni stratégies de synthèses nouvelles. On pourra certainement répondre, à cet argument, qu'on n'attend pas non plus des spectroscopies IR et RMN, qu'elles livrent, en plus de données moléculaires importantes, de nouvelles réactions. Les retombées de la chimie quantique sont, d'un côté, bien plus grandes que celles de la spectroscopie. Lorsqu'elle est bien appliquée, la chimie quantique devrait ouvrir de nouveaux domaines de la chimie et préparer à de nouvelles voies de synthèses. Ce potentiel d'innovation de la chimie quantique n'a, à ce jour, que rarement été épuisé, alors qu'il pourrait certainement constituer l'aspect le plus important de la chimie quantique pour toute la chimie. A cet égard, il faut mentionner les travaux de recherche en chimie quantique de Schleyer et son équipe (en partie en collaboration avec Pople) qui ont, notamment, donné une impulsion décisive pour la préparation d'hydrocarbures borés et lithiés possédant des structures remarquables [2].

Je souhaiterais donner un autre exemple illustrant le potentiel d'innovation de travaux en chimie quantique démontrant de façon percutante comment, par exemple, des calculs *ab-initio* peuvent apporter des éclaircissements sur des domaines inaccessibles à la synthèse. Ces recherches, entreprises au laboratoire de chimie quantique de Cologne et effectuées en collaboration avec l'équipe de G. Frenking du Stanford Research Institut (SRI), portent sur la question : des composés stables de l'hélium peuvent-ils exister et comment les synthétiser [3, 4] ?

L'hélium, un élément inerte ?

Bien que l'hélium soit le deuxième élément en abondance dans l'univers, sa chimie est pratiquement inexistante. Contrairement aux gaz rares supérieurs, krypton, xénon ou radon capables, quant à eux, de former des liaisons avec des éléments électroné-

gatif tels que le fluor ou l'oxygène, l'hélium ne manifeste aucune tendance à former un oxyde ou un fluorure. Puisque l'hélium a sa couche électronique 1s pleine et que les énergies des orbitales vides 2s et 2p sont extrêmement défavorables, une liaison avec l'hélium impliquera nécessairement un don d'électron 1s et non pas la participation de orbitales 2s ou 2p comme accepteur d'électrons. L'énergie nécessaire pour extraire un électron de l'hélium, 24,6 eV, est très élevée. Aucun autre élément ne devrait, par conséquent, être à même de faire participer les électrons de l'atome d'hélium à une liaison. Même une liaison électrostatique paraît difficilement réalisable, puisque la polarisabilité de l'hélium ne dépasse pas $0,2\text{\AA}^3$.

En se basant sur les potentiels d'ionisation (PI) connus des éléments, on pourra toutefois constater que les dications de l'oxygène (PI 1 = 13,6, PI 2 = 35,1 eV), de l'azote (PI 1 = 14,5, PI 2 = 29,6 eV) ou du carbone (PI 1 = 11,3, PI 2 = 24,4 eV) devraient être des accepteurs d'électrons suffisamment forts pour former une liaison avec l'hélium. D'un point de vue expérimental, la possibilité d'une réaction entre l'hélium et ces dications est très difficile à vérifier. Du reste elle est incertaine, ce qui ne permet pas de justifier la mise en œuvre d'importants moyens expérimentaux. C'est là que des calculs *ab-initio* peuvent être utiles. Comme en chimie expérimentale, il faut qu'en chimie quantique et, en particulier lorsqu'on fait appel aux calculs *ab-initio*, on utilise de façon rationnelle et intelligente les moyens disponibles, c'est-à-dire les moyens de calcul. Il n'est pas possible d'effectuer des calculs complets sur toutes les combinaisons imaginables avec des dications de l'oxygène, de l'azote et du carbone. Il est important de disposer d'un concept permettant de cibler des composés potentiels de l'hélium, afin de réduire l'ampleur des calculs tout en forgeant une base pour l'interprétation des résultats. Ainsi, par exemple, les calculs effectués au SRI et à Cologne prévoient que, malgré leur grande affinité électronique, les dications de l'oxygène et de l'azote ne sont pas de bons partenaires pour l'hélium, alors que c'est le cas pour certains états électroniques des dications du carbone. Ces résultats, et d'autres, montrent que des charges positives ou une électronégativité élevée ne sont pas une condition nécessaire pour une interaction liante entre un accepteur et l'hélium.

Pour mieux comprendre de tels résultats, on a l'habitude d'analyser les orbitales moléculaires en terme d'interaction liante ou antiliante entre atomes d'une molécule. Dans le cas des systèmes hélium-accepteur, on a cependant fait appel à une autre procédure [3]. Au lieu d'étudier les orbitales moléculaires, on a analysé la répartition électronique calculée $p(r)$ de l'accepteur et de la molécule hélium-accepteur au moyen d'un modèle de liaison développé à Cologne [5].

La structure électronique de partenaires potentiels pour l'hélium

Le concept développé à Cologne pour la description d'une liaison repose sur un principe très important et très simple : la possibilité de former une liaison doit apparaître dans la distribution électronique des atomes mis en jeu, la liaison elle-même doit se manifester par des caractéristiques typiques dans la distribution de la densité électronique entre les atomes.

Ces hypothèses ont pu être vérifiées en analysant de nombreuses distributions de densité électronique atomiques et moléculaires [6]. Au niveau des noyaux atomiques se situent des maximums de densité qui, si les atomes sont liés entre eux, sont reliés par un chemin de densité électronique maximale. De part et d'autre de ces chemins de densité, $p(r)$ diminue rapidement. La répartition de densité au sein de la molécule est comparable à un paysage de montagne : les sommets correspondent à la distribution de densité à l'emplacement des atomes, les liens entre les sommets – les crêtes – aux sentiers de liaisons entre atomes liés. Une analyse des diverses liaisons dans une molécule fondée sur la distribution de densité consiste donc à mettre à jour tous les chemins de den-

sité moléculaires.

On trouve, pour un ensemble de dicarbocations de l'hélium, des chemins de liaison entre l'hélium et le carbone pouvant être interprétés comme l'image d'une liaison covalente. De tels chemins de densité sont inexistant dans le cas des dications de l'oxygène et de l'hélium. Comme le confirment les énergies *ab-initio* calculées, ces derniers n'apparaîtront donc que sous la forme de complexes labiles.

Pourquoi l'hélium ne forme-t-il des liaisons covalentes qu'avec certains carbodications ? L'analyse de la densité apporte une réponse à cette question. Il faut, pour cela, examiner la distribution du laplacien $\Delta^2\rho(r)$. La distribution du laplacien d'une fonction indique les endroits où la densité électronique est importante (valeurs négatives de $\Delta^2\rho(r)$), et les régions où elle est plus faible (valeurs positives de $\Delta^2\rho(r)$). Il est donc possible, au moyen de la concentration du laplacien des électrons, c'est-à-dire $\Delta^2\rho(r)$, de caractériser la structure électronique des atomes et molécules.

La figure 1 représente la distribution du laplacien calculée pour quelques carbodications [1a : $\text{C}^{2+} ({}^1\text{S})$; 1b : $\text{C}^{2+} ({}^3\text{P})$; 1c : $\text{CC}^{2+} ({}^1\Sigma_g^+, 0\pi)$; 1d : $\text{CC}^{2+} ({}^1\Sigma_g^+, 4\pi)$]. Les concentrations atomiques du laplacien possèdent une structure typique. On y reconnaît deux domaines sphériques où la concentration laplacienne est importante, l'un intérieur à proximité du noyau, l'autre extérieur dans la zone de valence. Apparemment, la concentration du laplacien $\Delta^2\rho(r)$ reflète la structure en couches du nuage électronique. Il est par conséquent tentant d'attribuer à la sphère de concentration interne les électrons 1s et, à la sphère externe, les électrons de valence.

En analysant les concentrations calculées des couches de valence de divers dications, on peut voir quel dication est apte à se lier à l'hélium. Pour l'état fondamental ${}^1\text{S}$ de l'ion C^{2+} (figure 1a), la distribution de la concentration dans la couche de valence est isotrope, ce qui est en accord avec le fait que les deux électrons de valence occupent l'orbitale 1s. Dans ce cas, le noyau est protégé de manière égale dans toutes les directions par un écran d'électrons ; en raison de deux charges positives, seules des interactions électrostatiques entre l'hélium et $\text{C}^{2+} ({}^1\text{S})$ sont envisageables. Des interactions donneur-accepteur, qui conduiraient à des liaisons covalentes, sont peu vraisemblables.

On notera l'anisotropie de la distribution de la concentration des deux électrons de valence (figure 1b) dans l'état excité ${}^3\text{P}$ de l'ion C^{2+} où les orbitales 2s et $2p_x$ sont maintenant occupées. Là où l'on attend la présence de l'électron $2p_x$, on peut déterminer deux maximums de concentration entre lesquels apparaissent, dans la direction de l'axe y, de profonds trous de concentration au niveau de la couche de valence. Ces trous confèrent à l'ion $\text{C}^{2+} ({}^3\text{P})$ des propriétés d'accepteur fort. L'ion $\text{C}^{2+} ({}^3\text{P})$ peut attirer dans les trous de sa couche de valence les électrons d'un donneur potentiel et donc former avec l'hélium une liaison par paire d'électrons. Cette prévision est confirmée par des calculs *ab-initio* [3].

Dans la distribution laplacienne des ions CC^{2+} apparaissent, comme pour les atomes, une couche de concentration interne et une couche externe, à la différence près qu'à cause de l'existence d'une liaison, les couches de valence sont déformées de façon caractéristique (figures 1b et 1c). Pour l'état ${}^1\Sigma_g^+ (0\pi)$, on peut déterminer la présence de quatre maximums de concentration dans le domaine σ défini par l'axe de liaison, dont deux se situent entre les noyaux, les deux autres dans la zone des paires libres. Dans la couche de valence se trouvent des trous de concentration correspondant à la direction π . La distribution de la concentration reflète la structure électronique du dication : chacune des orbitales moléculaires σ , liante et non liante, sont occupées, les orbitales $\pi (0\pi)$ sont vides.

Lorsqu'on fait passer quatre des électrons σ de l'ion $\text{CC}^{2+} ({}^1\Sigma_g^+, 0\pi)$ dans les orbitales moléculaires π , on obtient l'état excité $\text{CC}^{2+} ({}^1\Sigma_g^+, 4\pi)$ (figure 1d), qui présente une répartition en concentration fondamentalement différente. Les maximums de concentration se situent maintenant dans le domaine π alors que des trous de concentration plus profonds que les trous π de l'état

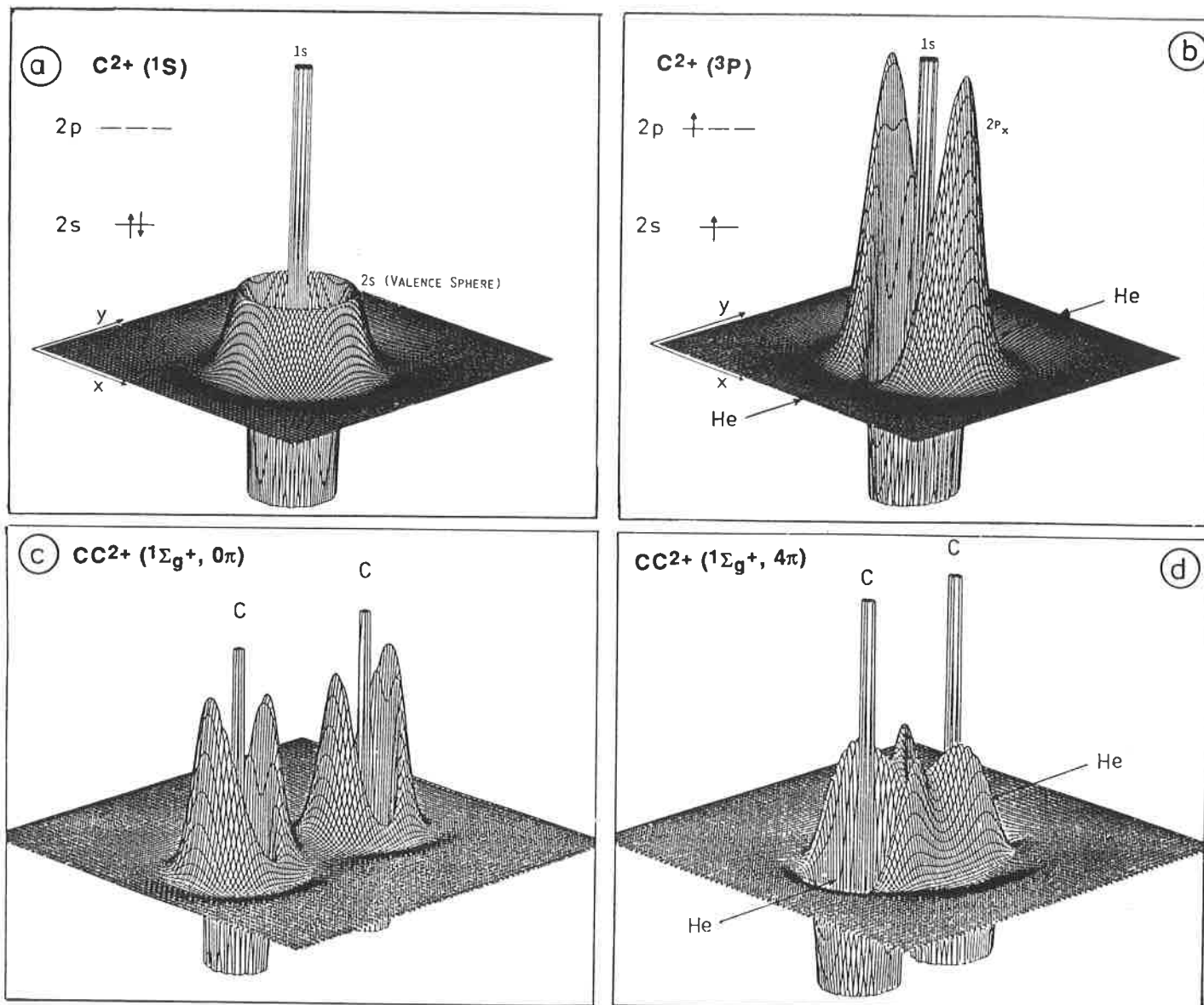


FIGURE 1. - Vue perspective de la concentration du laplacien $\Delta^2 p(r)$ pour (a) $C^{2+} ({}^1S)$, (b) $C^{2+} ({}^3P)$, (c) $CC^{2+} ({}^1\Sigma_g^+, 0\pi)$, (d) $CC^{2+} ({}^1\Sigma_g^+, 4\pi)$. Pour une représentation plus claire, on a supprimé les valeurs des concentrations au-delà et en-deçà de valeurs fixées.

fondamental apparaissent dans le domaine σ . Un simple examen de la répartition des concentrations des états fondamental et excité laisse supposer que l'état $({}^1\Sigma_g^+, 4\pi)$ est un meilleur accepteur d'hélium.

Comme l'indique la figure 1 et comme le confirment des calculs *ab-initio*, $C^{2+} ({}^3P)$ et $CC^{2+} ({}^1\Sigma_g^+, 4\pi)$ sont des partenaires appropriés pour une liaison avec l'hélium. Ils peuvent former un composé avec un ou deux atomes d'hélium. On peut déterminer des minimums d'énergie pour HeC^{2+} , He_2C^{2+} , $HeCC^{2+}$, $HeCCH_2^{2+}$ et $HeCC^{2+}$ [3]. La densité électronique et la distribution du laplacien révèlent la présence de liaisons covalentes semipolaires relativement fortes entre l'atome d'hélium et l'atome de carbone voisin. C'est ce que montrent également les longueurs de liaison et les énergies de liaison calculées qui indiquent une analogie avec les liaisons CH des hydrocarbures, isoélectroniques de ces entités. Malgré la force des liaisons C-He, ces composés de l'hélium ne sont pas stables thermodynamiquement : les calculs *ab-initio* indiquent que la dissociation d'ions He^+ , ainsi que d'autres réactions de décomposition, sont exothermiques. Ceci n'exclut cependant pas que, pour certains des systèmes étudiés, la barrière de décomposition soit suffisamment élevée pour que l'observation d'ions moléculaires métastables soit possible.

Conditions d'existence de composés stables de l'hélium

L'analyse de la densité électronique des dicarbocations étudiés et des composés potentiels avec l'hélium révèle les conditions électroniques à satisfaire pour que ces derniers soient stables :

1. Les composés de l'hélium doivent être interprétés en termes de complexes donneur-accepteur entre l'hélium, donneur très faible, et un accepteur très fort X.
2. Pour que X puisse être un accepteur très fort vis-à-vis des électrons de l'hélium, il doit posséder des trous de concentration σ profonds dans sa couche de valence. Ces trous σ correspondent à des orbitales moléculaires liantes σ vides, capables d'accueillir un électron s de l'hélium.
3. Les molécules acceptrices ayant des orbitales moléculaires σ liantes non occupées doivent posséder des orbitales liantes π occupées afin d'assurer la stabilité de l'édifice. Il est donc utile que l'accepteur possède des liaisons π , de préférence des liaisons triples.

4. Du fait que l'accepteur attire des électrons de l'hélium dans sa couche de valence, il ne forme qu'une liaison He-X semi-polaire covalente. C'est ce que révèle d'une part la présence d'un chemin de liaison dans la distribution de la densité électronique et, d'autre part, l'apparition nette, dans le diagramme de distribution de la concentration, d'une polarisation des électrons de l'hélium vers le partenaire X.

5. Les trous de concentration de type π ne sont pas appropriés pour recevoir des électrons d'hélium, car l'hélium fondamental ne possède pas d'électrons p.

6. Une charge positive élevée, ou une grande électronégativité, ne fait pas automatiquement d'un accepteur un élément capable de former une liaison avec l'hélium. Inversement, un accepteur qui possède des trous de concentration σ ne doit pas forcément avoir plusieurs charges positives pour faire une liaison avec l'hélium.

Un exemple d'accepteur répondant à ces critères, et confirmant de façon impressionnante que l'affinité de l'hélium ne se limite pas exclusivement à des dications, est le cation éthynyle HCC^+ . La figure 2a représente la concentration du laplacien de l'état ($1\Sigma^+$, 4π) de HCC^+ . Ce monocation peut, grâce à un trou de type σ de l'atome de carbone terminal, former une liaison avec l'hélium. Les calculs *ab-initio* prévoient un cation monohéliumacétylène (figure 2b) non linéaire, avec une liaison HeC covalente semi-polaire (énergie de dissociation : 59 kcal/mol) [3]. Plus

important encore : selon les calculs, toutes les voies de décomposition sont fortement endothermiques, ce qui signifie que HeCCH^+ représente le premier monocation de l'hélium calculé qui soit thermodynamiquement stable. Dans ce composé de l'hélium, l'hydrogène peut être remplacé par un groupe alkyle ou d'autres substituants organiques. Tous les monocations du type $\text{He-C} \equiv \text{CR}^+$ devraient thermodynamiquement être stables et observables en phase gazeuse.

Ces résultats de calculs *ab-initio* furent la conséquence d'une recherche ciblée de composés de l'hélium. De plus, ils furent à l'origine de la question de l'existence de composés neutres de l'hélium. Compte tenu des résultats obtenus pour HeCCH^+ , il était logique de s'intéresser aux composés isoélectroniques du bore ; cependant, aucun des composés He-B calculés ne s'avère être thermodynamiquement stable. Il semblerait que l'affinité de l'hélium pour un atome de bore ayant un trou de type σ ne soit pas suffisamment grande.

L'oxyde de béryllium est également isoélectronique de HCC^+ . L'atome de béryllium est, en raison du caractère ionique de la liaison Be-O, porteur d'une charge positive partielle élevée. A cela s'ajoute le fait que Be-O possède une orbitale σ de basse énergie libre, ce qui crée les conditions d'une interaction stabilisante avec l'hélium. Les calculs *ab-initio* permettent effectivement de prévoir l'existence de la molécule, HeBeO , linéaire stable. Sa dissociation en hélium et Be-O est endothermique (3,5 kcal/mol). Selon l'analyse de la densité électronique, la liaison entre l'hélium et BeO n'est pas covalente mais électrostatique, à cause de l'interaction entre le dipôle Be-O et le moment dipolaire induit de l'atome d'hélium [3, 8].

Comment synthétiser des composés de l'hélium ?

La prédiction de la stabilité de composés de l'hélium, fondée sur des calculs de chimie quantique, est intéressante à de nombreux points de vue, pas seulement liés à l'aspect théorique des liaisons formulées. Pour le chimiste expérimentateur, ces prévisions présentent un attrait dès lors que les investigations théoriques sont également suivies d'impulsions, allant dans le sens d'une mise en œuvre expérimentale.

On peut évidemment imaginer que dans l'espace interstellaire, où il existe vraisemblablement une quantité abondante de particules de poussière contenant des ions d'hélium et du carbone, des chocs conduisant à des ions hélium-carbone peuvent se produire. Une simulation de ces réactions en laboratoire semble confirmer l'existence de HeC^{2+} ou HeCHe^{2+} [9]. Cette méthode n'est toutefois pas très utile pour la préparation pratique de composés He-C. Une autre méthode est offerte par un procédé déjà utilisé depuis trente ans pour la préparation de carbocations.

Le tritium, qui a un temps de demi-vie de 12,5 ans, se désagrège en ions He^+



Puisqu'il est possible de synthétiser des hydrocarbures tritiés, on devrait observer la réaction :



Cette réaction a été étudiée pour de nombreux hydrocarbures tritiés, non pas pour caractériser des composés de l'hélium, mais pour engendrer des carbocations R^+ par décomposition de RHe^+ :



Des quantités faibles non viables de CH_3He^+ ont été détectées dans le processus de désagrégation de CH_3T [10]. Ceci n'est pas surprenant si l'on tient compte des conditions d'existence des composés de l'hélium précédemment énoncées : le cation méthyle est un accepteur beaucoup trop faible pour former une liaison avec l'hélium. Selon des calculs *ab-initio*, la distance C-He dans l'ion hypothétique CH_3He^+ est de 2,05 Å et la barrière de

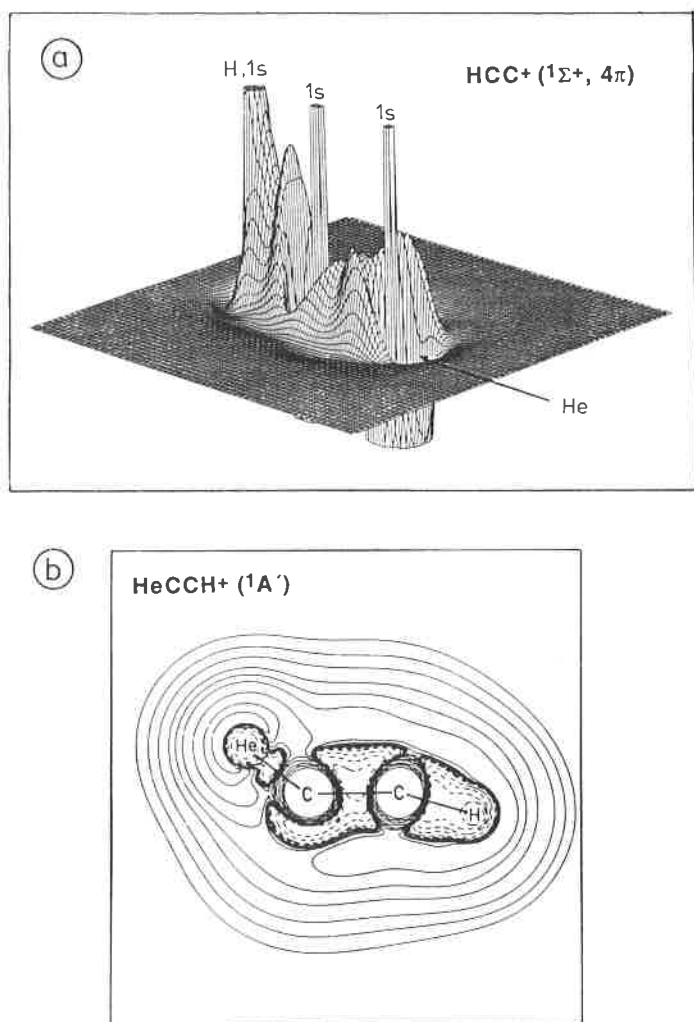


FIGURE 2. - (a) Vue perspective de la concentration du laplacien $\Delta^2\rho(r)$ pour HCC^+ ($1\Sigma^+$, 4π). (b) Contours de la concentration du laplacien (concentration 1s sur le carbone omise) de HeCCH^+ ($1A'$). Les lignes tiretées se situent dans des régions de concentration électronique. Les chemins de liaisons entre atomes sont représentés par des traits gras pleins.

dissociation n'est que de 0,3 kcal/mol [11].

D'après les calculs *ab-initio*, les alcynes monotritiés seraient des précurseurs nettement meilleurs pour l'obtention de composés de l'hélium.



La possibilité de réaliser cette expérience en phase gazeuse constituerait un moyen probable d'obtention des composés cationiques $\text{HeC} \equiv \text{CR}^+$ stables [12].

Dans le cas de l'oxyde d'hélium-béryllium, une mise en évidence expérimentale devrait également être possible. Pour cela, il faudrait transformer, à haute température, le polymère BeO en monomère. Si l'on réussit à introduire BeO monomère dans de l'hélium liquide, on devrait former HeBeO. Un autre problème à résoudre serait alors la caractérisation de HeBeO à côté de BeO. Là encore, des calculs de chimie quantique sont utiles. Il est possible de calculer les spectres IR de HeBeO [3, 8]. On s'attend à une diminution de la fréquence de la vibration d'élonga-

tion BeO dans HeBeO d'environ 100 nombres d'onde. Le spectre théorique IR de HeBeO montre, par ailleurs, deux absorptions qui n'apparaissent pas pour BeO. L'une d'entre elles est suffisamment intense pour être caractérisée expérimentalement. On devrait donc, au moyen de mesures IR fines, pouvoir distinguer entre HeBeO et BeO.

Dans le passé, on a régulièrement recherché à synthétiser des composés des gaz rares et des succès ont été enregistrés dans le cas du krypton, du xénon et du radon [13]. Seuls, les gaz rares hélium, néon et argon ont résisté à toutes les tentatives de réactions avec d'autres éléments ou molécules et sont, de ce fait, considérés comme inertes. Compte tenu des résultats de calculs *ab-initio*, cette hypothèse doit être revue. Le néon et l'argon devraient également conduire à des molécules avec des carbodiations ou BeO, en formant des liaisons soit covalentes, soit électrostatiques [8, 14]. Les bases d'une réalisation de cette prévision sont jetées. Le développement de la chimie des éléments hélium, néon et argon impliquera aussi bien la théorie que l'expérience.

Bibliographie et notes

[1] Voir p. ex. : Ahlrichs (R.), *Nachr. Chem. Tech. Lab.*, **1988**, 36, 738.

[2] Voir p. ex. : Krogh-Jespersen (K.), Cremer (D.), Poppinger (D.), Pople (J.A.), Schleyer (P.v.R.) et Chandrasekhar (J.), *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, 101, 4843. Un résumé de ces travaux se trouve dans W.J. Hehre, L. Radom, P.v.R. Schleyer et J. Pople : "Ab initio Molecular Orbital Theory", John Wiley, New York, **1986**.

[3] Koch (W.), Frenking (G.), Gauss (J.), Cremer (D.), Collins (J.R.), *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109, 5917.

[4] Voir aussi à ce sujet : *Nachr. Chem. Tech. Lab.*, **1988**, 36, 496 (HeBeO, une molécule stable). Le corrigendum qui y est fait par R. Janoscheck à propos de la paternité des travaux sur le problème de l'hélium est incomplet et doit être corrigé : les travaux théoriques sur la chimie de l'hélium n'ont pas été effectués chez IBM et n'ont que partiellement été réalisés à la TU Berlin. Ils ont principalement été effectués au Stanford Research Institute sous la direction de G. Frenking (antérieurement à la TU Berlin) et à l'Université de Cologne sous la direction de D. Cremer en bénéficiant, en partie, du soutien de la DFG et du Fonds de l'Industrie Chimique.

[5] Cremer (D.) et Kraka (E.), *Croat. Chem. Acta*, **1985**, 57, 1265, D. Cremer in Z.B. Maksic (Hrsg.) : "Modelling of Structure and Properties of Molecules", Ellis Horwood, Chichester,

1987. Le modèle de liaison est basé sur des travaux théoriques de R.F.W. Bader. Voir p. ex. R.F.W. Bader, T.T. Nguyen-Dang et Y. Tal, *Rep. Prog. Phys.*, **1981**, 44, 893.

[6] Cremer (D.) et Kraka (E.), *Croat. Chem. Acta*, **1985**, 57, 1265, D. Cremer in Z.B. Maksic (Hrsg.) : "Theoretical Models in Chemical Bonding", Band 2, Springer Verlag, Heidelberg.

[7] La présence d'un chemin de densité est la condition nécessaire pour la formation d'une liaison covalente : D. Cremer et E. Kraka, *Angew. Chem.*, **1984**, 96, 612.

[8] Frenking (G.), Koch (W.), Gauss (J.) et Cremer (D.), *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 8007.

[9] Young (S.E.) et Coggiola (M.J.), *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.*, **1986**, 74, 137.

[10] Snell (A.H.) et Pleasonton (F.), *J. Phys. Chem.*, **1958**, 62, 1377.

[11] Wong (M.W.), Nobes (R.H.) et Radom (L.), *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1987**, 233.

[12] Les cations alcinyles et leurs dérivés se forment en phase solution : G. Angelini, M. Hanack, J. Vermehren et M. Speranza, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 1298.

[13] Bartlett (N.), "The Chemistry of Noble Gases", Elsevier, Amsterdam, **1971**.

[14] Frenking (G.), Koch (W.), Reichel (F.) et Cremer (D.), *J. Am. Chem. Soc.*, en préparation.