

Préface

Les modèles en science sont bâtis de bien des façons. Il est possible de partir d'un point de vue purement empirique. Ou bien d'idées préconçues sur les facteurs physiques qui sont à considérer. Il est également possible de partir de la théorie complète (tout en sachant que ce qui a pu passer quelque temps pour complet peut se révéler en réalité ne pas l'être, songeons à la mécanique newtonienne et à la mécanique quantique.) Nous prenons alors cette théorie complète et en détachons certains morceaux, réduisant ainsi la complexité jusqu'à ce que nous obtenions quelque chose de simple et d'aisément traitable. Puis, nous réintroduisons la complexité, par petites étapes, afin d'atteindre une meilleure simulation de la réalité.

À première vue, la théorie de la liaison chimique semble un bel exercice consacré à cette construction de modèle. Nous avons l'équation de Schrödinger. Nous pouvons la résoudre pour l'atome H. Nous rencontrons alors de grandes, grandes difficultés, pour obtenir des solutions pour les atomes comportant plusieurs électrons, sans parler des molécules. Est-ce pour autant que nous baissons les bras ? Certes non ; nous négligeons l'interaction électron/électron et nous construisons une théorie monoélectronique des molécules, utilisant les orbitales atomiques. Puis, nous commençons à réintroduire ce que nous avons laissé en route.

Ah, si les choses étaient aussi simples ! En fait, si nous suivions cette voie sommaire, nous n'arriverions jamais à un contact fécond avec la chimie. Au lieu de cela, un autre fait apparaît dans la théorie, à la fois simple mais aux conséquences immenses, que les auteurs introduisent dans cet ouvrage. Revenant à l'équation qui a été élaguée, ils retiennent l'essentiel du langage de la mécanique quantique, de la méthode variationnelle, des orbitales moléculaires, de la théorie des perturbations et de la théorie des groupes. Mais ce qui rend l'ensemble prédictif et productif, ce n'est pas la réintroduction des termes négligés, ou le fait de savoir si l'expression des

perturbations converge. Au lieu de ces préoccupations, dans cette façon hybride de construire des modèles, d'autres approximations sont introduites, telle que la proportionnalité approximative des éléments de matrice aux intégrales de recouvrement. Ces nouvelles approximations sont moins justifiées par la tâche de reconstituer la théorie qui a été tronquée que par le désir d'élaborer un lien avec les idées de la chimie : notion de liaison, de conjugaison, d'effet de substituant, d'acide ou de base.

Le langage de la chimie, consacré par le temps, est explicitement graphique. Au premier abord, la mécanique quantique semble bien éloignée du monde de la chimie : tout ce dont nous semblons disposer sont des probabilités, et avant tout des mathématiques appliquées. Mais les Orbitales Atomiques (sous forme réelle, devenant plus réelles à mesure que nous les utilisons) sont le pont entre les deux langages. Les Orbitales Moléculaires sont avant tout graphiques et, grâce aux notions liées aux diagrammes d'interaction et aux Orbitales Frontières, elles permettent de bâtir une logique qui, d'une certaine manière, relevant à la fois du graphique et de la syntaxe, s'assimile à celle qui régit la réactivité et la synthèse.

La façon dont la mécanique quantique évolue vers un véritable modèle chimique est remarquable !

Roald Hoffmann
(prix Nobel de chimie 1981)