

# Petit divertissement de chimie-fiction

Si on avait pu résoudre l'équation de Schrödinger, la chimie moderne n'aurait-elle pas été privée de précieux concepts ?

Patrick Chaquin

**Résumé** Cet article présente, sans prétendre à une extrême rigueur historique, les principales étapes de l'étude quantique de la structure électronique des molécules. Devant l'impossibilité d'obtenir une solution exacte de l'équation de Schrödinger, physiciens et chimistes ont été contraints à des approximations dont dérivent certains concepts fondamentaux de la chimie moderne : configuration électronique, résonance et méthode des liaisons de valence, orbitales moléculaires et approximation frontalière, liaisons  $\sigma$  et liaisons  $\pi$ ... Ces concepts n'auraient donc (peut-être...) jamais été élaborés sans cette impasse mathématique.

**Mots-clés** **Équation de Schrödinger, structure électronique, liaisons de valences, orbitales, liaisons  $\sigma$ , liaisons  $\pi$ , évolution des concepts, histoire de la chimie.**

**Abstract** **Small entertainment of chemistry-fiction: if we had been able to resolve the equation of Schrödinger, would not the modern chemistry have been deprived of invaluable concepts?**

This article presents, without claiming a high historical exactness, the main steps in the quantum study of molecular electronic structure. Due to the impossibility to solve exactly the Schrödinger equation, physicists and chemists were lead to approximations from which arose fundamental concepts of modern chemistry such as electron configuration, resonance and valence bond method, molecular and frontier orbitals,  $\sigma$  and  $\pi$  bonds... Thus such concepts should (maybe...) never be built up without this mathematical dead-end.

**Keywords** **Schrödinger equation, electronic structure, valence bond, orbitals,  $\sigma$  and  $\pi$  bonds, concepts, evolution, history of chemistry.**

Vers la fin du XIX<sup>e</sup> siècle, avec l'introduction de la notion de valence, les molécules sont apparues comme un ensemble d'atomes liés entre eux, la cause physique de cette liaison étant encore mystérieuse. Des manuels de physique en étaient réduits à ressusciter les « atomes crochus » démocritéens, si l'on en croit des souvenirs de W. Heisenberg datant de 1920 : « [...] pour expliquer plus en détail pourquoi il fallait précisément un atome de carbone et deux atomes d'oxygène pour former une molécule de gaz carbonique, le dessinateur avait pourvu les atomes de crochets et d'anneaux servant à les accrocher les uns aux autres au sein de la molécule » [1].

Une fois les constituants de l'atome identifiés, puis la relation entre le nombre d'électrons et la valence mise en évidence, le rôle de ces derniers dans la liaison chimique s'imposa comme primordial. En 1916, Lewis proposa sa représentation des molécules attribuant à chaque liaison une paire d'électrons figurée par un tiret [2]. Ce tiret représente à la fois la liaison, force s'opposant à la séparation de deux noyaux, et une première approximation de la structure électronique des molécules, avec la distinction entre les doublets liants, « partagés » entre deux (et seulement deux) atomes et les doublets non liants localisés sur un seul atome. L'extraordinaire succès de ce schéma et son éclatante santé pour un nonagénaire ont leur contrepartie. Ce qui était une étape dans la description de la structure électronique des molécules s'imposa comme une référence à laquelle tous les modèles ultérieurs furent sommés de se confronter, que ce soit pour en confirmer la robustesse ou pour en pointer les insuffisances.

Puis arriva la mécanique quantique. En 1926, Schrödinger établit l'équation portant son nom, que tout système de particules, donc atomes et molécules, est tenu de satisfaire. Mais malgré toute l'admiration qu'elle mérite, la mécanique quantique connaît sur au moins un point les mêmes limites que sa grande sœur la mécanique classique : elle achoppe sur le « problème à trois corps ». On ne sait donc traiter en toute rigueur que les systèmes à un seul électron, soit l'atome d'hydrogène – ce qui fut fait par Schrödinger lui-même en 1926 – et l'ion  $H_2^+$  (à distance internucléaire constante), dont l'intérêt pratique reste limité. Un peu frustrés, le chimiste et le physicien se voient obligés de ruser afin d'aller plus loin.

Pour les atomes à plusieurs électrons, Hartree (1927) introduisit l'*approximation orbitale* consistant à prendre *a priori* la fonction d'onde de  $n$  électrons (repérés par leurs coordonnées  $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots$ ) sous la forme d'un produit de  $n$  fonctions  $\phi_i$  de la coordonnée d'un seul électron :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_n) = \phi_1(\vec{r}_1)\phi_2(\vec{r}_2)\dots\phi_i(\vec{r}_i)\dots\phi_n(\vec{r}_n) \quad (1)$$

Tout naturellement, on postula que les orbitales  $\phi$  ont une expression analogue à celles de l'atome d'hydrogène, ce qui pérennise la notion de configuration électronique des atomes introduite dans le cadre de « l'ancienne quantification » (Bohr-Sommerfeld-Pauli) et la généralisera aux molécules (voir encadré 1).

Quant aux molécules, deux voies sont explorées. Dès 1927, Heitler et London proposent d'exprimer la fonction d'onde des deux électrons de la molécule  $H_2$  sous la forme d'un produit des fonctions atomiques  $1s_1$  et  $1s_2$  de chaque

**Encadré 1**
**Ancienne et nouvelle quantifications**
**Principe d'exclusion de Pauli et indiscernabilité des électrons**

Sur des bases purement empiriques (spectroscopie atomique), les nombres quantiques  $n$ ,  $l$  et  $m_l$  ont été introduits par Bohr et Sommerfeld. Pour interpréter les propriétés magnétiques des atomes, Pauli montra la nécessité d'un quatrième nombre quantique  $m_s$  (plus tard attribué au spin) et du « principe d'exclusion » selon lequel deux électrons d'un même atome ne peuvent avoir les quatre mêmes nombres quantiques. C'est ce qu'on appelle « l'ancienne quantification ».

Avec l'introduction de la fonction d'onde, s'imposa le « principe d'indiscernabilité ». Dans la mesure où la notion de trajectoire disparaît et où des électrons d'un même système (atome, molécule...) ont des régions communes de probabilité de présence, il devient impossible de « suivre » l'un d'entre eux. Dès lors, la permutation des coordonnées de deux électrons 1 et 2 doit laisser le système inchangé, donc le carré  $\Phi^2$  de leur fonction d'onde (supposée réelle) inchangé, soit pour la fonction elle-même :

$$\Phi(\vec{r}_1, \sigma_1, \vec{r}_2, \sigma_2, n) = \pm \Phi(\vec{r}_2, \sigma_2, \vec{r}_1, \sigma_1)$$

où  $r$  est la coordonnée d'espace et  $\sigma$  la coordonnée de spin. La nature du signe (+ ou -) dépend du type de la particule (boson ou fermion). Pour l'électron, fermion, la fonction d'onde doit être antisymétrique lors de l'échange de deux coordonnées. Dans l'approximation orbitale, le déterminant de Slater est une manière élégante de garantir cette propriété. Si les  $u$  sont des fonctions monoélectroniques incluant le spin (spin-orbitales), une fonction d'onde de deux électrons s'écrit :

$$\Phi = \begin{vmatrix} u_1(1) & u_2(1) \\ u_1(2) & u_2(2) \end{vmatrix}$$

Si on permute les coordonnées (1) et (2), le déterminant change de signe. Si les deux fonctions  $u_1$  et  $u_2$  sont identiques,  $\Phi$  s'annule. Le principe d'exclusion apparaît alors comme une conséquence du principe d'indiscernabilité.

Lorsque  $\Phi$  peut être mis sous la forme d'un produit d'une fonction de  $r$  et d'une fonction de  $\sigma$ , la fonction de  $r$  est symétrique (états singulets, cas de la fonction (3)) ou antisymétrique (états triplets).

atome, avec une permutation destinée à satisfaire à l'indiscernabilité des ces électrons [3] :

$$1s_1(\vec{r}_1).1s_2(\vec{r}_2) + 1s_2(\vec{r}_1).1s_1(\vec{r}_2) \quad (2)$$

Chaque terme, pouvant être interprété comme décrivant le partage d'une paire électronique entre les deux atomes, s'identifie à la formule de Lewis « covalente » de  $H_2$ . L'ensemble des deux termes est décrit comme une « résonance », un « échange » entre deux configurations électroniques équivalentes. Cette fonction sera par la suite améliorée en la combinant aux termes :

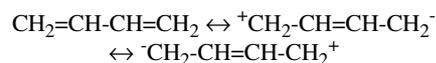
$$1s_1(\vec{r}_1).1s_1(\vec{r}_2) + 1s_2(\vec{r}_1).1s_2(\vec{r}_2) \quad (3)$$

dans lesquels les coordonnées des deux électrons sont associées à la même fonction atomique, pouvant s'interpréter comme des « formes ioniques », soit pour l'ensemble (2) et (3) :

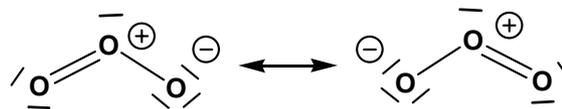


Ainsi se développèrent les notions de mésomérie et de résonance formalisées plus tard par Pauling (1930-1933) sous la forme de la méthode des liaisons de valence (VB, « valence bond ») (voir encadré 2). Ces notions sont

invoquées, spécialement dans l'enseignement, à chaque fois qu'apparaît un écart important entre la représentation de Lewis et la densité électronique réelle, par exemple pour une liaison fortement dissymétrique (caractère ionique) et une liaison « simple » partiellement « double » :



ou pour respecter la symétrie d'une molécule et l'équivalence de certaines liaisons, comme dans le benzène ou l'ozone :



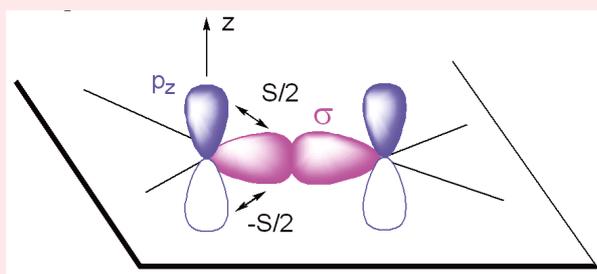
Il faut s'y faire : les électrons se répartissent de manière à minimiser l'énergie, pas toujours exactement là où Lewis les situait. Et nous autres chimistes, sous l'emprise du tropisme irrésistible de la représentation de Lewis, nous disons « telle molécule est stabilisée par la délocalisation des électrons. » Ne serait-il pourtant pas plus rigoureux de dire : « telle structure de Lewis est déstabilisée par la localisation des électrons ? »

L'autre voie utilisée dans le traitement des molécules est la méthode connue sous le sigle MO-LCAO. L'approximation orbitale est étendue aux molécules (« molecular orbital », MO) et on exprime chacune d'elles sous la forme d'une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO), de type « hydrogénoïde » (Lennard-Jones, 1929) [4]. La nomenclature  $\sigma$ ,  $\pi$ ,  $\delta$ , etc. a déjà été introduite pour les électrons d'une molécule diatomique [5], par analogie à s, p, d, etc. pour les électrons de l'atome. Dans ces molécules linéaires, les orbitales  $\pi$  apparaissent comme résultant du recouvrement latéral d'orbitales atomiques p perpendiculaires à l'axe de la molécule. Par extension (et abus de langage), on associera aux « deuxièmes » liaisons de n'importe quelle molécule des « orbitales  $\pi$  », assurant des « liaisons  $\pi$  ». Pour des raisons de symétrie, ces orbitales moléculaires ne se mélangent pas aux autres et donnent naissance au « système  $\pi$  » de la molécule, l'ensemble des autres orbitales atomiques formant le « système  $\sigma$  ». La « séparation  $\sigma$ - $\pi$  » et la distinction même

**Encadré 2**
**Résonance, mésomérie, « valence bond »... : survol historique**

- 1872** Kekulé invoque une « oscillation de la quatrième valence du carbone » pour expliquer l'équivalence des six liaisons CC du benzène.
- 1922** Ingold, toujours au sujet des composés benzéniques, emploie le terme « *intra-annular tautomerism* ».
- 1926** Heisenberg utilise le terme de « résonance » (*Resonanz*) dans le calcul des états excités de l'atome d'hélium pour qualifier l'interaction énergétique des deux termes d'une fonction du type (2).
- 1928** Pauling établit une correspondance entre chaque structure de Lewis et une fonction d'onde de type Heitler-London.
- 1931** Le terme de « valence bond » est associé par Slater à la méthode de calcul quantique actuellement désignée sous le nom de « méthode VB » (méthode des liaisons de valence).
- 1933** Le terme de mésomérie (*mesomerism*) est introduit par Ingold.

## Encadré 3

 La séparation  $\sigma$ - $\pi$ 


Les orbitales atomiques  $p_z$  sont antisymétriques par rapport au plan moléculaire, alors que les orbitales  $\sigma$  sont symétriques. Le recouvrement  $S$  de  $\sigma$  et  $p_z$  se décompose donc en deux termes ( $S/2$  et  $-S/2$ ) de somme nulle. On peut montrer que l'intégrale d'échange  $\int p_z H \sigma dv$  est également nulle. Il en résulte que les orbitales  $p_z$  ne se combinent qu'entre elles pour former les orbitales moléculaires  $\pi$ , tandis que les autres orbitales atomiques  $s$ ,  $p_x$  et  $p_y$  se combinent entre elles pour former le système  $\sigma$ .

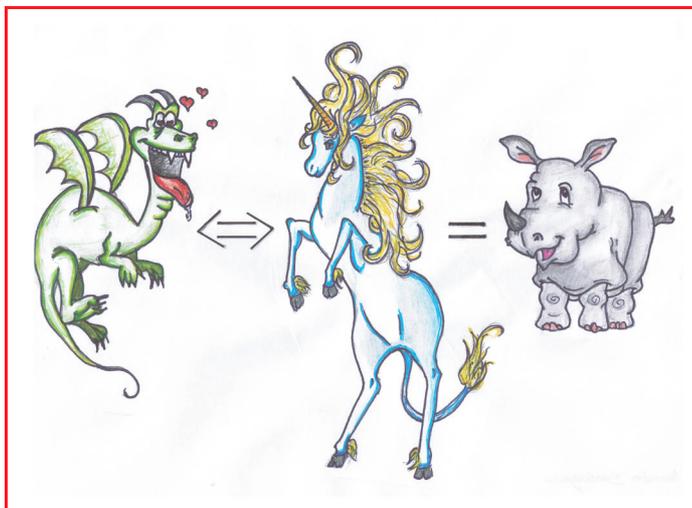
entre ces deux types de liaisons résultent donc du choix d'une base hydrogénoïde (voir encadré 3). Ceci permet de traiter séparément le système  $\pi$  des molécules conjuguées, qui se trouve régir l'essentiel de leurs propriétés physico-chimiques, avec des approximations telles que la méthode Hückel (1931). Plus tard, l'étude qualitative des orbitales et de leurs interactions donna lieu, dans les années 1960, au développement de la « chimie orbitale » (Fukui, Hoffmann). La notion d'orbitales frontalières (« frontier orbitals ») apparaît en 1952 [6].

Alors, si on avait pu résoudre l'équation de Schrödinger ? On aurait obtenu la fonction  $\Psi$  de la relation (1) sans avoir recours à son deuxième membre et à la notion de configuration électronique. Cette fonction aurait fourni la densité électronique totale et permis le calcul de toutes les grandeurs observables, sans passer par des notions de fonctions VB, de résonance et de mésomérie, d'orbitales moléculaires ; la distinction entre liaison  $\sigma$  et liaison  $\pi$  ne se serait pas imposée...

Par-delà l'aspect ludique et un peu provocant de cet exposé, l'histoire qu'il raconte nous rappelle qu'il ne faut pas confondre la carte et le territoire, le réel et le modèle, l'expression mathématique et l'objet physique. Les orbitales, les formes mésomères, les fonctions VB, la résonance *n'ont pas d'existence physique*, ce ne sont pas des « observables ».

Pour ce qui est des orbitales, il suffirait de rappeler qu'elles ne sont définies qu'à une transformation unitaire près [7] : il en existe une infinité correspondant à la même densité électronique totale, donc au même état physique. Les plus familières sont les « orbitales canoniques » qui possèdent la symétrie moléculaire et s'étendent à l'ensemble de la molécule (orbitales « délocalisées »). Le fait que l'énergie qui leur est associée est approximativement égale à l'énergie d'ionisation de l'électron qu'elles décrivent leur confère un attrait supplémentaire. À l'opposé, des « orbitales localisées » tendent à reproduire plus ou moins la structure de Lewis ou à alléger certains calculs. Les « orbitales » observées expérimentalement [8] sont en fait des densités électroniques [9], ou la représentation graphique du « trou » laissé dans une molécule par l'arrachement d'un de ses électrons (d'ailleurs assez semblable à l'orbitale canonique) [10].

Les formes mésomères et la résonance ont été l'objet de longues polémiques entre les tenants d'une interprétation réaliste, pour lesquels la molécule oscille rapidement entre des structures électroniques (défendue par Pauling jusqu'à la fin des années 1940) et les tenants d'une interprétation instrumentaliste pour lesquels les formes VB ne sont que des fonctions mathématiques dont seule la combinaison correspond à une réalité [11-12]. George W. Wheland fut l'un des plus actifs militants de cette position. La molécule, disait-il en substance, est comme un rhinocéros (animal réel), que l'on décrirait comme l'hybride d'une licorne et d'un dragon (animaux imaginaires), ce qui ne signifie pas pour autant qu'il passe alternativement de l'état de licorne à celui de dragon. Il déclarait d'ailleurs, en parfaite concordance avec notre propos : « *If the quantum mechanical problem could be solved rigorously, or even if a different approximate method were employed, the idea of resonating structures would not arise* » [11].



Un rhinocéros peut être décrit comme un « hybride de résonance » d'une licorne et d'un dragon, ce qui ne signifie pas qu'il passe alternativement de l'état de licorne à celui de dragon !

Illustration originale d'Alexandra Bousendorfer, étudiante en cycle préparatoire-UHA-Mulhouse, d'après la description donnée par G.W. Wheland, DR.

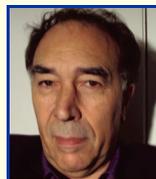
Toutes ces notions ont en revanche des *sens* physiques. En tant qu'approximations mathématiques, elles « marchent » plutôt bien, ce qui atteste de leur qualité en tant que modèles. En tant que concepts, elles permettent d'appréhender la réalité sous-jacente, parfois sous des angles différents (cf. la compétition orbitales-VB pour la description du benzène [13]). La méthode VB, utilisée qualitativement, permet une description de la structure électronique plus fine que le seul schéma de Lewis et s'est imposée au chimiste, en particulier organicien. D'un autre côté, les orbitales moléculaires constituent l'outil le plus simple, dans l'état actuel de nos connaissances, capable de résoudre nombre de problèmes de structure et de réactivité [14]. On peut penser que des calculs exacts, s'ils avaient pu prédire les propriétés de chaque système particulier, auraient en revanche rendu plus difficile l'établissement de règles générales et aisément manipulables.

Alors, si on avait su résoudre l'équation de Schrödinger, nul ne sait au juste comment aurait évolué la chimie, mais on peut estimer que « *cela aurait été vraiment triste* » (Pr Stéphane Humbel, Université Paul Cézanne, Marseille).

L'auteur remercie Alfred Maquet, François Volatron et Peter Reinhardt pour leurs remarques et suggestions lors de fructueuses discussions, ainsi que Jean-Charles Mougenel pour l'illustration originale.

## Références

- [1] Heisenberg W., *La Partie et le Tout* (trad. P. Kessler), Flammarion, 2010.
- [2] Lewis G.N., *J. Am. Chem. Soc.*, 1916, 42, p. 762 (dans cet article, le doublet d'électrons est représenté non par un tiret, mais par deux points).
- [3] Heitler W., London F., *Z. Physik*, 1927, 44, p. 455.
- [4] Lennard-Jones J.E., *Transactions of the Faraday Society*, 1929, 25, p. 668.
- [5] Hund F., *Z. Physik*, 1928, 51, p. 759 ; Mulliken R.S., *Physical Rev.*, 1928, 32, p. 186.
- [6] Fukui K., Yonezawa T., Shingu H., *J. Chem. Phys.*, 1952, 20, p. 722.
- [7] Voir par exemple Rivail J.-L., *Éléments de Chimie Quantique à l'Usage des Chimistes*, 2<sup>e</sup> éd., EDP Sciences/CNRS Éditions, 1999, p. 302.
- [8] Zuo J.M., Kim M., O'Keeffe M., Spence J.C.H., *Nature*, 1999, 401, p. 49.
- [9] Scerri E.R., *J. Chem. Ed.*, 2000, 77, p. 1492.
- [10] Haessler S., Caillat J., Boutu W., Giovanetti-Teixeira C., Ruchon T., Auguste T., Diveki Z., Breger P., Maquet A., Carré B., Taïeb R., Salières P., *Nature Physics*, 2010, 6, p. 200.
- [11] Mosini V., A brief history of the theory of resonance and of its interpretation, *Stud. Hist. Phil. Mod. Phys.*, 2000, 31(4), p. 569.
- [12] Park B.S., Chemical translators: Pauling, Wheland and their strategies for teaching the theory of resonance, *The British Journal for the History of Science*, 1999, 32, p. 21.
- [13] Brush S.G., *Stud. Hist. Phil. Sci.*, 1999, 30(1), p. 21 et 30(2), p. 263.
- [14] Anh N.T., *Orbitales frontières*, 2<sup>e</sup> éd., EDP Sciences/CNRS Éditions, 2007 ; Jean Y., Volatron F., *Structure Électronique des Molécules*, Dunod, 2003 ; Chaquin P., *Manuel de Chimie théorique*, Ellipses, 2000.



### Patrick Chaquin

est professeur émérite à l'Université Pierre et Marie Curie, Laboratoire de Chimie Théorique\*.

\* UPMC Université Paris 06, UMR 7616 CNRS/Sorbonne Universités, Laboratoire de Chimie Théorique, Case courrier 137, 4 place Jussieu, F-75252 Paris Cedex 05.  
Courriel : chaquin@lct.jussieu.fr



FONDATION DE LA MAISON DE LA CHIMIE

## Chimie et nature

25 janvier 2012

Maison de la Chimie – 28 bis rue Saint-Dominique (Paris)



Des experts scientifiques et industriels des sciences de l'atmosphère, de la terre, de l'eau et des substances naturelles débattront avec des chimistes sur l'apport de la chimie pour une meilleure compréhension de la nature, afin de la protéger, économiser ses ressources, et pour s'en inspirer au service de l'homme.

### Programme

Introduction – Bernard Bigot

La chimie, un outil pour comprendre la nature – M. Rohmer

**Table ronde : La chimie pour comprendre la nature, la nature pour inspirer la chimie**

- La chimie atmosphérique : contexte, récents développements et applications – E. Villenave

- Biogéochimie et écologie des sols – J.-F. Soussana

- L'eau, sa purification et les micropolluants – M. Coquery et S. Martin

- La nature pour inspirer le chimiste : substances naturelles, phytochimie

et chimie médicinale – F. Guéritte

- Matériaux inorganiques et hybrides bio-inspirés – C. Sanchez

**Session 1 :**

**La chimie pour protéger les ressources naturelles**

- Phytoremédiation des sols – J.-L. Morel

- De la chimie des écosystèmes et des cocktails... – E. Blin

- Le dioxyde de carbone, une matière première pour une révolution industrielle : le stockage d'énergie et les synthèses chimiques – J. Amouroux

**Session 2 :**

**La chimie pour produire de nouvelles ressources naturelles**

- Recyclage des métaux : mimer les processus naturels – B. Goffe

- Valorisation biologique des agro-ressources – P. Monsan

- Chimie du végétal, fer de lance de la chimie durable – C. Rupp-Dahle



À la frontière de la chimie et de la biologie : biocatalyse et catalyse bio-inspirée – M. Fontecave

Conclusion – D. Dron

Inscription gratuite avant le 14 janvier 2012 : [http://actions.maisondelachimie.com/prochains\\_colloques.html](http://actions.maisondelachimie.com/prochains_colloques.html)