



HAL
open science

Chimie, chimie quantique et concept d'émergence : étude d'une mise en relation

Jean-Pierre Llored

► **To cite this version:**

Jean-Pierre Llored. Chimie, chimie quantique et concept d'émergence : étude d'une mise en relation. Histoire, Philosophie et Sociologie des sciences. Ecole Polytechnique X, 2013. Français. NNT : . pastel-00922954

HAL Id: pastel-00922954

<https://pastel.hal.science/pastel-00922954>

Submitted on 31 Dec 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ECOLE POLYTECHNIQUE ET UNIVERSITE LIBRE DE BRUXELLES

ECOLE DOCTORALES DE L'ECOLE POLYTECHNIQUE ET DE L'UNIVERSITE LIBRE DE BRUXELLES

THÈSE EN COTUTELLE

Pour obtenir les grades de

Docteur de l'ECOLE POLYTECHNIQUE

Domaine : Sciences humaines et sociales
Spécialité : Épistémologie, Histoire des sciences et des techniques

Docteur de L'UNIVERSITE LIBRE DE BRUXELLES

Domaine : Philosophie

Présentée et soutenue publiquement à l'Ecole Polytechnique le vendredi 22 novembre 2013 par

Jean-Pierre LLORED

CHIMIE, CHIMIE QUANTIQUE, ET CONCEPT D'EMERGENCE :

ÉTUDE D'UNE MISE EN RELATION

Directeur principal de thèse à l'Ecole Polytechnique : Michel BITBOL

Co-directrice de thèse à l'Université Libre de Bruxelles : Isabelle STENGERS

JURY :

BENSAUDE-VINCENT Bernadette, *rapporteuse*, Prof. Université Paris 1 Panthéon-Sorbonne.

BITBOL Michel, *directeur de thèse*, Dir. Rech. CNRS, Archives Husserl, ENS Ulm.

FRISON Gilles, *examineur*, Chargé. Rech. CNRS, Laboratoire DCMR, Ecole Polytechnique.

HARRÉ Rom, *examineur*, Prof. Oxford University.

LEPLEGE Alain, *rapporteur*, Prof. Université Paris 7 Diderot.

STENGERS Isabelle, *co-directrice de thèse*, Prof. Université Libre de Bruxelles.

TIMMERMANS Benoît, *examineur*, Maître de Conférences, Université Libre de Bruxelles.

Remerciements

Je remercie en premier lieu mes directeurs de thèse, Isabelle Stengers et Michel Bitbol, pour leur travail d'encadrement, leurs ouvrages stimulants et précieux, et leur indéfectible soutien. Je remercie plus particulièrement Isabelle Stengers pour son exigence et sa lecture serrée du présent manuscrit, et Michel Bitbol pour ses conseils de rédaction et pour m'avoir permis d'obtenir certains financements sans lesquels je n'aurais jamais pu diriger des livres, organiser des conférences, rencontrer des personnages clés, et publier des articles. J'ai été très heureux d'avoir pu approcher ces deux grands intellectuels durant mon existence.

Je remercie en second lieu Rom Harré pour son aide, sa confiance, et la chance qu'il m'a donnée d'écrire plusieurs textes avec lui. Rom Harré est un grand philosophe, inventif, anticipateur, et développant une pensée à la fois puissante et profonde. Son humilité et sa simplicité sont tout simplement bouleversantes et je lui souhaite, de tout cœur, de continuer longtemps à écrire des textes qui donnent envie d'apprendre et de penser.

J'exprime toute ma gratitude à Michel Bourgine et Jean Lassègue, anciens directeurs du CREA, Centre de Recherche en Épistémologie Appliquée, malheureusement dissous le 31 décembre 2012, pour leur soutien humain et financier. Je remercie par la même occasion, Michel Rosso, ancien directeur de l'Ecole Doctorale de l'Ecole Polytechnique pour ses conseils, son humanité, et le soutien financier qu'il m'a accordé pour organiser l'atelier international de philosophie de la chimie le 11 septembre 2010 au CREA à Paris.

Je remercie Roald Hoffmann, lauréat du prix Nobel de chimie, pour nos nombreux échanges à propos de la chimie quantique, ses conseils, et son soutien lorsqu'il a préfacé l'ouvrage *The Philosophy of Chemistry: Practices, Methodologies, and Concepts* que j'ai dirigé.

J'exprime toute ma reconnaissance à l'ensemble du personnel du Laboratoire des Mécanismes Réactionnels, DCMR, de l'Ecole Polytechnique qui m'a accueilli lors d'une étude menée sur le terrain des praticiens de la chimie quantique. Je remercie plus particulièrement Gilles Ohanessian, Directeur du laboratoire, Carine Clavaguéra et Gilles Frison, Chargés de Recherche au CNRS, Sophie Bourcier et Stéphane Bouchonnet, Ingénieurs de Recherche, et Guy Bouchot, Professeur des Universités. Je remercie également l'équipe du Laboratoire de Photophysique et Photochimie Moléculaires et Macromoléculaires, PPSM, de l'Ecole Normale Supérieure de Cachan pour nos échanges à propos des propriétés moléculaires de certains corps chimiques. J'exprime en particulier ma gratitude à Pierre Audebert, Professeur à l'ENS Cachan, et à Gilles Clavier, Chargé de recherche au CNRS.

C'est un grand honneur que m'ont fait Bernadette Bensaude-Vincent, Gilles Frison, Rom Harré, Alain Leplege et Benoît Timmermans d'accepter de faire partie du jury de la soutenance de thèse. Je les remercie vivement d'avoir consacré leur temps précieux à l'expertise de ce travail.

Je remercie les anciens chercheurs du CREA pour leur culture bigarrée et leur grande énergie intellectuelle. Je remercie Marie-Jo Lecuyer et Nadiège Coranson, jadis membres de l'administration du CREA, pour leur aide précieuse lors des démarches administratives. De la même façon, je remercie le service administratif de l'ULB, et, en particulier, Sabrina Dejongh en charge des cotutelles et Catherine Frenay responsable du suivi des doctorants. Ces aides ont été d'autant plus importantes que je ne vis ni en région parisienne ni à Bruxelles.

Je remercie Jeanine et Jean-Paul Robert, Mélissa Druet et Didier Gomard, Marie-Thérèse et Franck Castagné, Marina Banchetti-Robino et Clevis Headley, Amandine Sabatier et Cédric Bonafé, Jacqueline et Paul Manevy, Monique Bonnet, Benoît Marcillaud, Patrick Cansell, et Julien Bois pour l'amitié qui nous relie.

Je remercie enfin ma famille. L'amour que j'ai reçu depuis mon enfance se retrouve dans cette thèse, aimante, pacifiante, et ouverte. La vie est fragile, tellement fragile, nous disposons de peu de temps alors autant l'utiliser à construire, à apprendre, et à aimer. Cette conviction familiale, à la fois naïve, réfléchie et désarmante, anime cette thèse et l'ensemble des actions de recherche qui, à l'échelle nationale ou internationale, ont été menées, pendant mon travail de thèse, pour faire travailler ensemble des chimistes, des philosophes, des historiens, des anthropologues, des scientifiques, et de nombreux autres acteurs hétérogènes.

Table des matières

Avant-propos	4
I. Position du cadre d'étude	16
1.1 Emergence et chimie	16
1.2 Emergence et chimie quantique	24
1.3 Progression et enjeux de ce travail	32
II. Essai préliminaire : Des pratiques chimiques vers un concept d'émergence	41
2.1 Emergere et chimie: recherche d'une mise en relation possible	41
2.1.1 Le dauphin : discontinuité apparente et continuité réelle	41
2.1.2 Les étourneaux : asymétrie et émergence	41
2.1.3 Le ver à soie : émergence, transformation et individuation	44
2.1.4 La s-tétrazine et ses dérivés : émergence, intervention et relations	44
2.2 Emergence et chimie : Approfondissements	72
2.2.1 Le rôle du milieu associé et du procédé	72
2.2.2 Structure d'un corps chimique et procédés : l'interne et le contextuel	85
2.2.3 La prolifération de l'hétérogène et la question de la dynamique de la matière	112
2.2.4 L'émergence comme problème et reconfigurations	126
2.2.5 L'émergence, les chimistes et la matière : le rôle des représentations	135
2.2.6 Négocier le multiple au quotidien	155
2.3 Premier bilan de notre enquête : emergere et chimie	158
III. Les philosophes, l'émergence et la chimie	164
3.1 La chimie dans le cadre du débat philosophique à propos de l'émergence	164
3.2 Contexte d'apparition des premiers travaux émergentistes	167
3.3 A la recherche d'un lien entre la chimie et le vivant	173
3.3.1 Le vitalisme et la chimie : réfutation et mythe	173
3.3.2 La causalité comme transfert de mouvement : « dynamique » et vie	184
3.4 Composition des causes et rejet de l'essence	195
3.4.1 Mill et Lewes : De la collocation à la coopération	195
3.4.2 L'émergence resituée: De l'essence aux relations	206
3.5 Nouveauté, relationnalité et l'imprédictibilité	227
3.5.1 Alexander : chimie, « être-ensemble » et processus	227
3.5.2 Morgan : émergence, chimie et relationnalité	238

3.6 Broad, le pragmatisme et la non-déductibilité	247
3.6.1 Contexte et problèmes en jeu dans le travail de Broad	247
3.6.2 Broad, la chimie et l'émergence : étude d'une mise en relation	255
3.7 Deuxième bilan de notre enquête : émergere et chimie	270
<i>IV. Approches formelles de l'émergence et clause ceteris paribus en chimie</i>	276
4.1 L'ornithorynque et l'individu chimique	276
4.2 Contextes, émergence et types de bouclage	300
4.3 Clause ceteris paribus, approche formelle de l'émergence et chimie	316
4.4 Clause ceteris paribus du point de vue des pratiques chimiques : médiation	367
4.5 Troisième bilan de notre enquête : émergere et chimie	402
<i>V. Chimie quantique et émergence</i>	421
5.1 Les philosophes, la chimie quantique et l'émergence	421
5.1.1 Emergence, chimie quantique et complémentarité	421
➤ Les cantons quantiques et la pluralité de conditions	421
➤ Conjoindre sans réduire : Affordances et contextes	427
5.1.2 Emergence contextuelle	444
5.1.3 Emergence et réduction : Dissolution du débat par glissement sémantique ?	448
5.1.4 Emergence ontologique, agnosticisme et causalité descendante	452
5.1.5 Emergence, fusion et chimie quantique : un nouveau mixte ?	457
5.1.6 Discussion : De l'affrontement à la problématisation	464
5.2 Les formalismes et la question de l'émergence	486
5.2.1 Etude d'une traduction des formalismes : Orbites et orbitales moléculaires	486
➤ Fondements empiriques	486
➤ Le rôle du modèle quantique de Hund dans le scénario entre atomes et molécules	490
➤ Molécules et atome unitaire	492
➤ Molécules et atomes séparés : rejet de la notion agrégative de valence	494
➤ Vers la notion d'un « Aufbauprinzip » moléculaire : naissance d'un mixte ?	496
➤ La molécule et le labeur de corrélation	500
➤ La notion d'orbitale moléculaire : la version probabiliste du mixte	506
➤ La relation entre la molécule et ses parties est-elle arbitraire ?	509
➤ Le raisonnement à trois niveaux et réquisit commun	513
5.2.2 De la neutralité à l'inscription : émergence et approches chimiques quantiques	529

5.3 Retour au laboratoire : La pratique d'un calcul et la question de l'émergence	543
5.3.1 Le travail de tissage et le perspectivisme chimique quantique	544
➤ Les fonctionnelles de la densité	545
➤ Les bases de calcul	548
➤ Les niveaux de calcul et la question du perspectivisme	551
5.3.2 Suivi d'un calcul : Enquête d'épistémologie expérimentale	555
➤ Le problème à résoudre	555
➤ La pratique d'individuation : Stratégies et procédures	561
➤ Penser et modéliser l'irruption du milieu associé	566
5.4 Quatrième bilan de notre enquête : émergere et chimie	571
VI. Chimie, chimie quantique et concept d'émergence : mise en relation	576
6.1 Mettre en relation : Epistémologie expérimentale et pragmatique	576
6.2 Dispositions, émergence et métachimie	581
6.3 Emergence et chimie : une voie non ontologique	597
6.4 La dimension politique du concept d'émergence et la chimie	604
Conclusion	614
Annexes	618
Annexe 1 : Les fonctionnelles en chimie quantique	618
Annexe 2 : Les bases en chimie quantique	619
Annexe 3 : Modélisation du milieu associé	621
Références bibliographiques	624
Table des illustrations	669
Résumé en français	673
Résumé en anglais	674

Avant-propos

« [L]es choses respectables sont relatives et contradictoires, mais le fait de respecter ne l'est pas. Et ainsi, de même que la vie, sans cesse réduite à des phénomènes physico-chimiques par le mécanisme, se reconstitue toujours au-delà dans son irréductible vitalité, de même la liberté, réduite à des déterminations par la science positive, se reconstitue à l'infini dans son irréductible responsabilité. »

Vladimir Jankélévitch¹

Je souhaite commencer ce travail d'écriture en expliquant brièvement les raisons qui m'ont amené à entreprendre cette étude, tout en décrivant, avec honnêteté, quel a été mon « état d'esprit » tout au long de cette thèse doctorale.

Ingénieur chimiste de formation, je suis sorti de mes premiers cours de chimie quantique en me demandant souvent ce qu'il pouvait bien y avoir de « chimique » dans cet enseignement. Je revois encore un tableau rempli d'équations différentielles, de symboles abstraits, de calculs et d'approximations. Bref, un tableau qui n'avait rien à voir avec les attaques sulfuriques de composés magnésiens que j'avais menées dans l'industrie ou avec les cours, plus habituels, de chimie organique ou inorganique et de génie des procédés. J'ai donc ressenti très tôt le besoin de prendre du recul par rapport à ma pratique de chimiste et à mes études afin de mieux comprendre la chimie.

J'ai par ailleurs réalisé une étude en photochimie théorique durant mon DEA de chimie à l'Université de Haute-Alsace où il était question de modéliser des barrières d'énergie dans le cadre d'une étude de transferts d'électrons photoinduits. Ce travail utilisait les modèles proposés par Rudolph Marcus, lauréat du prix Nobel de chimie en 1992. Cette étude m'a permis d'étudier une *mise en relation* d'une approche théorique avec des résultats empiriques. Marcus est un exemple parlant de chercheur qui cherche à établir des liens forts entre théorie et expérience². Il a été capable de créer des modèles hybrides qui mêlaient des approches quantiques et semi-classiques ou différents modèles dynamiques en vue d'élucider les échanges d'électrons et d'énergie entre molécules³. Il a ensuite étendu son approche aux échanges d'électrons entre atomes, entre « protons » (ions H⁺ dans ses publications) et entre

¹ JANKELEVITCH, Vladimir. *Le sérieux de l'intention. Traité des vertus I*, Flammarion, Champs essais, Paris, 1983, p. 4.

² MARCUS, Rudolph, A. « Electron transfer reactions in chemistry. Theory and experiment », *Pure and Applied Chemistry*, Vol. 69, n°1, 1997, pp. 13-29.

³ MARCUS, Rudolph, A. « On Quantum, Classical and Semiclassical Calculations of Electron Transfer Rates », in *Oxidases and related redox systems*, King, T.E & al. (Eds.), Pergamon Press, Oxford and New York, 1982.

groupements caractéristiques des molécules. Ce va-et-vient permanent entre théorie et expérience et ce dialogue *pragmatique* sur l'usage conjoint de pratiques bariolées sont constitutifs de son approche⁴. Je pense que ce travail mené en tant que chimiste m'a aidé à mieux intégrer les cours de chimie quantique car l'étude méticuleuse des publications ou des comptes-rendus de conférences tout autant que ma présence dans un laboratoire me permettaient d'établir justement des liens que les cours que j'évoquais au paragraphe précédent ne développaient pas. C'est à cette époque que je pris conscience de la façon dont certains chercheurs font *tenir ensemble* des éléments très hétérogènes. Ces ensembles ne vont pas de soi, ils sont construits parfois au prix d'un labeur considérable afin d'apporter *une* réponse, et non pas *la* réponse, à un problème donné. C'est à cette époque aussi que je m'intéresse aux réseaux qui relient diverses instrumentations, des types de réaction différents, des cinétiques multiples, des études des processus biochimiques, la fabrication de capteurs biologiques et de piles, etc. Bref, c'est à cette époque que je prends conscience du nombre impressionnant de médiateurs humains et non-humains qui rendent possible la cohérence d'un projet de recherche, en l'occurrence celui de Marcus à propos du transfert d'électrons entre corps chimiques. J'ai retrouvé plus tard ce *style* de recherche dans les travaux de Robert Sanderson Mulliken lors mon master de philosophie ; nous aurons à développer le rôle des modèles hybrides, des transformations d'un modèle à un autre et des réseaux internes ou externes à un laboratoire de recherche dans le cadre de ce manuscrit. Je garderai toujours en mémoire ce travail qui m'a donné envie d'enquêter sur les *façons de faire* des scientifiques, c'est-à-dire sur les façons de créer de nouveaux modèles, de nouveaux instruments, de nouveaux composés chimiques et de lier ces « ingrédients » en un tout inédit, stabilisé à un moment donné, quoique sans cesse en évolution.

J'ai également toujours pris *au sérieux* les travaux des historiens et des philosophes en les lisant avec beaucoup d'attention et en ressentant un grand respect à leur égard, et ce très tôt, dès mon adolescence. C'est avec un grand plaisir que je m'instruis en leur présence ou en étudiant leurs livres. J'ai donc choisi de reprendre mes études parallèlement à ma vie professionnelle pour y voir un peu plus clair, pour interroger mes références, mes repères. Etant agrégé de chimie, il m'a été proposé de recommencer mes études immédiatement dans le cadre d'une thèse doctorale en philosophie, j'ai été choqué par cette proposition que je ne comprenais pas, qui ne correspondait pas du tout à mes attentes, et que j'ai refusée sans la

⁴ MARCUS, Rudolph, A. « Transition State Theory in Chemical Reactions », in *Femtochemistry & Femtobiology: Ultrafast Reaction Dynamics at the Atomic-Scale Resolutions*, Nobel Symposium 101, Sundström, V. (Ed.), Imperial College Press, London, 1997.

moindre hésitation. Si mon choix était d'envisager de redevenir étudiant en apprenant à travailler différemment pour me donner la chance de comprendre un peu mieux ce que je faisais, il me fallait au moins préalablement acquérir des bases pour travailler dans de bonnes conditions ! « Rien ne donne plus le sens que de changer de sens » écrit Michel Serres dans son livre *le Tiers-Instruit*⁵. Mon but était, autant que faire se peut, d'essayer vraiment d'apprendre à poser les problèmes, à argumenter, à *construire* une analyse qui soit à la fois cohérente et personnelle. Il fallait donc devenir différent et informé, bref, se métisser pour recréer du sens à partir de la traduction intime d'un autre point de vue complémentaire.

Modifier ses ancrages n'est jamais simple, il faut du temps, du travail, de la nuance et de la chance aussi. Comme l'écrit François Dagognet : « Philosopher consiste à pouvoir se dépayser, à comparer et à renoncer à ses premiers repères.⁶ ». Il faut intégrer ces changements et gagner en maturité au fil des expériences en gardant toujours à l'esprit la relativité et l'incomplétude des connaissances acquises. Semblable au bateau de Thésée, nul ne reste ni tout à fait le même, ni ne devient tout à fait différent dès lors qu'il apprend, car apprendre est avant toute chose une ouverture à de *nouveaux rapports* dont la construction ne peut se faire que dans l'expérimentation et le risque d'une aventure. L'acte d'apprendre nous transforme : il ne s'agit pas de remplir un réservoir, de confirmer une identité, ou d'asseoir une essence mais de conjoindre, de façon dynamique, de nouveaux *attributs* qui modifient notre définition en tant qu'individu en fonction des contextes dans lesquels ces attributions deviennent possibles. Comme l'écrit Michel Serres :

« L'observateur extérieur croit volontiers que celui qui change passe d'une appartenance à une autre : debout à Calais comme il l'était à Douvres, comme s'il suffisait de prendre un second passeport. Non. Cela ne se vérifierait que si le milieu se réduisait à un point sans dimension, comme dans le cas du saut. Le corps qui traverse apprend certes un second monde, celui vers lequel il se dirige, où l'on parle une autre langue, mais il s'initie surtout à un troisième, par où il transite [...]. En traversant la rivière, en se livrant tout nu à l'appartenance du rivage d'en face, il vient d'apprendre une tierce chose. L'autre côté, de nouvelles mœurs, une langue étrangère certes. Mais par-dessus tout, il vient d'apprendre l'apprentissage en ce milieu blanc qui n'a pas de sens pour les rencontrer tous. »⁷

La métaphore de la traversée à la nage d'une rive de la chimie, en ce qui me concerne, à celle de la philosophie des sciences, est intéressante quoique assez classique. Aquatique d'abord, elle marque le passage, singulier et transformateur, d'une perspective de connaissance à une autre en quittant ses attaches terriennes. La traversée insiste ensuite sur le

⁵ SERRES, Michel. *Le Tiers-Instruit*, Éditions François Bourin, Paris, 1991, p. 23.

⁶ DAGOGNET, François. *Rematérialiser*, Vrin, Paris, 1989, p. 235.

⁷ SERRES, Michel. *Le Tiers-Instruit*, *op. cit.*, pp. 23 et 25.

vécu, le parcours, son historicité et sa contingence, il s'agit de *transformations silencieuses* comme l'écrivait François Jullien⁸, de petites variations subtiles qui font que tout change sans que l'on s'en rende compte au quotidien. *Unde, qua et quomodo* ! Il s'agit tout autant du comment, de la manière et de l'itinéraire qui nous différencient par nos actes et que Vladimir Jankélévitch nous conseille de ne jamais perdre de vue⁹. Un beau jour vous vous rendez compte que vos cours de chimie quantique s'éclaircissent, que vous prenez du recul par rapport à ce que vous aviez accepté sans mot dire. Votre vécu, votre travail, votre parcours mêlés accompagnent un bouillonnement intérieur fécond qui fait, qu'à un moment donné, un déclic se produit, vous comprenez tout simplement autrement ce qui, jadis, vous paraissez obscur.

L'apprentissage est une traversée « d'un jardin aux sentiers qui bifurquent » pour utiliser la célèbre formule du poète Borgès dans son recueil *Fictions*¹⁰. Il s'agit aussi et surtout d'insister sur une *relation* qui unit les deux rives. Les *relata* de chaque côté, la relation qui les unie et les transforme au centre ; les deux pensées ensemble dans une démarche d'exploration du monde. J'avais besoin d'interroger une connaissance, d'atteindre un autre but en traversant un autre milieu. Ce besoin a été le moteur de cette thèse mais pas seulement, car il ne s'agit pas que d'apprentissage par le métissage. Je m'intéresse depuis toujours aux *relations* qui nous définissent et nous relient au reste du monde. Les chimistes le savent bien, des tables d'affinité d'Etienne-François Geoffroy aux menstrues de Gabriel François Venel, de l'élément de Dimitri Mendeleïev aux auto-assemblages de Jean-Marie Lehn, et j'en passe, ils classent et définissent les corps chimiques par le biais d'opérations, bref, de relations. Relations et *relata* sont clairement indissociables dans les pratiques des chimistes, un corps chimique est le résultat de purifications successives qui lui permettent d'être isolé par rapport à d'autres corps. A cette étape de *purification* correspond celle de *médiation*, pour parler avec Bruno Latour¹¹, qui fait proliférer instruments, verreries, dispositifs et protocoles. Le corps purifié permet alors de définir une classe de composés qui sera étudiée par le biais de ses types de « réactions » avec d'autres composés, bref, à partir des relations de transformation dans lesquelles ce corps se trouve engagé. J'ai repris mes études dans cet autre domaine qu'est la philosophie pour réfléchir sur notre description du monde en termes de *relata* et de relations.

⁸ JULLIEN, François. *Les transformations silencieuses. Chantiers I*, Grasset, Paris, 2009.

⁹ JANKELEVITCH, Vladimir. *Le sérieux de l'intention. Traité des vertus I., op. cit.*, chapitre 1, Paradoxologie de l'organe-obstacle.

¹⁰ BORGES, Jorge Luis. *Fictions*, Gallimard, nouvelle édition augmentée, 2003.

¹¹ LATOUR, Bruno. *Nous n'avons jamais été modernes. Essai d'anthropologie symétrique*, Éditions la Découverte, Paris, 1991.

Je ne peux m'empêcher d'exprimer à quel point ces années de travail ont amplifié mon intérêt pour ce type de question.

J'ai eu la chance de travailler en master de philosophie à l'Université Paris X-Nanterre sous la direction de Bernadette Bensaude-Vincent. J'ai assisté aux cours et ai validé toutes les unités d'enseignement. Je me suis formé à l'histoire et à la philosophie des sciences, du langage et de l'art. J'ai présenté un mémoire intitulé *L'émergence de l'approximation des orbitales moléculaires*. J'ai repris au fil des publications, des comptes-rendus de colloques, et d'entretiens avec des chercheurs, la construction de ce savoir en revisitant les pratiques desquelles il émerge. Il était question d'éclaircir des cours en m'inspirant de ce que mon expérience à propos de Marcus m'avait appris des mélanges empirico-théoriques, c'est-à-dire de coopérations constitutives (au sens où elles prennent part à la constitution d'un savoir) entre pratiques le plus souvent réputées disjointes. Je souhaitais également étudier les relations entre la chimie, la mécanique quantique et la spectroscopie moléculaire qui avaient conduit à ce type de savoir *inédit*. Je m'intéressais donc, sans en avoir pris la mesure, à l'innovation, au processus d'individuation.

Même si cette expérience s'est très bien déroulée et a été récompensée comme telle par ses évaluateurs, je commence, seulement aujourd'hui, à comprendre, au moins en partie, certains cours et certaines lectures. Je fais un peu mieux le lien, par exemple, entre les façons de faire de l'histoire et une étude épistémologique ou philosophique de la chimie. Avec plus de maturité et de connaissances, je m'aperçois que l'étude des pratiques scientifiques a toujours été au cœur de mon travail, même s'il reste toujours beaucoup de distance à parcourir et surtout de chemins à construire. Je trouve cette situation motivante, il fallait prendre le temps d'apprendre, de laisser ce savoir infuser, de lire, honnêtement, chaque auteur, ligne après ligne, livre après livre. Je me suis *instruit* pendant ces années, quelle joie d'apprendre en intégrant de nouvelles connaissances qui m'ont permis de dissoudre certaines de mes représentations usuelles ; en un mot, quelle *joie* de pouvoir se construire en dépliant le diamètre de sa propre sphère de finitude ! Cette thèse est la recherche d'un nouvel horizon provisoire et émancipateur ainsi qu'une recherche d'un nouvel espace de partage entre sciences et philosophie. Il s'agit d'une expérience, d'un *ex perere*, d'une sortie, même partielle et provisoire, de soi. Comme l'écrit Michel Bitbol : « Un fondement arrête, alors qu'une source jaillit. »¹²

¹² BITBOL, Michel. *De l'intérieur du monde. Pour une philosophie et une science des relations*, Flammarion, Paris, 2010, p. 420.

J'ai toujours été, en outre, fasciné par la diversité des humains et des non-humains qui nous entourent et avec lesquels nous construisons sans cesse un sens commun. Je m'intéressais à l'émergence d'une nouvelle méthode quantique, celle développée par Mulliken, mais au-delà de l'apparition de nouvelles méthodes ou spécialités scientifiques, je m'intéressais aussi à l'émergence de nouvelles propriétés chimiques, de nouveaux corps chimiques ; bref, à cette foisonnante prolifération d'hétérogénéités qui peuplent et font le quotidien des chimistes et des humains en général. Je lisais beaucoup les philosophes de la chimie, certains reliaient chimie quantique et concept d'émergence, quelle aubaine ! J'ai ainsi eu l'idée de prolonger ma formation en philosophie en étudiant une *mise en relation* entre le concept d'émergence, la chimie, et la chimie quantique. Bernadette Bensaude-Vincent a préféré, en toute bienveillance, que des spécialistes de ces questions pointues accompagnent ce type de travail, je me suis ainsi dirigé vers Michel Bitbol qui a été mon professeur en master et vers Isabelle Stengers qui travaille, comme chacun sait, en liens étroits avec Bernadette Bensaude-Vincent. Ils travaillent tous deux sur l'émergence et les approches quantiques en interrogeant le rôle et le statut des relations et des *relata* dans l'économie du savoir. Leurs visions et parcours hétérogènes ont été comme des sources d'énergie pour cette thèse.

J'ai eu la chance aussi, grâce aux recommandations de Michel Bitbol, de bénéficier de plusieurs financements qui m'ont permis de me rendre dans des laboratoires de recherche pour enquêter ; de donner des conférences dans divers colloques ; d'organiser un atelier international de philosophie de la chimie au CREA¹³ en septembre 2010 ; et de participer à l'organisation du symposium annuel de la Société Internationale de Philosophie de la Chimie en août 2012. J'ai également eu la chance d'écrire des textes en collaboration avec Rom Harré, Michel Bitbol lui-même, Marina Banchetti-Robino ou Olimpia Lombardi et de trouver enfin des éditeurs pour publier un double ouvrage que j'accompagne et qui regroupe les principaux historiens, philosophes et sociologues de la chimie au niveau international ainsi que de nombreux chimistes (encore et toujours un acte de création et de partage faisant *tenir ensemble* des éléments hétérogènes !).

Ce livre devait être au départ une publication des actes de l'atelier organisé au CREA. J'ai pris l'initiative d'étendre fortement sa portée, en l'ouvrant à un collectif plus important de chercheurs et d'industriels. Il a été publié en langue anglaise par l'éditeur *Cambridge Scholars Publishing* en juin 2013, et a donné naissance à un second livre écrit en langue

¹³ Centre de Recherche en Epistémologie Appliquée.

française qui sera publié par Hermann en 2014. Ces deux livres partagent une structure commune même si les auteurs peuvent varier d'un livre à l'autre. Dans la première partie, j'ai demandé à des chimistes ou des collectifs de chimistes et de philosophes, d'interroger leurs activités chimiques quotidiennes et de faire « émerger » certaines questions d'ordre épistémologique en vue d'initier de futurs travaux de recherche. La chimie pour le développement durable, la nanochimie, la chimie de la stratosphère, les nouveaux couplages de méthodes d'analyse chimique et la nouvelle instrumentation, sont, entre autres, étudiés. Cette partie prolonge le débat que j'avais organisé entre chimistes, historiens et philosophes durant la journée de réflexion précédemment signalée. Pendant presque deux heures, à l'issue de nombreuses présentations et d'échanges multiples, j'avais en effet animé un débat qui a permis aux chimistes et philosophes de se parler, d'évoquer les points qui leur paraissaient importants pour réfléchir à propos de la chimie dans le monde d'aujourd'hui. Ce débat a été intense et a donné naissance à des collaborations. Dans la deuxième partie du livre, j'accueille et prends au sérieux toutes les approches de la chimie (épistémologie historique, philosophie analytique, approches transcendantales, épistémologie des pratiques, épistémologie des technosciences, approches pragmatiques). J'ai demandé aux auteurs de développer ou d'innover en leur précisant une feuille de route. Il s'agit de *respecter* la diversité des courants sans les assimiler, et, par le développement de nouvelles synergies, de stimuler la créativité ; bref de favoriser « l'émergence » de nouvelles collaborations, de nouvelles questions, de nouveaux axes de recherche. La dernière partie du livre propose des concepts radicalement nouveaux ou réinventés en vue de disposer d'outils pour penser la chimie dans le monde actuel. Ces livres s'intitulent *The Philosophy of Chemistry: Practices, Methodologies, and Concepts* et *La chimie, cette inconnue ?*

Je rends possibles d'autres mises en relation entre chimistes, historiens, sociologues et philosophes en tant qu'éditeur associé (« Deputy Editor ») de la revue *Foundations of Chemistry* qui représente le principal journal de ce milieu de recherche. Son éditeur en chef, Eric Scerri, a souhaité m'intégrer dans son équipe afin d'ouvrir de nouvelles perspectives et de faire travailler ensemble des chercheurs d'origines différentes. Il s'agit, dans ce cadre, de créer des passerelles entre approches épistémologiques réputées incompatibles (philosophie continentale et philosophie analytique) et surtout d'accompagner de nouvelles formes de créativité, d'étendre de nouveaux réseaux, de soutenir de nouveaux chercheurs et projets de recherche ; bref d'aider une jeune communauté de recherche à se développer. J'éditerai, à ce titre, un numéro spécial consacré aux pratiques nanochimiques fin 2013. La philosophie de la chimie, nous le verrons, est un domaine récent en philosophie des sciences qui

s'institutionnalise seulement durant les années quatre-vingt dix. Le quatorzième Congrès International de Logique, Méthodologie et Philosophie des Sciences a organisé, pour la première fois, une session en philosophie de la chimie en juillet 2011 à Nancy ! Cette session comportait seulement six présentations. La création d'un espace de partage est donc plus que jamais d'actualité pour faire émerger cet autre domaine qui a tant à apporter à la philosophie en général. Accompagner, relier, respecter sont des verbes porteurs de vie, de créativité et d'émancipation : ils permettent de passer d'une association d'éléments hétérogènes à une autre, de créer du sens, même provisoire ; bref d'exister avec les autres ! Comme l'écrit Jankélévitch dans *Les vertus de l'amour* :

« Aimer, donner, pardonner, créer, - ces quatre mots désignent quatre formes d'initiative, quatre formes d'innocence : sous ces quatre formes la conscience accomplit un mouvement efférent et direct vers l'autre ou vers l'objet, un mouvement sans retour sur soi. »¹⁴

Les chimistes, paraît-il, aiment les mélanges. Construisons donc des projets qui rendront possibles de nouvelles interactions, l'apparition de nouveaux corps institués, de nouveaux outils, et l'*émergence* de nouveaux sujets de recherche.

Durant cette thèse, j'ai donc pu lire attentivement et rencontrer la plupart des acteurs de ce milieu de recherche tant en France qu'au niveau international. Je me suis rendu dans des laboratoires de chimie qui utilisent la chimie quantique pour étudier la réactivité moléculaire. Ce travail est aussi le résultat d'échanges et de rencontres multiples avec le lauréat du Nobel de chimie, Roald Hoffmann, et les éminents chimistes théoriciens Brian Sutcliffe, Guy Woolley, Chérif Matta, et Paul Popelier.

Je souhaiterais simplement conclure cet avant-propos en signalant que ce travail a été réalisé avec *sérénité*, *beaucoup de respect* et le souci constant de *partager*. Au risque de surprendre le lecteur, j'écrirais bien volontiers que je conçois la philosophie comme une histoire d'amour, une philo-*sophia*. Il est ainsi question de chercher, seulement et simplement, une voie d'articulation entre un concept et des pratiques chimiques ; je construis une perspective, incomplète et ouverte, qui sera approfondie avec le temps. Je ne ressens pas le besoin, en tant que chimiste et étudiant en philosophie, de me singulariser en me distinguant des physiciens et des biologistes, et encore moins des philosophes de la physique et de la biologie. J'envisage le réductionnisme, dont il sera en partie question dans cette thèse, avec un recul nécessaire à toute enquête à la fois exigeante, nuancée et honnête.

¹⁴ JANKELEVITCH, Vladimir. *Les vertus de l'amour. Traité des vertus II*, Flammarion, Champs essais, Paris, 1986, p. 267.

Pourquoi évoquer ce point ? Quel est mon objectif ? Pourquoi prendre le risque d'associer un travail en philosophie des sciences avec des valeurs morales qui semblent si lointaines du travail réputé habituel des philosophes et des scientifiques ? Parce que beaucoup de débats philosophiques ont tourné et tournent toujours autour de la question de la réduction d'une discipline à une autre, d'une théorie à une autre, d'un niveau (ontologique, épistémologique, etc.) à un autre. La réduction est au cœur d'alternatives qui structurent le débat sur l'émergence et la réflexion sur la chimie quantique et la chimie en général. Je prendrai donc la distance nécessaire vis-à-vis d'une polarité forte entre holisme et réductionnisme et en interrogerai la pertinence en partant de l'étude de ce que *font* les chimistes concernés et les philosophes qui font référence à la chimie.

Il s'agit d'*expérimenter* une articulation d'un concept d'émergence avec un ensemble de pratiques chimiques, bref, selon des circonstances à étudier minutieusement, de relier philosophie et science. Toute expérimentation est risquée et à renouveler sans cesse car elle demeure constitutivement ouverte et partielle. Les alternatives toutes faites qui nous sont proposées à propos de l'émergence et de la chimie sont comme des stratégies d'occupation d'un espace de réflexion, elles font partie de dispositifs, au sens foucauldien¹⁵ du terme, qui ont permis de séparer science et philosophie, nature et culture, science et culture ; bref, de faire *comme si* ces dernières étaient des entités indépendantes les unes des autres. Il faut être conscient que ces alternatives accompagnent une définition de la science, en l'occurrence celle la chimie (quantique ou non), et une définition de la philosophie des sciences qui implique une façon de philosopher à propos des sciences. Ces « définitions » ont leurs présupposés et des objectifs à atteindre, elles ne vont pas de soi, elles ne sont pas neutres ! Aimer consiste donc à enquêter, à dénouer des polarités et à créer des mises en relation capables de stimuler une créativité, un essor d'un savoir ouvert, une quête incomplète et inachevée du sens de ces activités. Il ne s'agit pas pour autant de tout niveler et de faire converger science, nature, culture, philosophie en un tout indifférencié et en conséquence flou. Articuler, mettre en relation sont des activités humaines qui n'ont rien à voir avec une assimilation, impériale et impérieuse, mais qui permettent justement d'identifier des différences, des modes et des degrés d'existence, des visions du monde différentes et de les faire *tenir-ensemble*.

¹⁵ FOUCAULT, Michel. *Le jeu de Michel Foucault, Dits et écrits*, T. II., Gallimard, Paris, 1994 [1977], pp. 298-329.

Crombies, Davidson, Lakatos, Kuhn, Quine, Hacking et Latour, entre autres, ont beaucoup écrit à propos des *styles* et des *programmes* de recherche scientifiques, des *paradigmes*, des *réseaux*, des *ontologies* relatives et régionales. Le XX^{ème} siècle est marqué par le foisonnement de paysages conceptuels, logiques et instrumentaux, bigarrés ; bref de « cantons ou micro-rationalités » comme l'écrivait Bachelard. La multiplication des types de logique, l'invention d'instruments qui permettent d'interagir avec les non-humains à des échelles temporelles et spatiales sans cesse modifiées de l'infiniment grand à l'infiniment petit pour parler avec Pascal, l'éclosion de concepts enfin, n'ont cessé de célébrer l'hétérogène là où régnaient autrefois le semblable, l'homogène, l'isotrope et *la* matière passive et géométrisée. Des logiques non-booléennes aux lasers femtosecondes, des sciences de la complexité aux mathématiques fractales, des matériaux nanocomposites aux sondes atmosphériques, des satellites géostationnaires aux accélérateurs de particules, nous ne cessons de redéfinir nos modes d'action et d'exploration, et, avec ces nouveaux modes, de faire apparaître de nouveaux corps chimiques, de nouvelles relations, de nouveaux problèmes à résoudre. Bref, nous ne cessons de stimuler une émergence luxuriante de *différenciations*, là où les sciences, jadis, opéraient par *répétition, démarcation et validation dialectique*. Le global devient plus dense, le local aussi ! Comment les relier sans les niveler ? Pourquoi s'étonner par ailleurs d'un engouement pour le réductionnisme face à un tel afflux de « pluralismes », intégratifs ou non, qui traduisent la profusion des détails géométriques, empiriques et conceptuels ? Pourquoi s'étonner de l'existence de tentatives nombreuses visant à ramener du nouveau à du connu, un tout à ses éléments constitutifs isolés ou en relation, une molécule à ses atomes, une induction à une déduction ? Il n'est pas possible de construire quoi que ce soit à partir de nulle part ! Lorsque l'hétérogène devient diluvien, il faut multiplier les amarres pour tenter de maintenir le bateau à quai.

Dans *Le renard et le hérisson*, Stephen Jay Gould a montré à quel point le réductionnisme peut s'avérer être très pertinent dans un certain cadre d'étude et non dans un autre¹⁶. Il précise :

« Je pense que le réductionnisme – puissante méthode qu'il convient d'utiliser lorsque cela est nécessaire, et qui a été extensivement employée avec succès tout au long de l'histoire de la science moderne - ne peut devenir (logiquement et empiriquement) une méthode de recherche généralisable [...] »¹⁷.

¹⁶ GOULD, Stephen Jay. *Le renard et le hérisson*, Éditions du seuil, Paris, 2005, chapitre 9.

¹⁷ *Id.*, p. 200.

Gould voit deux limites considérables à cette expansion sans fin du réductionnisme : l'émergence de nouvelles propriétés d'une part et la contingence de leur apparition d'autre part qu'il aborde dans le cadre de la biologie de l'évolution. Il polarise ainsi le débat mais sans opposer les approches ; il articule selon le contexte, il *apprécie* des circonstances, des enjeux, des ressources qui justifient l'utilisation d'une approche plutôt qu'une autre. Il apprend à envisager le cas par cas à l'instar des chimistes Mulliken et Marcus dans leurs domaines respectifs. Il prend au sérieux la diversité des approches et des situations. Cette démarche fait preuve de mesure, d'humilité et de discernement, elle introduit une certaine forme de *pragmatisme* dans un domaine de recherche rigidement balisé. La grande force de Gould consiste à abandonner toute position de surplomb pour envisager la diversité des terrains d'étude qu'il aborde. Il appartient à ces scientifiques à propos desquels Isabelle Stengers affirme :

« Ceux-là, s'ils « envisagent les choses à fond », ne permettent pas de déraciner les choses du tissu des circonstances à partir desquelles elles prennent sens, de les isoler, de construire grâce à elles un jugement qui permette la généralisation, l'extrapolation, l'oubli de la chose pour la règle compréhensible et utilisable par n'importe qui. »¹⁸

Gould explore minutieusement les pratiques scientifiques en restant conscient des domaines dans lesquels les modèles et les raisonnements sont valides. Cette attitude nuancée face au savoir me fait penser à Georges Canguilhem écrivant : « Nous pensons, quant à nous, qu'un rationalisme raisonnable doit savoir reconnaître ses limites et intégrer ses conditions d'exercice. »¹⁹

Gould montre à quel point également, il faut chercher à construire un nouveau lien entre sciences humaines et sciences de la nature pour penser les sciences, les humanités et la vie comme un tout. Il évoque une nouvelle forme de *consilience* en se référant au philosophe William Whewell²⁰, et en nous expliquant que ce terme « désigne littéralement le « saut simultané » d'observations disparates au sein d'une explication commune capable, en principe, d'en rendre compte avec une théorie unique »²¹. Gould recherche l'unité dans la diversité, *E pluribus unum*, écrit-il en invoquant la devise américaine.

¹⁸ STENGERS, Isabelle. « Une science au féminin », in *Les concepts scientifiques*, STENGERS, Isabelle & SCHLANGER, Judith, Folio essais, Gallimard, Paris, 1991, p. 185.

¹⁹ CANGUILHEM, Georges. *La connaissance de la vie*, Vrin, Paris, 2009 [1965], Introduction, La pensée et le vivant, p. 16.

²⁰ WHEWELL, William. *Theory of Scientific Method*, Butts, Robert. E. (Ed.), University of Pittsburg Press, Pittsburg, 1968.

²¹ GOULD, Stephen Jay. *Le renard et le hérisson*, op. cit., p. 250.

Je n'envisagerai pas dans cette thèse d'évoquer une forme de consilience car je ne recherche pas du tout une théorie unique, même révisable, et encore moins une unité causale entre *phénomènes* disparates. Je cherche une forme de *complémentarité* entre perspectives hétérogènes qui me servira de base pour mettre en relation un concept, celui d'émergence, et un ensemble de pratiques subsumées sous le nom de chimie ou de chimie quantique. Il s'agit d'articuler sans réduire et de réfléchir aux façons de faire de la philosophie des sciences. Dans *La Nouvelle Alliance*, Isabelle Stengers et Ilya Prigogine écrivent :

« Au moment où nous découvrons la nature au sens de la *physis*, nous pouvons également commencer à comprendre la complexité des questions auxquelles se confrontent les sciences de la société. Au moment où nous apprenons le « respect » que la théorie physique nous impose à l'égard de la nature, nous devons apprendre également à respecter les autres approches intellectuelles, que ce soient les approches traditionnelles, des marins et des paysans, ou les approches créées par les autres sciences. Nous devons apprendre non plus à juger la population des savoirs, des pratiques, des cultures produites par les sociétés humaines, mais à les croiser, à établir entre eux des communications inédites qui nous mettent en mesure de faire face aux exigences sans précédent de notre époque. »²²

Les origines de ce travail de thèse, ses objectifs principaux, et l'état d'esprit dans lequel ce travail a été abordé et accompli, sont à présent explicites. Il est temps de partager les fruits de mon enquête.

²² PRIGOGINE, Ilya & STENGERS, Isabelle. *La nouvelle alliance*, Éditions Gallimard, Paris, 1979, pp. 390-391.

I. Position du cadre d'étude

1.1 Emergence et chimie

L'émergence se pose immédiatement en chimie comme un problème d'articulation entre ce que nous connaissons d'un corps chimique (molécule ou matériau) en tant qu'*entité*, ce qu'il contient (que je définirai comme une *pluralité active*) et le milieu dans lequel il se situe (son contexte physico-chimique mais aussi un ensemble plus vaste, à la fois humain et non-humain, dans lequel il est produit et se répand, et sur lequel il agit).

L'exemple préliminaire de l'hémoglobine me semble particulièrement évocateur. Cette molécule capte le dioxygène dans les poumons ou dans les branchies et le transporte dans les tissus où il est stocké par la myoglobine. L'hémoglobine contient quatre « hèmes », c'est-à-dire quatre cycles porphyriniques liés chacun à un ion central de fer au degré d'oxydation deux (Fe^{2+}) dans la configuration électronique dite « haut spin »²³. Les cycles porphyriniques sont eux-mêmes reliés à un ensemble bigarré de quatre chaînes protéiques. Deux de ces chaînes, dites « chaînes bêta » en raison d'un agencement en forme de feuillets plissés de leurs constituants, contiennent, par exemple, pas moins de cent-quarante-six acides aminés²⁴. Les deux autres, dites « chaînes alpha », présentent l'agencement en hélice de cent-quarante-et-un acides aminés, dont la stabilité est liée à la présence de nombreuses liaisons hydrogène. D'une façon générale, l'hélice peut se replier sur elle-même, les biochimistes parlent alors de « structure tertiaire » de l'hémoglobine, déterminée par le jeu des interactions non-covalentes (lipophilie, hydrophilie, liaisons hydrogène, interactions colombiennes) entre les *portions* de l'hélice et également entre la protéine et le milieu environnant²⁵. La structure spatiale de l'entité émergente est donc le résultat de *l'enchevêtrement actif* de cette pluralité de constituants et de leurs interactions dynamiques avec le milieu.

Aucun des constituants, quelle que soit sa nature (cycle, chaîne protéique, ion Fe^{2+} en configuration « haut spin », hème, etc.), ne peut fixer séparément le dioxygène, et encore moins permettre de prévoir sa fixation, son transport et sa libération par l'hémoglobine. Seule l'entité qu'ils forment, que les chimistes appellent un « complexe », mot qui interpelle le philosophe et que j'interrogerai dans cette thèse, présente ces propriétés *émergentes*. Selon le

²³ Nous expliquerons cette notion lors de notre étude des descriptions chimiques quantiques.

²⁴ HUHNEY, James; KEITER, Ellen & KEITER, Richard. *Chimie inorganique*, traduit de l'anglais par POUSSE, André & FISCHER, Jean, DE Boeck Université, Paris, Bruxelles, 1996, chapitre 19.

²⁵ TRONGH ANH, Nguyễn. *Introduction à la chimie moléculaire*, Ecole Polytechnique, 1994, chapitre 8.

milieu, c'est-à-dire selon les *circonstances*, cette fixation peut être modifiée. Le monoxyde de carbone présente, par exemple, une plus grande *affinité*²⁶ pour l'hémoglobine que le dioxygène, sa fixation progressive *déplace* ce dernier et peut entraîner, selon le cas, la mort par asphyxie. La fixation du dioxygène sur l'hème conduirait, par ailleurs, à une oxydation irréversible de l'ion Fe^{2+} . Si on expose au dioxygène des hèmes libres en solution, ces derniers sont convertis presque immédiatement en hématine, complexe du fer à l'état d'oxydation trois (Fe^{3+}) dans lequel deux hèmes sont reliés par un pont doublement oxygéné. Cette transformation est empêchée par différents *mécanismes coopératifs* faisant intervenir, entre autres, l'encombrement lié à l'occupation de l'espace moléculaire, dit « encombrement stérique ». Le repliement de la chaîne protéique forme autour de l'hème une poche hydrophobe qui, tout en permettant au dioxygène d'accéder au site ferreux, protège ce dernier du contact oxydatif avec l'eau *environnante*.

Ce n'est pas tout, Max Ferdinand Perutz, Prix Nobel de chimie 1962, a proposé un mécanisme pour rendre compte de la *coopérativité* des quatre *groupements* hèmes présents dans l'hémoglobine. Il est fondé essentiellement sur l'idée que l'interaction entre une molécule de dioxygène et un groupement hème peut influencer la position de la chaîne qui y est fixée, qui influence à son tour les autres chaînes protéiques au travers des liaisons hydrogène²⁷. Ce *couplage* des diverses *sous-unités* par liaisons faibles non-covalentes correspond à la structure « quaternaire » des protéines. Perutz insiste sur trois facteurs déterminants : (1) l'environnement de l'hème ; (2) le mouvement (Perutz parle de « tension ») des chaînes protéiques ; (3) la rupture des liaisons hydrogène qui pontaient la structure. La fixation du dioxygène sur un hème entraîne un appariement de spins au niveau du fer qui rend possible un tassement local de la molécule dans le plan de la porphyrine concerné. Chaque hème fixe une molécule de dioxygène, la fixation d'une molécule a des conséquences sur les fixations ultérieures car elle implique la réduction des tensions de cycles locaux. La fixation de la dernière molécule de dioxygène sera alors beaucoup plus aisée que les précédentes. Les effets de coopération entre hèmes ne sont ainsi pas linéaires, simplement prévisibles par simple additivité, mais dynamiques et co-dépendants.

²⁶ La constante de formation du complexe de l'ion Fe^{2+} avec le monoxyde de carbone est plus élevée que celle du complexe formé par le même ion avec le dioxygène à la même température, *ceteris paribus*. Je fais ici référence à une évaluation quantitative d'un équilibre thermodynamique de formation d'un complexe chimique et non à la notion d'affinité, si bien décrite par les historiens des sciences, à propos des faiseurs de table du XVIII^{ème} siècle. L'idée de *déplacement* d'un composé au profit d'un autre, par union et désunion de corps chimiques, est cependant commune à ces deux approches scientifiques hétérogènes.

²⁷ PERUTZ, Max Ferdinand. *Mechanisms of Cooperativity and Allosteric Regulation in Proteins*, Cambridge University, Cambridge, 1990.

Il faut retenir de cet exemple trois idées essentielles dont je ne prétends aucunement qu'elles soient généralisables, mais qui seront, pour mon étude, comme un fil directeur dont j'interrogerai graduellement la pertinence. Il faut retenir tout d'abord que l'entrelacement de l'entité, de ce qu'elle contient et de son milieu est dynamique, processuel. Les termes indiqués en italique (affinité, mécanisme, coopérativité, déplacement, couplage, interaction, fixation, contact, réduction des tensions) sont régulièrement utilisés par les chimistes pour expliquer la transformation chimique et l'émergence de propriétés nouvelles qui lui est associée.

Il faut ensuite retenir que ces processus font intervenir, de manière *active*, un ensemble pluriel, très vaste, de corps chimiques (ions Fe^{2+} , Fe^{3+} , des centaines d'acides aminés, des hèmes, des cycles porphyriniques, des chaînes protéiques, etc.) et d'interactions hétérogènes en nature et intensité (liaisons hydrogène, interactions hydrophobes, liaisons covalentes, etc.). Il faut également tenir compte du solvant ou du mélange de solvants, bref du milieu extérieur, dont la composition peut largement modifier l'entrelacement des *ingrédients* chimiques contenus dans l'hémoglobine et la forme spatiale de l'entité globale obtenue dont découlent certaines propriétés nouvelles. Entité au sens d'*entitas*, c'est-à-dire d'une réalité individuelle mais *indéterminée*, sa nature et forme dépendent, en effet, de « ce » solvant-ci, de « cette » valeur de pH-là, de « cette » façon de chauffer et de remuer le milieu ; bref d'une prédication hautement circonstanciée ! La notion de pluralité, d'hétérogénéité *active* est capitale pour expliquer ces processus. Il importe de « *solidariser le substrat et ses capacités* » et « *de devoir admettre la richesse inexhaustible et sans cesse renouvelée de ce qui est étendu* » pour parler avec François Dagognet²⁸. Il importe également de saisir cette *activité* en termes d'*actualité* de ces corps chimiques et de l'entité hémoglobine, le mot activité étant entendu au sens latin d'*actus*. Ces entités existent pour les chimistes et les biochimistes car elles agissent, et c'est cette forme d'action ou d'interaction qui détermine la signification du mode d'existence de l'hémoglobine comme entité. *Actus* dérive de la notion d'*energeia* aristotélicienne qui renvoie aux notions d'effectivité et d'existence réelle. L'entité se définit ainsi par son *effectivité émergente*, par exemple, celle liée au transport du dioxygène.

Il faut retenir enfin l'ensemble des circonstances que le chimiste doit estimer, apprécier pour articuler les connaissances liées à la nouvelle entité, la pluralité active qu'elle contient et son milieu. L'*agencement* de ces hétérogénéités permet l'*articulation* de niveaux de description qui sont « saisis ensemble », c'est-à-dire qui se *définissent mutuellement* par et à

²⁸ DAGOGNET, François. *Rematéraliser*, Vrin, Paris, 1989, p. 166.

travers le processus de production de l'hémoglobine dans notre exemple, mais aussi ceux liés à la fixation, au transport et au relâchement du dioxygène. Bref, il s'agit d'articuler des niveaux qui se définissent mutuellement par rapport à des modes d'action, d'intervention, c'est-à-dire à des opérations. Pour comprendre la formation et les propriétés émergentes de l'entité hémoglobine, il ne s'agit pas de se demander ce qu'elle *est* mais en quoi elle *consiste*. Le verbe consister renvoie à l'étymologie latine *consistere* qui signifie « tenir ensemble ». Comment ces hétérogénéités tiennent-elles ensemble ?

Pour répondre à cette question, les chimistes mettent au point des stratégies elles-mêmes hétérogènes. A un ensemble bigarré d'expérimentations et de techniques analytiques (électrophorèse, chromatographies, résonance magnétique nucléaire, résonance paramagnétique électronique, tests chimiques et biochimiques, etc.), viennent se greffer non seulement des modèles de couplages électromécaniques qui simulent les mouvements et interactions de sous-unités intégrant de très nombreux acides aminés, mais aussi des simulations quantiques, davantage circonscrites, quasi locales, qui permettent l'étude de « sites réactionnels ». Ces pratiques permettent, une fois agencées, de *comprendre sans réduire*, c'est-à-dire *sans déduire*, comment et à quel point l'entrelacement des trois niveaux rend possible une interprétation des nouvelles propriétés à l'intérieur d'une démarche d'investigation ouverte et inexhaustible.

Quelle que soit l'ambition des pratiques mises au point par les chimistes, que ces dernières réifient les propriétés en les considérant comme intrinsèques aux corps chimiques ou qu'elles en proposent une approche fonctionnelle et/ou relationnelle, l'étude de la « nouveauté chimique » fait toujours appel à *une pratique d'agencement*. Que les modèles quantiques locaux usent de descriptions holistiques (en termes de densité fonctionnelle ou d'orbitales moléculaires comme je le montrerai dans cette thèse), ou qu'il soit au contraire question de couplages (mécaniques ou radiatifs) de sous-ensembles à une autre échelle de description, l'« appréciation » globale de la propriété nouvelle découlera d'une approche *méréologique* d'articulation. Le vocabulaire utilisé par les chimistes et les usages qu'ils en font le soulignent immédiatement. Il s'agit d'étudier des « sous-unités », des « portions », des « constituants », des « groupements », des « parties », des « fragments », des « poches hydrophobes », des « sites réactionnels », et j'en passe. Cette approche méréologique permet d'agencer les modèles, les résultats de nos opérations instrumentales sur la matière (que Rom Harré, j'y

reviendrai avec insistance, analyse par le biais de son concept « d'affordance »²⁹), mais aussi les procédés, les protocoles et les représentations des chimistes, dans un domaine donné d'activité de recherche et à un moment particulier. Cet agencement ne se définit nulle part ailleurs que dans la manière dont les éléments hétérogènes communiquent, dans leurs rapports et mises en relation. En ce sens, l'agencement est l'unité minimale de l'existence quel qu'en soit le registre. Gilles Deleuze et Claire Parnet écrivent : « [...] l'unité réelle minima, ce n'est pas le mot, ni l'idée ou le concept, ni le signifiant, mais l'agencement. »³⁰ Il me semble qu'une extension de ce propos aux pratiques scientifiques ouvre une perspective prometteuse d'étude de l'émergence comme problème d'articulation entre niveaux codéfinis.

Ce n'est pas tout ! Il n'est pas seulement question d'un rapport épistémique, d'une quête de sens que nous articulons *a posteriori* comme si nous maîtrisions pleinement le devenir de nos actions sur la matière, comme si tout dépendait seulement de nous, de nos projets, de nos désirs, de nos représentations. Un *décentrement* est nécessaire, il passe par l'évocation, la prise en compte et l'évaluation, même partielles, de ce qui nous échappe et nous conditionne cependant à croire le contraire. Dagognet écrit :

« [E]n conséquence, le fond, absorbé par le but, s'évanouit : l'ustensilité, c'est-à-dire "un non-moi" dévoué au moi, qui l'a d'ailleurs soigneusement façonné, permet à la conscience de se rencontrer partout et d'ignorer l'au-delà du cercle où elle brille. D'entrée de jeu, on escamote un peu les situations : déjà l'idée se privilégie et il ne faut compter qu'avec elle. »³¹

Les corps chimiques manifestent des propriétés que les chimistes n'avaient pas anticipées et qui dépassent leurs objectifs, toute téléologie réductrice. Qui aurait imaginé, par exemple, que les recherches fondamentales en chimie des solutions colloïdales rendraient possible l'émergence de tant de propriétés nouvelles par modulation de certains facteurs comme la concentration en colloïdes ? Qui aurait imaginé que ces propriétés inédites permettraient à tant de nouvelles applications d'émerger (formulation des liquides en cosmétique, pharmacie et agroalimentaire ; traitement des eaux et fluides biologiques par colmatage ; élaboration de nouveaux matériaux nano-structurés en ingénierie tissulaire et catalyse ; développements de nouveaux procédés de filtration par membranes ; etc.) ?³² Qui aurait imaginé, enfin, que ces applications allaient modifier les enjeux, les moyens et les objectifs des chercheurs et des

²⁹ HARRÉ, Rom. « Affordances and Hinge: new tools for the philosophy of chemistry », in *The Philosophy of Chemistry: Methodologies, Practices and Concepts*, Jean-Pierre LLORED (Ed.), Cambridge Scholars Publishing, New Castle, Juin 2013.

³⁰ DELEUZE, Gilles & PARNET, Claire. *Dialogues*, Flammarion, Paris, 1977, p. 65.

³¹ DAGOGNET, François. *Rematérialiser*, op. cit., p. 8.

³² BACCHIN, Patrice. *Génie des interactions physico-chimiques : Applications à la transformation de la matière molle*, Habilitation à diriger des recherches, Université Paul Sabatier, Toulouse, 2006.

industriels, en favorisant l'étude de nouveaux contextes, et donc la création de nouvelles solutions colloïdales aux propriétés physico-chimiques inédites ?

Des travaux historiques récents ont permis d'établir à quel point les corps chimiques échappent en partie à nos capacités de prédiction et de planification³³. Ce faisant, la question de l'émergence en chimie n'est pas seulement liée à un état actuel de connaissance d'un corps chimique (relativement à l'ensemble des autres corps, à nos instrumentations et nos capacités cognitives), car nous n'avons jamais une *connaissance exhaustive* des effets qui dépendent des contextes et des relations mutuelles entre corps chimiques. En un mot, l'émergence ne pose pas uniquement un problème épistémique car, dans le cadre opératoire, créateur, producteur et actif de la chimie, le problème de la *nouveauté* reste en permanence et constitutivement ouvert.

Un nouvel horizon s'ouvre autour de nos nouveautés chimiques et dans lequel de nouveaux *actants* interviennent : des nouveaux corps humains renouvelés par des matériaux composites et des médicaments mis au point par les chimistes de synthèse, des pesticides et des inhibiteurs endocriniens qui peuplent la moindre parcelle de nos rivières et transforment les écosystèmes, des nouveaux groupes de pression environnementaux qui influencent les programmes politiques, et j'en passe. Bref, *notre* monde se rappelle à nous par le biais des conséquences inédites que nos actions ont, en retour, sur nous-mêmes. Cette situation appelle et consolide une approche *pragmatique* des sciences et des techniques auquel le problème de l'émergence des corps chimiques est rattaché par le biais de son actualité, au double sens d'effectivité et de présence au quotidien. Les limites du laboratoire sont repoussées par l'entrée en scène de notre monde ; les chimistes sont mis en demeure, par un ensemble de lois, normes et règlements d'échelles diverses, d'évaluer le *devenir* du corps chimique dès sa conception. Projeter nos productions dans le temps, penser la chimie selon ses effets, la biodégradabilité des produits, les cycles de vie, constituent des changements en chimie³⁴. Cette situation est intéressante pour quiconque entreprend une étude de l'émergence dans ce domaine, car elle suppose de repenser les processus d'interaction des corps chimiques, ce qui suppose, en outre, d'élucider les modes d'interdépendance des produits chimiques, du monde vivant et du monde des objets qui nous entourent. Cette démarche suppose par voie de conséquence de mettre au point de nouveaux couplages entre méthodes d'analyse et

³³ KLEIN, Ursula & SPARY, E.C. (Eds.). *Materials and Expertise in Early Modern Europe: Between Market and Laboratory*, University of Chicago Press, Chicago, 2010. KLEIN, Ursula & LEFEVRE, Wolfgang. *Materials in Eighteenth-Century Science. A Historical Ontology*, The MIT Press, Cambridge Massachusetts, 2007.

³⁴ LLORED, Jean-Pierre. « Approche épistémologique et chimie pour le développement durable », in *La chimie durable. Au-delà des promesses*, Laura Maxim (Ed.), CNRS Éditions, Paris, 2011.

d'inventer de nouveaux collectifs et instruments³⁵. Bref, cet ensemble d'exigences qui émerge lui-même nous rappelle la *dimension politique* du problème de l'émergence, puisqu'il s'agit de choix que les chimistes ont à faire, de priorités à définir, de valeurs à intégrer et à réinventer. Le problème de la nouveauté reste en permanence et constitutivement ouvert, ai-je écrit ; je le répète avec d'autant plus de conviction à présent que nos productions nous dépassent et engagent notre responsabilité à des échelles multiples. Pourquoi ne pas accepter, comme le suggère Bruno Latour dans *L'espoir de Pandore*, que :

« L'action est toujours légèrement dépassée par ce sur quoi elle agit ; qu'elle dérive au gré des traductions, qu'une expérience est un évènement dont le résultat dépasse légèrement la somme de ce qui y rentre ; que les chaînes de médiation n'ont rien à voir avec un passage sans problème de la cause à l'effet ; que les transferts d'information passent toujours par de subtiles et multiples transformations [...] »³⁶ ?

Traductions multiples et effets inattendus limitent notre maîtrise, nos descriptions causales linéaires et nos prévisions. Est-ce à dire pour autant qu'il faille renoncer à rendre intelligible nos productions ou la nouveauté dans le monde sous prétexte qu'elles nous échappent ? Certainement pas, il reste, bien au contraire, à reconnaître le caractère parcellaire de nos pratiques et à l'intégrer dans une démarche dynamique, sans fin assignable, d'articulation de nos savoirs, de nos prédictions, de nos objectifs scientifiques et sociétaux et de nos valeurs (morales, esthétiques, etc.). L'émergence reste ainsi abordable sous la forme d'un *problème* lié à une articulation de nos connaissances et des effets qu'exercent sur nous, en retour, et souvent sous la forme d'une *surprise*, nos propres créations tant symboliques que matérielles. L'émergence en chimie soulève le problème de la dimension également politique de nos sciences et techniques comme le montre dans toute son œuvre Isabelle Stengers. Il n'est pas seulement question d'opposer un *tout* à ses *parties* en accordant, selon le cas, la primauté à l'un ou aux autres. Il s'agit plutôt de poser le problème, toujours fragmentaire, inépuisable et en devenir, de la pertinence d'une *consistance*, d'un « *tenir-ensemble d'éléments hétérogènes* » pour parler avec Gilles Deleuze et Félix Guattari³⁷. Bref, d'un tenir-ensemble qui intègre le corps chimique, ce qu'il contient, et son milieu, par le biais de processus de transformation ou de persistance. Il faut également prendre en compte, et ce à une échelle encore inégalée, les effets en retour de ce milieu humain ou non-humain sur ce corps

³⁵ LLORED, Jean-Pierre. « Towards a practical form of epistemology: the example of sustainable chemistry », in *Practical realism towards a realistic account of science*, Endla Lohkivi (Ed.), Studia Philosophica Estonica, 2012.

³⁶ LATOUR, Bruno. *L'espoir de Pandore. Pour une vision réaliste de l'activité scientifique*, La Découverte, Paris, 2007, p. 318.

³⁷ DELEUZE, Gilles & GUATTARI, Félix. *Mille plateaux*, Éditions de minuit, Paris, 1980, p. 398.

chimique, son cycle de vie, sa conception, ses propriétés émergentes, nos objectifs scientifiques, techniques et sociétaux, nos instruments, et nos normes. Bref, il s'agit de prendre en compte un ensemble disparate de *médiateurs* physiques, cognitifs et éthiques. L'émergence posée comme problème d'articulation doit intégrer une « boucle de rétroaction » impliquant les effets de nos productions sur le monde, et ces boucles commencent à être comprises par des sciences « hybrides » comme l'écologie, l'écotoxicologie, l'économétrie, où les savoirs s'additionnent parfois ou se transforment mutuellement en de nouveaux mixtes inédits selon le projet concerné, les moyens mis en jeu, les liens entre institutions impliquées, les moyens d'une évaluation mise en œuvre. Dans *La Traduction*, Michel Serres écrit :

« L'espace est pandoral. Amoncèlement dénombrable d'êtres hétéroclites, du trivial itéré à l'inintuitionable, du four à rayon noir au piège à éléments, du rond euclidien à la variété malade. Tout est nouveau par les soleils. »³⁸

Les chimistes ne cessent d'ouvrir cet espace « pandoral » en agaçant des nouvelles entités et en synthétisant sans cesse de nouveaux corps chimiques hétérogènes³⁹. Ce faisant, ils produisent des phénomènes inédits en faisant intervenir des interfaces pour mettre les corps chimiques en relation. Ils négocient des circonstances de voisinage ou de proximité, bref, en leur sens latin *adfinitas*, des *affinités* chimiques nouvelles. Les interfaces qu'utilisent les chimistes sont des *intermédiaires*, ou mieux, des *médiateurs* qui permettent la création d'un nouveau rapport de *co-existence* entre corps chimiques ; elles créent des détails en raison de leurs singularités. Elles célèbrent le retour du matériau, ou montrent, pour parler avec Dagognet, que la matière n'est pas un réceptacle passif :

« [L]a moindre parcelle [de cette matière] contient d'abord une pluralité de dispositifs, que le laboratoire déplie et réarrange, qu'il construit. On n'en a jamais fini avec elle. »⁴⁰

En somme, mais peut-être pas seulement, il s'agit d'aborder l'émergence selon la perspective d'un problème *d'interfaces multiples relatives*. Une frontière, même poreuse, délimite souvent de façon statique ce qu'il s'agit arbitrairement de faire tenir ensemble ; le mot « interface » suppose en revanche une zone de contact, le lieu en devenir d'un lien, d'un ensemble de relations. L'interface invoquée concerne non seulement le corps chimique mais aussi les corps qui l'environnent rendant ainsi possible une approche processuelle et dynamique de l'émergence, mais elle concerne aussi celle qui relie le chimiste et le monde au-

³⁸ SERRES, Michel. *La Traduction*, Éditions de minuit, Paris, 1974, p. 9.

³⁹ SCHUMMER, Joachim. « The philosophy of chemistry: from infancy toward maturity », in *Philosophy of chemistry*, D. Baird, E. Scerri and L. McIntyre (Eds.), Springer, Dordrecht, 2006, pp. 19-39.

⁴⁰ DAGOGNET, François. *Rematéraliser, op. cit.*, p. 240. L'auteur utilise une majuscule pour écrire le terme laboratoire.

delà de toute capture réaliste ou idéaliste d'une réalité telle qu'elle serait *indépendamment* de nous. L'interface enchevêtre la matière et la forme en mettant l'accent sur leur relation mutuelle, en bref, elle est une notion, à développer, qui résiste à une « logique » dichotomique. Cette interface dépend en effet : (1) d'une instrumentation performative sans cesse renouvelée ; (2) de son *inscription* dans l'expérience humaine faisant appel à nos capacités cognitives et nos désirs ; (3) d'une pratique révisable dans laquelle elle devient concevable par la prise en considération d'un ensemble de projets intersubjectivement définis ; (4) d'une temporalité qui lui permet de se constituer et de changer ; (5) d'un agencement de dispositifs et de matières hétérogènes qui la constituent de façon primordiale ; (6) des résistances enfin de ce que nous nommons *le monde*. En ce sens, l'émergence d'un matériau, d'une molécule et de leurs attributs *inédits* pose un *défi d'articulation* qui se situe à une interface où se nouent, se définissent mutuellement et se déploient, un intérieur et un extérieur incluant les effets de nos productions, un ensemble de niveaux de description, et un ensemble de pratiques opératoires provisoirement situées et stabilisées, déjà pourtant en cours de transformation. Ce défi d'articulation posé, il est temps de présenter le cadre d'étude, notre approche et sa progression.

1.2 Emergence et chimie quantique

Je m'intéresse à une mise en relation possible du concept d'émergence et l'ensemble des pratiques que nous subsumons sous le terme de « chimie quantique ». Ces méthodes ont pour objectif de déterminer, par le biais de calculs reliés directement ou non à une expérimentation, une géométrie moléculaire, des niveaux d'énergie, la transformation d'un corps en un autre. Elles envisagent, bien souvent, d'étudier la répartition électronique à l'intérieur des molécules afin d'élucider leur réactivité. Une question vient immédiatement à l'esprit : comment replacer cette étude dans le contexte plus général développé au chapitre précédent ?

Un lecteur, attentif et sceptique, pourrait, en effet, m'adresser, à juste titre, les remarques suivantes : « Vous présentez l'émergence comme un problème d'articulation, je me permets de vous rappeler tout d'abord que les philosophes distinguent une émergence épistémologique et une émergence ontologique, où vous situez-vous par rapport à ces approches ? Par ailleurs, si, comme vous l'affirmez, l'émergence de nouveaux corps chimiques n'est pas seulement une question épistémique car nos productions nous échappent et agissent sur nos collectifs en retour, je ne vois pas vraiment comment vous pouvez aborder l'émergence en lien avec la chimie quantique de la même façon. En effet, il s'agit ici de calculs, de concepts, d'un

domaine théorique, des liens entre les molécules, les atomes, leurs noyaux et leurs électrons. Je vous concède toutefois bien volontiers que la prévision des propriétés nouvelles est limitée à la fois par la puissance de nos ordinateurs et nos approximations. Il ne s'agit nullement pour autant de produire des corps chimiques qui peuvent agir sur notre monde et nous-mêmes par un effet de boomerang. Qu'avez-vous à répondre à cette objection préliminaire ? Comment une approche de l'émergence en termes politique et pragmatique est-elle-même tenable dans le domaine théorique de la chimie quantique ? ».

Ces questions reflètent en partie des échanges que j'ai eus avec des chercheurs du laboratoire des Mécanismes Réactionnels de l'Ecole Polytechnique (DCMR, UMR 7651, CNRS), du laboratoire de Photophysique et Photochimie Supramoléculaires et Macromoléculaires de l'Ecole Normale Supérieure de Cachan (PPSM, UMR 8531, CNRS) et des philosophes de la chimie au symposium de la Société Internationale de Philosophie de la Chimie (ISPC) organisé en août 2010 à l'*University College* d'Oxford.

J'envisagerai les approches épistémologiques et ontologiques de l'émergence selon la perspective des travaux de chimie quantique dans la deuxième partie de la thèse. J'interrogerai la pertinence des arguments relatifs aux limitations techniques, méthodologiques et conceptuelles dans tous les chapitres. Je souhaite seulement pour l'instant revenir sur un point pour identifier ce qui est en jeu dans les propos qui isolent le travail « théorique » de la chimie quantique des perspectives d'étude pragmatique et politique. Ce type de réaction est loin d'être isolé parmi les scientifiques, il l'est encore moins parmi les philosophes. Il engage une *définition de la science* et une *définition de la philosophie des sciences*. Un modèle des sciences et un modèle de philosophie qui lui serait associé mais aussi une *façon de faire* de la philosophie. Une séparation nette existerait entre une théorie jugée, centrale, primordiale, estimable d'un côté, et sa périphérie, son noyau, sa ceinture, ses pratiques, ses applications (les termes sont multiples dans les analyses épistémologiques et philosophiques) de l'autre. Un contexte autour, le noyau au centre ; bref une approche *théorétique*, qui isole le travail des scientifiques des réseaux socio-techniques dans lesquels ils sont inscrits et prennent, au moins en partie, leur sens. Gilbert Hottois utilise le qualificatif *logothéorique* pour évoquer ce type d'approche philosophique des sciences. L'essentiel du travail philosophique à propos des sciences reposerait, selon ces auteurs, sur l'étude de leurs théories, de leurs langages, de leurs agencements logiques⁴¹. Bruno Latour écrit :

⁴¹ HOTTOIS, Gilbert. *Philosophies des sciences, philosophies des techniques*, Odile Jacob, Paris, 2004.

« [I] est impossible de rendre compte des idées scientifiques si on les détache du réseau de relations dans lequel elles prennent sens pour essayer d'en rendre compte pour elles-mêmes »⁴².

Evoquons simplement un exemple pour illustrer ce point délicat, j'aurai, par ailleurs, maintes fois l'occasion d'approfondir cette réflexion méthodologique par la suite. Je vous propose de revenir brièvement aux premiers temps où apparaît la chimie quantique en France.

C'est à l'Institut du Radium que Raymond Daudel, ancien élève de L'Ecole Supérieure de Physique et Chimie Industrielles de la Ville de Paris, travaille avec Irène Joliot-Curie et côtoie Antoine Lacassagne au Pavillon Pasteur. Ce professeur de médecine au Collège de France étudie les applications médicales des radioéléments. Ces deux illustres chercheurs supervisent la thèse que Daudel termine en 1944 et dont l'objectif principal est d'étudier la séparation chimique de radioéléments formés par bombardement neutronique. Lacassagne est influencé par les travaux de l'allemand Otto Schmidt sur le lien entre les effets cancérigènes et la structure électronique des molécules⁴³. Daudel entrevoit des liens possibles avec les nouvelles méthodes quantiques. Un financement accordé par Lacassagne permet le recrutement de Madame Alberte Pullman qui développe, au milieu des années quarante, « la théorie des régions K »⁴⁴. Elle propose des diagrammes moléculaires qui permettent de prévoir les propriétés chimiques et biologiques d'une molécule. Elle établit, en outre, une relation entre la structure électronique moléculaire, plus précisément, entre la densité électronique de certaines « régions » moléculaires et l'activité cancérigène de certains composés aromatiques. Les régions dites « K » sont alors fortement corrélées au potentiel cancérigène établi par les biologistes⁴⁵. Il est important de resituer le cadre de ces études pour comprendre l'importance des réseaux de relations, bref des modalités et degrés d'extériorité par rapport à un laboratoire scientifique.

Voilà deux chercheurs, Daudel et Alberte Pullman, qui travaillent avec des physiciens, en lien avec des biologistes et des médecins, sur la base de la théorie de la résonance de Pauling dans un pays où la chimie quantique ne se développe que tardivement dans les années quarante. La chimie qui utilise les calculs quantiques n'est pas encore acceptée et ses liens

⁴² LATOUR, Bruno. *Le métier de chercheur, regard d'un anthropologue*, 2^{ème} édition revue et corrigée, INRA Editions, Paris, 2001, p. 31.

⁴³ LACASSAGNE, Antoine. « Préface », in *Cancérisation par les substances chimiques et structure moléculaire*, Pullman A et Pullman B (Eds.), Masson & Cie, Paris, 1955, pp. 5-8.

⁴⁴ PULLMAN, Alberte. *Contribution à l'étude de la structure électronique des molécules organiques. Etude particulière des hydrocarbures cancérigènes*, Masson, Paris 1946.

⁴⁵ SIMÕES, Ana & GAVROGLU, Kostas, *Neither Physics, nor Chemistry. A History of Quantum Chemistry*, The MIT Press, Cambridge, London, Massachusetts, 2011. LLORED, Jean-Pierre & BITBOL, Michel. « Molecular Orbitals: Dispositions or Predictive Structures? », in *Quantum Biochemistry*, Chérif F. Matta (Ed.), Wiley-VCH, Weinheim, 2010.

avec les autres domaines de la chimie étant quasi inexistant, il est inutile d'évoquer le moindre lien préalable entre les biologistes et la théorie quantique. Plusieurs facteurs peuvent expliquer cette situation, les historiens évoquent l'isolement de la science française après la Première Guerre mondiale, l'hégémonie de la chimie organique expérimentale, l'influence du Nobel Jean Perrin opposé à toute explication quantique de la liaison chimique, le rôle des approches théoriques dominantes en chimie organique, la rigidité des institutions, les conséquences du positivisme, etc.⁴⁶ Je ne peux discuter ces hypothèses dans le cadre de cette thèse, je prends simplement note de l'hétérogénéité des chercheurs en présence dans un cadre non nécessairement favorable aux applications des théories quantiques à la chimie.

En 1947, Alberte Pullman collabore avec Coulson et change de méthode de calcul, c'est-à-dire utilise l'approche des orbitales moléculaires proposée par Mulliken. Cette approche rend plus pratiques les calculs semi-empiriques portant sur les molécules volumineuses qui interviennent en biologie⁴⁷. Les temps de calcul s'avèrent en effet plus courts en utilisant la méthode des orbitales de Mulliken plutôt que celle du lien de valence proposée par Pauling. La nature des outils mathématiques (les fonctions orbitales que seront étudiées plus tard) utilisés est à l'origine de cette différence de mise en application pratique alors que les deux méthodes sont évaluées comme équivalentes d'un point de vue théorique par Slater et Coulson.

L'année 1948 marque un tournant pour la chimie quantique en France. Le Centre de Chimie Théorique fondé par Daudel en 1943 reçoit l'appui financier du CNRS, la première chaire de chimie théorique est attribuée à Jean Barriol à l'University de Nancy, le premier colloque international d'après guerre est organisé à Paris. Ce colloque « de la liaison chimique » participe à la réorganisation, au niveau international, de ce milieu de recherche après la guerre. Il marque l'entrée de la France sur la scène internationale et permet à la chimie quantique d'être reconnue dans le domaine de la chimie théorique française ainsi que

⁴⁶ GUERON, J & MAGAT M. « A history of physical chemistry in France », *Annual Review of Physical Chemistry*, 22, 1971, pp. 1-23. CHARPENTIER-MORIZE, M. *Jean Perrin (1870-1942). Savant et homme politique*, Paris, Belin, 1997. BLONDEL-MEGRELIS, M. « Between disciplines: Jean Barriol and the Theoretical Chemistry Laboratory in Nancy », in *Chemical sciences in the 20th century. Bridging boundaries*, Reinhardt (Ed.), Wiley-VCH, New-York, 2001, pp. 105-118. NYE, M.J. *From chemical philosophy to theoretical chemistry. Dynamics of matter and dynamics of disciplines, 1800-1950*, University of California Press, Berkeley, 1993. PESTRE, D. *Physique et physiciens en France 1918-1940*, Editions des Archives Contemporaines, Paris, 1992.

⁴⁷ LLORED, Jean-Pierre & BITBOL, Michel. « Molecular Orbitals: Dispositions or Predictive Structures? », *op. cit.*

l'émancipation de la chimie théorique par rapport à la chimie physique⁴⁸. Les plus grands chercheurs sont présents comme, entre autres, Pauling, Coulson, Mulliken, Longuet-Higgins, Lennard-Jones et Michael Polanyi. Ce colloque favorisera, en outre, des liens croissants entre les équipes françaises et celles de Mulliken et Coulson.

En 1948 toujours, Bernard Pullman achève sa thèse sur l'effet des substituants sur la structure électronique des molécules organiques et rejoint sa femme, ils formeront une équipe de recherche indépendante par rapport à celle de Daudel. Le Centre de Chimie Théorique de Daudel deviendra le Centre de Mécanique Ondulatoire Appliquée sous la tutelle du CNRS. Daudel et son groupe travailleront principalement à une articulation du langage de la chimie quantique et des principes fondamentaux de la mécanique quantique afin de clarifier des notions issues des représentations chimiques non quantiques. Le groupe dirigé par le couple Pullman se spécialise dans l'étude du lien entre la carcinogénèse et la délocalisation des électrons dans les molécules. Ils utilisent majoritairement l'approche des orbitales moléculaires, même s'ils font preuve, à l'instar de Coulson, d'un grand pragmatisme méthodologique, n'hésitant pas à utiliser des méthodes diverses (interaction de configuration en champ auto-cohérent, orbitales moléculaires, etc.) et à comparer les résultats des méthodes en fonction des molécules étudiées et des objectifs à atteindre. Ils utiliseront des ordinateurs de plus en plus sophistiqués dès la fin de années cinquante. Des alliances seront nécessaires pour trouver les fonds indispensables à l'obtention de tels ordinateurs. Des liens s'établissent entre IBM et le laboratoire de chimie théorique de Nancy, plusieurs autres institutions se dotent d'ordinateurs (Ecole Normale Supérieure, le groupe Pullman) jusqu'à la constitution d'un centre national de calcul en 1969, le Centre Inter-Régional de Calcul Electronique (CIRCE) qui hébergera le nouveau Centre Européen de Calculs Atomiques et Moléculaires (CECAM)⁴⁹. Ces centres sont le fruit de coopérations entre universités, de négociations avec l'Etat français, bref d'*alliances* stratégiques et de mises en scène pour enrôler les partenaires cruciaux.

Les échanges du couple Pullman avec l'étranger se multiplieront, en Suède avec Per-Olov Löwdin, en Angleterre avec Coulson, aux Etats-Unis avec le groupe de Mulliken et Roothaan notamment. Ils formeront par ailleurs de nombreux chercheurs comme Jeanne Bodet, Gaston Berthier, Hélène Berthod, André Julg, Marcel Mayot et Paul Rumpf. L'idée commune que

⁴⁸ SIMÕES, Ana & GAVROGLU, Kostas. *Neither Physics, nor Chemistry. A History of Quantum Chemistry*, *op. cit.*, Chapitre 4. GUERON, J & MAGNAT, M. « A history of physical chemistry in France », *Annual Review of Physical Chemistry*, 22, 1971, pp. 1-23.

⁴⁹ RIVAIL, J.L. & MAIGRET, B. « Computational chemistry in France: a historical survey », *Reviews in Computational Chemistry*, 12, 1998, pp. 367-380.

partageaient ces chercheurs et institutions était de promouvoir le développement de la chimie théorique et de la chimie quantique en France. Daudel, le couple Pullman, Barriol et Julg ont tous écrits des ouvrages scolaires importants pour transmettre les connaissances, je citerai volontiers : *La Chimie Théorique* co-écrit par Daudel et Poitiers en 1943 qui deviendra, en raison de *nouvelles coopérations* issues du Congrès américain de Boulder en 1959, le livre *Quantum Chemistry* co-écrit avec Lefevre et Moser⁵⁰ ; *Les théories électroniques de la chimie organique* (1952) ; *Cancérisation par les substances chimiques et structure moléculaire* (1955) et *Quantum Biochemistry* (1963) co-écrits par Alberte et Bernard Pullman⁵¹.

Ces relations sont à l'origine de l'étude systématique du lien entre le phénomène de la vie et la chimie quantique. Elles ont activement contribué à l'émergence de la biochimie quantique qui résulte d'une *traduction*, au sens de Michel Callon⁵², de la chimie quantique dans le domaine de la biologie, bref de la formation d'une *discipline hybride*, d'un *mixte* pour parler avec Bernadette Bensaude-Vincent⁵³ dans lequel tiennent ensemble une chimie, une biologie, des mathématiques, une médecine et des logiciels informatiques⁵⁴.

Cet exemple montre à quel point les travaux de Daudel et du couple Pullman sont contingents, ils sont liés à un contexte, celui du croisement d'une chimie, d'une forme de médecine et d'une physique des particules à l'Institut du Radium dans un pays, la France, où la chimie quantique n'avait pas encore droit de cité dans les années quarante. Ils résultent de la traversée singulière et du déplacement de multiples interfaces entre chimie physique, chimie organique, chimie théorique, physique nucléaire, physique quantique, biologie, et j'en passe. Ils sont le résultat d'utilisation *pragmatique* de méthodes et de styles de recherche différents, d'une institutionnalisation en train de se faire, de rencontres, de savoir-faire, de concepts très sophistiqués. Le parcours du couple Pullman leur a aussi permis d'aborder la chimie quantique autrement en adaptant des concepts et outils aux molécules qu'ils étudient.

⁵⁰ DAUDEL, A., LEFEBVRE, MOSER, C. *Quantum chemistry. Methods and applications*, Interscience Publishers, New York, 1959. Le lecteur notera au passage le changement de titre du livre, l'adjectif *théorique* est remplacé par celui de *quantique*.

⁵¹ PULLMAN, A. & PULLMAN, B. *Les théories électroniques de la chimie organique*, Masson, Paris, 1952. PULLMAN, A. & PULLMAN, B. *Cancérisation par les substances chimiques et structure moléculaire*, Masson, Paris, 1955. PULLMAN, A. & PULLMAN, B. *Quantum Biochemistry*, Interscience Publishers, New York, 1963.

⁵² CALLON, Michel. « L'opération de traduction », in *Incidence des rapports sociaux sur le développement des sciences et des techniques*, Roquelo, Pierre (Ed.), Cordes, Paris, 1975. CALLON, Michel. « Four Models for the Dynamics of Science », in *Handbook of Science and Technology Studies*, Jasanoff, S., Markle, G., Peterson, J.C. & Pinch, T. (Eds.), Sage, London, 1995, pp. 29-64.

⁵³ BENSAUDE-VINCENT, Bernadette. *Faut-il avoir peur de la chimie ?*, Les empêcheurs de tourner en rond, Paris, 2005.

⁵⁴ PULLMAN, A. & PULLMAN, B. « π Molecular orbitals and the processes of life », in *Molecular Orbitals in Chemistry, Physics and Biology, A Tribute to R.S. Mulliken*, LOWDIN, P.O. & Pullman, B. (Eds.), Academic Press, New-York and London, 1964.

Ce parcours contingent, les différents réseaux évoqués sont à l'origine de leur étude de propriétés biologiques inédites à l'intérieur de collectifs eux-mêmes nouveaux. L'extension de ces réseaux de standardisation et de validation des calculs permettra une universalisation de ces savoirs, « *vérité du relatif* » écrirait Isabelle Stengers en pensant aux travaux de Deleuze et Guattari, j'aurai l'occasion d'y revenir.

Pour en revenir à mon étude de l'émergence comme problème d'articulation entre une entité moléculaire, ce qu'elle contient et son milieu extérieur, nous comprenons à présent, dans quelle mesure, le milieu extérieur est à la fois physico-chimique mais aussi social et formel, tant humain que non-humain. Même dans un cadre d'étude d'un domaine plus « théorique », de calculs et de modélisations, où, *a priori*, il pourrait être tentant de réduire le milieu extérieur à des actants moléculaires, force est de constater que des réseaux plus vastes interviennent, transforment et guident les choix, les concepts et les modèles des chercheurs. Les outils quantiques utilisés sont le fruit de ces traductions et non pas le simple transfert de connaissances établies de la mécanique quantique vers la chimie ou la biologie. Un ensemble cohérent a été *construit* à partir d'éléments hétérogènes qui tiennent ensemble. Cet agencement, pour parler avec Deleuze et Parnet, permet l'étude de l'entité chimique, de ce qu'elle contient et de son milieu extérieur. L'émergence des collectifs de chimistes utilisant la chimie quantique et l'émergence des propriétés moléculaires étudiées ne sont pas disjointes, ni assimilables pour autant. Ce sont deux types d'émergence qui se définissent mutuellement et qui évoluent « ensemble ». Pourquoi ? Parce que la science n'est pas simplement un ensemble d'énoncés théoriques qui expriment un type de relation au monde, ni uniquement le reflet des structures du monde dans les structures de nos formalismes et de nos langages. Elle est *aussi* un ensemble de façons de faire en pleine évolution, de réseaux et d'alliances⁵⁵, d'instruments et de modèles, d'institutions, de mises en scène pour obtenir des financements, de théories et de concepts qui lient cet ensemble hétérogène en un tout inédit, stabilisé, quoique évoluant. Articuler une entité, ce qu'elle contient et son milieu extérieur n'est pas isolable des pratiques desquelles sont issues les méthodes utilisées pour mener à bien ce travail. La chimie et la biochimie quantiques sont le fruit d'associations d'actants hétérogènes dont les propositions initiales se trouvent transformées par leur articulation et dont l'intensité modifie les termes originels.

⁵⁵ LATOUR, Bruno. *Le métier de chercheur, regard d'un anthropologue*, 2^{ème} édition revue et corrigée, INRA Editions, Paris, 2001, pp. 25-31.

Ces associations transforment le collectif engagé et font évoluer ses objectifs d'étude, ses concepts. Lorsque Mulliken étudie durant les années vingt les spectres moléculaires en utilisant, alternativement et de façon pragmatique, les deux premières formes de mécanique quantique et son savoir-faire de chimiste, il modifie progressivement les concepts qui lui permettaient initialement d'étudier les états d'énergie de la molécule. Cette association d'éléments hétérogènes lui permet d'introduire de nouveaux concepts comme la promotion électronique, le pouvoir liant des électrons et de proposer une nouvelle approche de la molécule par le biais de la notion de configuration électronique. La *médiation* a permis le changement du cadre d'étude qui permet, à son tour, de nouvelles associations avec les travaux de Hund qui déboucheront sur l'approche des orbitales moléculaires, et ainsi de suite⁵⁶.

Ce n'est pas tout ! La façon dont Mulliken conçoit la chimie quantique à partir de sa propre formation en chimie et spectroscopies atomique et moléculaire⁵⁷ ; la façon dont Pauling conçoit la chimie quantique avec sa pratique de chimiste et de cristallographe⁵⁸, j'y reviendrai ; la façon dont Alberte et Bernard Pullman étudient les molécules à l'interface entre chimie et biologie ; la façon enfin dont Coulson étudie les molécules avec des yeux de mathématicien différent fondamentalement et orientent leurs travaux. Les réseaux ; les *styles* individuels et collectifs de recherche pour parler avec Hacking⁵⁹, Gavroglu⁶⁰, Davidson⁶¹ ou Crombie⁶² ; les *formes de vie* pour parler avec le second Wittgenstein⁶³, ne sont pas les mêmes. Je reviendrai en détail sur ce point, crucial, en particulier dans la cinquième partie de ma thèse qui exposera comment les philosophes mettent en relation le concept d'émergence et la chimie quantique.

Les calculs quantiques peuvent, par ailleurs, permettre d'identifier des structures moléculaires potentiellement intéressantes à synthétiser en articulant des méthodes elles-

⁵⁶ LLORED, Jean-Pierre. « Mereology and quantum chemistry: the approximation of molecular orbital », *Foundations of Chemistry*, 12, 2010, pp. 203-221.

⁵⁷ LLORED, Jean-Pierre. « The role and the status of thermodynamics in quantum chemistry calculations », in *Thermodynamics - Interaction Studies - Solids, Liquids and Gases*, Juan Carlos Moreno (Ed.), INTECH, 2011.

⁵⁸ NYE, M.J. « Physical and Biological Modes of Thought in the Chemistry of Linus Pauling », *Studies in History and Philosophy of Modern Physics*, Vol. 31, n°4, 2000, pp. 475- 491.

⁵⁹ HACKING, Ian. *Historical Ontology*, Harvard University Press, Cambridge, Massachusetts, 2002.

⁶⁰ GAVROGLU, Kostas. « Difference in style as a way of probing the context of discovery », *Philosophia*, 21, 1990, pp. 33-53.

⁶¹ DAVIDSON, Arnold. « Styles of reasoning, conceptual history, and the emergence of psychiatry », in *The Disunity of Science: Boundaries, Contexts, and Power*, GALISON, P. & STUMP, D. (Eds.), Stanford University Press, Stanford, 1996.

⁶² CROMBIE, A.C. *Styles of Scientific Thinking in the European Tradition*, 3 volumes, Duckworth, London, 1994.

⁶³ WITTGENSTEIN, Ludwig. *Philosophical Investigations*, Translated by Anscombe, G.E.M. 2nd edition, Blackwell, Oxford, 1997.

mêmes hétérogènes selon l'échelle d'étude (un site actif, une chaîne latérale qui vibre, un couplage entre hèmes, quelques nanomètres le long d'un nanotube de carbone, etc.)⁶⁴. Ces calculs seront orientés en fonction des objectifs scientifiques et des lignes budgétaires liées à des politiques publiques ou privées. Une étude épistémologique attentive aux pratiques chimiques doit tenir compte de ces facteurs afin de mettre en relation la chimie quantique et le concept d'émergence, je reviendrai sur ce point important afin de clarifier mon approche d'un point de vue méthodologique dans la cinquième partie de cette thèse. Je me référerai alors aux travaux, à la fois éclairants et rigoureux, du philosophe et chimiste Eric Scerri. Je voudrai à présent présenter la progression que je compte suivre avant de commencer la présentation détaillée de mon travail.

1.3 Progression et enjeux de ce travail

Je commence ce travail par un essai préliminaire dans lequel je pars de certaines pratiques chimiques contemporaines afin d'identifier les réquisits auxquels un concept d'émergence devrait répondre s'il devait être mis en relation avec les travaux des chimistes. Bref, je pars de la chimie pour penser un concept et non le contraire. Il ne s'agit donc pas d'appliquer à la chimie un concept d'émergence constitué dans un autre cadre de la pensée humaine (la physique, la biologie, la théorie de l'information, la micro-économie, etc.), mais, bel et bien, d'interroger une mise en relation d'un concept d'émergence, restant à préciser, avec la chimie d'abord, et la chimie quantique ensuite. Il s'agit donc de prendre le travail quotidien des chimistes au sérieux et non d'utiliser des exemples issus de la chimie comme de simples ornements d'un concept d'émergence déjà constitué. Ce faisant, j'évoque plusieurs aspects de la chimie contemporaine (instrumentation, mise au point de procédés, analyse environnementale, effet de la taille sur la structure en nanochimie, etc.) et les problèmes que les chimistes doivent résoudre afin de réinventer leurs pratiques et les adapter aux nouvelles exigences d'un monde de plus en plus interdépendant et menacé lui-même, globalement, par nos actions incontrôlées.

J'étudierai au chapitre trois, et ce au plus près des textes, comment les philosophes et les chimistes relient la chimie au problème de l'émergence. Les philosophes qui pensent l'émergence utilisent tous les mêmes références dès lors qu'il s'agit de relier leur travail à la

⁶⁴ MATTA, Chérif. F. (Ed.). *Quantum Biochemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 2010. Amari S, Aizawa M, Zhang J, Fukuzawa K, Mochizuki Y, Iwasawa Y, Nakata K, Chuman H, Nakano T. « VISCANA. Visualized cluster analysis of protein-ligand interaction based on the ab initio fragment molecular orbital method for virtual ligand screening », *Journal of Chemical Information and modeling*, 46, n° 1, 2006, pp. 221–30.

chimie : ils reprennent « quelques citations » des émergentistes britanniques. Mon idée est donc de revenir à la source pour étudier dans le détail comment Mill, Lewes, Bain, Morgan, Alexander et Broad ont associé chimie et émergence. J'engagerai ensuite une discussion avec les conclusions tirées de mon essai préliminaire. Ce travail permettra d'identifier les différents types d'approches dans le but d'avoir une compréhension plus large des enjeux philosophiques et scientifiques concernés et de leurs réquisits.

Les philosophes qui utilisent les travaux des émergentistes britanniques proposent, à la suite de Mill et Broad, une analyse formelle qui conduit à réaffirmer ou à invalider l'idée d'émergence. Cette traduction formelle tente de capturer le concept d'émergence sous la forme d'un raisonnement logique ou nomologique. Toutes ces approches reposent, même si elles n'en font pas toujours référence de façon explicite, sur l'application de la clause *ceteris paribus*. Or le statut et le sens de cette clause changent en chimie. Le chapitre quatre en propose une réinterprétation pragmatique et interroge les analyses proposées par Kim à l'aune des pratiques chimiques.

Le cinquième chapitre se penche ensuite sur le recours fait à la chimie quantique pour *penser* l'émergence en s'efforçant de mettre en évidence les objectifs alors poursuivis. Cette partie pose avec encore plus d'insistance une question de méthodologie relative aux pratiques philosophiques, c'est-à-dire liée *aux façons de faire de la philosophie des sciences*, en l'occurrence de la philosophie de la chimie. Ce faisant, je mettrai en évidence qu'indépendamment de leur rigueur et de leur qualité, les perspectives philosophiques concernées (émergences épistémologique et ontologique) font abstraction des pratiques quantiques auxquelles elles se réfèrent. Les résultats des recherches sont pris en compte sous la seule forme des formalismes quantiques, c'est-à-dire du langage de la chimie quantique. Ces études n'envisagent pas les enjeux et les problèmes à résoudre qui ont été à l'origine des formalismes, pas plus qu'elles n'incluent les interrogations et débats que ces méthodes suscitent toujours au laboratoire et qui sous-tendent leur intelligibilité et leur incessante transformation. Ce qui m'apparaît être une omission dans ma perspective d'articulation n'est pas perçue comme telle dans une autre perspective qui vise à utiliser un savoir scientifique pour affirmer une idée, en l'occurrence celle de réduction de la chimie à la physique ou celle de son autonomie. Les objectifs, les façons de faire de la philosophie, la méthode et les enjeux ne sont pas les mêmes.

L'histoire de la philosophie, tout comme l'histoire des sciences, offre de nombreux exemples de passage d'idées ou de concepts d'une science à une autre, d'une science vers la philosophie, de la philosophie vers la science. Isabelle Stengers distingue deux modes de

propagation des concepts d'une science à une autre : un mode de « diffusion » usant de métaphores pour exprimer un concept, dont l'origine disciplinaire est clairement reconnue ; un mode « d'épidémie » pour lequel la source du concept est oubliée et le concept utilisé en dehors de son contexte de signification. Le milieu « infecté » peut alors prétendre à une certaine autonomie, et ainsi redéfinir le concept à partir de son propre formalisme⁶⁵. Dans *Le Passage du Nord-Ouest*, Michel Serres évoque les chemins qui relient les sciences de la nature aux sciences humaines, la route n'est, selon lui, pas donnée une fois pour toute, mais il faut la *construire*, la découvrir, à chaque fois⁶⁶. Carsten Reinhardt s'intéresse, quant à lui, aux passages d'une technique d'un domaine de la science à un autre. Il a récemment montré comment les techniques de résonance magnétique nucléaire et de spectrographie de masse ont été profondément « déplacées et réarrangées » par les chimistes, universitaires ou industriels, afin de les intégrer dans leurs propres pratiques⁶⁷. Reinhardt établit cette transformation ouverte et continue des pratiques et de leur intelligibilité, qu'Andrew Pickering désigne par l'expression « *the mangle of practice* »⁶⁸.

Stengers, Serres, Reinhardt, et Pickering, mettent en garde les philosophes tentés par des transferts hâtifs de concepts, de techniques, d'idées et de significations d'un lieu du savoir à un autre, d'une pratique à une autre. Leurs travaux nous rappellent que ces passages doivent être envisagés, au cas par cas, en identifiant les enjeux, les problèmes et les situations qui rendent une accommodation, voire une transformation complète, possibles. Ils nous signalent, en outre, selon une approche à chaque fois singulière, que la circulation et le processus de transformation des idées, des techniques et des concepts marquent le caractère hautement *relationnel* de nos savoirs. Joseph Rouse écrit:

« Les pratiques sont ouvertes dans l'espace et le temps, c'est-à-dire, qu'elles ne peuvent délimiter ni être confinées à l'intérieur d'une époque ou d'un espace restreints du monde. »⁶⁹

Pensant trouver une terre fertile où semer les idées de « relationnalité » et de « contextualité » qui sont dans l'air du temps à propos de l'émergence, certains philosophes tentent de capturer ce qui, dans les approches de la chimie quantique, leur semble opportun car en résonance apparente avec leurs propres idées. La fonction d'onde moléculaire et les

⁶⁵ STENGERS, Isabelle. *D'une science à l'autre : des concepts nomades*, Éditions du Seuil, Paris, 1987.

⁶⁶ SERRES, Michel. *Le Passage du nord-ouest*, Éditions de Minuit, Paris, 1980.

⁶⁷ REINHARDT, Carsten. *Shifting And Rearranging: Physical Methods And the Transformation of Modern Chemistry*, Science History Pubns, 2006.

⁶⁸ PICKERING, Andrew. *The Mangle of Practice. Time, Agency and Science*, The University of Chicago Press, 1995.

⁶⁹ ROUSE, Joseph. *Engaging Science. How to Understand Its Practices Philosophically*, Cornell University Press, 1996, p. 135 : « Practices are spatiotemporally open, that is, they do not demarcate and cannot be confined within spatially or temporally bounded regions of the world. » (Ma traduction)

hamiltoniens (résultants ou configurationnels) moléculaires sont tour à tour invoqués pour donner corps à une vision agrégative de la molécule ou pour revendiquer l'exclusivité, sans appel, d'un holisme. Cette capture s'affranchit de l'étude des pratiques chimiques, jugée secondaire, voire inutile, dans ce cadre de pensée. Ils prennent pour la plupart comme point d'appui l'équation de Schrödinger développée dans le cadre de la physique, sans pour autant étudier comment les chimistes utilisent cette équation et avec quels objectifs. Cette tendance, ou mieux, cette stratégie n'est pas sans rappeler les tentatives de transfert qui ont concerné jadis, la mécanique newtonienne en chimie ou la physique quantique en philosophie de l'esprit. La transposition, sans étude préalable des pratiques, est un exercice risqué dont il faut prendre ombrage. Cette remarque est d'autant plus importante que le but est précisément de considérer l'émergence en tant que problème d'articulation. Au risque d'une transposition qui pourrait tout à fait s'avérer au moins partiellement pertinente selon les cas, je préfère prendre le risque d'une enquête attentive à l'élaboration des pratiques chimiques quantiques et à des études menées en laboratoire, avant de tirer la moindre conclusion. Sur ce point, je suis en complet accord avec Roald Hoffmann et Eric Scerri lorsqu'ils analysent ce que font les chimistes au quotidien.

Plutôt que de forger un concept d'émergence en isolant les méthodes chimiques, qu'elles soient quantiques ou non, de leur contexte d'origine et des réseaux que j'ai évoqués précédemment, il est nécessaire, à mon sens, de scruter ces pratiques pour ouvrir une nouvelle perspective de mise en relation articuloire. Cette approche ouverte ne focalise pas son attention sur l'opposition entre réduction et émergence, réalisme et idéalisme, ni n'ambitionne de développer la moindre forme d'ontologie entre niveaux de description, que ceux-ci soient considérés fondamentaux ou pas ; elle s'intéresse, en revanche, à ce que *font* les chimistes lorsqu'ils étudient la réactivité des molécules et leurs nouvelles propriétés chimiques par le biais des méthodes quantiques. En un mot, mon étude réalise un *travail de médiation* là où d'autres réalisent un *travail de purification* pour parler avec Latour⁷⁰. Je n'opposerai pas ces deux types de travaux, j'envisagerai leur complémentarité pour étudier une science d'un point de vue épistémologique d'abord, puisqu'il s'agit d'étudier comment ce savoir se construit et évolue, et d'un point de vue philosophique ensuite, car il s'agit de penser un concept d'émergence à partir d'une mise en relation avec les pratiques chimiques. Comme le suggère Isabelle Stengers dans son livre *L'invention des sciences modernes*, il s'agit d'étudier la science davantage comme un processus que comme un produit fini, comme une activité

⁷⁰ LATOUR, Bruno. *Nous n'avons jamais été modernes*. Essai d'anthropologie symétrique, *op. cit.*

productive plutôt que fondationnelle, comme une activité enfin qui crée des vérités plus que « la Vérité ». La science crée de la nouveauté dans le monde, elle crée une « différence » entre un avant et un après, bref un « évènement »⁷¹. Envisager la science comme créatrice d'évènements entraîne des conséquences pour l'historicité de tous les ingrédients, humains et non-humains, qui forment les circonstances de cette expérience, l'exemple choisi sur la formation de la biochimie quantique par le couple Pullman l'a déjà en partie montré. Il s'agit de « suivre » le processus de création des collectifs, des savoir-faire et des concepts. Il s'agit donc d'explorer les pratiques pour étudier la possibilité de mettre en rapport un concept d'émergence avec la chimie. Si, comme l'écrit Isabelle Stengers, « la chimie est un art des circonstances »⁷², je montrerai à quel point ce point de vue est également pertinent pour la chimie quantique, et à quel point cet art des circonstances est à l'œuvre lorsque les chimistes théoriciens *fabriquent sur mesure* des outils (orbitales moléculaires, densité fonctionnelle d'énergie) pour articuler, sans déduction et généralisation possible, une entité moléculaire bien précise, ce qui la constitue et un milieu bien défini.

Ce faisant, je retournerai aux origines de la chimie quantique en interrogeant la construction, les enjeux, et les objectifs de ces méthodes. Je montrerai comment les travaux précurseurs de Mulliken ne sont pas de simples applications de la théorie quantique transposées à la chimie, mais un réseau technoscientifique robuste dans lequel sont articulés, entre autres ingrédients, les deux premières versions de la mécanique quantique, le savoir-faire et les représentations des chimistes de l'époque, la culture et la pratique des approximations, les spectroscopies moléculaire et atomique, la radiocristallographie, la thermochimie⁷³. Je montrerai ainsi que le formalisme et la méthode mis au point par Mulliken prennent en charge la question de l'émergence dès le départ.

Il s'agit de proposer une enquête qui refuse l'opposition stérile entre approches externaliste et internaliste, mais qui se fonde sur une compréhension de l'intérieur de ce qu'étaient la cohérence et la rationalité d'une méthode, en tenant compte de ce qu'il était possible de penser à une époque, d'une vision du monde et des rapports entre la molécule et ses parties tels que les chercheurs se les représentaient à ce moment-là de l'histoire, et de la manière dont s'organisaient et s'articulaient les différents savoirs. Il s'agit de montrer enfin

⁷¹ STENGERS, Isabelle. *L'invention des sciences modernes*, Flammarion, Paris, 1999.

⁷² STENGERS, Isabelle. « L'affinité ambiguë : le rêve newtonien de la chimie du XVIII^e siècle », in *Éléments d'histoire des sciences*, SERRES, Michel (Dir.), Bordas, Paris, 1989.

⁷³ LLORED, Jean-Pierre. « Mereology and quantum chemistry: the approximation of molecular orbital », *op. cit.*

comment évoluent les méréologies chimiques et leurs réquisits (Harré & Llored, 2011 et 2012)⁷⁴ pour réfléchir aux questions en jeu dans les premiers travaux de la chimie quantique.

Je soulignerai, en outre, en exposant les résultats d'une enquête menée en laboratoire, que la plupart des méthodes décrites utilisent le *principe de variation* qui permet de déterminer les grandeurs primordiales à la description de l'état d'énergie fondamental par le biais d'un calcul récursif et auto-cohérent de minimisation d'énergie. Un tel calcul n'est pas envisageable sans recours à « l'extérieur » de la molécule, bref sans considérer ses relations avec les autres molécules ou une émission d'un photon même dans un vide poussé. Or, « fait » très étonnant sur lequel je me pencherai, or, dis-je, bien souvent les équations ne contiennent que des termes qui modélisent les interactions internes à la molécule entre électrons et noyaux (électron/électron, noyau/électron, noyau/noyau) ! L'étude de l'application de ce principe dans le cadre d'un calcul réalisé au laboratoire me permettra d'achever mon identification des réquisits que devrait respecter un concept d'émergence pour être mis en relation avec la chimie et la chimie quantique, tout en identifiant certains paradoxes de la recherche contemporaine.

La sixième et dernière partie de la thèse propose une *mise en relation*. Dans le titre de ce travail, l'expression « mise en relation » est écrite au singulier. Et pourtant, plusieurs voies possibles seront proposées. Est-ce une contradiction ? A cette question, je réponds négativement, et ce sans hésitation ! Le choix du singulier montre que l'objectif principal de cette thèse est l'acte de mise en relation, quelle que soit sa forme. Il ne s'agit pas de prétendre proposer « la » méthode, d'« avoir raison », là où d'autres ont cédé le pas à une approche logothéorique, mais seulement d'étudier comment une articulation est possible, et selon quels réquisits. Il s'agit de penser le lien possible, l'interaction entre un réseau de connaissances, des savoir-faire technoscientifiques et le devenir d'un concept philosophique.

Je développerai dans cette dernière partie une réflexion sur les dispositions et les « affordances » en interrogeant d'abord les travaux de Charles Saunders Peirce et Claudine Tiercelin, et en envisageant ensuite les recherches de Rom Harré, auxquelles j'ai eu la chance d'être associé, à propos des méréologies chimiques⁷⁵. Je montrerai comment le concept « d'affordance » permet de penser autrement le lien entre chimie et concept d'émergence. L'affordance est une disposition qu'a une entité à s'actualiser sous des aspects que détermine

⁷⁴ HARRÉ, Rom & LLORED, Jean-Pierre. « Mereologies as the Grammars of Chemical Discourses », *Foundations of Chemistry*, 13, 2011, pp. 63-76. HARRÉ, Rom & LLORED, Jean-Pierre. « Mereology and Molecules », *Foundations of Chemistry*, volume 15, issue 2, 127-144, July 2013.

⁷⁵ HARRÉ, Rom & LLORED, Jean-Pierre. « Mereologies as the Grammars of Chemical Discourses, *op. cit.* HARRÉ, Rom & LLORED, Jean-Pierre. « Mereology and Molecules », *op. cit.*

la structure de notre projet d'investigation⁷⁶. Ce qui « s'offre » aux scientifiques est le résultat d'une interaction entre un instrument et un corps chimique. Je montrerai comment ce concept organise les pratiques de calibration des nouvelles méthodes quantiques qui étudient la réactivité chimique, je dévoilerai comment, en ce sens, il ouvre une voie possible de mise en relation entre chimie quantique et concept d'émergence. Il y sera question de métaphysique et de « métachimie ».

J'envisagerai ensuite la voie empruntée par Michel Bitbol dans ses travaux récents sur l'émergence et la philosophie relationnelle⁷⁷. Ce dernier envisage une approche dans laquelle les niveaux d'organisation n'ont rien d'intrinsèques mais sont constitués, définis, relativement à un mode d'accès. En ce sens, il considère une approche où les niveaux se codéfinissent symétriquement en tant que configurations relationnelles. Il écrit dans son article *Downward Causation without Foundations* :

« L'émergence est interprétée dans un cadre de pensée non-dualiste. Aucune distinction métaphysique entre les niveaux d'organisation élevés ou fondamentaux n'est supposée, mais seulement une pluralité de modes d'accès. Ces modes d'accès ne sont en outre pas construits comme de simples moyens pour révéler des structures d'organisation intrinsèques, ils sont supposés constitutifs des niveaux étudiés, au sens où Kant utilise ce terme. Les niveaux émergents d'organisation aussi bien que les relations causales entre ces niveaux, ne sont ni illusoire, ni ontologiquement réels, ils sont objectifs au sens de l'épistémologie transcendantale. Cette approche néo-Kantienne désamorce de nombreux paradoxes liés au concept de causalité descendante, et rend possible d'en rendre compte indépendamment de toute considération à propos de l'existence (ou de l'inexistence) d'une hiérarchie de niveaux d'organisation. »⁷⁸

L'approche de Michel Bitbol est *interfaciale*, elle relie le scientifique et le monde dans un rapport de co-constitution. Cette version très sophistiquée et très fine de néo-kantisme pragmatique entrelace le sujet et l'objet. Ce n'est plus le sujet, seul, individuel ou collectif, qui impose à l'extérieur la forme requise pour une intelligibilité, ni le monde qui constitue le sujet, mais l'un et l'autre s'entre-définissent dans un cadre d'énaction au sens de Francisco

⁷⁶ HARRÉ, Rom, *Varieties of Realism*, Basic Blackwell, 1986, p. 281.

⁷⁷ BITBOL, Michel. « Ontology, matter and emergence », *Phenomenological Cognitive Sciences*, 6, 2007, pp. 293-307. BITBOL, Michel. « Downward Causation without Foundations », *op. cit.* BITBOL, Michel, *De l'intérieur du monde. Pour une science et une philosophie des relations*, *op. cit.*

⁷⁸ BITBOL, Michel, « Downward Causation without Foundations », *op. cit.* : « Emergence is interpreted in a non-dualist framework of thought. No metaphysical distinction between the higher and basic levels of organization is supposed, but only a duality of modes of access. Moreover, these modes of access are not construed as mere ways of revealing intrinsic patterns of organization: They are supposed to be constitutive of them, in Kant's sense. The emergent levels of organization and the inter-level causations as well, are therefore neither illusory nor ontologically real: They are objective in the sense of transcendental epistemology. This neo-Kantian approach defuses several paradoxes associated with the concept of downward causation, and enables one to make good sense of it independently of any prejudice about the existence (or inexistence) of a hierarchy of levels of being. » (Ma traduction)

Varela⁷⁹. Il reste à étudier si cette approche est adaptable au domaine de la chimie quantique et comment ? Au prix de quelles transformations ?

Je terminerai cette partie en étudiant le caractère nécessairement « politique » et pragmatique d'un concept d'émergence mis en relation avec une science qui transforme le monde. Cette approche n'est jamais évoquée par les philosophes, or les corps chimiques inédits soignent et tuent, bref, leurs caractéristiques ne sont pas sans conséquences sur les humains et les non-humains. Cette approche réintègre les conditions pragmatiques, socio-politiques, institutionnelles et technologiques de la chimie dans le débat à propos de l'émergence.

Cette thèse tourne donc autour de la question des liens entre la production de concepts philosophiques et les sciences. Deleuze et Guattari affirment : « La science n'a pas pour objet des concepts, mais des fonctions qui se présentent comme des propositions dans des systèmes discursifs. »⁸⁰ Cette approche philosophique est logothéorique et n'envisage pas l'étude des pratiques scientifiques desquelles *émergent* fonctions ou propositions. La chimie et la chimie quantique offrent un cadre opératoire qui échappe en partie à cette forme de taxonomie qui réduit la science à son langage, c'est-à-dire à des fonctions/propositions qui décrivent des « états de chose ». Ils poursuivent :

« [...] La seconde différence [entre la science et la philosophie] concerne plus directement le concept et la fonction : l'inséparabilité des variations est le propre du concept inconditionné, tandis que l'indépendance des variables, dans des rapports conditionnables, appartient à la fonction. »

La chimie éclaire-t-elle ce propos d'une façon nouvelle ? Comment comprendre cette indépendance des variables dans le cadre d'un calcul qui co-définit dynamiquement une molécule, ce qu'elle contient et son milieu ? La chimie quantique ne nuance-t-elle pas ce propos ? Si oui, comment ? « *La science des relations* », pour parler avec Michel Bitbol, peut-elle influencer le devenir de certains concepts et les façons de faire de la philosophie ? Les philosophes naturalistes répondraient certainement par l'affirmative à ces questions, mais ce n'est pas mon propos dans cette thèse car je m'intéresse uniquement aux articulations entre les deux, à leur agencement et non à la signification de chacun, pris séparément. Je me limite seulement à noter que la taxonomie invoquée par Deleuze et Guattari est relative à une conception de la science comprise comme une activité logothéorique de représentation. Je signale toutefois que Deleuze et Guattari, tout en soulignant l'irréductible différence entre la

⁷⁹ VARELA, Francisco, THOMPSON, Evan & ROSCH, Eleanor. *L'inscription corporelle de l'esprit*, Seuil, Paris, 1999.

⁸⁰ DELEUZE, Gilles & GUATTARI, Félix. *Qu'est-ce que la philosophie ?*, Les Éditions de Minuit, Paris, 1991, p. 115.

philosophie qui « dresse des concepts » et la science qui « trace des fonctions », étaient pleinement conscients de l'interaction et de l'agencement de ces « deux types de multiplicité ». Ils écrivent en effet :

« La fonction en science détermine un état de choses ou un corps [par exemple le corps chimique] qui actualisent le virtuel sur un plan de référence et dans un système de coordonnées ; le concept en philosophie exprime un événement qui donne au virtuel une consistance sur un plan d'immanence et dans une forme ordonnée. Le champ de création respectif se trouve donc jalonné d'entités très différentes dans les deux cas, mais qui présente une certaine analogie dans leurs tâches : un problème, en science ou en philosophie, ne consiste pas à répondre à une question, mais à adapter, coadapter, avec un « goût » supérieur comme faculté problématique, les éléments correspondants en cours de détermination (par exemple, pour la science, choisir de bonnes variables indépendantes, installer l'observateur partiel efficace sur un tel parcours, construire les meilleures coordonnées d'une équation ou d'une fonction). Cette analogie impose deux tâches encore. Comment concevoir les passages pratiques entre les deux sortes de problèmes ? Mais surtout, théoriquement, les chefs d'opposition empêchent-ils toute uniformisation, et même toute réduction des concepts aux fonctionnels ou l'inverse ? Et, si toute réduction est impossible, comment penser un ensemble de rapports positifs entre les deux ? »⁸¹.

Je répondrai à cette dernière question en prenant l'exemple du devenir du concept d'émergence à la lumière des pratiques chimiques, c'est-à-dire en envisageant l'interaction entre des façons de faire de la science et de la philosophie. C'est dans le faire, « l'acte », disciplinaire ou d'agencement de multiplicités actives, que l'analogie, l'adaptation, la coadaptation, la possibilité de penser un rapport positif entre les deux, prennent toutes une consistance *nouvelle*.

⁸¹ DELEUZE Gilles & GUATTARI, Félix. *Qu'est-ce que la philosophie ?*, op.cit., pp.126-127.

II. Essai préliminaire : Des pratiques chimiques vers un concept d'émergence

J'ai affirmé, dès le départ, que l'émergence se pose, en chimie, comme un problème d'articulation entre un corps, ce qu'il contient, et le milieu associé. Il est temps à présent de vérifier cette hypothèse et d'évaluer sa pertinence. Je propose donc d'explorer des pratiques chimiques afin d'analyser comment les chimistes étudient les corps chimiques qu'ils fabriquent.

2.1 Emergere et chimie: recherche d'une mise en relation possible

2.1.1 Le dauphin : discontinuité apparente et continuité réelle

Le mot émergence est issu du latin *emergere* qui signifie *sortir de*. Un dauphin, un rocher à marée basse, émergent de l'eau dans laquelle ils étaient immergés. La *discontinuité apparente* pour un observateur extérieur laisse place à une *continuité* non immédiatement perceptible mais bien *réelle*, selon l'analyse d'Anne Fagot-Largeault⁸². Le dauphin et le rocher existaient bel et bien dans l'eau, ils en sont simplement sortis temporairement ; une variation de contexte, de l'eau à l'air, a permis de révéler cette sortie, cette émergence.

2.1.2 Les étourneaux : asymétrie et émergence

Prenons un deuxième exemple classique afin de glisser progressivement vers ce qui nous intéresse, à savoir la caractérisation d'un type d'émergence en chimie d'abord, en chimie quantique ensuite.

Je suis assis dans ma chambre et contemple le Canigou, superbe montagne située non loin de Perpignan en terres catalanes. Tout d'un coup, quelque chose change, une variation de forme, une modification liée à un mouvement font que je deviens *conscient* qu'un groupe d'oiseaux, probablement des étourneaux à cette époque, s'interpose entre la montagne et moi, bref, *sort du cadre* de vue précédent. Là encore, une variation liée au *mouvement* du groupe d'oiseaux que j'observe comme *un tout*, c'est-à-dire un changement soudain de *forme*, bref, une discontinuité dans mon champ de vision, est à l'origine de cette émergence d'un vol

⁸² FAGOT-LARGEAULT, Anne. « L'émergence », in *Philosophie des sciences*, tome II, ANDLER, Daniel, FAGOT-LARGEAULT, Anne & SAINT-SERNIN, Bertrand (Dir.), Gallimard, Paris, 2002, chapitre 8.

d'oiseaux dans mon acte d'observation. Avant même de pouvoir distinguer différents oiseaux à l'intérieur du groupe, j'observe des formes et des structures collectives qui me paraissent ordonnées à l'échelle du groupe et qui se détachent du fond montagneux.

La philosophe Sandra Mitchell nous apporte quelques éclairages sur ces comportements collectifs en précisant que chaque oiseau utilise ses propres « capteurs » de lumière, de son, de pression et d'odeurs pour s'adapter au mouvement de ses plus proches congénères, le groupe formant alors un « réseau d'interactions non linéaires » dans lequel circule une « information topologique » qui permet au collectif de « s'auto-organiser » en fonction de l'environnement qu'il traverse⁸³. Bref, selon cette analyse, le milieu ambiant influencerait le groupe qui influencerait l'individu qui, à son tour, influencerait le groupe par un effet en retour. Le groupe *sort d'un* précédent cadre de vision duquel il était absent pour un observateur extérieur, mais des formes inédites, non prévisibles à partir d'une connaissance exhaustive des oiseaux considérés individuellement, émergent, *sortent* elles aussi du groupe qui maintenant occupe mon champ de vision. Le groupe contraint les évolutions possibles de chaque oiseau. Mitchell utilise le terme de *nouveauté* pour désigner ces formes et structures qui sortent du collectif, elle fait référence à des modes de description issus de la physique comme l'auto-organisation et la non-linéarité ainsi qu'à la topologie. Elle fait un *acte de modélisation* d'un collectif en reliant l'évolution de sa forme globale aux connaissances que nous avons des modalités de repérage dont disposerait chaque oiseau à l'intérieur de ce même collectif. Mitchell structure son explication en utilisant les concepts fédérateurs d'*information* et de *transfert*. Son approche de l'émergence est ainsi une tentative d'*articulation* qu'elle qualifie bien volontiers de « pluralisme intégratif » et qui consiste à faire « tenir ensemble » des théories physiques, des connaissances et des savoir-faire liés aux fonctionnements de capteurs, la description biologique et physiologique des organes d'un oiseau qui elle-même reflète des présuppositions sur la nature des liens entre un organisme et ses parties, une approche systémique d'un collectif, la théorie de l'information, et l'atmosphère, bref, le milieu environnant.

Contrairement au premier exemple, un dauphin qui émerge des flots, un récif visible à marée basse, une autre modalité d'émergence, collective et irréductible, se signale ici à travers le mouvement et la variation de forme. Dans un cas comme dans l'autre, différents observateurs observeraient un dauphin, un récif ou un collectif d'oiseaux à partir d'endroits différents au même moment. La variation concerne un individu dans un cas, un collectif dans

⁸³ MITCHELL, Sandra, A. *Unsimple Truths. Science, Complexity and Policy*, The University of Chicago Press, Chicago and London, 2009, pp. 34-44.

l'autre. Une forme d'*asymétrie* semble se signaler cependant. D'un côté, chaque oiseau a des organes et manifeste des comportements qui lui seraient propres alors que de l'autre, un comportement collectif dépendrait du mode d'accès qui le constitue, en l'occurrence mon observation et ma prédication des formes collectives successives. Une partie de la modélisation dépendrait donc de caractéristiques propres aux éléments qui composent un tout, en l'occurrence les étourneaux, et une autre serait relative à notre vision, nos méthodes d'analyse, notre conscience. Le propre et le relatif se trouvent mêlés dans ce type de description que nous proposons à propos d'une nouveauté qui est source d'émergence. L'irréductibilité du comportement nouveau collectif par rapport aux comportements individuels est expliquée en termes de non-linéarité des interactions supposées, bref, par le biais d'un modèle qui utilise des paramètres et des fonctions mathématiques afin de décrire le comportement d'un « système ouvert ».

Est-il étonnant de conclure à l'irréductibilité et à la nouveauté d'un comportement alors que la base de l'explication utilise des modèles supposant des bifurcations et une sensibilité aux conditions initiales ? Retrouvons-nous dans cette approche, des « caractéristiques propres » au collectif décrit, aux individus qui le composent, à leurs relations avec le milieu extérieur, ou bien celles de nos propres hypothèses, théories et modèles ? L'asymétrie apparente que nous avons signalée semble accompagner une certaine circularité analytique, bref, une tautologie, dès lors que les notions d'irréductibilité et de nouveauté sont en jeu. *Sortir de* suppose dans ce cas une variation par rapport à un observateur, mais aussi un collectif, des individus qui le composent, un environnement, et l'articulation qui les relie dans l'explication produite par des experts selon des critères de pertinence inter-subjectivement définis et stabilisés. Il s'agit d'une « double sortie », celle qui intervient d'abord par rapport aux individus en ce sens qu'une nouveauté devient assignable au collectif, une seconde relativement à un cadre d'observation par fluctuation de formes et de mouvements.

Le lien fait avec l'auto-organisation et la notion de « collectif » me permet de revenir à la chimie. Les chimistes connaissent mieux de nos jours cette notion. De la thermodynamique des phénomènes non réversibles étudiés par le Nobel de chimie Ilya Prigogine aux auto-assemblages en chimie supramoléculaire élucidés par le Nobel de chimie Jean-Marie Lehn ; de la synthèse de principe actif par micellisation à celle de nano-composés par précipitation de particules céramiques⁸⁴ ; des ensembles de corps chimiques manifestent des

⁸⁴ AIMABLE, ANNE. « Synthèse par précipitation de particules céramiques », *in* « Interfaces chimiques : de la pratique au concept », LLORED Jean-Pierre, SARRADE Stéphane, AIMABLE Anne, BRAYNER Roberta &

comportements collectifs qui *sortent du* simple amas agrégatif des ingrédients initiaux pris séparément. Lehn a par exemple montré comment les interactions de faible énergie entre molécules font émerger des comportements collectifs inédits en raison de couplages entre processus⁸⁵. Une différence importante semble néanmoins se profiler par rapport aux exemples précédents. Laquelle ? Pour répondre à cette question, je souhaite envisager un avant-dernier exemple issu de la biologie.

2.1.3 Le ver à soie : émergence, transformation et individuation

Considérons un ver à soie. Il grandit rapidement avant de s'enrouler dans un cocon. Après plusieurs semaines de transformation, un papillon *sort du* cocon, une *nouvelle forme* de vie *émerge*. Le dauphin, les étourneaux étaient déjà constitués, ils sortaient, individuellement ou collectivement, d'un champ de vision, d'un cadre d'observation en se signalant par un mouvement, une dynamique ou une forme nouvelle. Le papillon sort aussi d'un cadre d'observation mais il fait événement dans un autre sens. Lorsque j'observais, enfant, l'« éclosion » des cocons dans ma boîte à vers à soie, il y avait bien d'abord un cocon, blanc, fibreux, parfois un peu jauni, puis la percée et la sortie progressive du papillon. Le papillon n'est pas un ingrédient de départ si je puis m'exprimer ainsi, mais le résultat d'étapes nombreuses d'*individuation*, bref, la création d'un nouvel organisme vivant qui résulte d'une transformation sélective et spécifique. L'émergence est, dans ce cadre, liée à la notion de changement, de transition d'une forme de vie à une autre. Où veux-je en venir et que peut bien signifier « sortir de » en chimie d'abord et en chimie quantique ensuite ? S'agit-il d'une pratique liée à un problème d'articulation comme je l'ai affirmé dès les premières lignes de cette thèse ?

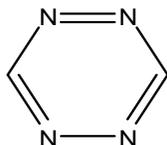
2.1.4 La s-tétrazine et ses dérivés : émergence, intervention et relations

Prenons un dernier exemple issu de la chimie cette fois, avant de proposer un premier bilan et d'envisager ensuite comment certains philosophes ont défini l'émergence en lien avec la chimie. Je considère l'exemple de la synthèse et de la caractérisation de la s-tétrazine et de certains de ces dérivés. Ces molécules ont été synthétisées en 2009 par mes anciens étudiants de BTS chimiste en stage à *l'Ecole Normale Supérieure de Cachan* au laboratoire de *Photophysique et Photochimie Supramoléculaires et Macromoléculaires* (UMR 8531).

ROZET Mathieu, in *La chimie, cette inconnue ?*, LLORED, Jean-Pierre (Dir.), HERMANN, Paris, à paraître en 2014.

⁸⁵ LEHN, Jean-Marie. *Supramolecular Chemistry: Concepts and perspectives*, Wiley VCH, 1995.

La 1,2,4,5-tétrazine communément appelée s-tétrazine peut être représentée de la façon suivante :



Cette molécule intéresse les chercheurs en raison principalement des propriétés optiques et électrochimiques de ses dérivés qui sont utiles pour la synthèse de nouveaux matériaux. La s-tétrazine peut être fluorescente en fonction de deux substituants qui lui sont ajoutés. Le composé est lui-même très faiblement fluorescent et photo-instable (il se décompose aisément en absorbant certaines radiations électromagnétiques). Soumis à des radiations dans les domaines de l'ultra-violet ou du visible, il peut se décomposer et changer de couleurs. Un dérivé clé pour ce type de chimie est par exemple :

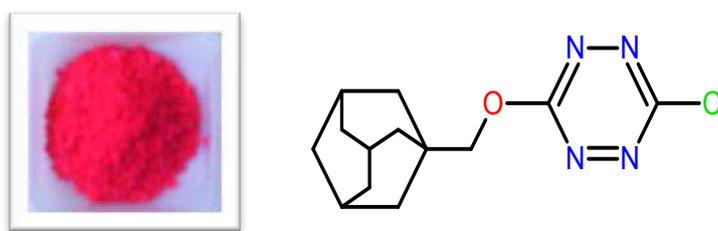


Figure 1 : Exemple de dérivé de la s-tétrazine : adamantane methoxy chloro-s-tetrazine et sa forme cristallisée après synthèse et purification par chromatographie sur colonne.

Les dérivés peuvent servir de « traceurs » ou de « capteurs » biologiques. Les propriétés de fluorescence sont en effet indirectement utilisées pour quantifier des traces de métaux lourds dans des effluents industriels et le seront bientôt dans l'analyse des formulations sanguines humaines. Il s'agit de fabriquer sur mesure des édifices moléculaires qui ont la taille et la nature chimique requises pour piéger sélectivement des ions (un ion est représenté en rouge dans la figure suivante) :

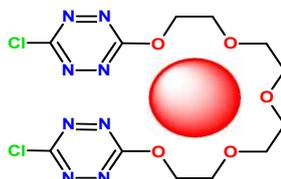


Figure 2 : Schéma simplifié d'un ion complexé par le dérivé cyclique de la s-tétrazine.

Les chimistes produisent par exemple les molécules suivantes⁸⁶ :

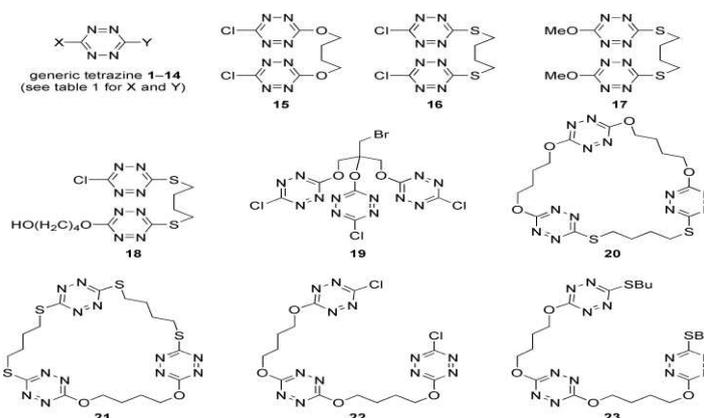


Figure 3 : Exemples de nouvelles molécules dérivées de la s-tétrazine qui formeront un nouvel édifice moléculaire comportant l'ion à doser.

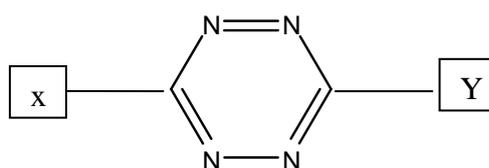
Chaque dérivé de la s-tétrazine est *unique* et ses caractéristiques physico-chimiques *dépendent* des substituants greffés à la s-tétrazine et d'opérations chimiques ou physiques d'analyse. Plusieurs voies de synthèse utilisant des corps chimiques différents peuvent mener au même produit final. Les philosophes évoqueraient une *sous-détermination* des ingrédients à partir de la molécule finale souhaitée ou une *réalisation multiple* à partir de corps chimiques différents de la nouvelle entité. L'essentiel est de signaler que le nombre et la nature des opérations chimiques peuvent changer et que les méthodes de synthèse peuvent varier. Le parcours de synthèse qui mène des ingrédients initiaux aux corps chimiques finaux, bref, les actes des chimistes, leurs interventions sont *inéliminables*. Une autre façon d'agir, un changement dans le protocole (une modalité de chauffage, un débit d'eau dans un réfrigérant, un ordre et une vitesse d'ajout des corps en présence, etc.), le choix d'un nouveau fournisseur qui implique une nouvelle provenance d'un réactif voire un changement dans sa méthode d'obtention, un flacon laissé ouvert, « l'âge » des produits, la dextérité des expérimentateurs, et j'en passe, sont autant d'éléments décisifs dans une transformation chimique. Le passage d'un corps chimique à un autre dépend à la fois du chemin suivi et de très nombreuses sources de changement possibles qui modifient la nature des espèces chimiques formées et influencent le rendement de la synthèse. La clause *ceteris paribus*, si nécessaire aux raisonnements philosophiques, est difficile à obtenir, voire impossible à vérifier, en chimie ! Je reviendrai sur

⁸⁶ YONG-HUA G., MIOMANDRE F., MEALLET-RENAULT R., BADRE S., GALMICHE L., TANG J., AUDEBERT P. & CLAVIER G. « Synthesis and Physical chemistry of s-Tetrazines: Which Ones are Fluorescent and Why ? », *Chemical European Journal of Organic Chemistry*, 2009, pp. 6121-6128.

ce point lorsque sera évoquée son utilisation par les philosophes qui utilisent des exemples issus de la chimie pour étoffer leur approche de l'émergence.

Il est par ailleurs possible de mettre en évidence des *schèmes de covariation* entre les « propriétés » des substituants et celles de la molécule synthétisée. Une *corrélation* est par exemple établie entre le comportement électrodonneur ou électroattracteur du substituant greffé au cycle de la s-tétrazine et la propriété globale de fluorescence. Les chercheurs corrélient le *type de capacité* à donner ou à prendre des électrons du substituant (effet mésomère attracteur ou donneur, effet inductif donneur ou attracteur⁸⁷) avec l'émission de fluorescence par l'entité obtenue. Si le substituant est greffé par l'intermédiaire d'un atome d'oxygène, la fluorescence sera possible, si un atome de soufre est utilisé, la fluorescence ne sera pas constatée. Le tableau suivant extrait de la publication précédente le montre très bien (HUANG-HUA *et al.*, p. 6125) :

Sustituant X	Sustituant Y	Absorbance dans l'UV-visible			Fluorescence $\lambda^{\text{émis}}$ (nm)
		λ_1^{abs} (nm)	λ_2^{abs} (nm)	λ_3^{abs} (nm)	
OCH ₃	OCH ₃	524	345	275	575
OCH ₃	O(CH ₂) ₄ OH	526	347	Non observée	572
OCH ₃	SCH ₃	528	394	Non observée	Non observée



Cette étude menée dans le solvant dichlorométhane montre la singularité de chaque dérivé de la s-tétrazine en fonction du mode d'action envisagé (une voie de synthèse pour passer d'un composé à un autre, une irradiation spécifique à l'aide d'un laser et l'étude de la réponse moléculaire par le biais de la spectroscopie moléculaire, etc.). En conclusion, il n'y a aucune indépendance des propriétés et des niveaux d'organisation (microscopique, mésoscopique, macroscopique) par rapport aux modes d'accès, tout dépend des instruments, des protocoles,

⁸⁷ Les doublets libres d'électrons de l'oxygène peuvent être « donnés » au cycle de la s-tétrazine, les chimistes parlent alors d'effet mésomère donneur. Un échange d'électrons peut aussi se faire par le biais d'une liaison chimique, les chimistes parlent alors d'effets inductifs donneurs ou attracteurs. Pour des développements plus fins, se référer au livre de HUHEEY James, KEITER, Ellen & KEITER, Richard. *Chimie inorganique, op. cit.*

de la synthèse, bref, de relations entre corps chimiques, instruments et ondes que le savoir-faire des chimistes rend possibles. Ces synthèses sont le résultat de très nombreuses étapes (interventions) comme le montre le schéma réactionnel ci-dessous :

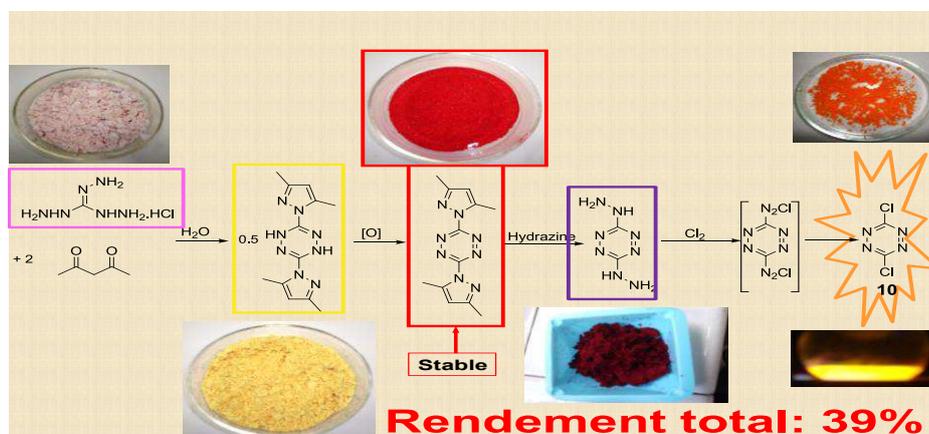


Figure 4 : Synthèse de la dichloro-s-tétrazine (à gauche, composé n°10)⁸⁸.

Le composé final est ensuite purifié par chromatographie colonne et est caractérisé par résonance magnétique nucléaire, spectrométrie infrarouge, mesure d'un point de fusion, spectrophotométrie d'absorption moléculaire, étude de la fluorescence, et d'autres techniques d'analyse éventuelles. La chimie est un bien un « art des circonstances » comme l'écrit Isabelle Stengers⁸⁹, chaque étape relève d'un savoir-faire, d'une estimation et d'une connaissance, liés à une pratique de terrain. Il faut choisir, modifier, travailler, purifier, recouper des informations, puis changer, revenir, purifier, analyser et interpréter. Une nouvelle molécule *sort de* cet ensemble d'actes, elle émerge de circonstances multiples et hétérogènes que le chimiste évalue et utilise pour réussir une transformation.

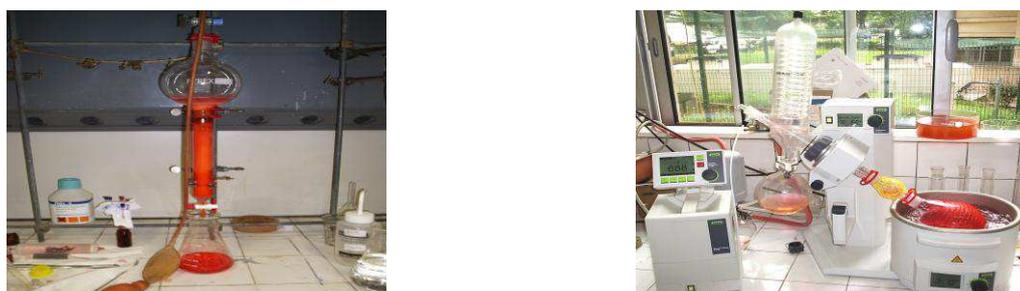


Figure 5 : Purification de la dichloro-s-tétrazine par chromatographie sur colonne (figure de gauche) et élimination du solvant dichlorométhane par utilisation d'un évaporateur rotatif à droite⁹⁰.

⁸⁸ MARCILLAUD, Benoît. « Synthèse de dérivés de la s-tétrazine », 75 pages, Rapport de stage de BTS chimiste, Académie de Clermont-Ferrand, 2009.

⁸⁹ STENGERS, Isabelle. « L'affinité ambiguë : le rêve newtonien de la chimie du XVIII^e siècle », in *Éléments d'histoire des sciences*, Michel Serres (Dir.), Bordas, Paris, 1989.

⁹⁰ MARCILLAUD, Benoît. « Synthèse de dérivés de la s-tétrazine », *op. cit.*

Une caractéristique qui *sort de* la réaction entre corps chimiques est la fluorescence moléculaire qui dépend aussi du solvant utilisé, bref du milieu environnant la molécule, ainsi que de l'état physique de l'échantillon. La fluorescence de certains dérivés est forte lorsque l'échantillon est sous forme liquide mais absente lorsqu'il se trouve à l'état solide. Les chimistes expliquent cette différence liée à l'état physique en rappelant que la distance entre les corps chimiques est plus courte à l'intérieur d'une structure cristallisée. La fluorescence d'un corps est ainsi absorbée, inhibée par les corps chimiques vicinaux et aucune fluorescence globale, à l'échelle de l'échantillon solide, n'est décelable ou n'*émerge* (merci de vous référer à la figure 6 ci-dessous). Un échantillon du *même* dérivé peut donc ne pas instancier une propriété de fluorescence selon les *circonstances*. Les chercheurs cherchent à rétablir cette propriété à l'état solide en augmentant la distance entre les corps chimiques en greffant par exemple un substituant volumineux à la s-tétrazine (merci de vous référer à la figure 7 ci-dessous).

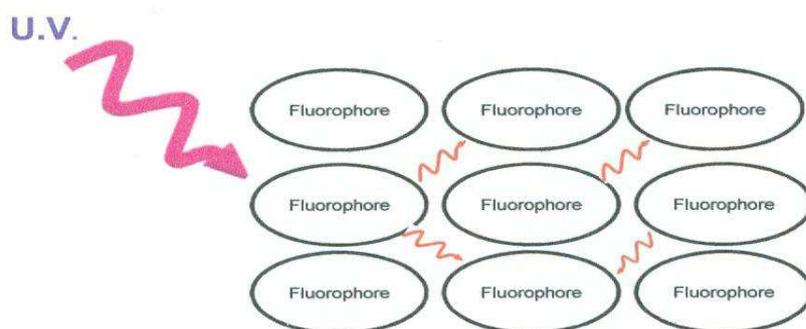


Figure 6 : Absence de fluorescence d'un échantillon à l'état solide

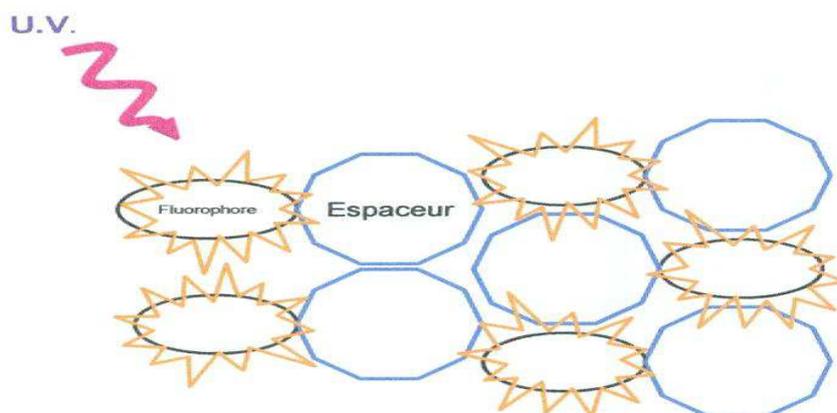


Figure 7 : Rétablissement de la fluorescence à l'état solide par synthèse d'un nouveau dérivé de la s-tétrazine.

L'émergence de la fluorescence dépend donc des *relations* entre corps chimiques à l'intérieur de l'échantillon et d'une sollicitation électromagnétique. L'état physique de

l'échantillon et la nature du solvant utilisé influencent, conditionnent ces relations possibles. Il faut donc aussi tenir compte du milieu dans lequel se trouve l'échantillon.

Par ailleurs, *aucun* ingrédient contenu dans le dérivé de s-tétrazine considéré n'instancie les propriétés de l'ensemble, ces propriétés sont seulement collectives. Il est toujours possible cependant de remplacer un substituant chimique par un autre en réalisant une synthèse ce qui a pour effet d'augmenter ou d'annuler certaines propriétés, comme je l'ai déjà montré à propos de la fluorescence. La s-tétrazine est très faiblement fluorescente, la fixation de deux « atomes » de chlore pour former la dichloro-s-tétrazine augmente fortement cette fluorescence et la rend utilisable en science des matériaux. En effet, la s-tétrazine non substituée (donc ne portant que des atomes d'hydrogène) est très faiblement fluorescente (environ 1% de rendement quantique de fluorescence⁹¹) et celle portant des groupements méthyles (CH₃) à peine plus (pas plus de 2 ou 3% de rendement quantique de fluorescence). En fait, ces deux dérivés sont photo-chimiquement instables. Sous irradiation lumineuse, leur voie de désexcitation majoritaire est la photo-décomposition. Ainsi, la s-tétrazine (notée H-Tz-H) donne la réaction :



(Rendement quantique de photo-décomposition 99%)

et la diméthyl-s-tétrazine (Me-Tz-Me):



(Rendement quantique de photo-décomposition 50%)

En revanche, les dérivés synthétisés à l'ENS Cachan sont eux photo-stables (aucune photo-décomposition instanciée à ce jour) ce qui permet à la fluorescence de se produire sans concurrence majeure de la photo-décomposition comme c'est le cas pour les deux « dérivés parents » pour parler avec les chimistes. Une nouvelle *dynamique* interne entre phénomènes énergétiques concurrents (radiatifs et non-radiatifs) se met en place, et *sort de* cette nouvelle molécule à laquelle de nouveaux substituants ont été introduits par le biais d'une transformation chimique.

⁹¹ Le rendement quantique est le rapport du nombre de photons émis par une molécule par le nombre de photons absorbés. L'absorption de ces photons est à l'origine de transformations internes à la molécule qui provoqueront le phénomène d'émission.

L'énergie absorbée par la nouvelle entité peut impliquer un changement de longueur des liaisons de la molécule (selon la coordonnée de réaction CR⁹² dans la figure 8 ci-après, nous pouvons observer une rupture de liaison, une isomérisation, etc.). La fluorescence (transition entre états électroniques de même spin s'accompagnant d'une émission de photon) et la phosphorescence (l'émission de photon a lieu lors du passage d'un état électronique vers un état électronique de spin différent) sont les *processus* radiatifs qui accompagnent l'absorption. Le terme *processus* est le terme clé des explications formulées par les chimistes. Les transitions non radiatives sont : (i) la conversion interne (transition entre deux états électroniques de même spin) ; (ii) le croisement inter-système (transition entre deux états électroniques de spin différents) ; (iii) la redistribution d'énergie vibrationnelle (transition entre deux états vibrationnels dans un même état électronique c'est-à-dire le passage d'un mode de vibration à un autre pour une même énergie des électrons dans la molécule). Les processus chimiques comme la photoisomérisation sont « ultrarapides » (ils se déroulent souvent dans des temps inférieurs à une picoseconde). Les transitions radiatives ont lieu avec des temps plus longs (la fluorescence a lieu entre 10⁻¹² et 10⁻⁶ seconde après l'absorption de photons et la phosphorescence commence entre 10⁻⁶ et 1 seconde après l'absorption). L'entité formée fait tenir ensemble des changements associés à des temporalités hétérogènes. Les parties, le tout et le milieu extérieur sont reliés multiplesment par des liens dynamiques. « Sortir de » implique donc d'envisager la dépendance mutuelle de certaines temporalités. La continuité apparente est le résultat de discontinuités sous-jacentes et interdépendantes, le schéma semble s'inverser par rapport à l'émergence du dauphin qui nécessitait pour être comprise de discerner une continuité derrière la discontinuité apparente.

Les processus d'échange d'énergie de la molécule avec son environnement (molécules semblables, autres corps chimiques, champs électromagnétiques) sont modifiés et stabilisés sous certaines conditions. Une contrainte imposée par une opération chimique sur la structure globale entraîne un réajustement des modes d'échanges d'énergie les uns par rapport aux autres. L'usage de la fluorimétrie et des spectroscopies résolues dans le temps permettent d'inférer ces modifications de la dynamique énergétique moléculaire à partir des spectres obtenus. Le diagramme de Perrin-Jablonski présenté à la figure 8 ci-après permet d'illustrer ce propos. Il modélise les échanges d'énergie d'une molécule. Différents types de transformations peuvent avoir lieu selon l'énergie des électrons dans cette molécule.

⁹² La coordonnée de réaction est une coordonnée monodimensionnelle abstraite qui représente l'évolution d'un processus chimique le long d'un « chemin » de réaction. Se référer au livre : Atkins, Peter & De Paula, Julio. *Atkins's Physical Chemistry*, Ninth Edition, The University of Oxford Press, Oxford, 2009. Elle est la modélisation de la dépendance des transformations à « l'histoire » de la synthèse.

L'émergence d'une nouvelle molécule ou d'une nouvelle caractérisation relationnelle est liée à ces notions d'état d'énergie et de temporalités qui conditionnent et rendent possibles les explications des chimistes. Ce diagramme articule une entité, ses parties, et son milieu extérieur dans un même discours. Gardons à l'esprit cette coprésence dynamique et constitutive des trois niveaux de description pour la suite de notre thèse.

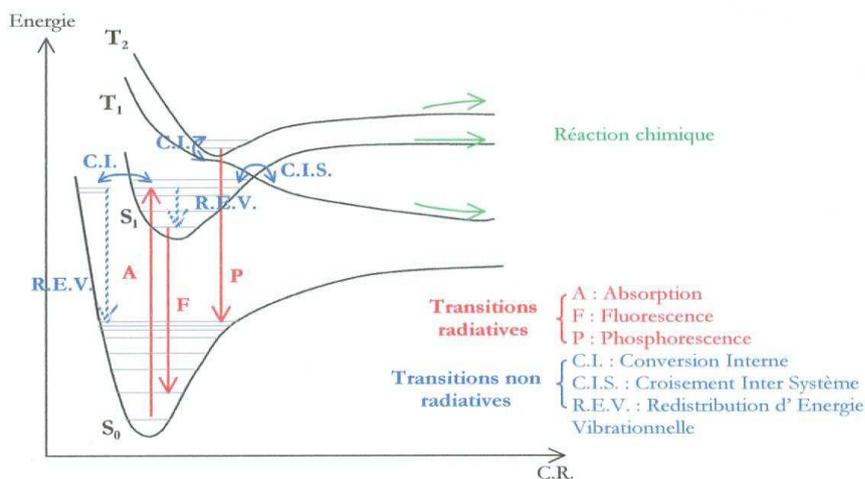


Figure 8 : Processus énergétiques moléculaires⁹³. Rappel : «C.R.» signifie «chemin de réaction».

A l'intérieur d'une classe de composés (les chimistes préfèrent le mot de « famille ») et par l'intermédiaire de types de transformations spécifiques (substitutions électrophiles aromatiques, réaction de Diels-Alder, attaques « ipso » c'est-à-dire sur une position déjà substituée, photocyclisation, etc.), les chimistes modulent et optimisent des propriétés relationnelles (nulle fluorescence ne peut être observée sans action radiative préalable sur un échantillon de molécules !) en fonction de leur projet. Ce faisant, ils mettent en place des savoir-faire et des banques de « données » relatifs à leurs modes d'intervention. Ils classent des corps chimiques à l'intérieur de classes identifiées par le biais d'opérations chimiques et de types de réactivité chimique. Ils classent ainsi les composés relativement à des molécules de référence dont ils connaissent les caractérisations dans tel ou tel contexte.

Si aucun des ingrédients du dérivé de la s-tétrazine étudié n'instancie la moindre propriété identifiable au niveau de l'entité globale, cela n'empêche pas les chimistes d'établir des corrélations entre différentes entités et de développer des discours méréologiques qui tentent de rationaliser, le plus souvent *a posteriori*, une évolution d'une « propriété »⁹⁴ collective à

⁹³ COTE-BRUAND, Isabelle. *Etude théorique de la photophysique et de la photochimie de composés de coordination*, 183 pages. Thèse de doctorat en chimie quantique, Université Louis Pasteur Strasbourg I, 2002.

⁹⁴ J'écris le mot « propriété » entre parenthèses pour signaler que je vais discuter le choix de ce terme ultérieurement. Il ne sera pas forcément écrit systématiquement entre parenthèses dans la suite par mesure de simplicité. Ce qui « propre à » est à rattacher à un « substrat » en tant que tel. En ce sens, le mot de propriété

l'intérieur d'une classe de composés définie par la similarité des comportements chimiques par rapport à des modes d'intervention (instruments ou autres molécules qui permettent une action médiée sur un collectif particulier de molécules). Des schèmes de *covariation* entre certaines propriétés globales de la s-tétrazine substituée sont mis en évidence en fonction de la nature chimique des substitutants greffés. Par exemple, les chercheurs établissent la corrélation qui suit entre une *différence* d'énergie électronique moléculaire⁹⁵ et une *différence* de potentiels électrochimiques, c'est-à-dire une grandeur quantifiant la *capacité* d'échange d'électrons de l'entité globale formée :

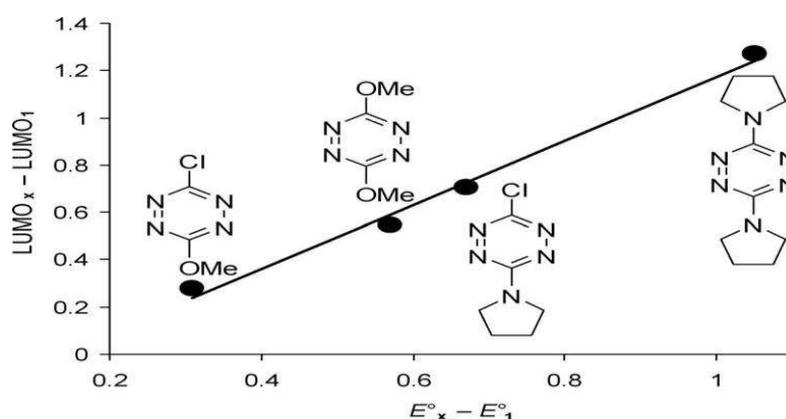


Figure 9 : Corrélation entre propriétés collectives. Les différences sont faites par rapport aux grandeurs associées à la dichloro-s-tétrazine prise pour référence (LUMO₁ et E₁⁰)⁹⁶. L'indicateur de fiabilité de la linéarisation obtenue est élevé (voir publication d'origine).

Cet exemple illustre bien la façon dont les chimistes travaillent. Les composés et leurs « propriétés » sont étudiés les uns par rapport aux autres, ils sont classés relativement à des relations mutuelles entre composés ou entre « propriétés ». Ici une référence est prise, celle de

renvoie à une description du monde peuplé de corps chimiques qui ont leurs propres caractéristiques indépendamment de nos actions. En accord avec Denis Diderot, je montrerai, qu'au-delà des habitudes langagières, un corps chimique participe à un pluriel de caractérisations qui se substitue à la recherche d'une essence. Une « propriété » est indissolublement liée au mode d'opération chimique duquel elle est relative. Il n'y a pas de fluorescence sans irradiation préalable, pas de corps chimique sans les transformations et les opérations requises pour le synthétiser ! Je vais y revenir mais je tenais à clarifier ce qui est déjà présent dans les paragraphes précédents.

⁹⁵ LUMO signifie « Lowest Unoccupied Molecular Orbital » que je traduis par « plus basse orbitale moléculaire non occupée ». J'étudierai précisément les orbitales moléculaires dans une partie ultérieure de la thèse. Pour l'instant, il est simplement nécessaire de savoir qu'il s'agit d'un outil analytique qui permet d'étudier la répartition, en termes d'énergie, des électrons sur l'ensemble de la molécule comprise comme une entité. Il s'agit du premier niveau d'énergie vacant disponible, c'est-à-dire non encore « occupé » par des électrons comme le disent les chimistes.

⁹⁶ YONG-HUA, G. *et al.*, « Synthesis and Physical chemistry of s-Tetrazines: Which Ones are Fluorescent and Why ? », *op. cit.*, p. 6124.

la molécule de base qui sert à synthétiser toutes les autres de la série étudiée, à savoir la dichloro s-tétrazine, et les chimistes établissent ensuite une corrélation entre deux différences calculées par rapport à cette « référence ». Selon la nature des substituants utilisés lors de la synthèse (c'est-à-dire selon la nature des réactifs chimiques), ils établissent une modulation des propriétés et quantifient leur covariation. Cette démarche méréologique (propriété d'un tout par rapport à des parties) est hautement relationnelle !

Sortir de, émerger, signifie donc *dépendre de*, au sens *d'être corrélé à*, tout en étant nouveau, c'est-à-dire tout en étant le résultat, inédit, d'une transformation chimique, d'une réaction entre corps chimiques, différents ou pas. Comme pour le cas du papillon issu du ver à soie, il y a une dépendance du papillon par rapport au ver à soie, une transformation de l'un en l'autre *et* une nouveauté qualitative : l'apparition d'une nouvelle entité. Bien entendu, la transformation est le fait de l'action humaine dans le cas de la chimie. Cette action *contraint* les évolutions possibles comme le ferait l'évolution dans le cas de la biologie. L'invocation d'un *mode de contrainte extérieure* est nécessaire pour clore le raisonnement et fermer la possibilité d'une réduction entendue comme une déduction des propriétés de l'entité à partir de sa base d'ingrédients isolés ou mis en relation. Dans les deux cas, une articulation est à l'œuvre qui met en jeu une entité, ce qu'elle contient, le milieu dans lequel elle évolue (un solvant, un écosystème, une cuve en spectrophotométrie, un réacteur en production, etc.) et des circonstances (météorologie, température, état physique, provenance des produits, modalités du protocole, etc.).

Emerger, sortir de, dépend donc, dans ces cas précis, de relations entre niveaux d'organisation ou de description, je verrai plus tard quel terme il est préférable de choisir le cas échéant, définis non intrinsèquement mais en lien avec des modes d'intervention différents. Lorsqu'un chimiste intervient par le biais d'un solvant sur l'échantillon à dissoudre, il mesure par ailleurs une évolution des propriétés spectrophotométriques par le biais d'un spectrophotomètre d'absorption moléculaire (augmentation de l'intensité des signaux qualifiée d'effet hyperchrome ; diminution de l'intensité des signaux qualifiée d'effet hypochrome ; diminution des longueurs d'onde qualifiée d'effet hypsochrome ; augmentation des longueurs d'onde, effet dit bathochrome ; disparition de certaines bandes d'absorption ou apparition d'autres, etc.).

Ces propriétés concernent des grandeurs molaires, un échantillon contenu dans une cuve d'un spectrophotomètre d'absorption moléculaire contient une très grande quantité de corps chimiques même si, à notre échelle, le volume inférieur à 1 mL paraît petit. Le chimiste infère ensuite des informations sur l'entité prise dans ce collectif, informations qu'il stabilise par

ailleurs en la confrontant à un ensemble vaste de résultats d'interventions diverses (spectre RMN du proton, du carbone 13, spectre infrarouge, fluorimétrie, modèles quantiques hétérogènes, spectroscopies résolues dans le temps, modèles semi-classiques, savoir-faire des chimistes, etc.). Le chimiste articule un réseau étendu d'éléments hétérogènes pour agir, expliquer et transmettre son savoir-faire. Une nouvelle fois, il relie une entité appartenant à un collectif, ce qu'elle contient et ce qui lui est extérieur. A aucun moment, l'entité ne dépend uniquement des parties qui la constituent.

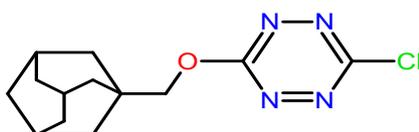
Le constat précédent reste d'actualité y compris dans le cadre des nouvelles pratiques que nous subsumons sous le vocable « nanotechnologies ». Une molécule peut, par exemple, être déplacée dans l'espace par un instrument, en l'occurrence un microscope à effet tunnel. Cette *individuation* des corps chimiques est inédite dans la mesure où, depuis toujours, les chimistes synthétisent et analysent des échantillons qui contiennent des milliards de corps chimiques invisibles à notre échelle. Il ne faut pas oublier que la fonction que doit remplir cette entité chimique (souvent appelée nano-machine) dépend de la relation entre cette entité et le milieu qui lui est associé (microscope d'un type particulier, molécules voisines, transferts d'énergie, dispositifs permettant de générer un vide puissant, etc.), ainsi que d'un compromis obtenu entre les intentions des chercheurs et les opérations qu'ils réalisent. La molécule cible est en relation avec une surface d'un microscope, c'est-à-dire avec un collectif d'autres corps chimiques.

L'individuation est le résultat d'une technologie qui met en relation des échelles de grandeur différentes – une entité et une partie d'un instrument. Les échelles de grandeur et les temporalités des transferts énergétiques induits entrent en scène. Du diagramme de Perrin-Jablonski aux pratiques nanochimiques, un ensemble de corps chimiques, d'instruments, de procédés, et de temporalités sont constitutivement co-dépendants. Par ailleurs, des caractérisations inédites sont mises en évidence, dans la mesure où les « lois quantiques semblent ne pas être subies » à cette échelle d'action pour parler avec les chercheurs. « Sortir de » dépend donc des échelles de temps et d'action dans lesquelles les chimistes sont capables d'opérer.

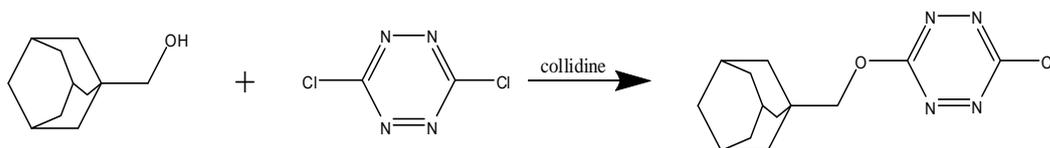
Parmi toutes les différences qui peuvent apparaître entre le cas du papillon et celui de la classe des composés issus de la s-tétrazine, il y en a une essentielle pour notre étude, elle est liée aux façons de faire des chimistes par mises en relation et classification par type de réactivité, c'est-à-dire par type d'action ou d'intervention. Il n'est pas possible d'affirmer que la fluorescence soit une propriété, parmi d'autres, qui émerge dans le cas de la dichloro-s-tétrazine car elle est instanciée, même très faiblement, par certains corps chimiques qui

permettent son obtention. Cette fluorescence n'est pas nouvelle au sens d'une instantiation qui serait inédite, elle sera néanmoins très fortement amplifiée. A l'intérieur d'une classe de composés, l'acte chimique vise à moduler ces instantiations pour atteindre un objectif qui, lui, sera inédit, comme par exemple le piégeage sélectif d'un ion de taille requise qui permet de le doser. En revanche, aucun des ingrédients d'une entité moléculaire n'instancie effectivement la moindre propriété collective. Une approche qualitative de la nouveauté permet donc de distinguer la fluorescence de la capacité de piégeage d'une entité. Ce faisant, le chimiste fera appel à des raisonnements reliant l'entité à ses parties afin de rendre ses travaux intelligibles. De quelles « parties » s'agit-il ? A quoi se réfère-t-il ?

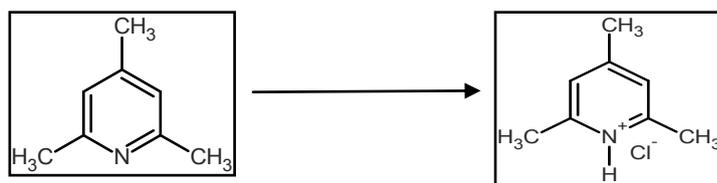
Il faut bien distinguer deux types de « parties » dans ce cas, celles liées au résultat d'une analyse mentale qui consiste à dissocier la molécule en parties séparées. C'est typiquement ce que font les chimistes dans le cadre d'une « rétrosynthèse », ils utilisent leur savoir-faire et les corrélations qu'ils ont établies sur la base d'analogies, pour identifier et choisir, des « synthons », c'est-à-dire des corps chimiques plus réduits, qu'ils feront réagir pour former le composé souhaité. Il s'agit donc de partir de molécules plus simples, de préférence disponibles au laboratoire, stables, peu toxiques et peu onéreuses pour réaliser la synthèse de la molécule recherchée en une ou plusieurs étapes. Les parties ainsi désignées sont les groupements, les substituants qui vont être reliés entre eux, ou des parties au sens d'étapes d'une synthèse qui en comporte plusieurs. En partant de l'adamantane methanoxo chloro-s-tétrazine :



Il est possible de remonter aux deux synthons suivants qui réagissent en présence de collidine (2, 4,6-triméthylpyridine) :



Sachant que la collidine capte un proton « H⁺ » pour former le sel chloré (2, 4, 6-triméthylpuridinium choride) suivant :



Dans le réacteur, il peut y avoir toutes ces molécules, elles sont les « parties » d'un mélange réactionnel, les *médiateurs* d'une série de transformations.

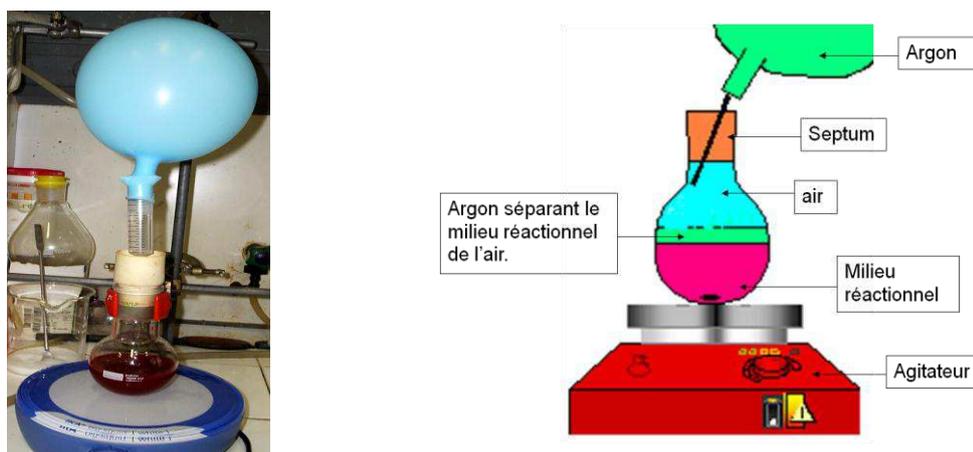


Figure 10 : Synthèse de l'adamantane méthanoxy chloro-s-tétrazine⁹⁷.

Les parties du mélange (dont un réactif est déjà fluorescent, à savoir la dichloro-s-tétrazine) sont ensuite séparées pour obtenir le produit final, c'est l'étape de purification⁹⁸. Les chimistes peuvent utiliser un dispositif comportant deux phases. Une phase solide dite « stationnaire », en l'occurrence la poudre de silice dans le cas présent, et une phase « mobile », qui est versée par le haut de la colonne et qui percole à l'intérieur de la phase solide (se référer à la figure 11 ci-dessous). La phase mobile est typiquement un mélange de solvants de polarités différentes qui permet de fixer une polarité globale permettant la meilleure séparation possible dans les conditions de l'expérience. Le composé formé lors de la synthèse précédente est d'abord dissous dans la phase mobile et l'ensemble s'écoule par gravité le long de la colonne. Les différents corps chimiques présents n'*interagissent* pas de la même façon avec la silice car ils sont différents en termes de structure et de polarité. Ils ne s'écouleront donc pas à la même vitesse et seront recueillis à des instants différents au bas de la colonne. La colonne permet ainsi de séparer les constituants d'un mélange et de les *individualiser* de façon *opératoire*.

⁹⁷ MARCILLAUD, Benoît. « Synthèse de dérivés de la s-tétrazine », *op. cit.*

⁹⁸ *Ibid.*

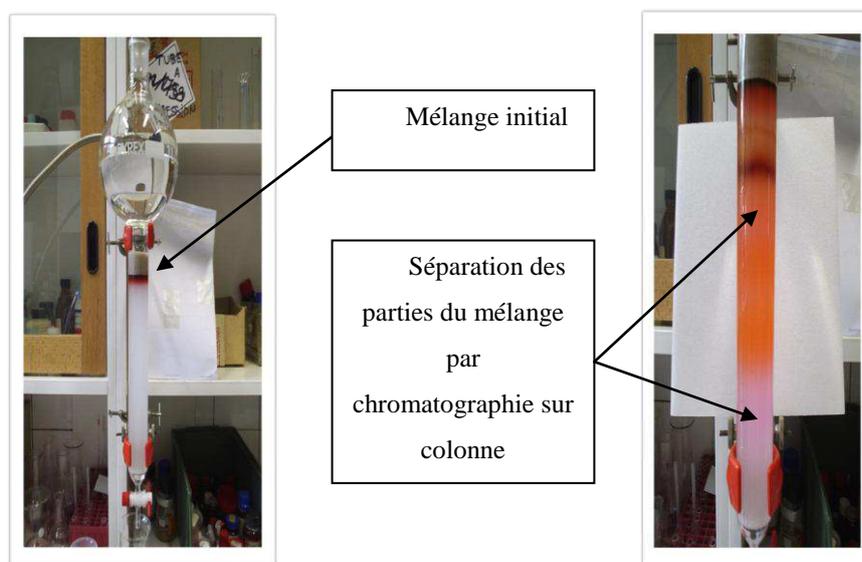


Figure 11 : Purification par chromatographie sur colonne.

Le composé souhaité, une fois séparé des autres « parties » du mélange, est constitué en effet de parties (N, O, C, H) qui, isolées, ne manifestent aucune fluorescence. Où veux-je en venir ? Je souhaite simplement établir que la notion de parties est très relative et à chaque fois liée à un mode d'intervention donné (une synthèse multi-étapes dans un réacteur, une purification par séparation le long d'une colonne de chromatographies). Ce n'est pas tout ! Selon la méthode utilisée pour caractériser un composé (IR, RMN du proton ou du carbone 13) de nouvelles parties apparaissent ! Les parties dépendent de l'instrumentation, Rom Harré parle d'« affordances », c'est-à-dire dispositions à s'actualiser sous des aspects que détermine la structure même du projet d'investigation⁹⁹. Je vous propose de considérer deux spectres de la molécule purifiée précédente obtenus par spectrométrie infrarouge et résonance magnétique nucléaire afin de préciser la relativité de la notion de partie en lien avec une instrumentation et la notion d'émergence. Envisageons tout d'abord le spectre infrarouge de la molécule précédente (l'adamantane méthanoxy chloro-s-tétrazine). Ce spectre est représenté à la figure 12 suivante :

⁹⁹ HARRÉ, Rom. *Varieties of Realism*, Basic Blackwell, 1986.

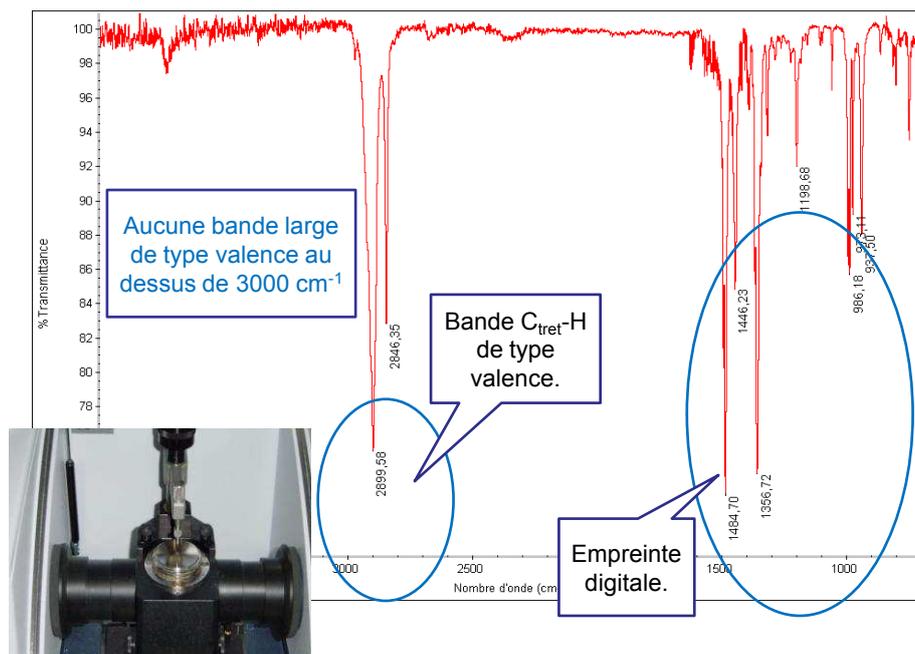


Figure 12 : Spectre infrarouge de l'adamantane méthanoxy chloro-s-tétrazine.

Des signaux *sortent de, émergent* d'un bruit de fond pour des valeurs repérées sur le spectre par une grandeur en abscisse appelée nombre d'ondes « σ » (qui correspond à l'inverse d'une longueur d'onde λ). La grandeur représentée sur l'axe des ordonnées correspondant à la transmittance T qui est égale au rapport de l'intensité I transmise par l'échantillon sur l'intensité I_0 qu'il a reçue. Plus précisément¹⁰⁰ :

$$T = \frac{I}{I_0} \times 100 \text{ et } \sigma = \frac{1}{\lambda}$$

Une valeur de la transmittance égale à 100 signifie qu'aucune énergie n'a été absorbée par l'échantillon. Une bande apparaît sur le spectre lorsqu'une partie de l'énergie incidente a été absorbée (T inférieure à 100). Les chimistes expliquent cette absorption par le biais d'un modèle qui considère une liaison chimique comme un oscillateur harmonique (loi de Hooke). L'énergie absorbée fait entrer la liaison chimique « en résonance » et permet soit une vibration le long d'une liaison chimique (vibration d'élongation ou de valence), soit une déformation d'un angle de liaison (vibration de déformation d'angle qui peuvent entraîner des mouvements de rotation ayant une symétrie particulière). Les chimistes disent et écrivent que pour une molécule « polyatomique », les modes de vibration sont nombreux. Ils se placent donc dans le cadre où une molécule est décrite par le biais d'atomes associés entre eux.

¹⁰⁰ SILVERSTEIN, R.M., BASSLER, G.C., MORRILL, T.C. *Spectrometric identification of organic compounds*, Fifth edition, John Wiley & Sons, INC, 1991.

La zone correspondant aux nombres d'ondes de valeurs supérieures à 1500 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation. Elles permettent d'identifier une liaison ou un groupement fonctionnel. Ils considèrent en effet les différentes liaisons comme localisées entre deux atomes et indépendantes les unes des autres (théorie du lien de valence de Pauling que nous évoquerons ultérieurement). Par exemple, il est possible d'identifier la présence d'une liaison « C-H » sur le spectre « vers » 2800 cm^{-1} comme le disent les chimistes. L'absence d'une bande est aussi révélatrice. Dans notre exemple, l'absence de la bande liée à la vibration d'élongation de la liaison « O-H » permet de montrer que la réaction chimique a bien eu lieu dans la mesure où cette liaison est absente du produit formé alors qu'elle était présente dans le réactif initial.

La zone correspondant aux nombres d'ondes de valeurs comprises entre 600 cm^{-1} et 1500 cm^{-1} correspond aux vibrations de déformation d'angle et à certaines vibrations d'élongation moins énergétiques. Dans cette zone, des *couplages* de modes de vibration ont lieu et les liaisons chimiques ne peuvent plus être considérées indépendantes. Une certaine expérience est requise pour interpréter les spectres et déceler des informations sur la présence de certains groupements (C-Cl, NO_2 , etc.) et sur leur position dans la molécule si des isomères¹⁰¹ sont possibles. Cette partie est appelée « empreinte digitale » de la molécule et contient une multitude de bandes plus petites qui traduisent les couplages entre vibrations d'une part, et entre vibrations et rotations d'autre part. Dans notre cas, l'étude attentive révèle la formation d'une liaison « C-O » inédite par rapport aux réactifs et qui apparaît à 1198 cm^{-1} dans le spectre du produit final purifié, cette bande était « théoriquement attendue » dans l'intervalle $[1260-1000]\text{ cm}^{-1}$.

Des signaux *émergent*, sortent d'un bruit de fond. Les chimistes étalonnent l'appareil en enregistrant un spectre de référence en l'absence de produit (ils utilisent l'expression « faire le blanc » pour désigner cet acte préliminaire), ils enregistrent ensuite le spectre du produit souhaité. L'appareil retranche les deux signaux et propose le spectre final. Ces signaux sont le résultat d'une interaction entre le corps chimique et une onde infrarouge dont la longueur d'onde varie linéairement ou pas selon le type d'appareil (avec ou sans transformée de Fourier). Dans une partie du spectre, les signaux étaient prévisibles car ils correspondent à des vibrations de liaisons *quasi* indépendantes les unes des autres, le spectre est donc la somme des contributions des différents groupements fonctionnels. En ce sens, cette partie du spectre *résulte* des différentes contributions prises séparément. La partie « empreinte digitale » est

¹⁰¹ Corps chimiques qui ont la même formule brute mais des agencements spatiaux différents.

plus difficile à étudier selon les composés étudiés. Des signaux « nouveaux » émergent et sont interprétés par le biais de couplage non linéaires. Ils peuvent même être parfois prévus ou calculés par le biais de méthodes quantiques plus élaborées ou de modèles hybrides qui mêlent mécanique classique, mécanique quantique et savoir chimique.

Ce spectre peut-il être considéré pour autant comme déductible des modèles quantiques ? Une étude attentive de certaines méthodes quantiques nous permettra de montrer que la réponse à cette question est négative. Pour l'instant, retenons que les chimistes comparent des tables de données obtenues à l'intérieur d'une famille de composés pour mettre en évidence les différences structurales fines. Ces études comparées leur permettent de prévoir dans quelles zones de nombres d'onde les bandes seront décelables, voire de prévoir l'allure et l'intensité de ces bandes (fortes, moyennes, faibles).

Rien de vraiment « nouveau », me diriez-vous avec humour en rajoutant : « vous utilisez l'exemple de la spectrométrie infrarouge pour présenter les groupements fonctionnels comme des « parties » assignables d'une molécule dont l'identification relève d'une interaction avec une onde. Admettons qu'il s'agisse bien d'« affordances » et non de propriétés, vous n'êtes pas sans ignorer cependant que les groupements fonctionnels ont été mis en évidence bien avant que l'IR ne soit mise au point. Qu'avez-vous à répondre à cela et en quoi cette « partie » apporte-t-elle quelque chose de plus à votre recherche préliminaire d'un sens possible du mot émergence en chimie ? »

Je répondrais bien volontiers que les groupements fonctionnels ont bien été identifiés par le biais de réactions chimiques et d'une chimie comparée menées depuis le 19^{ème} siècle. De ce fait, leur identification est le fruit de mises en relations des corps chimiques entre eux et des étapes de purification nécessaires à leur isolement. Je répondrais également que si le spectre infrarouge est le résultat d'une interaction, il permet de stabiliser le savoir chimique précédemment établi en apportant une confirmation d'une autre nature. Ce faisant, il rend possible une consilience et ne se limite pas à une simple « colligation » de faits identiques, pour parler avec William Whewell¹⁰².

Ce n'est toutefois pas mon propos. Il s'agit ici d'établir la *relativité* de l'étude qui relie une entité à des parties que nous assignons par le biais de modèles, de théories ou d'analyses empiriques. Il s'agit aussi de montrer à l'aide de cette étude préliminaire que dès lors que le concept d'émergence est réduit à une réflexion portant sur les liens entre une entité et ses

¹⁰² WHEWELL, William. *Theory of Scientific Method*, op. cit.

parties, son analyse devient nettement plus délicate. Le spectre infrarouge montre que la notion d'émergence au sens de « sortir de » et aussi de « nouveauté non prévisible » peut dépendre de la méthode d'étude physico-chimique, et qu'à l'intérieur d'une même méthode, une définition de l'émergence peut ne pas être aussi immédiate qu'il y paraît aux premiers abords. Une partie du spectre est prévisible car elle est la somme de contributions liées à des parties considérées comme isolées les unes des autres. L'autre partie nécessite de faire appel à des couplages et ne peut ainsi être déduite de la connaissance de parties dont certaines caractérisations sont par ailleurs connues par le biais d'autres modes d'accès. Selon la quantité d'énergie absorbée, des liaisons chimiques peuvent être considérées comme indépendantes ou comme liées. Une partie du spectre est résultant alors que l'autre ne l'est pas dans le simple cadre du modèle de l'oscillateur harmonique. Tout est question de contexte, en l'occurrence de gammes de longueur d'onde dans le cas présent.

C'est seulement le long travail des chimistes qui permettra de recouper les informations et de stabiliser les données qui font « tenir ensemble » des synthèses chimiques, des modèles physico-chimiques hétérogènes, des opérations chimiques de purification, et d'autres savoir-faire comme celui lié à la préparation de l'échantillon. Il ne s'agit pas de définir une émergence, une fois pour toute, dans l'absolu, en l'abstrayant des pratiques dans lesquelles les nouveautés chimiques apparaissent. Il s'agit, bien au contraire, d'envisager la chaîne d'opérations chimiques dans laquelle la notion d'émergence pourrait acquérir un sens dans ce domaine d'activité scientifique. Il s'agit enfin d'étudier comment les chimistes articulent des connaissances liées à des groupements fonctionnels (des parties de l'entité étudiée), un échantillon composé de l'entité étudiée, et son milieu extérieur (l'onde IR et l'atmosphère dans laquelle est réalisé le spectre, l'air ou un balayage de diazote ou d'hélium gazeux pour chasser l'humidité ou le dioxygène qui pourrait réagir avec le corps étudié et fausser le spectre) pour expliquer la formation d'une entité inédite ou l'apparition d'une nouvelle caractérisation *relative* à un appareil selon *un* protocole précis.

Le chimiste Louis Bernard Guyton de Morveau¹⁰³ évoquait au 19^{ème} siècle, le « sang-froid » et la « circonspection » dont les chimistes doivent faire preuve afin de mettre au point leurs protocoles de synthèse et de valider leurs méthodes d'analyse. Si un concept

¹⁰³ GUYTON DE MORVEAU, Louis-Bernard. « Laboratoire », in *Encyclopédie Méthodique*. Chimie, Pharmacie, Métallurgie, Volume 4, GUYTON DE MORVEAU, L.-B., MARET, H., GUILLOT-DUHAMEL, J.-P.-F., FOURCROY, A.-F., CHAUSSIER, F., VAUQUELIN, N.-L., WILLEMET, P.-R., Paris, Panckoucke, 1805, p. 575.

d'émergence devait être mis en rapport avec la chimie, il ne pourra pas passer sous silence ce que font les chimistes au quotidien pour préparer, purifier et analyser leurs produits.

Pour finir, je souhaite insister sur cette notion de partie relative à une méthode d'analyse. L'action d'un corps sur un autre, l'interaction des corps par rapport à un instrument d'analyse ou de purification sont des termes centraux en chimie. Les corps chimiques sont considérés comme des matières actives, nombreuses et co-définies par le biais de méthodes de synthèse et d'analyse elles-mêmes co-dépendantes. Ce n'est pas tout car l'un, c'est-à-dire un corps chimique donné, peut aussi se révéler multiple, hétérogène. Qu'est-ce à dire ? Qu'il serait envisagé non plus comme un tout, une entité, mais à partir de ses éléments constitutifs, bref, de ses parties (groupements fonctionnels, réactifs d'un mélange, éléments chimiques entrant dans sa composition) ? Pas seulement dans la mesure où les parties que nous assignons au tout étudié dépendent elles-mêmes de la méthode utilisée. Prenons l'exemple de la résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ^1H) et du carbone (RMN ^{13}C). L'échantillon précédemment purifié par chromatographie colonne est placé sous l'effet d'un champ magnétique puissant et interagit avec une radiation électromagnétique de longueur d'onde située dans le domaine des ondes radio pour donner le spectre de RMN ^{13}C ci-après (figure 13) sur l'abscisse duquel des ensembles des noyaux de carbone présentent le même « déplacement chimique » par rapport à un composé de référence, le tétraméthylsilane (TMS). Ces informations qui résultent d'interaction entre la matière et une onde radio en milieu magnétique permettent de déterminer la structure du composé et d'évaluer son degré de pureté.

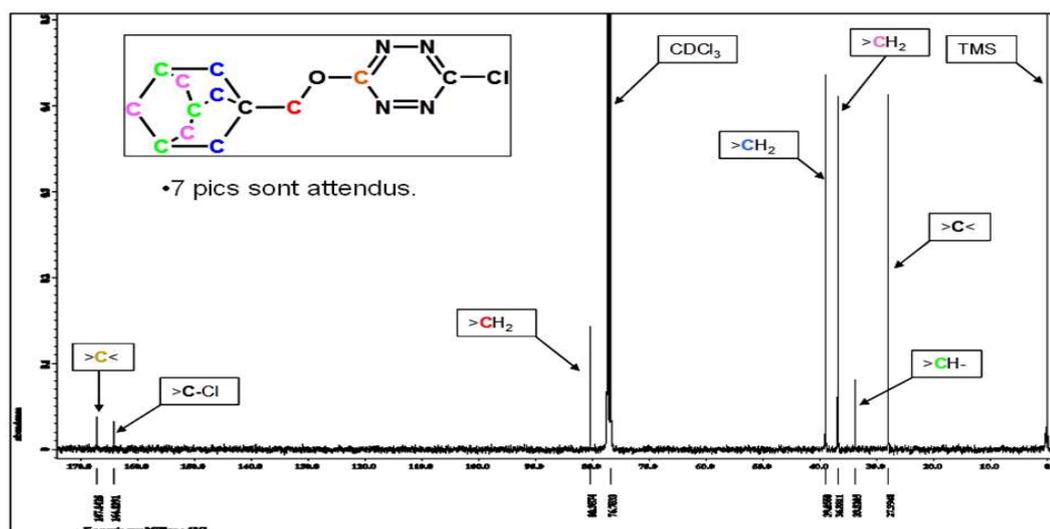


Figure 13 : Spectre de RMN ^{13}C . Expérience réalisée par mon étudiant Benoît Marcillaud à l'Ecole Normale Supérieure de Cachan (France). Reproduction autorisée par le professeur Pierre Audebert.

Selon les modèles en vigueur, le champ magnétique externe interagit avec les spins nucléaires de façon à générer deux types d'alignement possibles (parallèles ou antiparallèles) au champ magnétique. Ces deux alignements correspondent à deux états d'énergie différents. Une transition d'une forme d'alignement à l'autre est rendue possible par le biais d'une onde radio de longueur d'onde adaptée. Les spécialistes évoquent un phénomène de résonance. La longueur d'onde absorbée dépend du type d'environnement du noyau considéré. Chaque signal dépend donc de l'environnement local du noyau étudié (présence d'autres noyaux, distance entre noyaux, etc.). Les parties ici ne sont pas les différents atomes de carbone contenus dans la formule brute de la molécule mais des ensembles de noyaux chimiquement équivalents du point de vue de la RMN ^{13}C . La formule brute d'un composé ne permet pas d'inférer le nombre de pics qui apparaîtront sur le spectre. Ce dernier est lié au degré de symétrie de la molécule étudiée et donc à sa structure. Deux noyaux interchangeable par le biais d'une opération de symétrie (rotation, symétrie centrale, inversion) apparaîtront au même endroit sur le spectre. Des signaux nouveaux « sortent » du fond continu du spectre et signalent des noyaux de carbone qui absorbent la même quantité d'énergie de résonance.

Il ne s'agit pas ici de groupements fonctionnels, indépendants ou pas les uns des autres, qui interagissent avec une onde IR mais d'interactions magnétiques entre des noyaux et un champ magnétique extérieur à l'échantillon. Le RMN ^{13}C permet donc d'articuler des informations relatives aux différents noyaux de ^{13}C (parties de la molécule) en fonction de l'environnement moléculaire, c'est-à-dire d'une information liée à la structure de la molécule prise comme un tout sans oublier naturellement le champ magnétique extérieur, l'onde radio, le solvant dans lequel le composé est dissout ainsi que le tétraméthylsilane qui sert d'étalon (déplacement chimique nul sur le spectre). La caractérisation d'une nouvelle structure est donc un problème d'articulation entre une entité, une catégorie de « parties » indirectement dépendante d'une information relative au tout (environnement local), de la méthode utilisée, et du milieu extérieur à cette entité. Le tout, les parties interconnectées, le milieu extérieur sont simultanément pris en compte dans cette technique. Ce dispositif permet d'interagir avec tous les ensembles de noyaux en fonction de leur localisation et de leur connectivité.

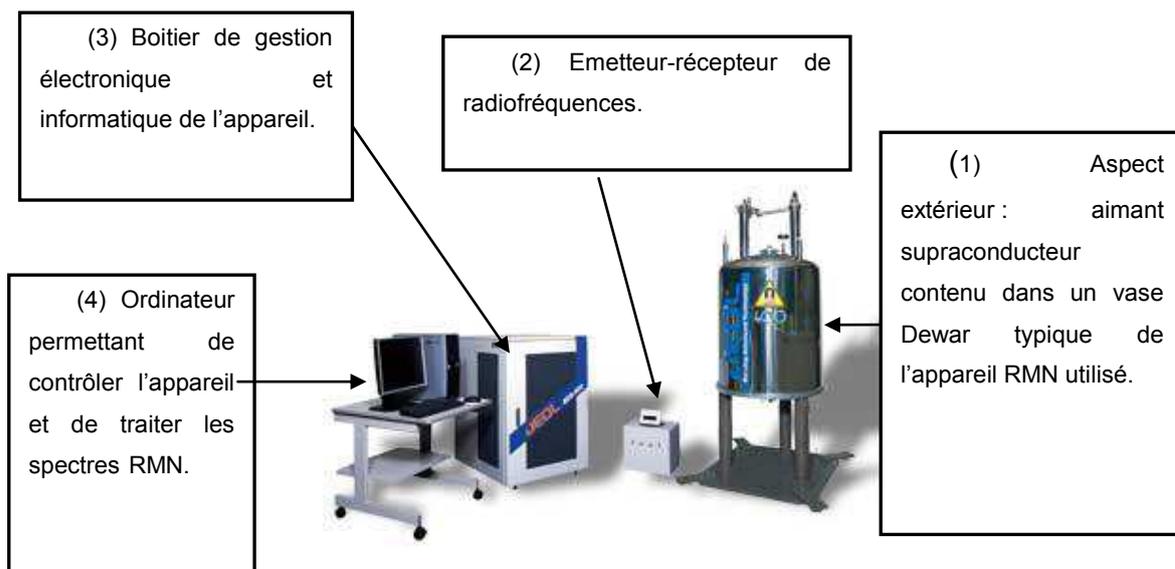


Figure 14 : Appareil de RMN. Autorisation accordée par l'ENS Cachan.



Figure 15 : Echantillon placé dans un tube borosilicé contenant un solvant spécifique.



Figure 16 : Passeur et dispositif d'introduction de l'échantillon. Autorisation accordée par l'ENS cachan.

Les différents noyaux signalés par des couleurs différentes à la figure 13 permettent aux chimistes de vérifier qu'ils ont bien obtenu le produit attendu. Ils obtiennent les résultats suivants :

Déplacement chimique (ppm)	Identification
27,9	>C<
33,8	>CH-
36,9	>CH ₂
39	>CH ₂
77,1	CDCl ₃ (solvant)
80,4	>CH ₂
164,1	>C-Cl
167,1	>C<

Cette attribution est le résultat du travail d'un logiciel qui compare tous les résultats obtenus au sein d'une même famille de composés et aussi de l'avis critique des chimistes avertis qui ont de l'expérience. Chaque noyau est individualisé au sein de la molécule. Il s'agit d'une partie de la molécule qui peut elle-même faire partie d'un ensemble de noyaux de même déplacement chimique dans ce contexte magnétique.

Il est inutile ici de raisonner en termes de partie isolées, le signal d'un noyau dépend du contexte moléculaire. L'émergence du signal est liée à cet environnement moléculaire pour ce type de RMN. Par ailleurs, chaque signal présente une « structure » fine qui reflète les différences de couplages magnétiques entre noyaux équivalents. Ces couplages permettent d'inférer des informations structurelles importantes. La résolution de ces couplages dépend de la fréquence de l'appareil de RMN utilisé. Un amas confus peut être résolu en une structure fine plus facilement interprétable en utilisant un appareil de plus haute fréquence. Une fois encore, la signature spectrale des parties dépend du contexte d'utilisation de la RMN.

Un spectre de RMN ¹H fait apparaître des ensembles de noyaux d'hydrogène chimiquement équivalents pour d'autres valeurs de déplacement chimique.

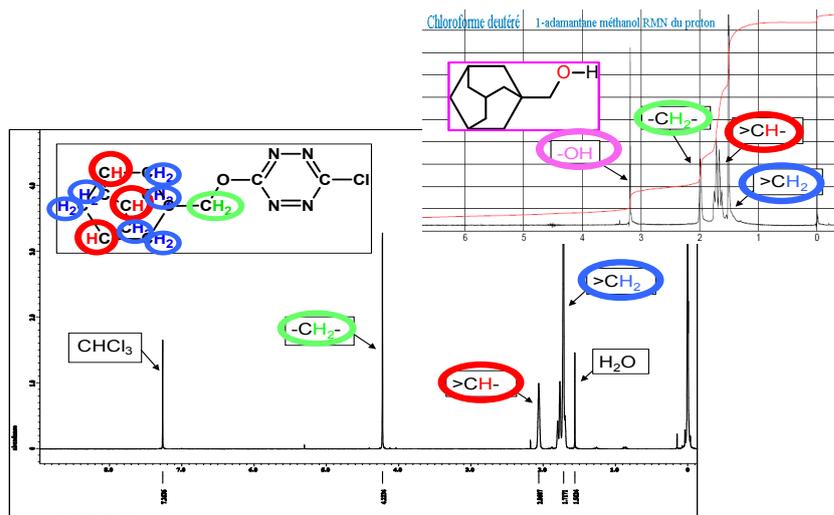


Figure 17 : Spectre de RMN ^1H de notre produit dans le chloroforme deutéré. Autorisation accordée par l'ENS Cachan.

Les signaux relatifs à des ensembles de noyaux d'hydrogène *émergent* du spectre à des déplacements chimiques différents qui dépendent de leurs environnements à l'intérieur de la molécule. La forme du signal, appelée structure fine, est elle-même reliée aux interactions entre noyaux d'hydrogène non équivalents chimiquement du point de vue de la RMN du proton. Une même entité (par sa structure et sa composition), son milieu extérieur (chloroforme deutéré, champ magnétique, onde radio, tétraméthylsilane), et d'autres parties (les noyaux ^1H dans ce cas) interviennent pour permettre d'identifier une nouvelle structure ou de vérifier son degré de pureté. Aucun autre produit chimique n'admet ce spectre, sauf fortuitement, aucune autre partie ne peut séparément expliquer cette caractérisation RMN, aucun résultat n'est possible sans tenir compte des interactions avec le milieu extérieur. Il y a ici une intervention conjointe de trois niveaux d'organisation, l'entité en tant que telle, les parties relatives à la méthode, le milieu hétérogène dans lequel l'entité est immergée (onde, solvant). Il ne faut pas en outre perdre de vue que l'entité n'est pas seule mais que l'échantillon contient des milliards de molécules semblables. Il s'agit bien d'un échantillon du composé à analyser préparé dans un solvant.

Des techniques beaucoup plus sophistiquées (RMN à deux dimensions, voire à trois dimensions) permettent de coupler plusieurs types d'informations pour attribuer à chaque atome de carbone les atomes d'hydrogène qui lui correspondent. Ce couplage de techniques RMN s'attache donc à étudier la connectivité des parties entre elles. Le spectre de RMN à deux dimensions de la figure 18 suivante illustre ce propos. Il s'agit du spectre du géraniol dans le chloroforme deutéré. Le spectre de RMN ^1H a été effectué en utilisant une fréquence

de 500 MHz et est présenté sur l'axe vertical, le spectre de RMN ^{13}C effectué à une fréquence de 125.7 MHz est représenté sur l'axe horizontal. Les *corrélations* qui permettent d'attribuer aux différents atomes de carbone présents dans la formule brute les atomes d'hydrogène auxquels ils sont reliés, sont signalées par des tirets à l'intérieur du carré.

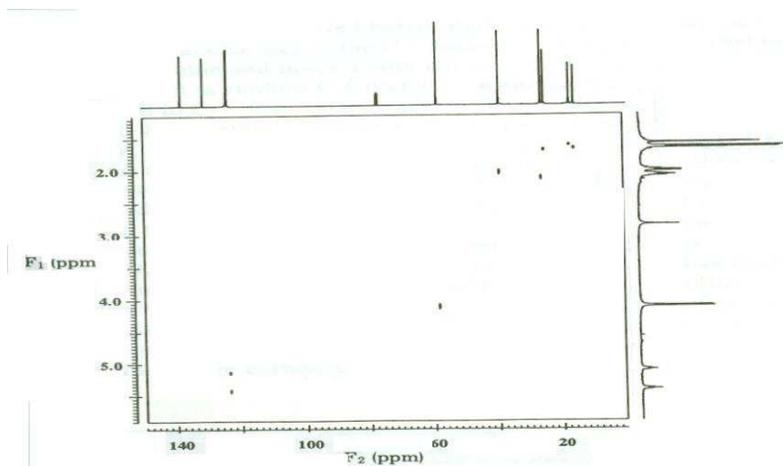


Figure 18 : Spectre HETCOR¹⁰⁴ de corrélation entre une analyse de RMN ^1H et une analyse RMN ^{13}C .

Les chimistes réalisent une véritable enquête pour déterminer la structure du nouveau composé. Cette structure émerge de la réaction chimique et devient analysable une fois la purification réalisée. Des signaux émergent d'un fond continu au sens où ils en sortent tout en présentant une structure qui reflète la connectivité intramoléculaire.

Les techniques de RMN plus récentes permettent aussi un suivi dans le temps de certaines transformations chimiques ainsi que la détermination de noyaux autres que le carbone et l'hydrogène (RMN de l'isotope 19 du fluor, de l'isotope 31 du phosphore, etc.). Les parties du tout moléculaire étudié ne sont pas seulement des parties liées à une composition, c'est-à-dire le nombre d'atomes d'hydrogène signalés dans la formule brute. Ces parties dépendent du mode d'accès, de l'instrumentation utilisée, de la fréquence de l'appareil de RMN dont dépend elle-même la résolution du signal.

Un corps admettant une formule chimique unique, une composition bien définie, interagit en RMN de façon à faire apparaître des ensembles de signaux hétérogènes. « L'un » n'est pas un tout dont l'existence est fixée *a priori* mais est une « affordance ». En ce sens, l'un devient multiple car sa caractérisation dépend du mode d'accès expérimental. Les parties d'un corps chimique ne sont pas intrinsèques, elles sont inférées à partir d'une relation entre le corps

¹⁰⁴ SILVERSTEIN, R.M., BASSLER, G.C., MORRILL, T.C. *Spectrometric identification of organic compounds*, op. cit., p. 279.

chimique et ce qui lui est étranger¹⁰⁵. Un *pluriel de caractérisations* permet de définir un corps chimique par le biais des relations qu'il entretient avec d'autres corps ou avec des instruments spécifiques. La matière apparaît comme un ensemble de matières actives qui sont décrites par le biais de discours chimiques reliant une entité à ses parties et une réactivité à une structure, sans omettre de tenir compte du contexte (un solvant, un instrument, etc.). Ces discours « méréologiques », c'est-à-dire des discours articulant des liens formels entre un tout et ses parties, sont au cœur des discours des chimistes. Ces discours sont des grammaires au sens du second Wittgenstein dans la mesure où ils rendent les pratiques chimiques intelligibles tout en assurant la cohérence de l'ensemble du savoir chimique à un moment donné (Harré & Llored, 2011¹⁰⁶).

Ce n'est pas tout. A chaque fois qu'un substituant est remplacé par un autre par le biais d'une réaction chimique, les chimistes sont capables de corrélérer ce changement de structure à un changement de la densité électronique moléculaire globale. Certaines caractérisations changent également, chaque partie de la molécule peut se voir attribuer une nouvelle densité électronique locale. Comme je l'ai dit au chapitre précédent et comme je le démontrerai au chapitre suivant, les calculs quantiques utilisés entrelacent la molécule, ses ingrédients et son milieu extérieur par le biais de procédures de minimisation d'énergie. Les résultats obtenus permettent de déterminer la densité électronique autour de chaque noyau à partir d'un calcul faisant intervenir l'entité. Certaines zones sont presque insensibles au changement de substituants, c'est-à-dire à la réaction chimique, alors que sur d'autres noyaux la densité électronique a fortement évolué. La molécule globale a donc un effet en retour sur la répartition électronique autour des noyaux. La densité électronique initiale peut varier globalement et localement, il n'y a pas de généralisation possible. Les deux spectres de la figure 17 (page 67) montrent bien que si la structure globale change, les signaux changent de place et de forme. Un même atome de carbone n'a pas les mêmes caractéristiques selon la molécule à laquelle il participe. Il faut aller plus loin et se demander ce que peut signifier, le cas échéant, l'expression un « même atome de carbone » ? S'agit-il d'un atome de carbone « isolé » ayant une valence définie comme une « propriété intrinsèque » ? Ou bien le même atome relié autrement dans une autre structure ? Reste-t-il alors le même atome ?

Il apparaît rapidement qu'il faut bien faire la distinction entre le langage usuel des chimistes et toute implication ontologique ou ontologisante. Les parties qui émergent d'un

¹⁰⁵ HARRÉ, Rom & LLORED, Jean-Pierre. « Molecules and Mereologies », *Foundations of chemistry*, *op. cit.* LLORED, Jean-Pierre & HARRÉ, Rom. « Developing the mereology of chemistry », in *Mereology and the sciences*, Calosi, C. & Graziani, P. (Eds.), Springer, à paraître en 2013.

¹⁰⁶ HARRÉ, Rom & LLORED, Jean-Pierre. « Mereologies as the Grammars of Chemical Discourses », *op. cit.*

spectre RMN ne sont pas des atomes pré-existants à l'analyse et possédant des caractéristiques indépendantes de notre action, elles sont des types de noyaux équivalents *du point de vue de* cette méthode. Ce dont nous avons accès en RMN est le résultat d'une interaction à partir de laquelle il est possible d'inférer des résultats qui seront ensuite stabilisés par le biais d'autres analyses impliquant de nombreux savoir-faire. En ce sens, toute recherche d'un sens possible du concept d'émergence en chimie, à supposer qu'il y en ait un, doit prendre la mesure des grammaires chimiques et de leurs effets d'agencement. Souvenons-nous de la mise en garde de Pierre Duhem :

« Mais il ne faut pas en conclure que le nombre des valences d'un élément soit un nombre entièrement déterminé, d'une manière absolue, abstraction faite de la combinaison dans laquelle cet élément est engagé et de la manière dont il s'y trouve engagé. (...) Cette variation du nombre des valences d'un élément avec la combinaison chimique est donc un fait indéniable. Elle n'est pas sans embarrasser quelque peu les chimistes qui veulent envisager la valence ou l'atomicité comme une propriété élémentaire de l'atome. »¹⁰⁷

Duhem rajoute :

« Ainsi, la notation chimique moderne, fondée sur la notion de valence, et si improprement nommée *notation atomique*, se montre admirable instrument de classification et de découvertes tant qu'on y cherche seulement une représentation figurée, un schéma des idées diverses qui ont trait à la substitution chimique ; mais lorsqu'on y cherche une image de l'agencement des atomes et de la structure des molécules, on ne rencontre plus de toutes parts qu'obscurité, incohérence et contradiction. »¹⁰⁸

Lorsque Duhem évoque la combinaison dans laquelle « cet élément est engagé et de la manière dont il s'y trouve engagé », il souligne à sa façon ce que notre exemple relatif à la synthèse, la purification et la caractérisation du dérivé de s-tétrazine établit, à savoir la relativité au mode d'accès (la manière de se trouver engagé) et donc aux contextes de tout acte chimique. Duhem souligne également que l'usage de notions à connotations ou prétentions réalistes est seulement grammatical. Son usage du qualificatif « engagé » souligne, en outre, la notion d'interaction qui est nécessaire pour formuler une inférence avec justesse. C'est une chose d'avoir recours à des descriptions dont les pouvoirs heuristique et explicatif sont indéniables pour transmettre et poursuivre les recherches. C'est tout autre chose d'accorder une dimension ontologique à un discours en réduisant un tout à des parties définies dans l'absolu. Il faut discerner ce qui est de l'ordre du fonctionnel et qui rend

¹⁰⁷ DUHEM, Pierre. *Le Mixte et la Combinaison Chimique. Essai sur l'évolution d'une idée*. Corpus des Œuvres de Philosophie en Langue Française, Fayard, Paris, 1985 [1902], p. 139. L'insistance est celle de l'auteur.

¹⁰⁸ *Ibid.*, p. 144.

possible une unification des connaissances à l'intérieur d'un ensemble de pratiques, de ce qui est de l'ordre de la « substance », comme l'a clairement établi Ernst Cassirer¹⁰⁹. Il faut donc se détacher de cette approche analytique qui consiste à fragmenter une molécule en éléments, atomes, ions, électrons ou tout autre descripteur, comme s'ils étaient des entités à part entière, dès lors qu'une discussion sur la mise en relation des pratiques chimiques avec le concept d'émergence est en jeu.

Au final, une opération chimique qui remplace un substituant par un autre (intervention à l'échelle de la molécule) a pour effet de modifier la densité électronique et les niveaux d'énergie interne. L'action d'une onde de longueur d'onde choisie sur la nouvelle molécule peut entraîner un changement de l'absorption moléculaire et parfois une extinction de fluorescence. En changeant la molécule, les chimistes ont modifié les contraintes internes entre électrons et noyaux. Une modification à un niveau peut entraîner des modifications à un autre niveau, il faut toutefois bien garder à l'esprit que les modes d'intervention (opération chimique, irradiation électromagnétique) sont différents. Si un chimiste intervient au niveau de la structure globale par le biais d'une réaction chimique, il mesurera avec une probabilité p des effets au niveau de l'émission de fluorescence, des énergies absorbées en infrarouge ou des signaux en RMN avec tel ou tel type d'instrument. Les effets ne seront pas mesurés en l'absence de l'intervention préalable. Si une causalité descendante est possible, elle devra utiliser non pas une causalité efficiente mais une causalité d'intervention. J'y reviendrai dans la dernière partie de cette thèse en me référant aux travaux de Michel Bitbol. Par ailleurs, les types de liaison à l'intérieur de l'entité globale contraignent la structure globale. Les différents cycles aromatiques imposent par exemple une planéité locale c'est-à-dire des contraintes mutuelles de positionnement des parties en présence, parties en l'occurrence elles-mêmes dépendantes des effets du solvant. La structure quaternaire de l'hémoglobine, souvenons-nous en, dépend, entre autres, des coopérations entre hèmes et des effets du milieu qui leur est associé (nature du solvant, pH, etc.). Ce sont ces dépendances que nous qualifions d'ascendantes et de descendantes qu'il s'agit de penser à l'intérieur d'un même raisonnement.

Les chimistes développent des discours qui enchevêtrent le tout, ses parties relatives au procédé et à l'instrument, et le milieu associé pour produire et comprendre l'apparition de

¹⁰⁹ CASSIRER, Ernst (1910). *Substance and function, and Einstein's theory of relativity*, Dover books, 1980.

molécules aux caractérisations inédites. Ces caractérisations dépendent d'échelles d'action. Les spécialistes de génie chimique savent bien qu'un mètre cube d'un mélange dans un réacteur ne se comporte pas de la même façon que 10 mL de ce même mélange dans un bicol¹¹⁰ de laboratoire ou que quelques corps en interaction avec un instrument à l'échelle nanométrique. Aucun discours général visant à relier le concept d'émergence entendu provisoirement comme « sortie d'une caractérisation qualitativement inédite » n'est possible. Les philosophes ne pourront pas faire l'économie des modes d'accès. Je propose à présent d'approfondir cette réflexion en interrogeant davantage la coprésence et la codéfinition des collectifs d'entités, des solvants, des procédés et des parties d'un tout, afin de penser l'émergence en chimie.

2.2 Emergence et chimie : Approfondissements

2.2.1 Le rôle du milieu associé et du procédé

La précipitation est une voie de synthèse très intéressante car elle offre au chimiste de multiples possibilités d'intervention. En faisant varier les conditions opératoires, il va pouvoir directement influencer sur l'une ou l'autre des étapes du procédé en vue de produire des corps chimiques inédits.

L'étape de germination dépend directement du nombre d'interfaces solides-liquides en jeu. Il existe plusieurs façons de créer une sursaturation, les plus répandues étant l'évaporation du solvant ou l'addition d'un composé formant une phase peu soluble. A partir d'un nombre de germes différents, les particules finales seront radicalement différentes au niveau de leur taille, voire de leur morphologie. Un ajout unique d'une grande quantité d'un composé réactif ne conduit pas au même résultat qu'un ajout effectué goutte à goutte. Par ailleurs, il est courant d'ajouter une petite quantité de fines particules du matériau à synthétiser (des germes) dans le réacteur; cette surface disponible va être privilégiée pour la précipitation, et permettre de contrôler différemment le processus. C'est le cas par exemple avec l'ajout de germes de CaCO₃ (carbonate de calcium) qui permet de diriger la précipitation vers une phase pure de calcite, alors qu'en l'absence de germes, les chimistes obtiennent un mélange des phases calcite et vaterite, avec une distribution de tailles plus larges, et des morphologies variées comme le montre la figure ci-après.

¹¹⁰ Récipient possédant deux cols.

Il existe de nombreuses manières d'influer sur l'étape de croissance, en jouant notamment sur la composition du milieu (pH, conductivité, présence d'ions, etc.) et la présence d'additifs organiques. Ces derniers vont être choisis pour leur « capacité à » s'adsorber sur certaines surfaces. Ces interactions spécifiques, en inhibant ou favorisant la croissance dans certaines directions, vont modifier la taille et la morphologie des particules, voire bloquer le mécanisme de précipitation.

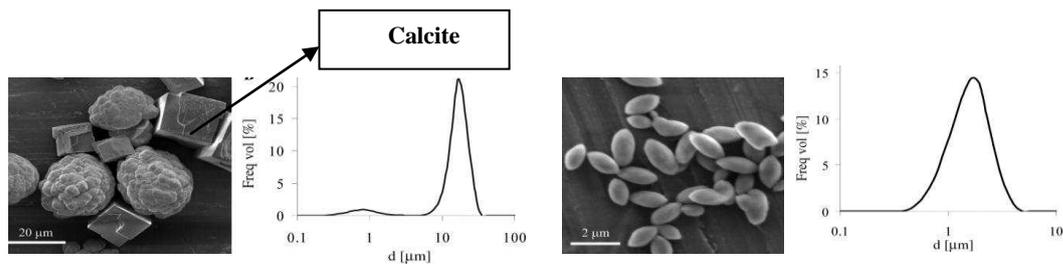


Figure 19 : a) CaCO_3 : Mélange de calcite et vatérite obtenu par précipitation, (b) CaCO_3 calcite pure obtenue par précipitation avec ensemencement (reproduit avec la permission de Donnet *et al.*, (2005) ; American Chemical Society COPYRIGHT¹¹¹).

La formation de complexes de calcium en présence d'un dispersant portant des groupements carboxyliques (l'acide polyacrylique PAA) entre par exemple en compétition avec la précipitation du carbonate de calcium CaCO_3 , jusqu'à inhiber parfois complètement la précipitation pour de fortes concentrations de polymère¹¹². La figure 20 suivante illustre l'effet de l'acide polyacrylique sur la précipitation :

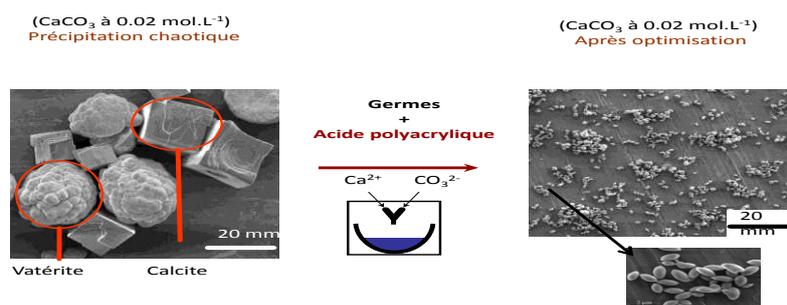


Figure 20 : Effet du procédé sur la précipitation¹¹³.

¹¹¹ DONET M., BOWEN P., JONGEN N., LEMAITRE J., & HOFMANN H., « Use of Seeds to Control Precipitation of Calcium Carbonate and Determination of Seed Nature », *Langmuir*, 21, 2005, pp. 100 –108.

¹¹² ASCHAUER, U. *et al.* « Growth modification of hematite by phosphonate additives », *Journal of Crystal Growth* 310, 2008, pp. 688-698.

¹¹³ DONET M., BOWEN P., JONGEN N., LEMAITRE J., & HOFMANN H., « Use of Seeds to Control Precipitation of Calcium Carbonate and Determination of Seed Nature », *op. cit.*, p. 107.

Autre exemple, la précipitation de l'oxalate de cuivre en présence d'un dispersant cellulosique (HPMC). Les particules deviennent plus allongées lorsque la concentration en polymère augmente, du fait de la formation de liaisons hydrogènes sur certaines surfaces¹¹⁴. Les effets de surface sont déterminants car les surfaces sont le lieu privilégié des interactions qui guident la précipitation. La figure 21 suivante illustre clairement cet effet :

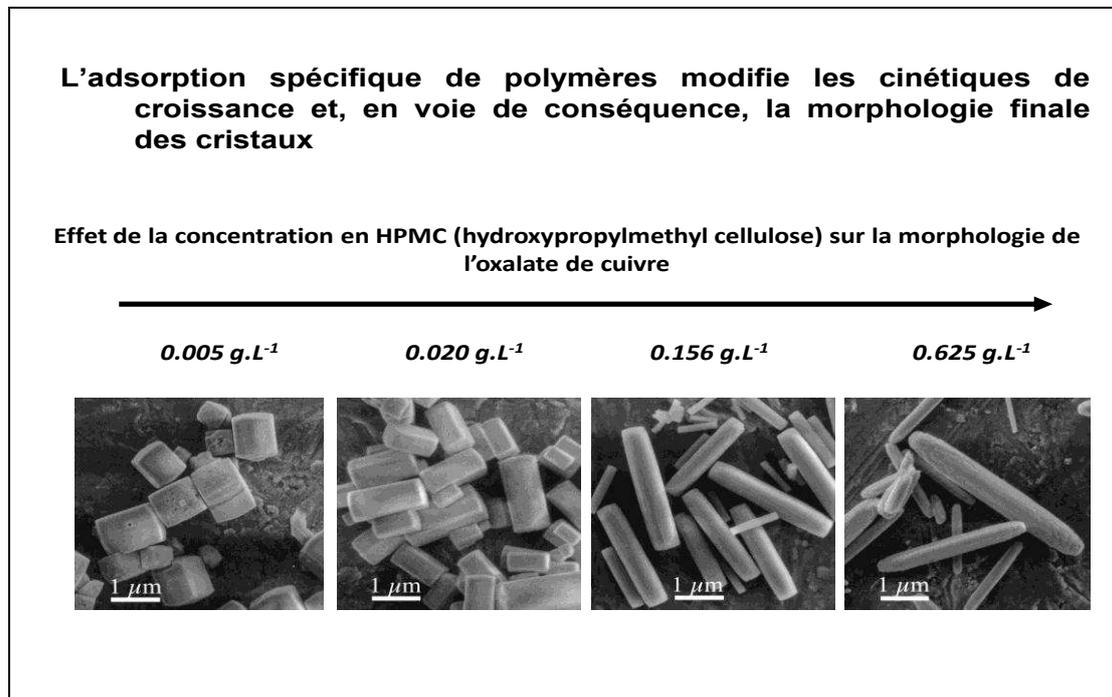


Figure 21 : Effet de la concentration d'un « agent » extérieur sur la morphologie d'un corps chimique¹¹⁵.

Prenons un dernier exemple, la précipitation de ZnO (oxyde de zinc) à pH légèrement acide s'effectue par un mécanisme d'agglomération, donnant des particules quasi-sphériques, alors qu'à pH basique, la croissance est dirigée dans une direction privilégiée, donnant des aiguilles¹¹⁶. La figure 22 ci-après illustre ce phénomène.

Enfin, même si le contrôle de la précipitation s'effectue principalement par le contrôle de l'interface solide-liquide, le chimiste doit maîtriser l'aspect procédé. Ainsi les

¹¹⁴ BOWEN P. *et al.* « Control of morphology and nanostructure of copper and cobalt oxalates: Effect of complexing ions, polymeric additives and molecular weight », *Nanoscale*, 2, 2010, pp. 2470–2477. JONGEN N., BOWEN P., LEMAITRE J., VALMALETTE J.-C. & HOFMANN, H. « Precipitation of Self-Organized Copper Oxalate Polycrystalline Particles in the Presence of Hydroxypropylmethylcellulose (HPMC): Control of Morphology », *Journal of Colloid and Interface Science*, 226, 2000, pp. 189–198.

¹¹⁵ *Ibid.*, p. 194.

¹¹⁶ AIMABLE, A., BUSCAGLIA, M. T., BUSCAGLIA, V. & BOWEN, P. « Polymer-assisted precipitation of ZnO nanoparticles with narrow particle size distribution », *Journal of the European Ceramic Society*, 30, 2010, pp. 591–598.

développements de la microfluidique¹¹⁷ (le chimiste George Whitesides définit la microfluidique comme « la science et la technologie des systèmes qui manipulent de petits volumes de fluides (10^{-9} à 10^{-18} litre), en utilisant des canaux de la dimension de quelques dizaines de micromètres »¹¹⁸) et de systèmes miniaturisés ont permis de mieux contrôler l'étape de germination, et d'améliorer les échanges, en limitant les hétérogénéités dans le volume du réacteur.

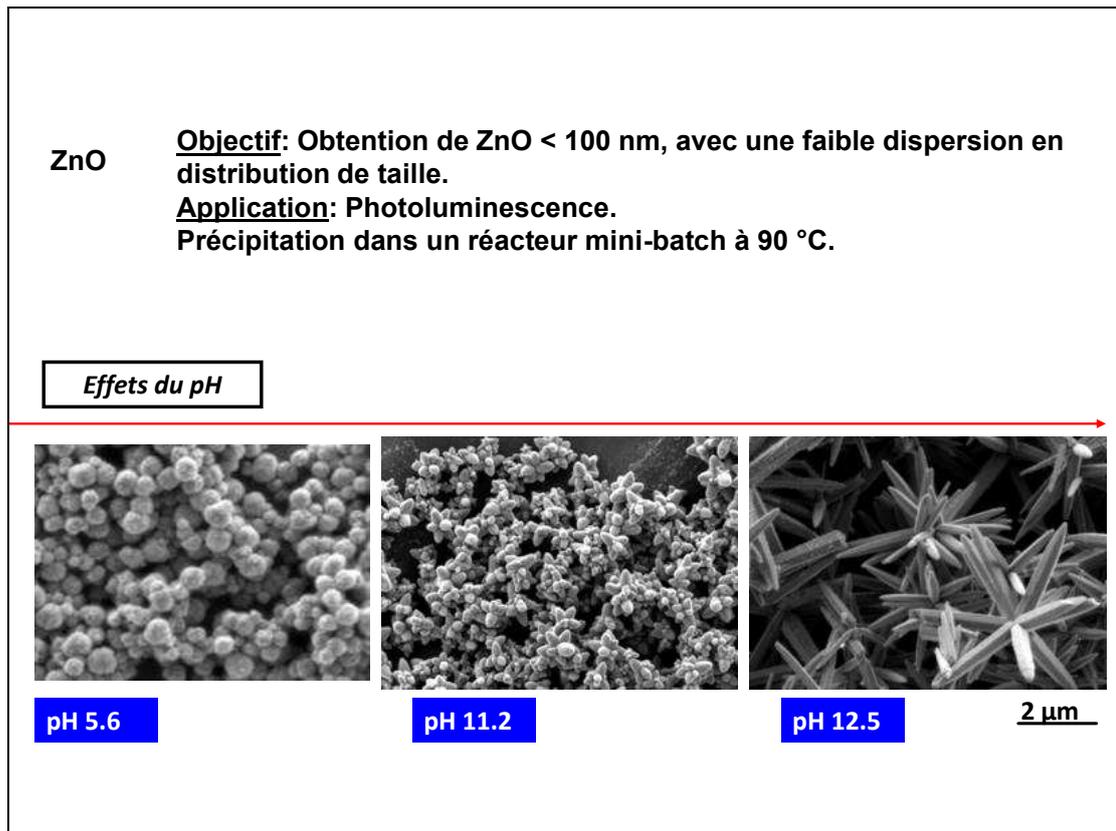


Figure 22 : Effet du pH sur la morphologie d'un corps chimique¹¹⁹.

Enfin, même si le contrôle de la précipitation s'effectue principalement par le contrôle de l'interface solide-liquide, le chimiste doit maîtriser l'aspect procédé. Ainsi les développements de la microfluidique¹²⁰ (le chimiste George Whitesides définit la microfluidique comme « la science et la technologie des systèmes qui manipulent de petits

¹¹⁷ MARRE, S. & JENSEN, K. F. « Synthesis of micro and nanostructures in microfluidic systems », *Chemical Society Review*, 39, 2010, pp. 1183-1202.

¹¹⁸ WHITESIDES, G.M., « The origins and the future of microfluidics », *Nature*, vol. 442, n° 7101, 2006, pp. 368-373

¹¹⁹ AIMABLE, A., BUSCAGLIA, M. T., BUSCAGLIA, V. & BOWEN, P. « Polymer-assisted precipitation of ZnO nanoparticles with narrow particle size distribution », *op. cit.*, p. 597.

¹²⁰ MARRE, S. & JENSEN, K. F. « Synthesis of micro and nanostructures in microfluidic systems », *Chemical Society Review*, 39, 2010, pp. 1183-1202.

volumes de fluides (10^{-9} à 10^{-18} litre), en utilisant des canaux de la dimension de quelques dizaines de micromètres »¹²¹) et de systèmes miniaturisés ont permis de mieux contrôler l'étape de germination, et d'améliorer les échanges, en limitant les hétérogénéités dans le volume du réacteur.

Un exemple est l'utilisation d'un réacteur à flux segmenté équipé d'un micromélangeur pour la synthèse de nombreux matériaux : ZnO, CaCO₃, BaTiO₃, etc. Celui-ci permet un mélange intime et efficace de deux solutions réactives, en des temps très courts de l'ordre de 10 à 20 millisecondes. Par la suite, grâce à la segmentation, les particules confinées dans des gouttelettes de faible volume peuvent croître de manière plus homogène durant le trajet à l'intérieur de tubes de diamètres très fins. Les figures 23 et 24 suivantes illustrent ce procédé et l'utilisation que les chimistes en font¹²². Le tableau de la figure 24 résume les résultats des essais (B3, B7, S7, etc.) menés à partir d'oxyde de zinc en fonction du choix du mélangeur et du réacteur ou, pour un même réacteur tubulaire à flux segmenté¹²³, en fonction de la durée de parcours pour un solvant donné.

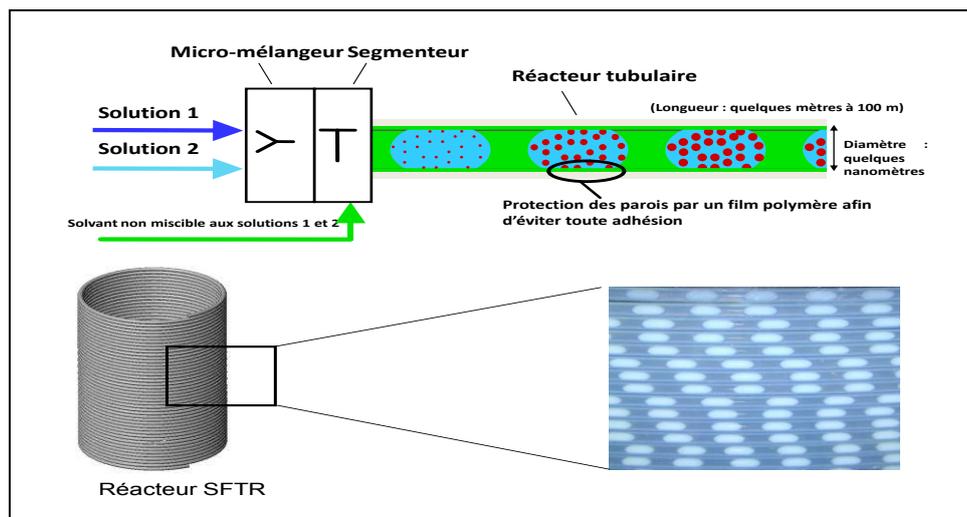


Figure 23 : Réacteur tubulaire à segmentation : illustration du rôle des procédés.

¹²¹ WHITESIDES, G.M., « The origins and the future of microfluidics », *Nature*, vol. 442, n° 7101, 2006, pp. 368–373

¹²² AIMABLE A., JONGEN N., TESTINO A., DONNET M., LEMAITRE J., HOFMANN H., BOWEN P. « Precipitation of nanosized and nanostructured powders: process intensification and scale-out using the Segmented Flow Tubular Reactor (SFTR) », *Chemical Engineering and Technology*, 34, 2011, pp. 344-352. Autorisation de reproduction accordée par Madame Aimable A, maître de conférence à l'École Nationale Supérieure de Céramique de Limoges, ENSCI.

¹²³ Désigné par le sigle «SFTR » en anglais qui signifie « Segmented Flow Tubular Reactor », réacteur tubulaire à flux segmenté.

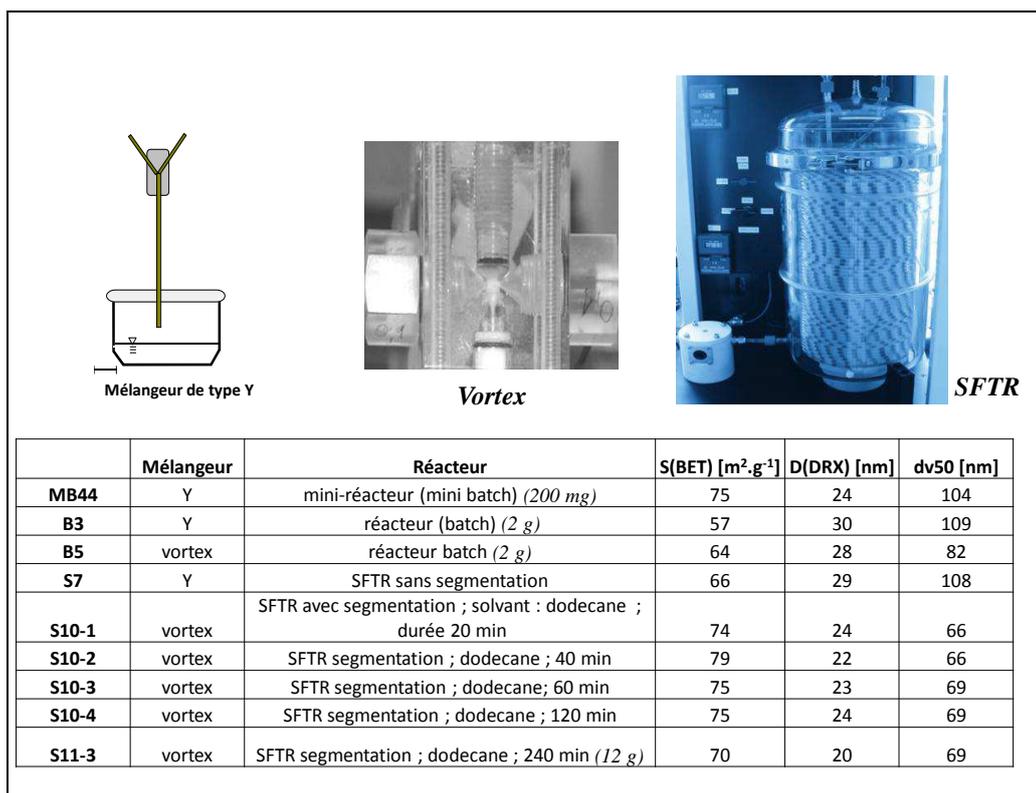


Figure 24 : Rôle des types de mélangeurs et de réacteurs.

Dans le tableau de la figure 24, D(DRX) désigne le diamètre des particules mesuré par radiocristallographie des rayons X ; D_{v50} le diamètre « médian » qui correspond à la borne supérieure d'un intervalle de diamètres partant de 0 nanomètre dans lequel se trouve 50 % des particules cristallisées, l'indice « v » indique que le résultat a été obtenu à la suite de mesure de volumes ; S(BET) correspond enfin à la surface spécifique exprimée en mètre carré par gramme de composé, la technique consiste à saturer la surface d'un échantillon par une monocouche de gaz. Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmet et Edward Teller, qui ont donné le nom à la méthode « BET », ont développé un modèle d'adsorption isotherme qui permet de calculer la surface spécifique de l'échantillon à partir de l'aire *estimée* occupée par une molécule de gaz adsorbée.

Nous constatons que ces trois caractéristiques évoluent avec le choix des mélangeurs et des réacteurs. Les propriétés des composés dépendent de ces caractéristiques et non seulement de la composition chimique. Pour un mélangeur et un réacteur donnés, les caractérisations diffèrent. En ce sens, les nouvelles caractérisations du corps chimique dépendent du procédé utilisé ; une mise en relation du concept d'émergence avec les travaux des chimistes, si elle devait toutefois s'avérer possible, ne peut pas passer sous silence cette inévitable dépendance. Il n'est pas inutile de prendre conscience, soit dit en passant, à quel point des

méthodes et des explications hétérogènes sont utilisées, en même temps, pour donner un sens aux réalisations en jeu. Les paramètres S(BET), D(DRX), et D_{v50} reposent sur des hypothèses, des méthodes, et des savoir-faire différents qu'il s'agit de faire tenir ensemble afin de mettre en œuvre et de rationaliser un nouveau champ de pratiques. C'est cette *coordination* qui constitue la pensée et le savoir-faire chimiques relatifs à ce type d'activité ; c'est elle qui donne le premier motif de compréhension de ce que les chimistes ont réalisé *d'inédit* par l'intermédiaire de *ce* procédé.

Reprenons la figure 19 précédente (page 73), le composé CaCO_3 qui *émerge* à une structure, une granulométrie et des caractérisations qui dépendent *constitutivement* du contexte utilisé lors de sa synthèse. Les deux composés, la calcite et la vaterite, contiennent les mêmes ingrédients mais l'influence du milieu associé a conduit à une autre connectivité interne et à une autre forme extérieure. Les chimistes utilisent volontiers l'expression « morphogénèse chimique » lorsqu'ils tentent d'élucider ces types d'évolution; bref, lorsqu'ils essaient de comprendre l'émergence d'un assemblage inédit dont les caractéristiques ne pouvaient être prédites, *a priori*, abstractions faites du milieu associé et du procédé. En ce sens, il n'est pas possible de définir un corps chimique et ses caractérisations sans tenir compte des opérations qui permettent de les obtenir. Comme l'écrivait Gaston Bachelard dans *La philosophie du non* : « (...) les conditions expérimentales s'attachent indissolublement à l'objet à déterminer et empêchent sa détermination absolue. »¹²⁴

Gardons bien en mémoire cette impossibilité d'une « détermination absolue » dès lors qu'il s'agit de tenter une mise en relation d'un type de concept d'émergence avec le travail quotidien des chimistes. La compréhension d'une *propriété-caractérisation* d'un corps chimique ne peut se faire, dans le cadre de la *réalisation* duquel ce corps *sort*, en définissant une entité et ses parties de façon *absolue*. Il n'y a pas d'un côté une formule chimique « CaCO_3 », et de l'autre des fragments « Ca, C, et 3 O » qu'il s'agit de mettre en rapport une fois pour toute en termes de nombre, de masse, ou de localisations spatiales relatives : l'histoire de l'entité et le rôle du milieu doivent être pris en compte ! La matière ne peut être définie de manière *élémentaire* et même *univoque*, « elle » ne cesse de se renouveler et de se *pluraliser* au gré des circonstances, à cette échelle nanométrique d'interaction. L'épistémologie doit prendre la mesure de cette *historicité*.

¹²⁴ BACHELARD, Gaston. *La philosophie du non*, Quadrige/PUF, 6^{ème} édition, Paris, 2008 [1940], p.71.

Les chimistes évaluent par ailleurs des *distributions* en taille comme le montrent les courbes associées à la figure 19. Le milieu n'est pas homogène, des particules de même composition et de même structure mais de tailles différentes peuvent très bien localement coexister avec des particules de même composition mais présentant des structures, des tailles et des morphologies différentes. Dès lors comment définir un individu chimique ? Par une formule ? Par l'inventaire de ses caractérisations ? Par la coordination, ouverte et sans cesse ajustée, d'une structure, d'une voie de synthèse, d'une composition, d'une taille et d'une morphologie ? La réponse à cette question dépend des pratiques et de l'évolution des instruments, des concepts, et des procédés utilisés. Les chimistes sont désormais capables d'agir à des échelles de plus en plus réduites en utilisant un nombre toujours plus décroissant d'« individus ». L'échelle des quantités change, elle passe de la mole à des distributions de plus en plus étroites et résolues. Il n'en reste pas moins que les chimistes envisagent toujours, et essentiellement, des distributions de composés, si fines soient-elles.

Cette situation n'est pas inédite. La chimie des polymères avait en outre déjà amené les chimistes à penser les corps chimiques en termes de distribution et de dispersion. Un polymère est synthétisé en reliant un motif à lui-même un grand nombre de fois. Les copolymères associent deux polymères différents par le biais d'une liaison chimique. Les chimistes obtiennent-ils pour autant un seul et même « individu » ? La réponse à cette question est sans appel et elle est négative car le nombre de motifs à l'intérieur des polymères et des copolymères peut varier selon le procédé, les conditions de l'expérience, l'origine de la matière d'œuvre, et bien d'autres paramètres. Dès lors, les chimistes doivent *évaluer la dispersion* de ce type de composé autour d'une valeur « moyenne » de la masse molaire moléculaire. Ce faisant, ils ont recours à une analyse par le biais, par exemple, d'une chromatographie séparatrice, en l'occurrence une chromatographie d'exclusion stérique, qui permet d'obtenir une résolution en fonction du volume occupé par des polymères qui traversent un gel de structure et de porosité données ; sachant que le volume occupé par les polymères est lui-même relié au nombre de motifs qu'il contient. Ils déterminent ainsi le *degré* moyen de polymérisation en nombre (nombre moyen de motifs dans les chaînes polymères), le degré moyen de polymérisation en masse, et « l'indice de polymolécularité » qui donne une première idée de la distribution des masses molaires des différentes macromolécules au sein de l'échantillon de polymère. Une nouvelle fois les chimistes coordonnent un ensemble bigarré de concepts et de savoir-faire pour comprendre cette *dispersion*. En complément de la chromatographie et des outils de description qui viennent d'être évoqués, sont utilisées l'osmométrie, la diffusion dynamique de la lumière,

l'ultracentrifugation, la spectroscopie de masse de type MALDI-TOF¹²⁵, ou la diffusion des neutrons aux petits angles (en français, DNPA). L'articulation de ces moyens permet de définir une distribution, bref de préciser le multiple dans l'un. La situation est tout aussi subtile en nanochimie où il s'agit d'évaluer non plus un indice de « polymolécularité » mais un indice de « polydispersité » qui permet d'estimer une dispersion en taille à cette échelle d'action en fonction du procédé utilisé.

Comment définir donc un individu chimique ? Par l'articulation d'un ensemble d'opérations et d'un langage (degré, indice, polydispersité, etc.) qui traduit des rapports et une co-dépendance aux contextes, aux circonstances. Mon objectif est de souligner, par cette digression, la difficulté à laquelle les chimistes ont affaire dès lors qu'il s'agit de caractériser un corps chimique et de le définir par rapport à des normes, un cahier des charges à respecter, un *besoin* de rationalisation, la recherche d'une efficacité. En lien avec l'essai préliminaire utilisant l'exemple de la s-tétrazine, mon objectif est de soulever la question de la définition même d'un individu chimique. Cette définition ne va pas de soi, elle n'est pas *absolue* et définitive, mais reste à repenser sans cesse en fonction des circonstances, des connaissances, des instruments, et des savoir-faire.

Un concept d'émergence pensé en lien avec le travail des chimistes ne peut passer sous silence ces questions car c'est tout le travail de construction de ce concept qui en dépend. L'épistémologie doit envisager cette distribution, cette dispersion (en taille ou en masse) pour penser l'émergence de corps inédits. Avant d'envisager la dépendance de la structure d'une nanoparticule à sa taille, je tiens à proposer un dernier exemple afin d'insister sur la « coopération » entre corps chimiques différents et l'apparition de nouvelles caractérisations globales qui en découle.

Les réactifs chimiques appartiennent parfois à des phases liquides non miscibles, les chimistes se trouvent dans l'obligation de mettre au point des stratégies pour que la transformation chimique ait néanmoins lieu. Ils peuvent utiliser un catalyseur de transfert de phase, le plus souvent un sel d'ammonium quaternaire¹²⁶, qui permet le passage d'un réactif

¹²⁵ Technique couplant une source d'ionisation laser assistée par une matrice et un analyseur à temps de vol (Maldi-Tof est un acronyme anglais signifiant « *Matrix-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry – Time of flight* »). L'une des caractéristiques essentielles d'une spectrométrie de masse est la finesse des pics, mesurée par la résolution du spectromètre de masse. La résolution est définie comme étant le rapport de la masse m à l'origine du pic sur la largeur à mi-hauteur Δm . Plus la résolution est élevée, plus les pics sont fins. Il est alors possible de visualiser deux molécules de masses proches. La technique « Maldi-Tof » permet de réaliser une très bonne résolution pour ce type de corps chimiques.

¹²⁶ Composé de formule $^+NR_1R_2R_3R_4$, où N est un atome d'azote et les groupements R_i peuvent contenir différents agencements typiques en chimie.

d'une phase à une autre sous l'effet de l'agitation. Le catalyseur « se lie sélectivement » au corps chimique ou « l'encapsule », pour parler avec les chimistes. Le transfert dans la phase où le réactif n'est pas soluble est rendu possible par la propriété de solubilité du catalyseur qui demeure, en ce qui la concerne, peu modifiée par la formation d'un lien chimique avec le réactif à transférer. La présence de ce catalyseur rend donc possible l'action d'un réactif à l'intérieur d'une phase dans laquelle il n'était initialement pas soluble. *L'action conjointe de corps chimiques rend donc possibles de nouvelles caractérisations d'un corps chimique dans un contexte d'utilisation donné.* Les chimistes peuvent également utiliser des milieux tensioactifs qui s'auto-organisent comme, par exemple, des solutions de micelles, des microémulsions ou des cristaux liquides. La présence de ce milieu rend possibles des réactions entre corps chimiques à l'interface des deux liquides non miscibles. Les deux méthodes sont efficaces mais requièrent plusieurs étapes afin de séparer le catalyseur de transfert de phase ou le tensioactif du produit de la synthèse, sachant en outre que certaines distillations ou extractions posent des problèmes pratiques récurrents. Une idée pour lever la difficulté est d'utiliser des *dispersions* d'un composé solide mésoporeux. Prenons l'exemple de l'oxydation du cyclohexène en acide adipique :

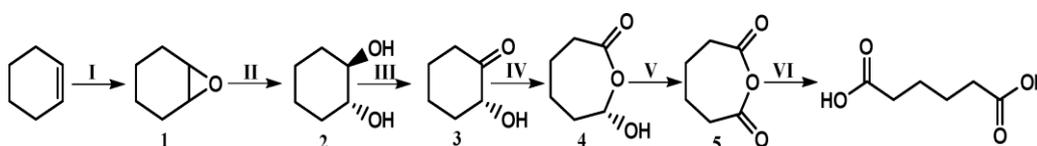


Figure 25 : Transformation du cyclohexène (à gauche) en acide adipique (à droite).

Les solides mésoporeux sont des solides très organisés dont la taille des pores varie typiquement entre 2 et 50 nanomètres (1 nanomètre correspond à un millimètre divisé par un million). Ce solide est composé d'oxydes de silice, d'alumine, de titane ou de tungstène qui ont un caractère polaire, c'est-à-dire qui peuvent facilement retenir le corps chimique qui permettra la transformation du cyclohexène, en l'occurrence le peroxyde d'hydrogène dans notre cas d'étude. Ce dernier n'est pas directement miscible au cyclohexène. La dispersion de solide mésoporeux dans le cyclohexène facilitera la réaction chimique à l'interface entre le solide et le liquide. Une filtration ou une ultracentrifugation permettra de retirer les particules solides en fin de réaction¹²⁷.

Les chimistes font varier la quantité de solides, la granulométrie utilisée, la nature du composé solide (SiO₂, TiO₂, WO₃, voire des composés qualifiés d'« hybrides », tels que

¹²⁷ BOHSTRÖM Z., RICO-LATTES I., HOLMBERG K. « Oxydation of cyclohexene into adipic acid in aqueous dispersions of mesoporous oxides with built-in catalytical sites », *Green Chemistry*, 12 (10)s, 2010, pp. 1861-1869.

WO_3/SiO_2 ou $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$) afin d'améliorer la réaction. La mise en relation des deux réactifs par le biais du solide mésoporeux est un exemple de chimie des interfaces qui rend possible une réaction avec un rendement et un temps de réalisation intéressants et avantageux. Les auteurs établissent que l'utilisation d'un oxyde de tungstène (WO_3) rend la transformation bien plus efficace que celle de l'oxyde de titane TiO_2 . Bohström et ses collaborateurs établissent en outre que l'utilisation d'un oxyde mixte, WO_3/SiO_2 , permet de rendre la réaction quasi totale en une journée. Ils déterminent ensuite l'ensemble des paramètres (quantités, température, ordre d'ajouts, proportions relatives d'oxyde, etc.) afin d'optimiser la transformation. Un ensemble hétérogène de corps chimiques et d'astuces techniques a donc amplifié les capacités d'agir des corps chimiques en présence. Le procédé, c'est-à-dire le *mode de réalisation* d'une réaction chimique ou dit autrement le processus d'individuation des corps chimiques, s'avère déterminant. Il faut retenir cette importance du contexte, des instruments, et des technologies qui rendent possible le pluriel de caractérisations qui, selon les chimistes, permet de comprendre un corps chimique en tant que « matière active ou coopérative ».

Pour penser l'émergence en chimie, il faut donc inclure le procédé et les milieux associés et non pas raisonner, seulement, à partir d'une formule chimique, c'est-à-dire d'une composition chimique ou, de façon alternative, à partir de la structure de l'entité formée. Il ne s'agit pas de raisonner uniquement par régression en cherchant à identifier les parties *utiles* à la description d'un comportement d'une entité, en supposant que ces dernières appartiennent à un niveau d'organisation plus fondamental peuplé de particules étudiées par la physique. Une fois de plus, penser l'émergence en chimie est un problème d'articulation entre une entité, ses parties et le milieu auquel cette entité est associée. Ce problème d'articulation doit en outre tenir compte des procédés sans cesse mis au point par les chimistes pour améliorer les synthèses réalisées. Les pratiques desquelles sont issues ces articulations sont aussi fondamentales pour les chimistes, si ce n'est plus, que les particules élémentaires étudiées par les physiciens.

Un corps chimique ne peut être compris en tant que simple « fragment » de matière mais aussi en tant que « résultat » d'un processus d'individuation. Ce corps est défini par l'ensemble des opérations chimiques qu'il réalisera, ensemble qui demeure constitutivement ouvert à de nouvelles « affordances » ; bref, à de nouvelles « interactions ». « L'un » (l'entité chimique) est ainsi *inexhaustible* et sans cesse redéfini, non seulement en raison des évolutions des procédés et des modèles utilisés par les chimistes pour les synthétiser ou les

décrire, mais aussi en raison d'opérations nouvelles dans lesquelles le corps chimique se trouvera engagé dans de nouveaux cadres d'action. Il est par ailleurs, et il faut insister sur ce point, analysable comme une distribution en termes d'espace, de taille, de masse, etc. Un échantillon évolue, il s'agit d'un collectif qui a une histoire et qui n'est pas inerte !

L'entité chimique (molécule ou matériau) est multiple pour quatre raisons principales : (1) ses modes d'existence dépendent des contextes; (2) ses caractérisations sont relationnelles car son individuation dépend d'un procédé instrumental ; (3) ses parties dépendent des instruments utilisés et ne sont pas intrinsèques ; (4) sa définition est distributive et dispersée en degrés. L'articulation de cette multiplicité est en jeu dès lors qu'il s'agit de penser comment un corps chimique émerge, bref comment il « sort » d'un ensemble d'opérations sans pour autant en être réductible.

Les travaux contemporains des « nanochimistes » renforcent la conclusion précédente. Ils établissent par exemple que des particules d'or de diamètre inférieur à cinq nanomètres peuvent transformer le monoxyde de carbone en dioxyde de carbone. La réaction n'a pas lieu si leur diamètre est supérieur à cette limite¹²⁸. Les nano-composés ont par ailleurs des propriétés qui dépendent de nombreux facteurs. Comme l'écrit un collectif d'éco-toxicologues réuni sous la direction de Günter Oberdörster dans un article devenu célèbre :

« Il est fortement vraisemblable que l'activité biologique des nanoparticules s'avèrera dépendre de paramètres physico-chimiques qui ne sont pas usuellement pris en compte dans les études de toxicité actuelles. Les propriétés physico-chimiques qui peuvent devenir importantes pour expliquer les effets toxiques des matériaux testés incluent la taille et la distribution en taille des particules, l'état d'agglomération, la forme, la structure cristalline, la composition chimique, la surface de contact totale, la surface active chimiquement, la charge surfacique, et la porosité. »¹²⁹

Ces experts indiquent par exemple qu'à composition chimique identique, le changement de taille du micromètre au nanomètre change les effets biologiques. Il a été établi depuis que la fixation des protéines à la surface d'une nanoparticule limite le fonctionnement de ces

¹²⁸ ZANELLA R., GIORGIO S., HENRY C.R. and LOUIS C. « Alternative Methods for the Preparation of Gold Nanoparticles Supported on TiO₂ », *Journal of Physical Chemistry B*, 106 (31), 2002, pp. 7634–7642.

¹²⁹ OBERDÖRSTER G. *et al.* « Principles for characterizing the potential human health effects from exposure to nanomaterials: elements of a screening strategy », *Particle and Fibre toxicology*, volume 2, 2005, pp. 1-25 : «There is a strong likelihood that biological activity of nanoparticles will depend on physicochemical parameters not routinely considered in toxicity screening studies. Physicochemical properties that may be important in understanding the toxic effects of test materials include particle size and size distribution, agglomeration state, shape, crystal structure, chemical composition, surface area, surface chemistry, surface charge, and porosity. » (p. 2, Ma traduction)

dernières dans l'organisme¹³⁰. Les hétérogénéités dans le cristal peuvent être responsables des configurations électroniques propices à des réactions chimiques ou photochimiques par échange d'électrons, sachant en outre que des phénomènes d'adsorption peuvent avoir lieu à la surface et que des métaux en surface peuvent catalyser des cycles biochimiques et donc modifier les modes d'action de ces nanoparticules. Les corps chimiques dépendent du milieu associé et leurs modes d'existence sont liés non seulement à leur composition et à leur structure mais aussi à leur texture (forme, porosité, surface spécifique), à leur charge, et à leur taille. Tous ces paramètres étant eux-mêmes liés au milieu associé (température, pH, viscosité, composition chimique, etc.) et au procédé de fabrication. « Pour étudier un nanomatériau, il est *indispensable* de savoir comment il a été fabriqué » ne cessent de répéter ces chimistes et écotoxicologues. La synthèse d'un corps chimique prime, dans ce cas, sur son analyse !

L'*émergence* de nouveaux composés, chaque jour plus hétérogènes et actifs, est constitutivement liée au corps chimique étudié, à son milieu, à sa composition, sa structure, sa taille, son état d'agglomération, sa polydispersité, etc. Le problème d'articulation ne cesse de prendre de l'ampleur. Il convoque des instruments toujours plus sophistiqués, des protocoles miniaturisés, des modèles eux-mêmes hétérogènes (modèle BET, modèles de porosité, modèles quantiques et classiques, etc.) ; bref un ensemble hétéroclite qu'il s'agit de faire « tenir ensemble » en vue de résoudre des problèmes précis. Les nouvelles explications relèvent le défi d'une nouvelle « consistance », d'une nouvelle démarche d'articulation qui correspond à des « circonstances » chaque jour plus différenciées. Il ne s'agit pas ici de réduire une particule à ses parties ou de prétendre qu'elle *survient* sur elles tout en leur demeurant irréductible. Il s'agit de comprendre comment un individu agit dans un cadre donné, de quel(s) processus il résulte, et à quelles transformations il participe, tout en étant capable d'évaluer la distribution qui lui *donne corps*.

L'individualité du composé se modifie au cours de sa genèse et de son histoire, il se disperse, se distribue en fonction des situations. Une nanoparticule se charge et s'entoure de molécules, elle devient un composé qui a de nouvelles caractérisations et qui, en retour, influence le milieu dans lequel elle se trouve. Bref, ce type de corps chimique évolue dans un

¹³⁰ NEL A., XIA T., MÄDLER L. and LI N. « Toxic Potential of Materials at the Nanolevel », *Science*, 3, 311 (5761), 2006, pp. 622-627.

processus d'individuation sans fin qui dépend des milieux qui lui sont associés ; parcours qui prend fin avec la destruction de l'entité.

Un rapprochement entre ces nanoparticules que les chimistes créent et manipulent et la définition des objets techniques proposée par Gilbert Simondon¹³¹ devient envisageable quoique que déroutant. Les nanomachines et nanomatériaux sont en effet définis par un processus d'individuation lié à une nouvelle instrumentation, ils brouillent la frontière entre science fondamentale et appliquée, et ils sont définis par les opérations (prévisibles ou pas) qu'ils réalisent dans des milieux associés. Faut-il pour autant s'étonner qu'un tel rapprochement, même partiel et nuancé, puisse être tenté ? Peut-être pas si nous réalisons, qu'à l'échelle d'action évoquée, la frontière entre le vivant et l'inerte s'estompe tandis que le nombre d'individus concernés ne cessent de décroître. Les chimistes peuvent agir de manière spécifique sur un nombre réduit de corps chimiques. La « techno-logie » et la science se constituent mutuellement, Bernadette Bensaude-Vincent et Ursula Klein utilisent le mot de « technoscience » pour caractériser ce type de rapport¹³² alors que Gaston Bachelard évoquait celui de « phénoménotechnique »¹³³. Les problèmes auxquels ces notions font face ne sont pas les mêmes, j'aurai l'occasion d'y revenir, pour l'heure, je souhaite établir que l'étude de la structure du composé chimique sous forme solide apporte des arguments intéressants pour notre enquête. Attachons-nous à le montrer.

2.2.2 Structure d'un corps chimique et procédés : l'interne et le contextuel

Dans son livre *Rematéraliser*, François Dagognet écrit :

« La chimie apprend essentiellement la diversité des « liens », leurs pouvoirs respectifs, leur force, les emplacements ou les sites, les orientations des composants. Comptent moins les corps que l'organisation, les différences résidant dans les proportions, les types de fédération, les positions. On en revient, d'une certaine manière, à la séparation si nette, et d'importance entre un mélange, un amas, une solution, et une « véritable alliance ». »¹³⁴

La « véritable alliance » qu'évoque François Dagognet renvoie à l'idée d'émergence d'un corps nouveau aux caractérisations inédites dans un contexte donné. L'« organisation », « les

¹³¹ SIMONDON, Gilbert. (1958). *Du mode d'existence des objets techniques*, Aubier, Paris, 1999.

¹³² BENSAUDE-VINCENT, Bernadette. *Les vertiges de la technoscience. Façonner le monde atome par atome*, Editions de la Découverte, Paris, 2009. BENSAUDE-VINCENT, Bernadette. « Chemistry as a technoscience? », in *The Philosophy of chemistry: Practices, Methodologies, and Concepts*, LLORED Jean-Pierre (Ed.), Cambridge Scholars Publishing, 2013. KLEIN, Ursula. « Technoscience avant la lettre », *Perspectives on Science*, 13, 2005, pp. 227-266. KLEIN, URSULA. « Materiality and Abstraction in Modern Chemistry », in *Philosophy of chemistry: Methodologies, Practices and Concepts*, LLORED Jean-Pierre (Ed.), *op. cit.*

¹³³ BACHELARD, Gaston (1940). *La philosophie du non*, *op. cit.*

¹³⁴ DAGOGNET, François. *Rematéraliser*, *op. cit.*, pp. 242-243.

types de fédération », les subtilités liées à des « différences » de proportions, les « orientations » des composants, caractérisent, selon Dagognet, le travail minutieux que réalisent les chimistes lorsqu'ils étudient chaque détail, bref « la diversité des liens ». Le terme « différence » est sans aucun doute crucial, il met indirectement l'accent sur la variété des corps envisagés et de leurs modes d'assemblage, ainsi que sur la subtilité d'une science qui étudie des cas particuliers avec le souci de les articuler, localement, à l'intérieur de classes de composés, ou, plus globalement, par analogie entre classes de composés différentes. Il s'agit pour les chimistes de tisser des liens entre ces corps, de les classer, de les représenter afin de comprendre leur transformation et de prédire la synthèse de nouveaux composés. En ce sens, la *structure* d'un corps devient le point d'orgue de leurs raisonnements. La structure est perçue comme un ensemble, au moins temporairement stabilisé, de relations entre constituants internes au *tout* étudié, à condition toutefois que certaines conditions de persistance soient respectées.

Prenons un exemple. Le carbone peut exister sous forme amorphe mais aussi sous forme de diamant, de graphite, de lonsdaléite, de composés nouveaux appelés fullerènes, mais aussi sous forme de chaoite ou de nanomousse. Cette dernière est obtenue par vaporisation de graphite sous atmosphère inerte (argon) à l'aide d'un laser d'une fréquence de 10 000 hertz. Un nouveau contexte opératoire permet de générer une *variété* de carbone inédite et ouvre la voie, en philosophie des sciences, à une conception opératoire de la catégorie de substance. Le mode d'accès participe à la définition du corps chimique de façon constitutive. Bachelard écrivait : « Pour bien souligner que la substance est définie par un *groupe de déterminations externes agencées* de telle manière qu'elles ne peuvent toutes ensemble se préciser assez pour atteindre un *intérieur absolu*, peut-être pourrait-on retenir le nom d'ex-stance. »¹³⁵

Selon le mode d'intervention, il est possible de caractériser, dans un contexte donné, le résultat d'une interaction et de prévoir les effets de cette action en se laissant guider par l'analogie, sous réserve d'avoir effectué un travail d'articulation des synthèses chimiques antérieurement stabilisées. Un corps est caractérisé par les *effets*, les *conséquences* qu'un certain type d'opération entraîne dès lors qu'elle est exercée sur lui. Le même corps présente des structures différentes selon les conditions de sa synthèse ; bref selon le procédé pour en revenir à mon propos. La relation entre cette structure et la réactivité d'un corps, c'est-à-dire entre la structure et les propriétés chimiques, est au cœur des travaux des chimistes. La connaissance des formes allotropiques, du grec *allos*, autre, et *tropos*, manière, est importante

¹³⁵ BACHELARD, Gaston. *La philosophie du non, op. cit.*, p. 78. Les mots écrits en italique marquent mon insistance et non celle de l'auteur.

pour la synthèse, la caractérisation, et l'analyse de nouveaux matériaux. La notion d'allotropie se réfère uniquement aux différentes formes (structures) d'un élément chimique au sein de la même phase ou état de la matière. Un même corps chimique contenant le carbone comme unique ingrédient peut exister sous différentes formes allotropiques, chacune étant liée à des conditions opératoires connues de façon explicite, et chacune présentant des caractérisations différentes aux mêmes sollicitations extérieures. L'articulation des savoirs et savoir-faire chimiques ne renseigne donc pas sur un « intérieur absolu », un corps de carbone *en général*, mais sur ce corps de carbone-ci ou ce corps de carbone-là, c'est-à-dire sur une *variété* de carbone liée à un contexte et une série d'opérations. Pourquoi ne pas utiliser alors, comme le suggère Bachelard, le terme « d'ex-stance » au lieu de « substance » dans ce cadre précis ? Ce faisant, il convient toutefois de préciser une nuance. En effet, le « groupe de déterminations externes agencées » ne renvoie pas à une forme abstraite d'unification en rapport à un *besoin général de la raison* mais renvoie, au contraire, à une *recherche de terrain* guidée par l'analogie expérimentale. Il s'agit pour les chimistes de relier et de faire tenir ensemble des propriétés-caractérisations liées à des interactions dans des contextes précis et divers. L'analogie n'applique pas un schéma *a priori* atemporel et universel, elle suit les ressemblances afin de nouer des liens et en tirer l'hypothèse d'un mode de caractérisation commun à une « famille » de corps chimiques.

Le type de structure (secondaire, tertiaire, quaternaire) d'une protéine dépend, je l'ai indiqué à propos de l'hémoglobine, du milieu, en l'occurrence du pH local. En ce sens, la structure est constitutivement déterminée en lien avec le contexte et non de « manière absolue ». Bref, la structure est une caractérisation relationnelle, elle est dépendante d'une interaction ou d'un ensemble d'interactions. L'individu chimique, s'il reste possible de le définir d'un point de vue philosophique, ce qui, je le répète, ne va pas de soi, est lié à sa composition, à sa structure, elle-même dépendante du milieu, ainsi qu'aux procédés.

Les philosophes considèrent souvent la structure comme appartenant en propre à l'individu ou au collectif étudié, ils l'envisagent comme une caractéristique *uniquement interne* qui permet d'identifier le corps étudié, de lui attribuer une caractéristique *invariante*, bref, une identité. Ils la considèrent souvent comme l'origine des « propriétés intrinsèques ». Certains philosophes, comme James Ladyman, affirment même que les objets-*relata* sont seulement des entités heuristiques qui sont donnés par le croisement de relations et que, en ce sens, seule la structure a une existence « réelle »¹³⁶. Cette position fait l'objet de débat très

¹³⁶ LADYMAN, James. « What is structural realism? », *Studies in the History and Philosophy of Science*, 29, 1998, pp. 409-424.

intéressants, Anjan Chakravartty va jusqu'à mettre l'accent sur certains groupes de propriétés qui tendent à se présenter toujours ensemble. Ce faisant, il interroge leurs modalités d'influence mutuelle¹³⁷. Comme l'a très clairement montré Michel Bitbol, le type de raisonnement proposé par Ladyman suppose, entre autres, que les individus (*relata*) ne sont que des classes de variables invariantes sous des groupes de symétrie¹³⁸.

Pour autant, une structure chimique dépend de son milieu, de sa composition, et, comme nous allons le voir dans ce chapitre, de la taille du corps ou du collectif de corps étudié. Deux structures identiques, l'une composée de carbone, l'autre de silicium, n'admettent pas toujours les mêmes caractérisations en fonction du procédé et du milieu associé, et ce en dépit de la proximité des deux éléments dans la classification périodique. Ces deux éléments appartiennent pourtant à la même colonne, le silicium étant situé juste en dessous du carbone, ce qui laisse augurer des *ressemblances* de comportements chimiques ; j'insiste bien sur le mot *ressemblance* car il n'est en rien synonyme d'interchangeabilité ; bref, d'identité. Les raisonnements centrés sur la recherche d'isomorphisme entre configurations atteignent leur limite d'utilisation en chimie car le substrat, les individus, les circonstances ne sont pas éliminables par une logique allant du simple au compliqué et qui passe le contexte sous silence. Il ne peut s'agir de rechercher uniquement s'il est possible de transposer formellement une structure en une autre. Il ne s'agit pas non plus de restreindre, par exemple, l'étude d'analogies entre corps chimiques différents ayant une même structure à l'identification de ce qui reste invariant lors de l'application d'*opérations* de transposition possibles, bref d'identifier ce que Ehrenfels qualifiait de « Gestalt »¹³⁹. Les chimistes savent que l'argent, l'aluminium, la variété de fer appelée gamma, cristallisent en une même structure cubique à faces centrées, c'est-à-dire qu'un atome occupe en plus des sommets du cube, le centre de chaque face. Ils savent aussi que le magnésium, le cadmium, le cobalt à l'état solide ont en commun la structure dite hexagonale compacte présentée à la figure 26 ci-après.

¹³⁷ CHAKRAVARTTY, Anjan. « The Structuralist Conception of Objects », *Philosophy of Science*, 70, n°5, 2003, pp. 867-878. CHAKRAVARTTY, Anjan. « The Reality of the Unobservable: Observability, Unobservability and Their Impact on the Issue of Scientific Realism », *British Journal for the Philosophy of Science*, 54, n°2, 2003, pp. 359-363.

¹³⁸ BITBOL, Michel. *De l'intérieur du monde. Pour une philosophie et une science des relations*, op. cit., Chapitre 2, partie 6 : Une ontologie des relations est-elle seulement possible ?

¹³⁹ EHRENFELS, Christian VON. « On Gestalt-Qualities » [1860], translated by SMITH B., in *Foundation of Gestalt Theory*, SMITH B. (Ed.), Philosophia, Munich.

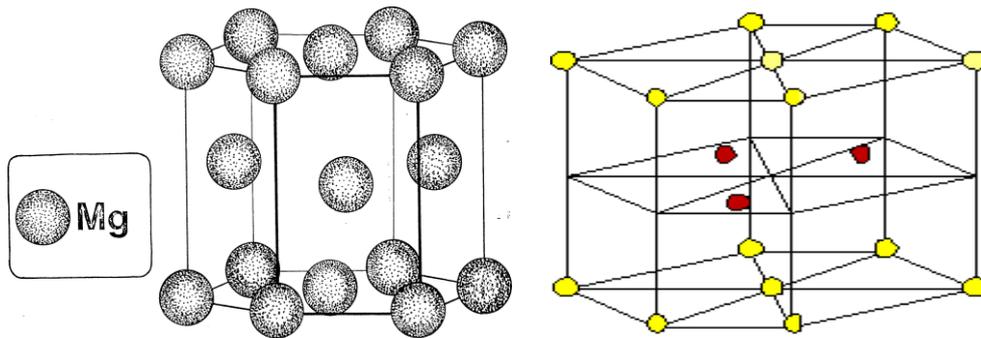


Figure 26 : Représentations d'une structure hexagonale compacte. Le même atome occupe des positions différentes (sont signalés en rouge ceux appartenant au plan médian).

Il est possible également d'évoquer des composés binaires, les chimistes savent que le chlorure d'ammonium de formule NH_4Cl a une structure cristalline identique au chlorure de césium de formule CsCl . Le cation (NH_4^+ ou Cs^+) occupe le centre de la maille élémentaire cubique et les anions Cl^- les sommets du cube. Comme dans le cas précédent, il est toujours possible de donner une représentation purement géométrique qui fait abstraction de la nature chimique des ingrédients. Les chimistes proposent alors la structure suivante :

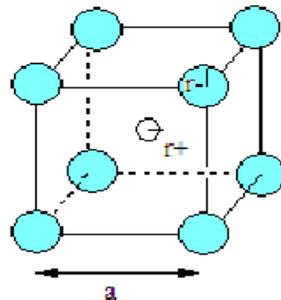


Figure 27 : Structure de la maille élémentaire de type CsCl (r^+ représente le rayon du cation et r^- celui de l'anion).

Il est possible d'abstraire, bref de dématérialiser le substrat pour le représenter. Ce faisant, la structure cristalline est décrite par la répétition périodique dans l'espace d'un atome ou d'un groupe d'atomes. Elle nécessite la définition conjointe d'un réseau et d'un motif. Le motif est la plus petite entité discernable qui se répète périodiquement. Pour un cristal, à l'échelle microscopique, ce motif est un atome (Mg , Cu , etc.), une molécule ($\text{H}_2\text{O}_{\text{glace}}$, I_2 , etc.), un groupe de particules correspondant à une stœchiométrie donnée (NaCl , CaCO_3 , ZnS , etc.). A chaque motif est associé un point de l'espace définissant sa position. L'ensemble de ces points est appelé *réseau* (de translation). Chaque point du réseau est un nœud. La maille dite « élémentaire » correspondant, comme cela a déjà été précisé, au plus petit

parallélépipède permettant de retrouver la totalité du solide par répétition. La maille ainsi abstraite est un outil de description très précieux qui permet de prévoir la taille des sites vacants, des conditions d'inclusion de corps étrangers, des conditions de substitution d'éléments par d'autres. Ce réseau a une fonction unificatrice car il permet : (1) de regrouper, sous une même structure, des corps de natures très différentes ; (2) de représenter simplement et de façon concise les éléments minimaux permettant de décrire un tout beaucoup plus étendu ; (3) de communiquer et de savoir rapidement quel type de structure est étudié ; (4) de décrire et de prévoir certaines analogies entre corps différents. Il prend part à un ensemble plus vaste de connaissances chimiques et participe ainsi à une consolidation du savoir des chimistes.

Ils peuvent par exemple corréler l'évolution du paramètre de maille avec celle des rayons atomiques ou ioniques qui ont été définis dans un autre cadre conceptuel. Ils peuvent également la corréler à l'électronégativité des éléments en présence qui est elle-même reliée à des grandeurs thermodynamiques qui renvoient à d'autres pratiques, et ainsi de suite. Et pourtant, dès lors qu'il s'agit de comprendre des réactivités différentes pour une même structure, le substrat et le procédé réapparaissent dans les raisonnements. La structure formelle cède le pas aux caractérisations du corps réel et aux types de synthèse utilisés. La compréhension des différences, même subtiles, de caractérisations, passent par l'expérimentation et le recoupement avec des modèles quantiques qui intègrent les particularités de chaque ingrédient et du corps global formé. Un exemple intéressant pour montrer ce passage d'une structure abstraite à une structure concrète est la conversion par les nanochimistes des frustules (le mot sera défini au paragraphe suivant) des diatomées.

Les diatomées sont des algues jaunes et brunes unicellulaires caractérisées par le fait qu'elles sont les seuls organismes unicellulaires à posséder une structure externe siliceuse enveloppant totalement la cellule. Transparente et rigide, cette enveloppe, appelée frustule, est associée à des composants organiques et est formée de deux thèques emboîtées ayant une symétrie remarquable. La silice qui la compose est faiblement cristallisée. Les chimistes conservent la structure et en changent la composition en vue d'applications très intéressantes. Ce faisant, ils mettent au point un grand nombre de procédés nouveaux comme, par exemple, le procédé sol-gel et les synthèses hydrothermales¹⁴⁰. La pression augmente et l'eau reste liquide au dessus de son point d'ébullition normal. La transformation suivante, qui conserve la structure globale en modifiant sa nature, est par exemple obtenue:

¹⁴⁰ Le corps à transformer est chauffé en présence d'eau dans un récipient fermé (autoclave) contenant d'autres corps à l'état gazeux.

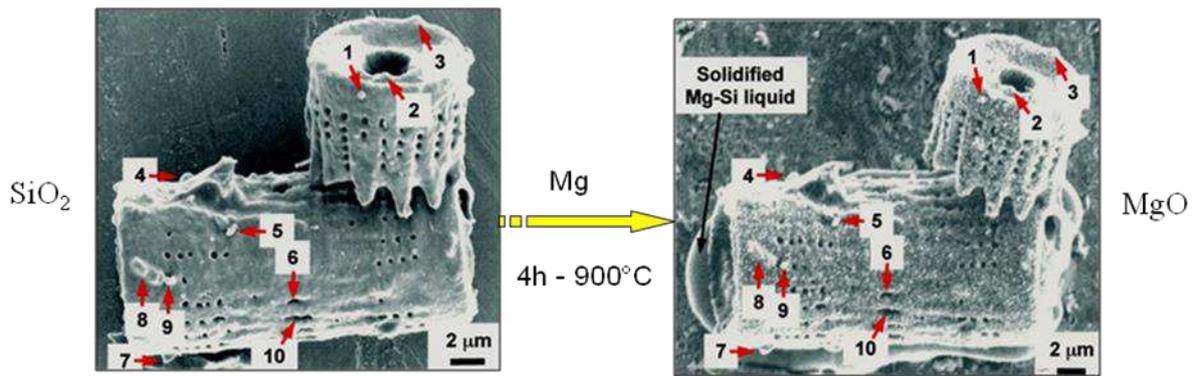


Figure 28 : Conversion chimique de l'oxyde de silice en oxyde de magnésium à structure globale constante¹⁴¹.

D'autres étapes permettront de synthétiser le composé BaTiO_3 , oxyde de baryum et de titane, qui avec cette structure présente des caractérisations très intéressantes comme capteur de vapeur d'eau ou de dioxyde de carbone ou amplificateur de fluorescence pour la détection en temps réel de fluctuations thermiques. Il manifeste en outre une forte capacité diélectrique à haute température et des caractérisations ferroélectriques qui apparaissent seulement à l'échelle nanométrique. Les chimistes multiplient les transformations ingénieuses pour obtenir les caractérisations les plus fines en termes de taille, de porosité, d'homogénéité. Les enjeux sont importants, tant sur le plan scientifique qu'économique, étant données la sensibilité de ce matériau avec cette structure et l'étendue des applications possibles.

Les chimistes doivent identifier les détails qui caractérisent cette structure globale dans un contexte donné, s'ils veulent comprendre la venue au monde du nouveau corps qui s'avère différent de la simple somme des ingrédients, pris séparément et isolés les uns des autres, qui ont permis de le synthétiser. En ce sens, la propriété qu'Ehrenfels appelait « super summativity » n'est en rien une somme au sens strict mais bien le signe d'une nouveauté non incluse dans les termes ajoutés. Les opérations qu'ils réalisent et les raisonnements qu'ils développent intègrent à la fois la structure globale, les ingrédients reliés qu'elle contient (Mg puis Ba, Ti, etc.), la recherche de transposition de caractéristiques invariantes (géométrie locale, etc.), mais aussi une foule de détails liés aux modes d'intervention (milieu associé, procédé hydrothermal, types de raisonnements) et aux caractérisations connus du corps étudié dans le cadre d'une interaction donnée. John Dewey écrivait :

« L'objet, le sucre, peut disparaître en solution. Il est alors mieux défini : il devient un objet soluble. Sa constitution peut être tellement modifiée par une interaction chimique qu'il n'existe plus en

¹⁴¹ Dudley S., Kalem T., and Akinc M. « Conversion of SiO_2 diatom frustules to BaTiO_3 and SrTiO_3 », *Journal of the American Ceramic Society*, 89, 2006, pp. 2434-2439.

tant que sucre. Cette capacité à subir le changement est par conséquent une caractérisation supplémentaire ou une propriété de tout corps qui est un sucre »¹⁴².

Le corps chimique est défini par ses *fonctions spécifiques à un cadre d'interaction*, « être un objet substantiel, rajoute Dewey, définit une fonction spécifique »¹⁴³. La structure rematérialisée assure en partie cette fonction dans l'économie du savoir et les accords intersubjectifs des communautés de chimistes. Comme l'écrit François Dagognet :

« Nous souhaitons revaloriser le substrat, ce qu'on considère comme un simple véhicule ou un porteur, alors qu'il lui arrive de conditionner [p. 221] (...) La science, du moins celle que parfois on enseigne, la philosophie et l'art ont marché souvent du même pas, descendant cette pente, celle de la « dématérialisation ». Ainsi le physicien reléguait un peu les supports au profit des rapports : le signifiant ne servait qu'à exemplifier ou illustrer la loi [pp. 220-221] (...) Le support ou le moyen ne peuvent plus être considérés comme secondaire : ils imposent parfois le contenu, du moins l'infléchissent. Le médium, qui a évolué, entraînait avec lui le message. Ne perdons pas cette leçon, bien qu'indirecte ! [p. 247]. »¹⁴⁴

La connaissance de la structure n'est, en ce sens, guère plus exhaustive que la connaissance des ingrédients chimiques dotés de caractéristiques intrinsèques qui seraient censés la composer. Ce constat n'est pas surprenant car ce dont les chimistes ont affaire est précisément de penser l'émergence des structures ainsi que leurs propriétés-caractérisations en fonction des ingrédients, de leurs « liens », de leur milieu, et du procédé utilisé. La structure étudiée en faisant abstraction du substrat et les ingrédients-*relata* considérés comme isolés ou, éventuellement, reliés et échangeables par des opérations de symétrie, ne permettent pas toujours aux chimistes d'agencer leur savoir et savoir-faire pour penser, de façon cohérente, l'émergence d'un corps inédit. La compréhension du lien ternaire entre une structure, ses caractérisations, et le milieu associé est ce qui est *en jeu* dans ce type d'activités. Cette compréhension n'est en rien déjà totalement constituée dès le départ, elle est le résultat d'une enquête qui tient compte de nombreux détails. En ce sens, et ce qui suit renforcera ma présente conclusion, la structure n'est pas plus réelle que les ingrédients, la relation n'efface pas les *relata* : structure et ingrédients chimiques se définissent mutuellement en lien avec le milieu associé et le procédé utilisé ; bref, en lien avec des modes d'accès (instrumentaux et cognitifs). L'étude de l'émergence de nouveaux corps chimiques peut ainsi apporter de

¹⁴² DEWEY, John. *Logic: the theory of enquiry*, Holt and Cie, New York, 1938, p. 129: « The object, sugar, may disappear in solution. It is then further qualified; it is a soluble object. In a chemical interaction its constitution may be so changed that it is no longer sugar. Capacity for undergoing this change is henceforth an additional qualification or property of anything that is sugar. » (Ma traduction)

¹⁴³ *Ibid.*, p. 129 : « Being a substantial object defines a specific function. » (Ma traduction)

¹⁴⁴ DAGOGNET, François. *Rematérialiser, op. cit.*

nouveaux arguments au débat actuel à propos du réalisme structural ontique ou d'une version plus modérée de réalisme structural, ou, même, à propos de leurs impossibilités respectives. Elle permet également de réfléchir à l'intérêt d'une épistémologie pragmatique de la chimie.

Ce n'est pas tout cependant car si les chimistes se sont familiarisés avec ces notions de *variétés structurales* liées à des domaines de stabilité bien identifiés, ils découvrent à l'heure actuelle un *nouveau type de variation possible*, celui qui *relie la structure à la taille* du nanomatériau. Un même corps de composition connue dans un même milieu, synthétisé selon le même procédé, peut avoir une structure différente en fonction de sa taille. Il peut ainsi changer de structure lors d'un processus de cristallisation selon les échelles de temps et d'espace concernées. Comment définir un individu chimique ? Est-il possible de relier un concept d'émergence à la chimie sans penser cette relation multiple entre structure, composition, milieu, procédé, et taille ? Il semblerait que des changements épistémologiques majeurs soient en cours en chimie car les modes d'action et les raisonnements qu'ils stimulent, mettent en demeure les chimistes d'agencer leurs nouveaux savoirs et savoir-faire autrement. L'étude systématique des effets de la taille sur la structure est liée à une nouvelle instrumentation, elle *ouvre* les raisonnements que les chimistes avaient jadis développés. Cette situation me paraît suffisamment intéressante dans le cadre de mon essai préliminaire pour m'autoriser à proposer quelques développements qui nous seront fort précieux pour relier un concept d'émergence à la chimie d'abord, et à la chimie quantique ensuite.

Partons du raisonnement actuellement tenu par les chimistes afin de comprendre la dépendance d'une structure à la taille d'un nanomatériau. Ce faisant, j'utiliserai le vocabulaire des chimistes contemporains et j'indiquerai entre guillemets certains termes que je discuterai par la suite. Soit N_v le nombre « d'atomes » présents dans le volume de l'échantillon et N_s le nombre d'atomes présents à la surface de ce même échantillon.

Un modèle couramment utilisé considère un matériau solide homogène de forme compacte sphérique de dimension micrométrique. « L'essentiel » de ses propriétés sera relié à sa composition chimique et à sa structure cristalline. Pour un collectif de corps chimiques de cette taille N_v est très grand devant N_s . En *première approximation*, les « propriétés volumiques » de l'échantillon sont largement indépendantes du nombre N_s . Les atomes de surface ne joueront un rôle déterminant que dans les « propriétés » mettant en jeu des

« échanges » à l'interface entre le matériau considéré et son milieu environnant ; c'est le cas par exemple de la réactivité chimique (et la catalyse) et de la croissance cristalline¹⁴⁵.

Si la taille du même matériau devient inférieure à 10 nanomètres¹⁴⁶, N_s n'est plus du tout négligeable devant N_v ; ainsi à 5 nm, il y a environ 8000 atomes en surface soit environ 20% du nombre total d'atomes alors qu'à 2 nm, ce nombre devient égal à environ 500 atomes ce qui représente 50% du nombre d'atomes. Cette estimation basée sur un modèle sphérique et compacte tente simplement de rendre possible une articulation entre des grandeurs diverses (thermodynamiques, spectroscopiques, chimiques, optiques, etc.) et la réactivité du corps étudié. Une « loi » empirique a été établie dans le cadre de l'étude des matériaux des métaux de transition, elle permet d'établir le *rapport* suivant :

$$\frac{N_s}{N_v} \approx \frac{1}{2R}$$

R étant le rayon du collectif exprimé en nm. N_s représente presque 100% du nombre total d'atomes aux alentours de 1 nm (valeur au dessous de laquelle la formule précédente n'est plus applicable).

Cette analyse repose sur une division du tout en atomes. Quand le nombre d'atomes en surface devient élevé, les chimistes doivent tenir compte de l'énergie spécifique de surface et de la contrainte de surface. L'énergie spécifique de surface peut être définie comme le rapport entre l'énergie produite par le clivage d'un cristal et l'aire de la surface ainsi créée, elle est exprimée en joule par mètre carré. La contrainte de surface est liée aux contraintes élastiques résultant de la déformation de la surface, cette grandeur, également exprimée en joule par mètre carré, est un tenseur car elle dépend de la direction cristallographique. Ces deux grandeurs varient en fonction de la taille du nanomatériau. Une contraction des paramètres qui permettent de définir la structure peut être corrélée à l'inverse de la taille de la particule comme le montre la figure suivante :

¹⁴⁵ HENRY, Christian. « Effets de taille sur la structure et la morphologie de nanoparticules libres ou supportées », in *Les nanosciences, volume 2, Nanomatériaux et nanochimie*, LAHMANI Marcel, BRECHIGNAC Catherine, HOUDY Philippe (Dir.), 2^{ème} édition revue et augmentée, Belin, Paris, 2012, pp. 26-55.

¹⁴⁶ Nanomètre sera par la suite écrit « nm ».

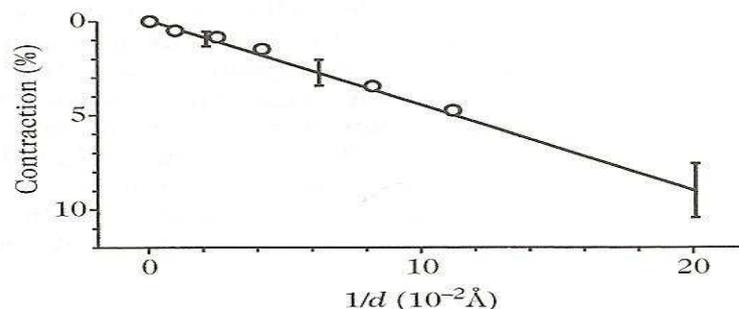


Figure 29 : Contraction du paramètre de maille¹⁴⁷ d'agrégats de cuivre en fonction de l'inverse de leur diamètre¹⁴⁸. Les cercles correspondent à des mesures de pertes d'énergie d'électrons au voisinage d'un seuil d'ionisation (mesuré par technique SEELFS¹⁴⁹) (d'après De Crescenzi *et al.*, 1987)¹⁵⁰ ; la droite représente les mesures d'absorption X (effectuées la technique EXAFS¹⁵¹) (d'après Apai *et al.*, 1979)¹⁵².

Le paramètre de maille¹⁵³ se contracte à mesure que la taille du corps décroît. Les chercheurs se posent de nombreuses questions telles que : « Les grandeurs comme l'énergie spécifique de surface et la contrainte de surface, qui sont des grandeurs définies par la thermodynamique macroscopique, sont-elles encore valable à l'échelle nanométrique ? »¹⁵⁴. Pour y répondre, ils utilisent de nombreuses simulations en particulier dans le cas des métaux pour lesquels ils disposent d'outils quantiques semi-empiriques performants pour décrire les potentiels interatomiques dits « à n corps » où chaque liaison dépend de l'environnement atomique local (calculs de type EAM, pour « Embedded Atoms Method »). J'évoquerai les fondements de ce type de calcul dans le chapitre consacré à la chimie quantique en insistant sur le lien que ces calculs développent entre certains descripteurs des atomes isolés et la

¹⁴⁷ Une maille dite élémentaire est le plus petit élément de volume qui permet de retrouver l'intégralité de l'échantillon et de sa structure par translation selon les trois directions de l'espace.

¹⁴⁸ HENRY, Christian. « Effets de taille sur la structure et la morphologie de nanoparticules libres ou supportées », *op. cit.*, p. 29.

¹⁴⁹ La technique SEELFS, « Surface Extended Electron Energy Loss Fine Structure », est réservée à l'analyse des surfaces ou des films minces et permet d'étudier des voisinages atomiques par mesure du spectre de pertes d'énergie au voisinage d'un seuil d'ionisation de l'atome par l'intermédiaire d'électrons d'énergie définie.

¹⁵⁰ De CRESCENZI M., DIOCIUTI M., LOZZI L., PICOZZI L., SANTUCCI S. « Surface electron-energy-loss fine-structure investigation on the local structure of copper clusters on graphite », *Physical Review*, B 35, 1987, pp. 5997-6003.

¹⁵¹ La technique EXAFS, « Extended X-Ray Absorption Fine Structure », spectrométrie d'absorption étendue des rayons X donnant accès à la structure fine, permet de détecter à quelle distance sont situés les éléments voisins de l'atome étudié.

¹⁵² APAI G., HAMILTON J.F., STÖHR J., THOMSON A. « Extended X-Ray-Absorption Fine Structure of Small Cu and Ni Clusters: Binding-Energy and Bond-Length Changes with Cluster Size », *Physical Review Letters*, 43, 1979, pp. 165-169.

¹⁵³ Les paramètres de maille sont classiquement regroupés en trois longueurs a, b, c et trois angles α , β , γ , qui déterminent entièrement le parallélépipède qu'est la maille élémentaire. Les paramètres cristallins a, b, c sont mesurés en Ångström (Å) ou nanomètres (nm) ; α , β et γ sont mesurés en degrés (°).

¹⁵⁴ HENRY, Christian. « Effets de taille sur la structure et la morphologie de nanoparticules libres ou supportées », *op. cit.*, p. 30.

densité électronique globale de l'entité formé par les N atomes ! Pour l'instant, retenons que le recours à ce type de simulations et les comparaisons des résultats obtenus par rapport aux courbes empiriques permettent aux chercheurs d'établir que l'énergie de surface et la contrainte de surface augmentent quand la taille du corps diminue.

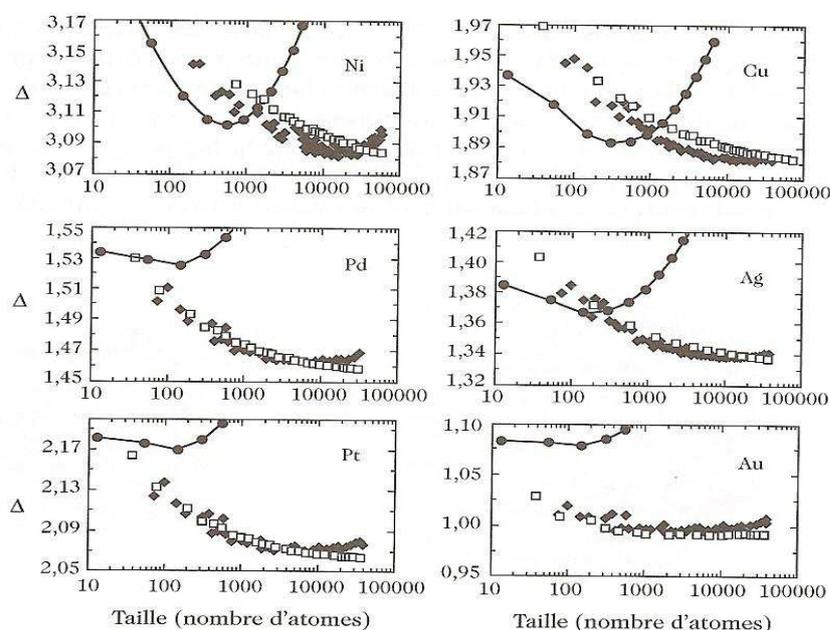


Figure 30 : Stabilité des différentes structures mesurée en unité arbitraire Δ (• icosaèdre, ◆ décaèdre tronqué, □ octaèdre) d'agrégats de cuivre (Cu), argent (Ag), or (Au), palladium (Pd) et platine (Pt) en fonction du nombre d'atomes (N). Les calculs sont effectués par dynamique moléculaire avec un potentiel à N corps. D'après Mottet *et al.*¹⁵⁵

Il apparaît nettement que le type de structure change en fonction du nombre d'atomes et du métal. Par ailleurs, la transition entre une structure non cristalline (icosaèdre, décaèdre tronqué) et une structure cubique à faces centrées se fait à des tailles très variables suivant le métal, au-dessous de 200 atomes pour l'or et environ 30 000 atomes pour le cuivre. La différence d'énergie entre les différentes structures pour les agrégats de petite taille reste assez faible, ce qui fait qu'en pratique, pour une température donnée, les chimistes mettent le plus souvent en évidence une *variété* de formes¹⁵⁶. Des études utilisant la microscopie électronique établissent que les « petites » particules métalliques fluctuent sans cesse entre différentes structures en passant par des structures désordonnées. La figure 31 ci-dessous est le résultat d'une série de clichés de microscopie électronique à haute résolution d'une même particule

¹⁵⁵ MOTTET C., GONIAKOWSKI J., BALETTO F., FERRANDO R., TREGLIA G. « Modeling free and supported metallic nanoclusters: structure and dynamics », *Phase Transitions*, 77, 2004, pp. 101-113.

¹⁵⁶ HENRY, Christian. « Effets de taille sur la structure et la morphologie de nanoparticules libres ou supportées », *op. cit.*, pp. 34-36.

d'or contenant 459 atomes. Cette « visualisation des projections des colonnes d'atomes », pour parler avec les chimistes, établit que la particule adopte alternativement une structure cubique à faces centrées et une structure à symétrie 5. Ce phénomène de fluctuation de formes et de structures appelé « quasi-fusion », « quasimelting » en anglais, est inhérent à la très petite taille des particules. La structure dans ce contexte est *distribuée* entre plusieurs formes possibles. A composition unique, la taille module la structure tandis que le procédé module la taille : la technologie contemporaine ouvre le passage de la structure monadique à la structure en procès, de l'unicité d'une forme à une distribution de formes qui dépendent du contexte ; bref, le passage du même au multiple ! C'est pour penser cette transition que le concept de technoscience pourrait s'avérer pertinent.

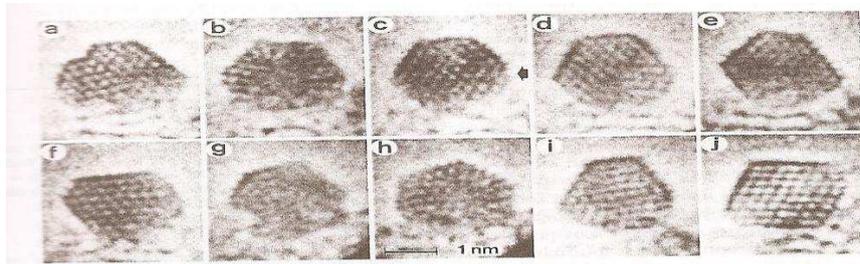


Figure 31 : Fluctuation entre structures. (e), (f) et (g) représentent une structure d'un octaèdre tronqué cubique à faces centrées (cfc); (a), (d), (i) une polyèdre de structure cfc avec une macle¹⁵⁷; (b), (h) une structure multimaclée de forme icosaédrique¹⁵⁸. Copyright 1986 par *The American Physical Society*.

La connaissance de cette distribution de structures dépend de l'instrumentation utilisée. Une nouvelle génération de microscopes électroniques en transmission dits « environnementaux » permettant des études *in situ* sous pression (en général jusqu'à 10-20 mBar) est dédiée à des études de catalyse. Ces microscopes offrent la possibilité d'étudier l'évolution de la forme d'équilibre des nanoparticules sous l'effet de l'adsorption du gaz environnant et donc de mesurer les effets du milieu sur la fluctuation. Par ailleurs, la diffusion des rayons X aux petits angles en incidence rasante, technique dite GISAXS¹⁵⁹, permet

¹⁵⁷ Une macle est une association orientée de deux ou plusieurs cristaux identiques, dits « individus », reliés par une opération de groupe ponctuel de symétrie. Ci-dessous une macle par pénétration de trois cristaux de pyrite (sulfure de fer pouvant contenir de nombreux métaux (cobalt, nickel, cuivre, zinc, etc.) à l'état de traces :



¹⁵⁸ IJIMA S., ICHIHASHI T. « Structural instability of ultrafine particles of metals », *Physical Review Letters*, 56, 1986, pp. 616-619.

¹⁵⁹ GISAXS signifie littéralement « Grazing Incidence Small Angle X-Ray Scattering ».

d'étudier la croissance des nanoparticules *in situ* ¹⁶⁰. L'essentiel pour les chimistes est de contrôler la synthèse de ces particules en jouant sur l'entité, la taille, la composition, la structure, le procédé et leur interdépendance¹⁶¹. La relation entre les ingrédients, l'entité en formation, la taille et le milieu peut déterminer une *distribution* de structures. Bachelard écrivait : « On a plus de chance de connaître le sucre en fabriquant des sucres qu'en analysant un sucre particulier »¹⁶².

L'étape de synthèse et le suivi de son procès sont fondamentaux dans le type de chimie que je viens d'évoquer, car la voie de synthèse est inéliminable. L'analyse physico-chimique d'un produit fini ne permettrait pas d'induire un parcours, bref, un procès d'individuation. Une autre analyse, plus *cartésienne*, qui diviserait le tout en parties plus simples, ne permettrait pas de comprendre l'émergence d'un corps nouveau et de la *distribution* de corps et de structures qui est associée à sa caractérisation. La synthèse de chaque matériau « particulier » permet des recoupements et la constitution d'un ensemble, stabilisé et ouvert, de connaissances et savoir-faire reliés les uns aux autres, dépendants les uns des autres. Comment définir dès lors une structure ? Comment, corrélativement, définir un « individu » chimique ? Comment comprendre enfin sa spécificité en termes d'émergence, à supposer que ce dernier terme soit bien pertinent dans mon cadre d'étude ?

Une structure est souvent définie par la relation mutuelle que les constituants, les parties, ou les éléments d'un tout ont entre eux. Cette relation permet de définir la « nature » ou le caractère du tout. Le philosophe Peter Simons considère que quatre conditions sont nécessaires, en première analyse, pour qu'un tout (Simons utilise les mots « whole » ou « complex ») puisse être dit *structuré*. Il doit contenir plusieurs parties, ces parties doivent rester solidaires les unes avec les autres selon certaines relations particulières (principe de dépendance), ces relations doivent relier les parties du tout les unes aux autres, la relation totale ou globale de toutes ses parties est enfin *caractéristique* du type d'entité en question¹⁶³. Cette relation globale est différente de toutes les relations binaires ou multiples entre les parties. Simons fait remarquer que ces conditions ne précisent en rien la nature des parties en jeu en fonction du type de tout considéré. Son livre analyse ce lien entre la description formelle, la nature du tout et des parties, en vue de penser les bases d'une méréologie d'un

¹⁶⁰ GAY P.L., BOYES E.D., HELVEG S., HANSEN P.L., GIORGIO S., HENRY C.R. « Atomic-Resolution Environmental Transmission Electron Microscopy (ETEM) for probing Gas-Solid Reactions in Heterogeneous Catalysis », *MRS Bull.*, 34, 2007, pp. 1044-1050.

¹⁶¹ MELDRUM, Fiona C. & CÖLFEN, Elmut. « Controlling Mineral Morphologies and Structures in Biological and Synthetic Systems », *Chemical Review*, 108, 2008, pp. 4332-4432.

¹⁶² Bachelard, Gaston. *La philosophie du non*, *op. cit.*, p. 56.

¹⁶³ SIMONS, Peter. *Parts. A study in ontology*, Oxford University Press, Oxford, 2003 [1987], pp. 354-357.

nouveau genre d'un point de vue ontologique. Tel n'est pas mon propos dans cette thèse, je souhaite néanmoins montrer en quoi les travaux des chimistes contemporains ouvrent la base argumentative d'une réflexion sur le lien entre un tout, ses parties, et ce qui est extérieur au tout, afin d'identifier les réquisits éventuels d'un concept d'émergence pensé *avec* la chimie.

Revenons tout d'abord sur le cas de BaTiO_3 dont la structure est de type pérovskite et est représentée à la figure 32 ci-après. Au-dessus de 120°C environ, BaTiO_3 présente une structure pérovskite dite « idéale » (groupe cubique centro-symétrique dit « groupe d'espace $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ ») et présente un comportement paraélectrique alors qu'en dessous de cette température, dite température de Curie, les trois *états* cristallins de BaTiO_3 ne sont plus centro-symétriques, BaTiO_3 devient ferroélectrique. Une fois de plus le contexte est déterminant à composition égale ! Le défi actuel en chimie des nanomatériaux est toutefois de maîtriser conjointement la taille et la stœchiométrie des produits afin d'éviter toute modification de la composition du nanomatériau durant les opérations¹⁶⁴.

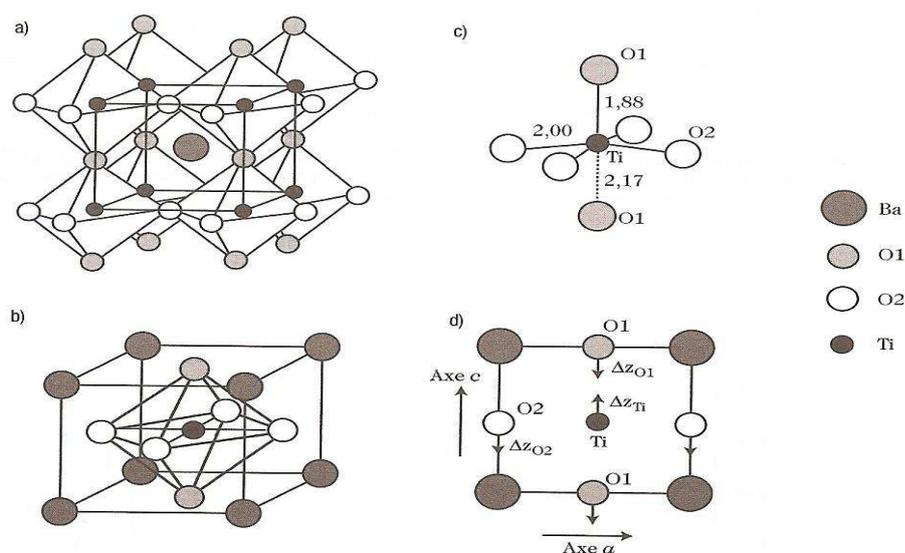


Figure 32 : Structure cristalline pérovskite non déformée, cubique, de BaTiO_3 au-dessus de la température de CURIE (cas (a) : origine centrée sur un ion Ba^{2+} ; cas (b) : origine centrée sur un ion Ti^{4+}) et représentations schématiques de la déformation tétragonale de celle-ci au-dessous de la température de Curie (cas (c) et (d))¹⁶⁵.

La description faite par les chimistes de ce type de transition est intéressante, Nièpce et Pizzagalli écrivent par exemple : « Cette caractéristique ainsi que les conséquences, sur les

¹⁶⁴ MILLOT, Nadine. « Rôle des interfaces sur les propriétés des nanomatériaux », Habilitation à Diriger des Recherches. Université de Bourgogne, 2005.

¹⁶⁵ NIEPCE Jean-Claude & PIZZAGALLI Laurent. « Structure et transitions de phase dans les nanocristaux », in *Les nanosciences, Volume 2, Nanomatériaux et nanochimie*, LAHMANNI Marcel, BRECHIGNAC Catherine, et HOUDY Philippe (Dir.), 2^{ème} édition revue et augmentée, Belin, Paris, 2012, p. 57.

propriétés diélectriques, de la transition entre l'état ferroélectrique et l'état paraélectrique, au voisinage de la température de Curie, sont à l'origine de très nombreuses applications de BaTiO₃». ¹⁶⁶ Il est question de « transition » au « voisinage » d'une température, et de « conséquences » sur des « applications ». Ce type de phrase rappelle l'approche fonctionnelle de Dewey en termes pragmatiques et le rôle des circonstances en chimie même lorsqu'il s'agit d'étudier les propriétés physiques de certains composés. Qu'en est-il de la structure des nanograins ? En d'autres termes, la diminution des dimensions des grains du matériau s'accompagne-t-elle d'une modification, voire d'un changement total, de celle-ci ?

Si l'on considère BaTiO₃ à l'état de poudre, et donc formé de grains de taille variable (une dispersion), la figure 33 suivante représente les paramètres de maille cristalline, à 25°C sous une pression d'une atmosphère, en fonction des dimensions de ces nanocristaux ¹⁶⁷ :

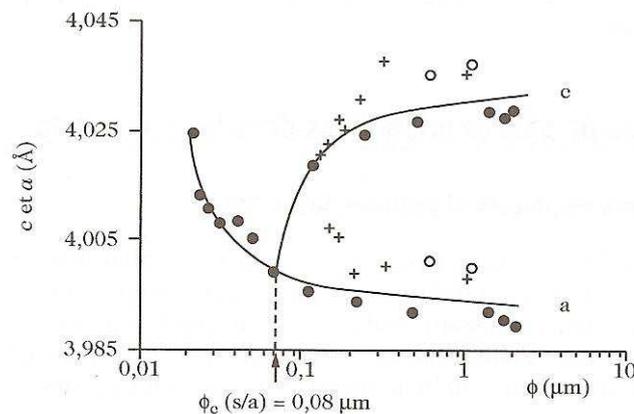


Figure 33 : Structure et taille des grains.

Un diamètre critique Φ_c de dimension égale à 80 nm apparaît sur la courbe. Si le diamètre est supérieur à Φ_c , le titanate de baryum cristallise avec une structure de type tétragonale (structure identique à celle du matériau « massif » à une plus grande échelle, par exemple de l'ordre micrométrique). Dans le cas contraire, BaTiO₃ cristallise avec une maille pérovskite cubique. Le paramètre de maille a augmenté (dans ce cas le paramètre de maille c devient égale à a).

Le rapport $\frac{c}{a}$ des deux longueurs qui déterminent la maille évolue en fonction de la taille

des grains. Les dimensions des nanocristaux semblent donc jouer un rôle sur la structure en

¹⁶⁶ NIEPCE Jean-Claude & PIZZAGALLI Laurent. *Structure et transitions de phase dans les nanocristaux*, op. cit., p. 57.

¹⁶⁷ GABOCHE G., CHAPUT F., BOILOT J.-P., NIEPCE J.C. « Titanate de baryum à grains fins pour application diélectrique », *Silic. Indus.*, 58, 1993, pp. 103-107.

influant sur la nature de la phase « stable », en provoquant des transitions de phase à température et pression constantes, et, pour une symétrie cristalline donnée, en exerçant une influence sur la géométrie de la maille et son volume¹⁶⁸. Un autre paramètre déterminant est l'état de la surface-interface externe. Les chercheurs vont soit diminuer la taille des cristaux tout en conservant la surface dans le même état, soit modifier l'état de la surface-interface tout en conservant la taille du nanocrystal. Il doit être noté toutefois que, dans le cas d'une réduction de la taille, seule la composition chimique de l'interface peut-être conservée en pratique. Une modification de l'énergie de surface est en effet inévitable en raison de la modification de la géométrie, bref de la courbure de cette interface. La « granulodépendance », pour parler avec les chercheurs, est caractérisée pour de nombreux matériaux (céramiques, métaux, semi-conducteurs).

A granulométrie constante, il est possible de modifier l'état de surface, soit par l'adsorption de diverses espèces chimiques dans le cas des systèmes en poudre ou en solution (interface solide-gaz ou solide-liquide), soit par le compactage des nanograins ou leur enrobage au sein d'une matrice (interface solide-solide). La figure 34 qui suit présente les températures de transitions de phase de titanate de baryum (BaTiO_3) en fonction des dimensions des grains, soit à l'état de poudres (interface solide-gaz), soit à l'état de céramiques (interface solide-solide)¹⁶⁹ :

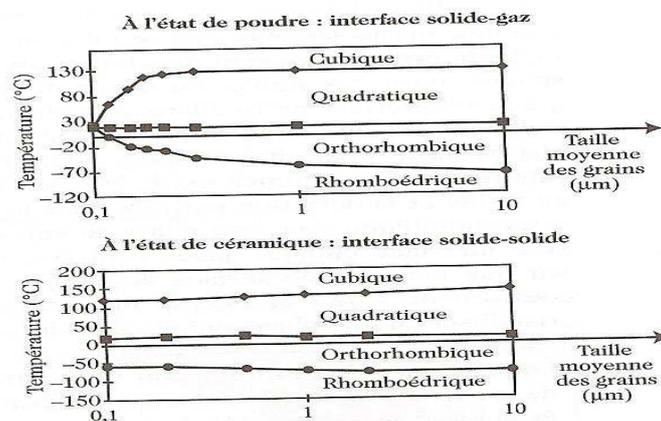


Figure 34 : Structure et interfaces : vers une approche contextuelle de la notion de structure.

¹⁶⁸ NIEPCE Jean-Claude & PIZZAGALLI Laurent. « Structure et transitions de phase dans les nanocristaux », *op. cit.*, p. 59.

¹⁶⁹ BERNABEN N., LERICHE A., THIERRY B., NIEPCE J.C., WASER R. « Pure Barium Titanate Ceramics: Crystalline Structure and Dielectric Properties as a Function of Grain Size », *Fourth Euro Ceramics*, 5, 1995, pp. 203-210.

Ainsi, pour une même taille à une température donnée, il est possible de stabiliser des phases différentes selon l'état de l'interface. Les chimistes étudient par ailleurs les effets de l'adsorption d'un gaz sur la surface pour une granulométrie donnée. Le milieu associé et la façon dont il est associé (le procédé) vont donc déterminer le type d'interface qui influence à son tour, selon la taille du nanomatériau (elle-même liée au procédé), la transition de phase et donc le changement de structure. Structure (cubique, quadratique, orthorhombique, rhomboédrique), état de l'interface (selon le degré d'adsorption), et taille se conditionnent mutuellement pour une composition chimique donnée dans un contexte donné d'opérations, de précipitation et de synthèse globale. Gardons en mémoire cette dépendance mutuelle de facteurs multiples pour penser l'apparition d'un corps chimique nouveau et la dispersion (en masse, en taille, en structure) qui lui est associée.

Dans le cas de l'interface entre deux solides (deuxième cas envisagé à la figure 34), les variations de température de changement de phase (structure) varient faiblement en fonction de la taille du grain. Il apparaît donc que ces nanograins se comportent comme des grains de grandes tailles dans un matériau où existe ce type d'interface solide-solide. Les caractérisations d'un matériau sont hautement contextuelles et dépendent des échelles de taille et parfois de durée (effets cinétiques) envisagées.

Considérons l'exemple des diagrammes ternaires qui illustrera à quel point « la chimie est un art des circonstances » pour répéter, avec davantage de force et de conviction, l'expression d'Isabelle Stengers.

Les transitions de phase des systèmes ternaires (mélange de trois corps « purs ») ont été très rarement étudiées à l'échelle nanométrique. Pourtant, des modifications significatives doivent être observées par rapport aux diagrammes d'équilibre établis pour les gros grains. En effet, puisque la contribution de l'énergie d'interface entre les phases augmente quand la taille des cristaux diminue, les séparations de phases observées dans les cristaux micrométriques doivent disparaître à l'échelle nanométrique, conduisant à une phase unique. De *nouveaux* matériaux peuvent ainsi être obtenus à partir de mélanges de composition identique en chacun des trois éléments et dans les mêmes conditions de température et de pression ! Ce diagramme se présente sous la forme d'un triangle dont les sommets correspondent aux ingrédients chimiques de base. A l'intérieur du triangle apparaissent les zones qui correspondent à une phase stable de structure donnée. Sur les arêtes du triangle figurent les différents corps qui sont formés par le mélange des trois ingrédients en fonction des quantités respectives utilisées (se reporter à la figure 35 qui suit).

L'exemple des ferrites de titane (système ternaire fer-titane-oxygène) nanométriques de formule $(\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x)_{1-\delta}\text{O}_4$ où δ (paramètre lié à la valence¹⁷⁰ moyenne des cations du fer et du titane) représente la déviation par rapport à la stœchiométrie en oxygène du matériau. Cette formule qui fait figurer des coefficients non entiers montre à quel point l'étude des corps chimiques est complexe tant leur diversité est élevée. Au XIX^{ème} siècle avait éclaté une célèbre dispute entre Louis Proust et Claude-Louis Berthollet à propos de la composition des composés chimiques. Proust défendait l'existence exclusive des « composés définis » (comme par exemple CaCO_3 et Na_2SO_4 pour lesquels tous les coefficients sont des nombres entiers) alors que Berthollet évoquait des proportions continûment changeantes au gré des composés et des circonstances de synthèse. A l'époque, l'hypothèse atomique de Dalton rendait le discours des proportions définies plus facilement recevable par le recours à une agrégation d'atomes pour expliquer la combinaison chimique. Les composés qualifiés de « daltonides » (composés stœchiométriques actuels) étaient opposés aux « berthollides »¹⁷¹. L'instrumentation contemporaine, instrumentation tout aussi contingente que l'hypothèse de Dalton à une autre époque, fait apparaître, au grand jour la vaste gamme des berthollides, mieux, elle permet une analyse détaillée de ces composés en presque chaque circonstance ! Comme l'écrit Dagognet :

« Les Berthollides ont déjà antérieurement brisé nos divisions dans la mesure où ils empêchaient la séculaire dualité entre le cohérent et le stable, d'un côté, le non-fixe et le mêlé de l'autre. On s'était efforcé de séparer les « véritables objets » - caractérisés par l'unité et l'immutabilité de ce qui n'était qu'un amas, un simple assemblage ou même un « tas ». »¹⁷²

En ce sens, la figure 35 ci-dessous (p. 105) montre le diagramme de phase obtenu avec des microcristaux au moins micrométriques (cas (a)), celui obtenu pour des cristaux nanométriques avec des interfaces solide-solide (cas (b)), ou solide-gaz (cas (c)). Dans ce dernier cas, la zone correspondant à la structure de type « spinelle »¹⁷³ est étendue pour des valeurs du paramètre δ allant de 0 à δ_{max} pour les compositions en titane (x varie entre 0.25 et 0.75). Pour les autres compositions, il n'est possible de synthétiser que des phases de type spinelle qui sont métastables sur toute la gamme de δ en raison de leur taille de grains

¹⁷⁰ La valence est le nombre maximal de liaisons qu'un élément peut former avec d'autres éléments en fonction de leurs configurations électroniques, c'est-à-dire de la répartition des électrons d'un corps chimique suivant leur énergie et leur spin.

¹⁷¹ BENSUADE-VINCENT, Bernadette & STENGERS, Isabelle. *Histoire de la chimie*, La découverte, Paris, 1992.

¹⁷² DAGOGNET, François. *Rematérialiser*, op. cit., p. 263.

¹⁷³ La structure des spinelles consiste en un empilement compact cubique à faces centrées d'oxygène. Les cations divalents occupent les sites à coordination tétraédrique (ils sont au centre d'un tétraèdre dont les sommets sont occupés par l'oxygène) et les cations trivalents les sites à coordination octaédrique (au centre d'un octaèdre dont les sommets sont occupés par l'oxygène).

beaucoup plus importante (supérieure à 30 nm). La dimension des grains et la présence d'une interface solide-gaz impliquent qu'une phase unique, de type cubique à faces centrées, est stabilisée sur une large plage du diagramme ternaire et remplace le mélange de phases observé dans le cas des cristaux micrométriques. Dans ce dernier cas, il y a en effet *coexistence* sur de larges plages du diagramme, d'une phase de structure orthorhombique avec une phase de structure rhomboédrique ou avec une phase de structure rhomboédrique avec une phase cubique à faces centrées, selon la composition en titane et la déviation par rapport à la stœchiométrie en oxygène¹⁷⁴.

La réduction de la dimension d'un nanocristal accroît l'importance *relative* de la surface ou de l'interface entre grains. L'état de celle-ci *conditionne* donc également les propriétés-caractérisations du nanomatériau. Pour articuler les connaissances nécessaires à la compréhension de l'instanciation d'un corps nouveau aux caractérisations inédites dans un contexte opératoire donné, il faut tenir compte *des différentes distributions* en composition, en structure, en type d'interface (nature des phases en présence, phénomène d'adsorption, orientations préférentielles des nanocristaux lors de leur croissance), en taille des corps chimiques, en stœchiométrie des produits, le tout en tenant compte de la présence ou non de défauts cristallins. Un tel degré d'agencement est inédit en histoire de la chimie. Comme l'écrivait Bachelard :

« La matière n'est plus un simple obstacle qui renvoie le mouvement. Elle le transforme et se transforme. Plus le grain de matière est petit, plus il a de réalité substantielle ; en diminuant de volume, la matière s'approfondit. »¹⁷⁵

Le procédé de synthèse des ferrites de titane est également fondamental. L'extension du domaine de stabilité de la phase spinelle du système Fe-Ti-O n'est pas observée dans le cas des nanocristaux préparés par mécanosynthèse (broyage) contrairement au cas précédent où la synthèse était réalisée selon les méthodes variées de la chimie (procédés par microémulsion, précipitation, coprecipitation, etc.). Ce comportement distinct provient de la nature des interfaces engagées (référence à la figure 34, p. 101). Elles sont de type solide-solide pour les cristallites nanométriques préparées par broyage et non du type solide-gaz comme pour les poudres issues de la chimie douce ou des synthèses hydrothermales. Les énergies d'interface

¹⁷⁴ NIEPCE Jean-Claude & PIZZAGALLI Laurent. « Structure et transitions de phase dans les nanocristaux », *op. cit.*, pp. 64-65.

¹⁷⁵ BACHELARD, Gaston (1934). *Le nouvel esprit scientifique*, Quadrige/PUF, 7^{ème} édition, Paris, 2012, p. 144.

solide-solide étant inférieures aux énergies d'interface solide-gaz, la stabilisation de la phase spinelle n'est alors pas réalisable.

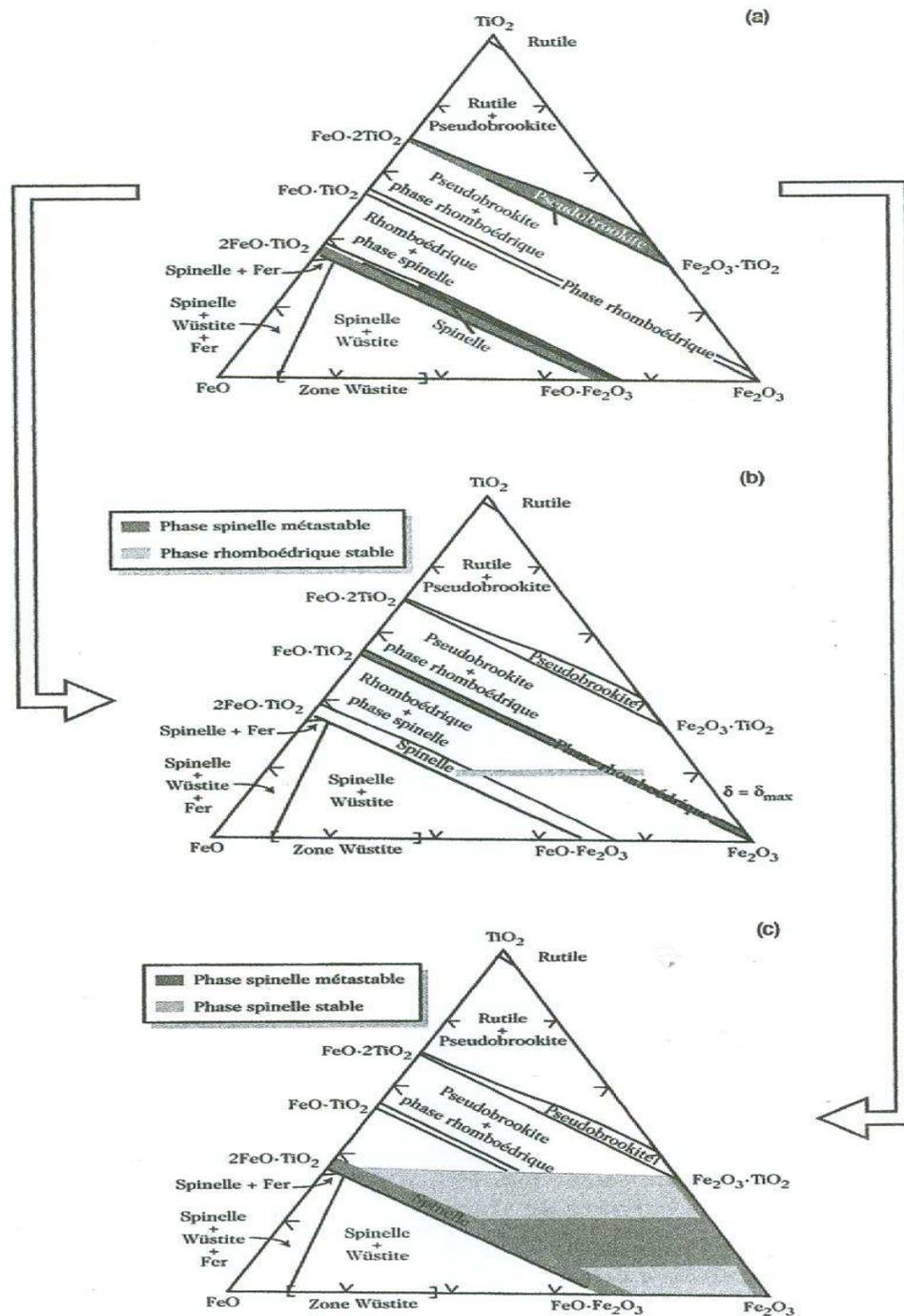


Figure 35 : Diagrammes ternaires des ferrites de titane : tout un art de circonstances¹⁷⁶.

¹⁷⁶ MILLOT, Nadine. « Synthèse et propriétés de ferrites nanométriques : influence de la taille des grains et de la nature de la surface sur les propriétés structurales de ferrites de titane synthétisées par chimie douce et mécanosynthèse », 400 pages, Thèse de doctorat en chimie physique, Université de Bourgogne, 1998.

Beaucoup de questions restent au cœur des recherches comme par exemple la dépendance de la taille des paramètres de maille et l'importance des effets de l'état de surface sur ces paramètres. Aucune généralisation n'est possible, les chimistes explorent une grande diversité de cas. Les chercheurs tentent également de tenir compte simultanément d'effets cinétiques et des effets thermodynamiques. Ils cherchent à comprendre les effets de modification de la structure électronique, ils parlent à ce propos de « confinement quantique » qui serait responsable du raccourcissement des liaisons atomiques au sein du nanocristal. Il cherche aussi à vérifier s'il existe un gradient de l'état cristallin à l'intérieur des nanocristaux, c'est-à-dire à vérifier si la longueur de liaison au sein des nanocristaux varie en fonction de la distance à la surface. Dans certains cas, les calculs quantiques *ab initio* permettent de prédire *une distribution non homogène* des paramètres de structure au sein des matériaux comme le montre la figure 36 suivante. Selon l'état électronique de l'élément, la variation des longueurs de liaison en fonction de la localisation dans le corps diffère. La détermination expérimentale reste toutefois difficile à l'heure actuelle, les chercheurs *doivent apprendre* à mettre au point des méthodes d'analyse et à articuler les résultats entre eux : l'enquête est en cours. Ces simulations indiqueraient que le germanium et le silicium présentent des « profils » d'évolution de longueur de liaison en fonction de la distance au centre du nanocristal, qui sont différents selon leur état électronique.

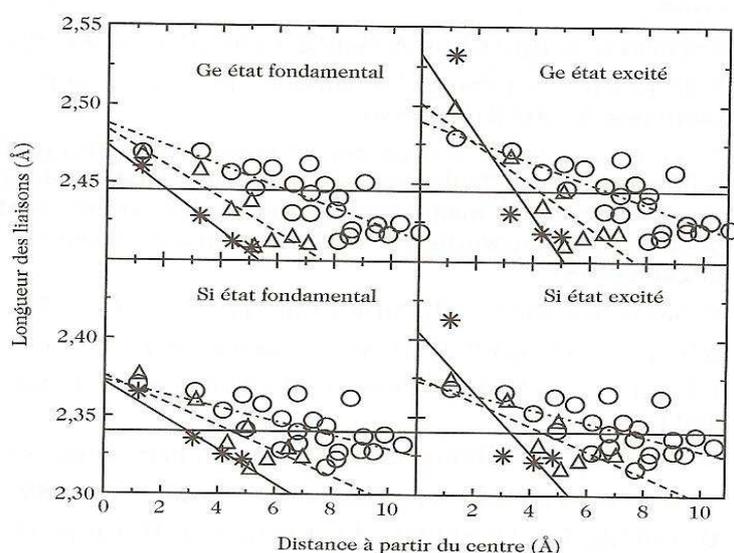


Figure 36 : Variation de la longueur de liaison en fonction de la distance au centre de nanocristaux de germanium (la notation Ge est utilisée pour l'état électronique fondamental du germanium alors que Ge* désigne un état électronique excité) en haut et de silicium (Si ou Si*) en bas. Simulation *ab initio*¹⁷⁷.

¹⁷⁷ WEISSKER H.-Ch., FURTHMULLER J., BECHSTED F. « Structural relaxation in Si and Ge nanocrystallites: Influence on the electronic and optical properties », *Physical Review*, B, 66, 2003, pp. 1-18.

La gamme des variations ne cesse de s'étendre, les chimistes doivent penser ensemble longueur de liaison, hétérogénéité à l'intérieur d'un même matériau, taille du collectif, contextes, etc. Je montrerai dans les autres parties de ce manuscrit à quel point le choix des outils quantiques qui rendent possible cette simulation, résulte du savoir des chimistes et d'une connaissance de « terrain » qui leur permet de savoir dans quels contextes tel ou tel outil *fonctionne*. Pour l'heure, il est bon de retenir cette phrase de Bernadette Bensaude-Vincent et d'Isabelle Stengers à propos des simulations par ordinateur :

« D'autre part, dans la mesure où il s'agit de construire une mise en scène des principes qui donne sens aux faits expérimentaux, la simulation par ordinateur illustre l'ambivalence des phénomènes chimiques entre le règne des lois de la mécanique quantique et les circonstances qui empêchent de transformer l'explication en manifestation d'obéissance, en conséquence déductible. (...) La simulation constitue un scénario où les contraintes légales, les circonstances particulières, et la complication qui résultent de leurs concours, sont toutes mises sur le même pied, traduites en un seul langage, spécifique à la situation. Elle [la simulation] exige donc l'art de négocier une multiplicité d'éléments de savoir, de les articuler avec tact, d'apprendre à ne pas négliger un détail qui peut faire la différence. »¹⁷⁸

La situation est un peu différente ici dans la mesure où les résultats expérimentaux sont peu nombreux et en cours d'élaboration. En ce sens, les simulations proposées à la figure 36 guident les démarches expérimentales et appellent à des articulations encore plus fines, et à des recoupements encore plus pertinents.

Les corps chimiques se *distribuent multiplement*, leur réalisation dépend d'une multitude de facteurs que les chimistes apprennent à conjuguer, à moduler, à faire tenir ensemble dans un contexte précis en vue de réussir de nouvelles synthèses. Cette distribution des corps en de multiples formes d'hétérogénéité (en taille, en stœchiométrie, etc.) en fonction des contextes et des procédés est un *champ d'exploration*. La mise au point de nouvelles méthodes de synthèse, de nouvelles techniques de simulation, de nouveaux concepts et procédés est une tâche difficile. Certains chercheurs se posent même la question qui est de savoir s'il est encore possible de parler de forme pour des « objets » dont une grandeur physique est affectée par des fluctuations thermiques, souvent d'amplitude presque aussi grande que la grandeur elle-même¹⁷⁹. Comme l'écrivent Isabelle Stengers et Bernadette Bensaude-Vincent : « Sur le

¹⁷⁸ BENSAUDE-VINCENT, Bernadette & STENGERS, Isabelle. *Histoire de la chimie*, Éditions de la Découverte & Syros, Paris, 2001 [1992], p. 328.

¹⁷⁹ PIMPINELLI, Alberto. « Modélisations et simulations de la dynamique des nano-objets », in *Les nanosciences, volume 2, Nanomatériaux et nanochimie*, LAHMANI Marcel, BRECHIGNAC Catherine, HOUDY Philippe (Dir.), 2^{ème} édition revue et augmentée, Belin, Paris, 2012, pp. 110-117.

terrain, le scientifique doit apprendre, avec le temps, localement, les questions pertinentes »¹⁸⁰.

Le mot terrain doit être compris en se référant aux travaux du philosophe Denis Diderot pour lequel le terrain est le lieu où se pratique une science avec ses problèmes spécifiques inscrits dans un contexte épistémologique déterminé. Le terrain de la chimie est le lieu de traitement de problèmes propres aux chimistes dans une pratique quotidienne de leur savoir. Pour Diderot, la chimie est un terrain et une pratique aux multiples ramifications. Elle ne cesse de nouer des liens étroits avec d'autres savoirs comme les sciences du vivant et la médecine, et des liens plus complexes avec la physique mathématique de son époque¹⁸¹. Diderot se soucie de la circulation des savoirs en train de se faire et de se définir mutuellement. C'est précisément ce qui est en jeu dans le domaine des pratiques nanochimiques de nos jours. La circulation des méthodes expérimentales et des outils conceptuels provenant de différents domaines de la chimie, de la physique, de la science des matériaux font apparaître de nouvelles questions, de nouveaux dispositifs expérimentaux, de nouvelles distributions de corps là où, jadis, était supposé « exister », au sens d'être stabilisé, un domaine d'homogénéité soumis au règne des lois et des principes universels.

La philosophie expérimentale de Diderot, dont s'inspirent au moins en partie Isabelle Stengers et Bernadette Bensaude-Vincent, caractérise la chimie à partir de ses terrains et de ses alliances de pratiques spécifiques et d'objets circulant entre les sciences de la matière. Ces objets peuvent être matériels ou liés à notre activité de modélisation et de représentation (objets linguistiques, conceptuels, iconographiques, etc.), dans ce dernier cas, l'historienne et épistémologue Ursula Klein parle d' « outils de papier » qui permettent aux chimistes d'expliquer et de prévoir des transformations chimiques en les écrivant sur le « papier » (formule diverses, représentations de structure, diagrammes, etc.)¹⁸².

Les simulations de la figure 36 vont évoluer, bientôt de nouvelles instrumentations permettront d'explorer de nouvelles *plages de possibilité*, et de nouvelles questions prendront corps dans ces cadres d'action. Une future étude épistémologique devra être attentive à ce

¹⁸⁰ BENSAUDE-VINCENT, Bernadette & STENGERS, Isabelle. *Histoire de la chimie*, op. cit., p. 324.

¹⁸¹ PEPIN, François. *La Philosophie expérimentale de Diderot et la chimie*. Classiques Garnier, Paris, 2012. PEPIN, François. « Diderot, Philosopher of Chemistry, from the Enlightenment to Contemporary Science », in *the Philosophy of chemistry: Practices, Methodologies, and Concepts*, LLORED J.-P (Ed.), Cambridge Scholars Publishing, 2013.

¹⁸² KLEIN, Ursula (Ed.). *Tools and Modes of Representation in the Laboratory Sciences*, Kluwer Academic Publishers, 2001. KLEIN, Ursula. *Experiments, Models, Papers tools. Culture of Organic chemistry in the Nineteenth Century*, Stanford University Press, 2003.

type de déplacements de problématique mais aussi aux changements méthodologiques, conceptuels et linguistiques en chimie contemporaine.

Je voulais dans cette partie montrer que le(s) même(s) ingrédient(s) peut/peuvent conduire à la formation de nombreuses variétés d'un corps. Il n'est que rarement possible de réduire les caractérisations d'un corps à celles de ses ingrédients, en tout cas en chimie. Un diacide, corps chimique qui contient deux fonctions acides, peut parfois être dosé comme s'il était composé de deux fonctions acides indépendantes l'une de l'autre, en particulier lorsque ces dernières sont espacées par de nombreux groupements de type « CH₂ ». Dans d'autres cas, les deux acidités ne seront pas dosables séparément, il appartiendra aux chimistes de mettre au point des analyses qui permettent de recouper les informations afin de déterminer la concentration en ions H₃O⁺ libérés par ce corps en solution. Les deux fonctions acides contenues dans la molécule sont alors reliées d'une manière telle qu'elles dépendent l'une de l'autre de façon inédite ; sachant en outre que l'acidité dépend du milieu, du solvant, de la température, et ainsi de suite.

Ce constat de non-généralité des analyses par réduction du tout à ses parties est valable tant pour les corps purifiés que pour les mélanges qui peuvent cristalliser sous des structures variables selon les proportions des ingrédients de départ, le milieu, et, nous venons de le voir dans l'exemple des ternaires, de la taille et des interfaces. Les mêmes ingrédients peuvent donc donner accès à des corps (stœchiométriques ou non) qui ont des caractérisations différentes et se comportent comme des corps purs dans des plages d'action déterminées. La question n'est pas tant de savoir si le corps ou seulement sa structure sont réels que d'étudier la fonction que ce corps-ci et cette structure-là ont dans un champ d'activités à un moment donné. Les chimistes utilisent des structures formelles, « désubstantialisées », qui permettent de classer l'ensemble des corps et de prévoir des comportements qu'il s'agira de *réaliser* expérimentalement. Cette structure est une unité d'échange et un outil de prédiction de relations possibles.

Les chimistes utilisent tout aussi bien des structures « resubstantialisées » afin d'élucider des variations de réactivité d'une distribution de corps (en taille, masse, concentrations, etc.) à l'intérieur d'une même classe de composés (un même type de ferrites de titane ou de polymère par exemple) ou entre des « familles » de composés semblables pour parler avec les chimistes. Ils classent aujourd'hui les cristaux en fonction, entre autres, de leur surface spécifique exprimée en mètre carré par gramme de composé. Cette grandeur permet de comprendre la réactivité chimique car elle exprime l'étendue d'une zone de contact entre réactifs chimiques. Considérée avec d'autres paramètres (taille, type de milieu, etc.), cette

surface spécifique permet de penser la différence de propriétés-caractérisations, en l'occurrence d'un système ternaire dans le cas présent. Les fonctions de ces deux types de structure (formelle et « matérielle ») sont complémentaires et répondent à des besoins différents qui ne sont pas nécessairement complètement indépendants l'un de l'autre. La complexité d'une articulation entre une entité, ses ingrédients, et ce qui lui est extérieur est ainsi mise en évidence. Les réductions par déduction sont seulement locales et leur efficacité est toujours circonscrite et limitée à un cadre de validité donné ; l'agencement non réducteur reste, au contraire, toujours un problème plus global et ouvert. Je pense qu'il faut garder à l'esprit toute cette diversité de cas pour penser la définition d'un individu chimique, ainsi que l'instanciation de ses propriétés-caractérisations inédites dans un cadre opératoire explicite. Un corps chimique est le plus souvent *distribué* sous des variétés multiples, la prise en compte de l'ensemble des variétés connues est nécessaire pour comprendre ce qui est en jeu lorsqu'une nouvelle caractérisation chimique est « ex-stanciée ».

Avons-nous besoin d'une nouvelle forme de perspectivisme pour penser ce qui lie cette diversité ? Leibniz pensait le *géométral* comme une référence unique perçue selon des points de vue différents. Le géométral permet l'unification des points de vue, leur coexistence dans un monde réglé par une harmonie préétablie garante de la cohérence globale de son système. Dès lors que la définition du corps chimique est, au moins en partie, opératoire et fait apparaître des multitudes de cas et de distributions, comment penser ce géométral ? En termes d'« affordances », d'« ex-stance », ou d'« aproposito » ? Nos points de vue et nos « points d'action » nous renseignent-ils bien à propos du *même* corps dans la mesure où les contextes, bref les interactions, changent ? Ce corps est-il définissable comme l'ensemble des points de vue et des opérations qui *portent sur lui* ? S'il n'est qu'une somme d'actes tout en restant le *même*, comment penser l'émergence de caractérisations inédites ?

Il ne s'agit pas simplement d'une question de vision mais d'acte, de transformation par l'acte. Ces deux modes d'interaction (la vision optique ou cognitive d'une part, et la transformation par une réaction chimique d'autre part) sont complémentaires et rendent *fonctionnelle*, en tout cas en partie, la notion de géométral. Une approche fonctionnelle du géométral pointe du doigt la dépendance mutuelle des relations et des *relata* dans un champ de pratique donné, et définit des domaines précis où chacune des deux approches (prééminence des *relata* ou prééminence des relations sur les *relata*) peut avoir un domaine d'application et de validité, à la fois limité et utile, dans une démarche d'investigation scientifique d'une communauté de recherche à un moment donné.

Les chimistes ont parfois besoin d'une structure mathématisée pour penser la conservation des corps et rechercher des invariances, ils ont aussi besoin d'établir des liens entre structures « matérielles » différentes pour penser une transformation chimique ou l'existence d'une distribution de composés. Il n'y a pas lieu d'opposer des ontologies centrées sur l'identité ou le procès d'une part, les relations ou les *relata* d'autre part, il est question d'identifier, par une enquête attentive, ce qui, dans le travail des chimistes, est utile à l'édification du savoir et des savoir-faire ou, mieux, ce qui permet aux chimistes de répondre aux questions qu'ils se posent. Les conditions de possibilité de ces activités évoluent sans cesse dans le cadre phénoménotechnique, il faut donc élucider, au moins en partie, comment les chimistes articulent d'un point de vue fonctionnel l'ensemble hétérogène de leurs actions sur les corps. Ce faisant, il est nécessaire d'envisager les instruments, les théories, les procédés, les modèles et le langage sans accorder à l'un de ces aspects une prééminence sur les autres avant même que l'étude épistémologique n'ait commencé.

Ces questions philosophiques et ces points de méthodes sont passionnants, j'y reviendrai dans la dernière partie de ma thèse lorsqu'il s'agira d'illustrer des mises en relation possibles entre un concept d'émergence clairement explicité et le travail des chimistes. La question de la référence se retrouve convoquée dans ce type de question. Un corps chimique est-il défini (j'écris bien « défini » et non pas « est » tout court) comme une référence commune, ou comme un « air de famille » pour parler avec le dernier Wittgenstein ? Il me semble que ce travail de prise en compte de la diversité et des échelles d'action est primordial pour penser une forme d'émergence en chimie. L'opposition entre structure formelle et structure matérielle ne me semble pas pertinente dans le cadre d'une exploration épistémologique des pratiques chimiques car elle ne reflète pas les préoccupations et les façons de faire des chimistes. Comme l'écrit Michel Bitbol dans un autre cadre que la chimie :

« Pour récapituler, la structure qui intervient dans les sciences n'est pas tant une *figure* des relations entre objets, ou une figure-objet, qu'un *projet* de mise en forme. La structure fonctionne comme un plan de structuration par reconnaissance d'isomorphismes, comme un guide d'opération planifiée, et comme un opérateur de transfert des planifications d'un domaine à un autre. Chaque règle d'action dans le domaine expérimental ou technologique étant une stratégie de recherche d'*objet*, et chaque cible d'action étant assimilable à un *objet*, la structure fonctionne du même coup comme agent de transposition interdomaines d'un certain réseau de différenciation mutuelle entre objets. »¹⁸³

Ce qu'y vient d'être souligné à propos du travail des chimistes va dans le même sens d'une approche fonctionnelle et organisatrice des structures. La dépendance des structures

¹⁸³ BITBOL, Michel. *De l'intérieur du monde. Pour une philosophie et une science des relations*, op. cit., p. 482.

mathématisée et matérielle est constitutive, l'une est un guide pour la classification et l'identification d'invariants différenciateurs, l'autre permet d'explorer la différence effective et rend possible le transfert des planifications d'un domaine de distributions (en taille, masse, interfaces, composition) à un autre. Toute deux prennent sens par rapport aux *actions* des chimistes sur les corps étudiés. Par ailleurs, relations et *relata* sont codéfinis en chimie ce qui conforte l'argumentation de Michel Bitbol lorsqu'il affirme :

« La structure est proposée comme toile de relations, mais confortée en retour par l'efficacité des interventions qui prennent pour cible les *relata* définis par elle. La dépendance réciproque de l'une et des autres, des relations et des *relata*, est complète au sein de l'interface génératrice que représente l'activité de recherche. »¹⁸⁴

Une variété de corps était définie par le biais d'une structure (spinelle, orthorhombique, etc.). La radiocristallographie des rayons X a permis d'extraire une structure mathématisée à partir d'un échantillon. Cette structure formelle a permis d'introduire et de déterminer un certain nombre de grandeurs (compacité, coordinence, etc.) et d'établir des liens structuraux entre corps différents afin de faire des rapprochements entre types de réactivité. Les nouvelles *distributions* de corps liées à la taille et aux procédés, pour ne citer que ces paramètres, font apparaître de nouveaux modes de structuration et des oscillations entre types de structure. Il s'agit d'un cas d'alternance entre des corps définis par une structure antérieure et une structure ultérieure dépendant de la granulométrie et des circonstances de synthèse et qui sert de matrice de définition de nouvelles variétés de corps à une autre échelle d'interaction. En ce sens, penser la nouveauté en chimie conduit à expliciter le lien entre structure, corps chimiques et contextes par rapport à un mode d'intervention. Cette articulation conduit à une approche fonctionnelle du concept de structure dont il faudra tenir compte dans la suite de notre enquête, en particulier, dans le cadre des calculs quantiques que je serai amené à expliciter. En attendant, je tiens d'abord à développer d'autres points qui permettront d'identifier ce qu'un concept d'émergence devrait *requérir* dans le cadre de la chimie.

2.2.3 La prolifération de l'hétérogène et la question de la dynamique de la matière

Tout lecteur trouvera dans les manuels des chimistes des phrases semblables à celles qui vont suivre. Elles sont inter-subjectivement admises pour rendre intelligibles la description et la réactivité des matériaux sous forme solide. Je les utiliserai en gardant en mémoire les conseils de Duhem.

¹⁸⁴ *id.*, p. 484.

Les « atomes » à la surface d'un matériau ont des interactions avec des atomes voisins situés à l'intérieur de ce dernier, et aussi avec, par exemple, des espèces gazeuses situées à l'extérieur. La résultante de ces interactions crée une situation de dissymétrie entre l'intérieur et l'extérieur, bref, une « tension » de surface. Cette tension dépend de la « réactivité spécifique » de cette surface, et réciproquement. Des phénomènes d'interaction de courte portée, rapprochent, orientent, bref, conditionnent les molécules gazeuses afin d'être adsorbées à la surface, les scientifiques parlent de « physisorption ». Une liaison chimique peut être ensuite créée entre la molécule gazeuse et de nombreux atomes de la surface, il s'agit de l'étape de « chimisorption ». Cette adsorption dépend de la structure de la surface et se développe sur des sites bien définis dont la géométrie est un facteur crucial.

Au fur et à mesure que la quantité de matière adsorbée augmente, de nouvelles interactions attractives ou répulsives apparaissent entre espèces adsorbées à l'interface. Elles peuvent conduire à une organisation particulière de ces dernières sous forme d'un réseau dont l'agencement est lié à l'état de surface du matériau. Les caractérisations de la surface évoluent à mesure que la surface change en termes de composition et de répartition de sites disponibles et occupés. La dynamique d'occupation ou de renouvellement d'une surface détermine donc ses capacités à agir et à se structurer en fonction du contexte. Dans certains cas, l'adsorption implique la restructuration, partielle et locale voire beaucoup plus étendue, de la surface d'accueil par déplacement de plusieurs atomes vers des zones rendues énergétiquement plus stables en raison de la présence des espèces adsorbées. La présence d'atomes étrangers à la structure peut nettement modifier ses propriétés, sa tension de surface, la géométrie de ses « sites actifs », la nature des transformations catalytiques mises en jeu. Les instruments (microscopie à effet tunnel, diffraction des électrons, etc.) permettent une observation indirecte des phénomènes atomiques sous forme de nombres et images, bref de *traces numérisées permettant un suivi dans le temps*. Les chimistes savent, par exemple, pourquoi la présence de soufre adsorbé à la surface d'un matériau, en raison de la pollution atmosphérique, favorisera la dissolution d'un métal, « bloquera ses capacités » d'hydrogénation catalytique ou « diminuera sa résistance » à la corrosion¹⁸⁵.

La cadre d'une matière peuplée de matières actives est bien à l'œuvre dans ces pratiques chimiques et de science des matériaux. Le lien entre le substrat, son évolution, sa composition, sa structure et sa forme est sans cesse étudié par les chimistes depuis bien longtemps. Le problème de l'endommagement des métaux n'est pas récent. Les travaux de

¹⁸⁵ MARCUS, P. « Chimie de surface in Surfaces et Catalyse », Friend Cynthia, *Pour la Science*, n°188, 1993, p. 69.

Raumur en 1722, le marquage des fers selon leur fragilité par l'Ancien Régime pour faire face à la conversion du « fer aigre » en « fer doux », la création par le Consulat en 1801 de la *Société d'Encouragement pour l'Industrie National* pour susciter des recherches récompensées par la création de nombreux prix, sont des exemples qui reflètent l'importance de ce problème¹⁸⁶.

Les nouveaux instruments, comme par exemple la sonde à effet tomographique, permettent de scruter des volumes de matière de l'ordre de quelques dizaines de nanomètre cube. Le domaine d'hétérogénéités chimiques étudiable dans le métal ne cesse de s'étendre. Le chimiste et le métallurgiste examinent ensemble un domaine chaque jour plus bigarré de « ségrégations ». Ils évoquent tout à tour : (1) la ségrégation majeure (ou secondaire) à l'échelle macroscopique qui consiste en un enrichissement en éléments d'alliage du cœur de la zone supérieure des lingots ; (2) la ségrégation mineure (ou primaire) à l'échelle du grain liée à un gradient de concentration entre le centre du grain et sa périphérie et qui a pour origine la très faible diffusivité atomique dans la phase solide lors de la solidification ; (3) la ségrégation atomique dont les interfaces concernées sont de l'ordre de l'atome ou de la distance interatomique.

Les chimistes savent depuis longtemps que la composition chimique d'une interface peut être différente de celle du volume des matériaux qu'elle sépare, et que cette situation peut s'avérer énergétiquement stable dans la durée. Le monde de la technologie n'a pas cette connaissance pratique, une interface nouvelle entre chimistes et industriels se crée donc dans le but d'améliorer les propriétés des matériaux. Un chimiste spécialiste de catalyse connaît la notion d'empoisonnement d'une surface et donc celle de « surface active ». Cette notion est moins admise par les utilisateurs des métaux dans le domaine de la construction mécanique¹⁸⁷. Des communautés apprennent donc à travailler ensemble pour comprendre l'émergence de nouveaux comportements physico-chimiques et pour faire tenir ensemble des hétérogénéités nombreuses, tout en considérant les matières comme fondamentalement actives et modifiables.

Les matières et matériaux sont pensés comme une succession d'« états » intermédiaires dans le cadre d'un processus d'interface. Voici à présent qu'entrent en scène la variation de concentration de l'espèce qui ségrège, l'effet de la taille des grains, la présence simultanée de plusieurs types d'interfaces dans le métal (surfaces, joints de grain et joints interphases), les

¹⁸⁶ CHRISTIEN, F., LE GALL, R., SAINDRÉANAN, G. *Endommagement interfacial des métaux. Ségrégation interfaciale et conséquences*, Technosup, Les filières technologiques des enseignements supérieurs, Ellipses, Paris, 2002, p. 9.

¹⁸⁷ *Ibid.*, Avant-propos.

compétitions entre différentes espèces chimiques qui ségrègent (co-ségrégation, compétitions cinétiques, etc.), la présence d'impuretés, les conséquences des défauts structuraux ou réticulaires (ségrégations associées au recuit des métaux écrouis, de refroidissement continu, dans les phases hors équilibre, etc.). La figure 37 suivante illustre cette hétérogénéité¹⁸⁸ :

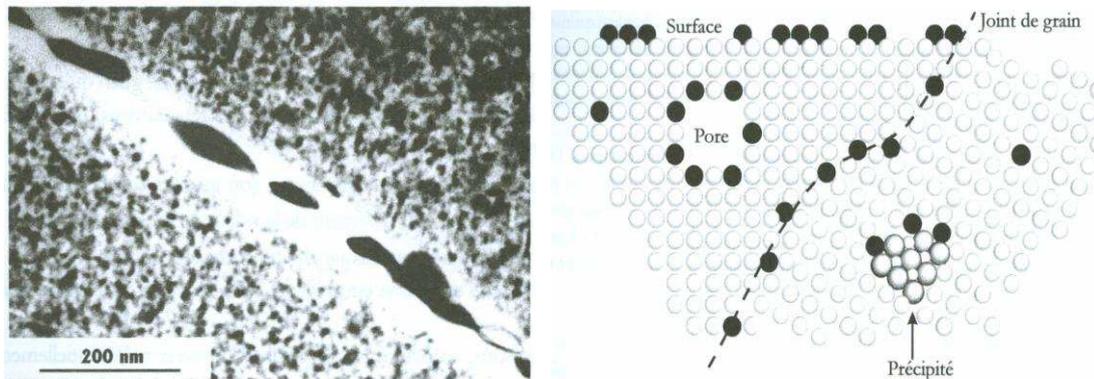


Figure 37 : Image par microscopie de l'hétérogénéité et sa représentation simplifiée.

Cette diversité « qui sort » des nouvelles pratiques en chimie des matériaux me rappelle la phrase de Diderot :

« Mais j'arrête mes yeux sur l'amas général des corps ; je vois tout en action et en réaction ; tout se détruisant sous une forme ; tout se recomposant sous une autre ; des sublimations, des dissolutions, des combinaisons de toutes les espèces incompatibles avec l'homogénéité de la matière ; d'où je conclus qu'elle est hétérogène ; qu'il existe une infinité d'éléments divers dans la nature. »¹⁸⁹

Diderot décrivait les transformations visibles à l'échelle humaine à son époque. Son intuition se retrouve aujourd'hui « matérialisée » à l'échelle nanométrique par les migrations d'ions et de dislocations qui se propagent à des interfaces très actives. Lorsque nous portons notre attention sur les opérations et les procédés de fabrication et d'analyse des matériaux, nos instruments nous renseignent sur des multitudes de changements à une échelle inédite de description et d'action. Les matières, jadis considérées homogènes et stables, changent. De nouvelles distributions spatiales de structures et d'éléments apparaissent et disparaissent, bref de nouvelles caractérisations du corps chimique *émergent*, *sortent de* ces interactions sans, pour autant, être déductibles de la simple connaissance exclusive des parties, de l'entité, ou de son milieu associé. Les moyens d'articulation dont disposent les chimistes pour expliquer une transformation n'ont jamais été aussi nombreux à des échelles aussi petites de temps et

¹⁸⁸ CHRISTIEN, F., LE GALL, R., SAINDRENAN, G., *ibid.*, pp. 11-12.

¹⁸⁹ DIDEROT, Denis. *Principes philosophiques sur la matière et le mouvement*, rédigés vers 1770, Œuvres philosophiques, Classiques Garnier, Paris, p. 398.

d'espace. Mieux, à cette nouvelle échelle d'exploration et d'action, les caractérisations des corps chimiques dépendent non plus seulement de leur composition mais aussi et surtout de leur forme et de leur taille, si bien qu'un raisonnement qui chercherait à élucider les caractérisations d'un corps chimique à partir de sa composition, bref à partir d'un découpage en ses parties constitutives, est voué à l'échec, comme je l'ai déjà signalé.

Il est nécessaire, par ailleurs, de bien garder en mémoire que la taille et la forme des corps chimiques, mais aussi les migrations internes et les ségrégations chimiques dépendent du milieu associé et du procédé utilisé, c'est-à-dire des opérations chimiques et de l'ordre dans lequel elles sont effectuées. Par ailleurs les propriétés de ces matériaux composites à l'hétérogénéité galopante ne sont pas la somme ou la simple moyenne des propriétés des ingrédients ou des différents types de joints, leurs nouveaux comportements sont imprédictibles avant toute instanciation sur la base de la seule connaissance des ingrédients. Comme l'écrit le chimiste André Guinier :

« Les propriétés physiques des solides à phases multiples ne sont pas une « moyenne » des propriétés des différentes phases : elles dépendent de la texture particulière du solide, de même que nous avons noté que la taille des grains et leurs orientations pouvaient modifier les propriétés d'un solide à une seule phase. Cela provient des interactions entre grains contigus et c'est important parce que les propriétés d'un matériau composite peuvent être supérieures à celles des constituants. »¹⁹⁰

A l'adjectif « supérieur », j'ajoute, bien volontiers, celui d'« émergent », et toute la subtilité du travail des chimistes consiste en la réalisation d'un matériau ou d'une surface catalytique aux propriétés hautement inédites et particulièrement intéressantes pour remplir des fonctions bien déterminées (par exemple être à la fois résistant et léger, conducteur de chaleur et isolant électrique, etc.). Les interfaces sont cruciales car elles sont le lieu des variations et des différenciations les plus intenses. Comme l'écrit Dagognet :

« Elles [les nouvelles propriétés] naissent, en somme, à l'interaction ou à la jonction de deux « formes », ce qui en crée une troisième nettement différente des deux précédentes [...] l'interface des uns et des autres donne un troisième produit qu'il ne faut pas « réduire » ni même comparer aux deux générateurs. »¹⁹¹

La multiplication des gradients de concentration et des discriminations chimiques à des échelles toujours plus petites pose le problème de la maîtrise de la multiplication de ces interfaces et donc la synthèse des corps aux propriétés nouvelles. La maîtrise de ces synthèses

¹⁹⁰ GUINIER, André. *La structure de la matière. Du ciel bleu à la matière plastique*. Hachette, CNRS, Paris, 1980, p. 175.

¹⁹¹ DAGOGNET, François. *Rematéraliser, op. cit.*, pp. 182-183.

passent par la négociation entre les propriétés physico-chimiques, la taille, la structure, le degré d'hétérogénéité du matériau, et ... le cahier des charges des clients ! Il faut stabiliser des synergies, trouver des compromis, se laisser *surprendre* aussi pour apprendre à composer avec les matières. Dagognet rajoute :

« L'élément joint à un autre ou à lui-même suffit pour produire un être nouveau, aux propriétés inconnues des deux protagonistes. L'essentiel ? Obtenir que l'ensemble se boucle sur lui et définisse un système clos, de telle façon que les changements internes puissent alors entraîner des « reformations » correspondantes et que se mettent en place des synergies. »¹⁹²

Ce n'est pas tout ! Les chimistes contemporains ont les moyens de redéfinir leur cadre opératoire en utilisant des méthodes qui rendent compatibles des chimies jadis incompatibles¹⁹³.

Le procédé sol-gel d'un verre de silice a été mis au point par le chimiste Jacques-Joseph Ebelmen en 1845. Ce procédé doit son évolution à l'essor industriel des années cinquante dans le secteur des rétroviseurs, des revêtements antireflets et des écrans de téléviseurs. A partir de dérivés de silice qui réagissent avec l'eau et par polymérisation successives, les chimistes forment des colloïdes (un sol) qui contient le solvant. Un lien chimique se crée entre ses colloïdes et le solvant est progressivement chassé (passage du sol au gel). Le gel évolue (étape de « vieillissement ») et est ensuite séché. Un substrat en silice est ainsi formé sur lequel les chimistes peuvent « greffer » (ou dans lequel ils peuvent ajouter) des composés de différentes natures chimiques (organique, organométallique, de coordination, biologique). La figure suivante illustre ce procédé¹⁹⁴ :

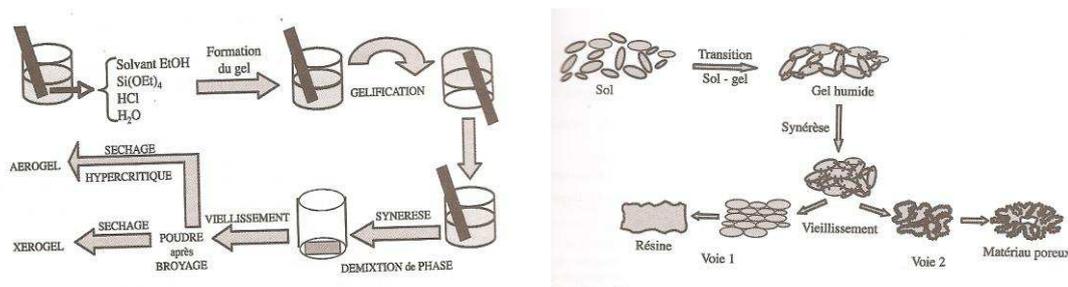


Figure 38 : Procédé sol-gel.

¹⁹² *Id.*, p. 242.

¹⁹³ LLORED, Jean-Pierre. *Epistémologie des pratiques nanochimiques*, Conférence proposée au colloque « Nanotechnologies : des peurs irraisonnées et des attentes réalistes ? », Université Diderot Paris VII, Paris, 4 et 5 juin 2012.

¹⁹⁴ CORRIU R. & TRONG ANH N. *Chimie moléculaire, sol-gel et nanomatériaux*, Les Éditions de l'Ecole Polytechnique, Paris, 2008, pp. 53 et 63.

Ce procédé donne donc accès à des matériaux « hybrides » organiques-inorganiques. Il permet le passage (la mise en « forme ») d'un « nano-objet » à un « nano-matériau » pour parler avec les chimistes. Ce passage s'effectue à température ambiante, il est nécessaire de se rappeler qu'une température supérieure à 400°C entraînerait la destruction des corps organiques. Les réactions chimiques qui ont lieu à la surface des colloïdes permettent une grande variété de greffages possibles. Le facteur temps est déterminant en particulier dans l'étape de vieillissement, les chimistes parlent de « contrôle cinétique » de la synthèse. Ce facteur explique en partie la diversité des textures possibles (porosité, surface spécifique, granulométrie). D'autres substrats sont enfin utilisables à la place de la silice comme SnO₂ (oxyde d'étain utile comme semi-conducteur) ou TiO₂ (l'oxyde de titane utile pour ses propriétés photovoltaïque). Plusieurs modes de synthèse existent qui donnent accès à une variété sans fin assignable de combinaison. Les chimistes rendent possible la coexistence de corps chimiques à l'intérieur d'un même matériau !

Prenons simplement deux exemples pour illustrer la *coémergence* de nouveaux composés, de nouvelles pratiques, de nouveaux modèles et de nouveaux champs sémantiques. Tout d'abord la synthèse dite « one pot » (un seul matériau pour différentes fonctions) illustrée ci-dessous¹⁹⁵ :

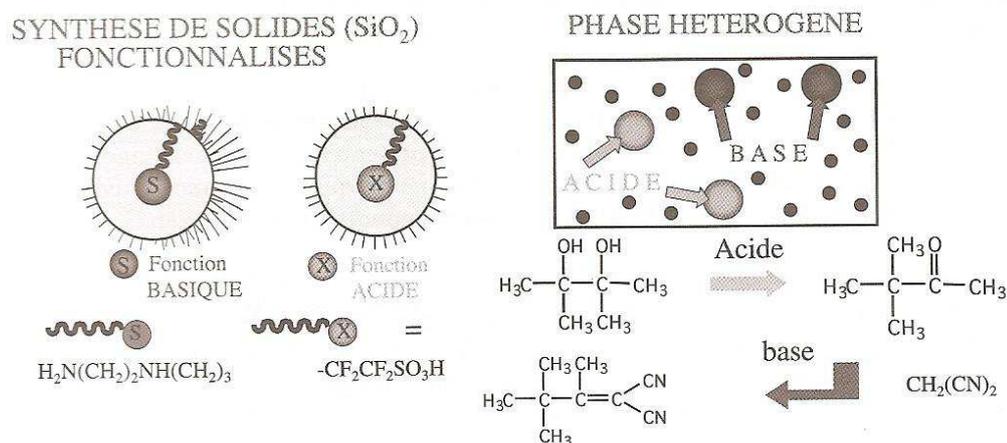


Figure 39 : L'hétérogène fonctionnalisé : le multiple dans l'un.

A l'intérieur d'un même substrat, les chimistes greffent des fonctions chimiques différentes. Dans le cas ci-dessus, une fonction « acide » est greffée sur une particule solide, une autre « basique » sur un autre. Ces deux types de particules solides ne peuvent interagir entre elles. La suspension renferme les réactifs et assure la mise en relation avec les

¹⁹⁵ CORRIU R. et TRONG ANH N. *Chimie moléculaire, sol-gel et nanomatériaux, op. cit.*, p. 104.

catalyseurs supportés. Ce liquide entraîne les réactifs chimiques d'un lieu à l'autre. De nouvelles synthèses chimiques sont ainsi rendues possibles tout en éliminant les étapes intermédiaires (augmentation du rendement, diminution des pollutions).

La synthèse de matériaux « interactifs » permet de synthétiser un matériau qui remplit plusieurs fonctions (repérer un virus et libérer un médicament, détecter des variations magnétiques et durcir, etc.). La figure 40 ci-après illustre ce type de composé¹⁹⁶. Il est possible de loger des ions de lanthanide dans certains sites et des ions des métaux de transition plus classiques dans d'autres. Chacun joue un rôle spécifique mais l'entité peut manifester des propriétés nouvelles en fonction des quantités, de la forme, du procédé, de la taille, de la porosité, etc. Certaines propriétés globales sont identiques à celles des parties, d'autres sont inédites et interprétées en termes de « coopérations » entre fonctions différentes et en termes d'interaction avec le milieu associé. Dans ce dernier cas, les chimistes parlent de « propriétés émergentes ».

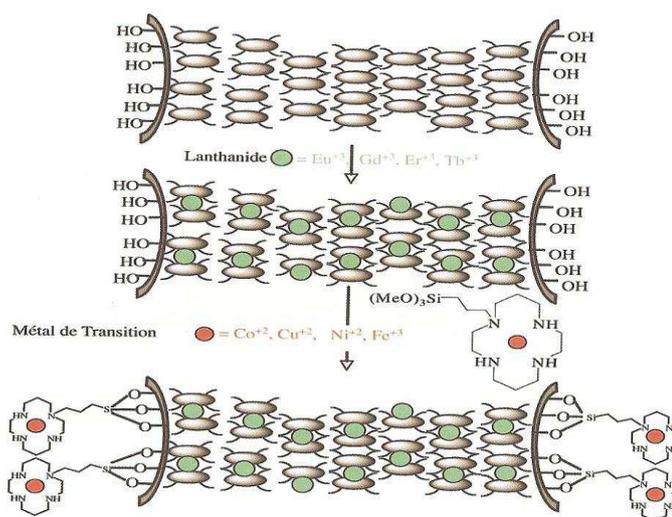


Figure 40 : Couplage interactif de propriétés localisées.

Les spécialistes en science des matériaux savent comment mettre en œuvre et penser la localisation des propriétés. La situation est différente pour les chimistes molécularistes car ils travaillaient en solution, ils n'avaient pas recours au concept de localisation fonctionnelle dans les solides et, encore moins, à celui d'interactivité entre fonctions localisées dans une matrice. Un croisement des pratiques se produit sous nos yeux et les chimistes se mettent à

¹⁹⁶ *Ibid.*, p. 185.

penser des structures qui possèdent plusieurs fonctions. Cette nouvelle chimie reste pour l'essentiel à inventer. De nouvelles questions apparaissent qui sont liées à de nouveaux procédés, de nouvelles interactions entre domaines différents de l'activité scientifique, de nouveaux appareils et de nouveaux enjeux économiques et sociétaux. De nouveaux réseaux sont en voie de constitution, ils relient collectifs, corps chimiques et instrumentations.

Il est parfois affirmé que le terme « nanochimie » est redondant dans la mesure où les chimistes ont toujours travaillé avec des corps chimiques dont la dimension est précisément le nanomètre. Ceux qui partagent cette conviction oublient, à mon sens, de tenir compte de nouvelles questions et des nouveaux enjeux qui occupent les chimistes de nos jours ; bref, ils oublient d'enquêter sur leurs pratiques et d'envisager ce qui est au cœur des travaux de ces chimistes. Ce faisant, ils oublient les problèmes que les chimistes ont à résoudre dans certains contextes en lien avec d'autres collectifs. Comme l'écrit Isabelle Stengers, ils oublient :

« [L]'extraordinaire processus de bricolage et de négociation qui préside aussi bien au choix des problèmes (faisabilité, en fonction des ressources financières existantes ou possibles, des instruments disponibles, des alliances existantes ou à créer, etc.) qu'au travail proprement dit (modifications de sujet de recherche, de l'appareil d'interprétation »¹⁹⁷.

Le problème de l'émergence est étroitement associé à la prolifération des matières hybrides inédites aux propriétés qualitativement nouvelles et dépendantes des procédés, des instrumentations, de l'entité en tant que telle, de ses parties et des milieux qui lui sont associés. Ce problème est aussi associé aux collectifs de chercheurs et aux enjeux auxquels ils ont à répondre. Je voudrais terminer cet essai d'épistémologie expérimentale en utilisant la figure suivante¹⁹⁸ :

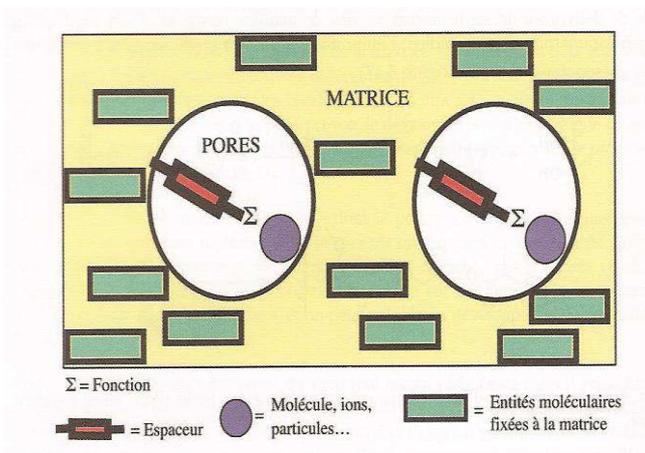


Figure 41 : La richesse et la diversité de la chimie contemporaine.

¹⁹⁷ STENGERS, Isabelle. *L'invention des sciences modernes*, Flammarion, Paris, 1995, p. 120.

¹⁹⁸ CORRIU R. et TRONG ANH N. *Chimie moléculaire, sol-gel et nanomatériaux*, op. cit., p. 190.

La chimie de synthèse élabore, purifie et quantifie des espaceurs¹⁹⁹ greffés en surface à l'intérieur des pores (les sites actifs). Des espaceurs « doués » (terme usité par les chimistes) de propriétés optiques sont même envisageables. La fonctionnalisation des pores est un « art des circonstances » où il s'agit de greffer des corps qui agiront spécifiquement et sélectivement. La chimie à l'intérieur des pores n'en reste pas moins riche et ouverte. Cet intérieur contient une solution homogène composée de solvant et de quelques produits dissous. Le chimiste peut y introduire tous les corps qu'il souhaite en jouant sur des interactions diverses (interactions de van der Waals, hydrophobie, liaisons de type hydrogène, liaisons covalentes, etc.). La plupart du temps, il s'agit d'interactions de faible intensité qui sont mises en œuvre en chimie supramoléculaire pour former des entités qui résultent d'un assemblage de métaux avec des composés organiques et inorganiques. La taille nanométrique des pores est par ailleurs susceptible de provoquer un effet de confinement qui facilite des transformations. L'introduction d'entités fonctionnelles dans la matrice de silice (SiO₂) et la diversité des supports des matrices possibles (TiO₂, In₂O₃, etc.) est un enjeu pour élaborer des matériaux polyfonctionnels. Les chimistes doivent se préoccuper de l'ensemble des interactions possibles car elles relèvent toutes d'interactions nanométriques. Comme je l'ai fait remarquer précédemment à propos des effets catalytiques des particules d'or, la taille modifie fondamentalement les actions des corps et donc l'intensité et les effets des interactions qu'ils exercent entre eux. En bref, les chimistes peuvent agir au niveau des pores, au sein de la matrice, ou au niveau de la texture globale du matériau. Ils peuvent donc agir à toutes les échelles actuellement disponibles.

Il faut en outre garder en mémoire que le nano-matériau évolue dans le temps et que cette « matière » est dynamique. Il est nécessaire de *suivre* le procédé dans le temps car les propriétés changent. J'ai déjà évoqué la diffusion au niveau des joints et des interfaces, le rôle des ségrégations. L'instrumentation permet aux chimistes d'étudier ce qu'ils appellent « l'auto-assemblage » de la matière. Prenons deux brefs exemples pour comprendre ce qui est en jeu dans ces études afin d'affûter notre approche de l'émergence.

J'ai exposé le principe du procédé sol-gel en insistant sur les étapes de polymérisation, de formation de colloïdes, du passage du sol au gel, du vieillissement et du séchage. La figure suivante complète cette description en introduisant la notion d'auto-assemblage :

¹⁹⁹ Molécules dont la longueur permet d'espacer certains groupements chimiques entre eux.

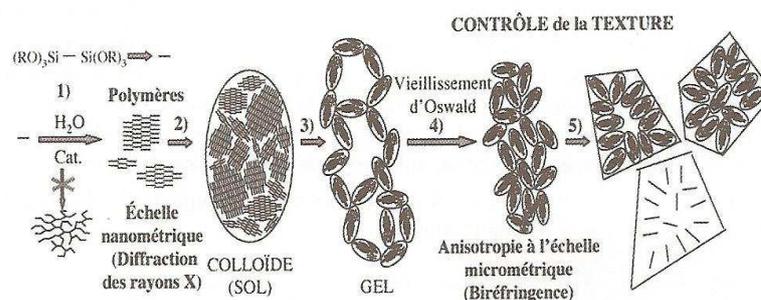


Figure 42 : Auto-assemblage et instrumentation²⁰⁰.

Les monomères de silice (enchaînement du motif ‘Si-O-Si’) se structurent à l’échelle nanométrique, ils forment des oligomères puis des polymères d’abord séparés les uns des autres puis reliés entre eux (les chimistes parlent de réticulation). Cette auto-assemblage a lieu progressivement à l’échelle nanométrique et est suivi par diffraction des rayons X. Lors du vieillissement une autre organisation apparaît entre colloïdes à l’échelle micrométrique et est suivie, entre autres, par mesure de biréfringence. Ces auto-assemblages sont liés à l’histoire du composé, à ce qu’il contient, et au milieu associé. Ils sont un des éléments clés à articuler avec les autres informations pour comprendre l’émergence d’une caractérisation qualitativement inédite à une échelle donnée à un moment donné de l’histoire d’un corps. Ce n’est pas tout car l’enquête peut parfois être très délicate comme le montre l’exemple suivant (figure 43) :

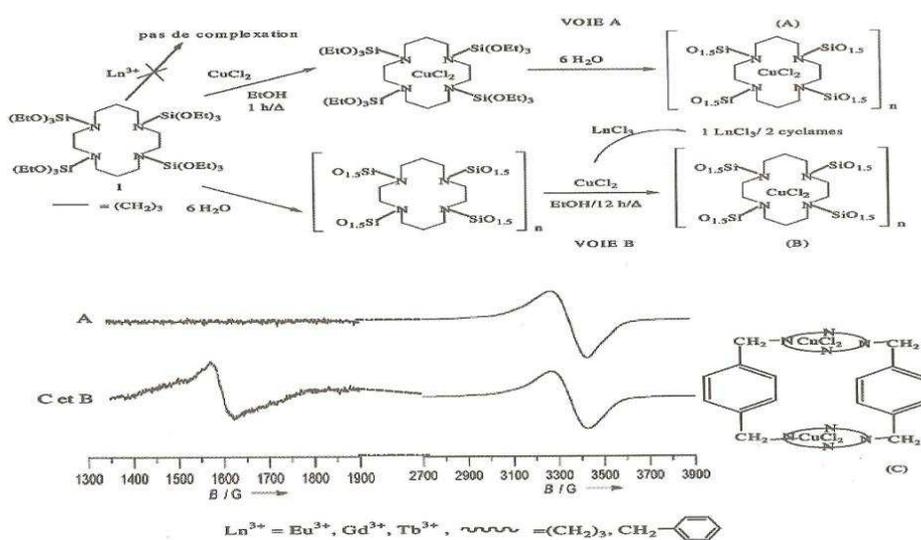


Figure 43 : Les pratiques d’articulation et l’auto-assemblage²⁰¹.

²⁰⁰ CORRIU R. et TRONG ANH N. *Chimie moléculaire, sol-gel et nanomatériaux, op. cit.*, p. 139.

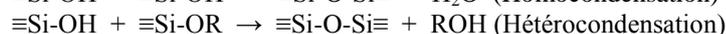
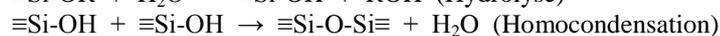
Le composé final est obtenu par deux voies de synthèse différentes. Selon la « voie »²⁰² A, le cuivre est inséré dans une molécule cyclique appelée cyclame silylé (molécule située en haut à gauche de la figure 44 et qui contient quatre atomes d'azote à l'intérieur du cycle) et la silice est ensuite polycondensée²⁰³. Selon la voie B, la complexation du cuivre fait suite à la polycondensation du cyclame. Les matériaux issus des voies A et B, qui ont la même composition, *ont des caractéristiques très différentes selon le milieu associé ou l'instrumentation utilisée*. Le spectre RPE²⁰⁴ (résonance paramagnétique électronique) du composé issu de la voie A (que je nommerai composé A par mesure de simplicité) est conforme à ce que les chimistes attendent dans le cadre de ce type de recherche. Le spectre RPE du composé « B » présente, comme ils disent, « un comportement très différent ». Le composé B présente en effet un signal supplémentaire qui *émerge* du spectre. Ce signal est ensuite comparé à celui d'un autre composé « C » de structure connue par le biais d'autres études dont les résultats sont mutuellement cohérents (étape de stabilisation). La similitude des spectres RPE des composés B et C offre la possibilité aux chimistes d'*inférer* que ces composés ont une structure semblable. Le second signal est caractéristique, pour ce type de matériau, d'une interaction entre les électrons de deux atomes de cuivre maintenus proches dans l'espace par des groupements rigides (que les chimistes appellent tétraazamacrocycles) comme c'est le cas pour le composé C.

Je vous propose de suivre pas à pas le raisonnement des chimistes. Dans la voie A, le cyclame contient le cuivre avant d'être polycondensé, il est donc plus rigide que le cyclame

²⁰¹ CORRIU R. et TRONG ANH N. *Chimie moléculaire, sol-gel et nanomatériaux, op. cit.*, p. 155.

²⁰² Ce vocabulaire n'est pas anodin, la « voie » insiste sur la notion de chemin et de sens à suivre. Ce parcours n'est pas éliminable en chimie. Il est impossible de raisonner sur le produit fini en faisant abstraction de son processus d'individuation.

²⁰³ Les chimistes appellent « polycondensation » le collectif de transformations interdépendantes et de corps hétérogènes suivants (CORRIU R. et TRONG ANH N. *Chimie moléculaire, sol-gel et nanomatériaux, op. cit.*, p. 56) :



²⁰⁴ Le principe de la RPE est semblable à celui de la RMN exposé lors de l'étude de s-dichlorotétrazine. Cette technique s'intéresse non pas aux noyaux mais aux électrons et à leurs propriétés magnétiques qui sont liées à leur environnement local. Un champ magnétique extérieur agit sur les électrons non appariés, un deuxième champ magnétique (champ hyperfréquence ou micro-onde) permet des transitions entre niveaux d'énergie qui sont caractéristiques du contexte électronique local ; bref l'entité, ses parties, le milieu associé sont nécessaires *simultanément* pour caractériser ce type d'électron. Cette articulation donne accès à la structure du corps chimique étudié. Pour de plus amples développements, je suggère de se référer à l'ouvrage : BRUSTOLON, M & GIAMELLO, E. *Electron Paramagnetic Resonance: A Practitioner's Toolkit*, Wiley-Blackwell, 2009, en particulier aux chapitres 1, 3, 4 et 10.

« libre » qui sera polycondensé en suivant la voie B. Le cyclame libre, moins rigide, est donc *susceptible* d'adopter différentes positions que les chimistes appellent conformations. Il n'est pas surprenant que l'auto-organisation de ces deux entités ne soit pas identique dans la mesure où les interactions entre les cyclames non complexés (absence de cuivre) et des cyclames complexés par des ions du cuivre seront dissemblables. La similitude des spectres RPE de la molécule C et du complexe obtenu par la voie B illustre bien cela. Dans la molécule C les deux atomes de cuivre sont complexés par les unités cyclames et se trouvent à une distance bien déterminée l'un par rapport à l'autre. Comme l'écrivent Robert Corriou et Nguyễn Trong Anh : « Par voie de conséquence cette similitude de comportement suggère la présence d'une organisation des entités chélatantes [les cyclames] dans le matériau obtenu par la voie B »²⁰⁵. Cette analogie permet de produire une hypothèse d'organisation qui va être testée par d'autres expérimentations.

La fixation d'une molécule de dioxygène entre les deux atomes de cuivre complexés par les cyclames devrait être rendue possible car elle a lieu pour des composés de type C. L'expérience se révèle positive pour le composé B et sera validée par des études spectroscopiques XANES et EXAFS²⁰⁶. La méthode XANES permet d'établir en outre la réduction du cuivre Cu^{2+} en ion Cu^+ qui est parfaitement cohérent avec la fixation du dioxygène. D'autres réactions prévisibles d'incorporation d'ions des lanthanides comme l'ion europium (III), Eu^{3+} , sont aussi confirmées.

Que retenir de cette enquête chimique du point de vue de mon travail épistémologique ? Que le procédé et les recoupements techniques sont nombreux et complexes. Les chimistes étudient l'auto-organisation en maillant un réseau de corps chimiques, de relations entre eux et de techniques instrumentales. Un même composé évolue et selon les conditions (milieu associé, procédé), les caractérisations qui émergent peuvent changer. Il est donc nécessaire de prendre en compte les temporalités en jeu. Pour ce faire, les chimistes doivent stabiliser des résultats connus à l'intérieur de familles de composés en reliant plusieurs types de savoirs et savoir-faire.

²⁰⁵ CORRIU R. et TRONG ANH N. *Chimie moléculaire, sol-gel et nanomatériaux, op. cit.*, pp. 155-156. Se référer également à la publication d'origine : DUBOIS G., REYE C., CORRIU R., BRANDES S., DENAT F., GUILARD R. « Coordination Chemistry in the Solid: Study of the Incorporation of CuII into Cyclam-Containing Hybrid Materials », *Angewandte Chemie International Edition*, volume 40, issue 6, 2001, pp. 1087-1090.

²⁰⁶ La méthode XANES, « X-ray Absorption Near Edge Structure », soit en français « spectroscopie de structure près du front d'absorption de rayons X », mesure l'énergie nécessaire à l'arrachement d'un électron sur un atome lié choisi. La technique EXAFS, je le rappelle, permet de détecter à quelle distance sont situés les éléments voisins de l'atome étudié. Cette méthode permet d'obtenir une représentation au moins partielle de l'organisation dans un système amorphe.

La composition, la taille, la structure, la forme et maintenant l'auto-assemblage et donc les temporalités dans lesquelles il s'inscrit, doivent être articulés pour penser, à la fois, l'individuation d'un nouveau corps chimique et l'instanciation de caractérisations qualitativement inédites. Ces caractérisations nécessitent par ailleurs d'envisager l'entité, les parties et le milieu associé pour établir des raisonnements adéquats comme celui qui vient d'être proposé à propos des complexes cuivrés des cyclames. Des raisonnements synchroniques (il faut relier tous les corps en présence, les champs électromagnétiques et les photons à un moment donné) et diachroniques (il faut étudier le vieillissement du corps au cours du temps en fonction du contexte) sont en jeu et doivent être mis en relation afin d'élaborer une *explication* chimique globalement cohérente du phénomène étudié et de proposer une *prédiction* à propos d'un phénomène semblable qui pourrait advenir.

Processus, historicité, temporalités, matières, tailles et formes sont enchevêtrés dans les raisonnements et les savoir-faire des chimistes contemporains. Les degrés d'interdépendance et de stabilisation mutuelle de ces éléments sont liés aux échelles de temps et d'espace que les instrumentations actuelles permettent d'explorer. Jamais le processus d'individuation des corps chimiques n'a pu être suivi d'aussi près et avec autant de précision. Jamais notre domaine d'action n'a été aussi localisé, nos interactions aussi sélectives. Jamais, enfin, nous n'avons été en mesure de penser, à ce point et en même temps, la forme, la composition, la taille, les temporalités et la structure en lien avec nos « savoir-agir » ; jamais donc, pour finir, la question de l'émergence comme problème d'articulation n'a eu à faire tenir ensemble autant de facteurs à la fois.

Nous sommes parvenus au point où les nouvelles pratiques conduisent les chimistes à repenser les liens entre les grandeurs et concepts que je viens d'évoquer. Ces évolutions mettent les épistémologues en demeure d'étudier non seulement ce que font les chimistes mais aussi leurs manières de faire. Assistons-nous, sans en avoir vraiment pris toute la mesure, à une redéfinition du lien entre la matière et la forme, *hylé* et *morphè* ? La matière peut-elle être considérée comme un simple *support sans forme propre* à l'échelle où nous réinventons nos modes d'action, à savoir le nanomètre ; échelle à laquelle les interactions sont totalement modifiées par rapport aux cadres d'exploration habituels, et où la détermination d'une forme dépend aussi bien d'un procédé que de la composition du corps, de la taille, de temporalités diverses et, parfois, de phénomènes d'auto-assemblage ?

Je vous propose une pause historique afin de prendre la mesure des bouleversements en jeu et de mieux cerner comment, il devient possible justement, de penser un concept d'émergence *avec* la chimie.

2.2.4 L'émergence comme problème et reconfigurations

Je vais tenter des rapprochements historiques qui pourront peut-être surprendre mais qui peuvent nous guider vers une compréhension de l'émergence *en tant que problème* à résoudre. Souvenons-nous, à titre d'exemple, du pressentiment du chimiste, médecin et pharmacien, Alexandre Edouard Baudrimont quant à l'influence des contraintes physiques sur les formes cristallines. Fermement opposé à la théorie dualiste de Berzélius, il propose, dès 1833, un classement des molécules selon un « type numérique » et un « type mécanique ». Dans son *Traité de chimie générale et expérimentale* (1844-1846), il reprend ces notions en les reliant à un ensemble d'expériences et à la mise au point de nombreux procédés.

Le type numérique d'une molécule est déterminé par sa formule chimique, « un nombre déterminé de corpuscules prêt à prendre tous les arrangements possibles selon les conditions d'équilibre qu'on lui présentera »²⁰⁷. Bref, le changement de ces conditions peut provoquer, selon lui, une redistribution des atomes dans la molécule.

Le type mécanique est exprimé par la forme cristalline associée à un collectif de molécules semblables et, dans l'esprit de Baudrimont en accord sur ce point avec les connaissances de son époque, à une molécule individuelle. Baudrimont reprend même l'expression de « forme de la molécule cristallographique » que l'abbé Haüy utilisait dans son livre *La théorie de la structure des cristaux* en 1792. Selon lui, une fois que « les conditions d'équilibre sont déterminées, il en résultera un arrangement également déterminé »²⁰⁸. En d'autres termes, des circonstances de travail différentes peuvent induire une polymorphie cristalline. Il consacre à ce propos tout un chapitre intitulé *De l'influence des circonstances sur l'action chimique* dans lequel il décrit, avec minutie, l'influence de la composition, celle de l'étendue des surfaces sur la durée et la nature de l'action chimique, ainsi que le rôle de la lumière, de la capillarité et de nombreux autres facteurs.²⁰⁹ Ce n'est pas tout ! Comme l'ont fait remarquer Alain Dumon et Robert Ruft, Baudrimont va jusqu'à relier la notion de réactivité chimique à celle d'environnement local²¹⁰. Il suppose qu'à l'intérieur d'une molécule, des atomes de même nature peuvent occuper des positions « symétriques » ou

²⁰⁷ BAUDRIMONT, Alexandre Edouard. *Traité de chimie générale et expérimentale*, tome 1, Paul Renouard, Paris, 1844, p. 276. J'ai travaillé avec une copie numérique disponible sur le site Gallica de la Bibliothèque Nationale de France.

²⁰⁸ BAUDRIMONT, Alexandre Edouard, *Ibid.*, p. 276.

²⁰⁹ J'ai maintes fois évoqué le rôle des circonstances dans les travaux des chimistes, ce passage du livre de Baudrimont illustre avec force ce que l'expression d'Isabelle Stengers « la chimie est un art des circonstances » signifie et montre, en l'occurrence toute l'importance du milieu sur l'individuation d'un corps inédit. BAUDRIMONT, Alexandre Edouard. *Traité de chimie générale et expérimentale*, tome 1, *op. cit.*, pp. 171-200.

²¹⁰ DUMON, Alain & LUFT, Robert. *Naissance de la chimie structurale*, EDP Sciences, Paris, 2008, chapitre 2.

« non-symétriques ». Ce faisant, il s'intéresse à ce que les chimistes actuels appellent les « sites à réactivité identique ou différente ». Il écrit :

« Dans une molécule composée, les éléments de même nature peuvent ne pas occuper des positions symétriques. Si on cherche à les remplacer par d'autres éléments isodynamiques²¹¹, ceux qui occupent des positions identiques abandonneront la molécule dans les mêmes circonstances. Ceux qui occupent des positions différentes ne seront déplacés que dans des conditions différentes. Cette observation, si simple et si naturelle, a rencontré de nombreuses applications dans les réactions du chlore sur les composés organiques. »²¹²

Ces associations paraîtraient finalement évidentes aux étudiants chimistes contemporains tant ils ont été habitués à relier structure et réactivité chimiques dès le début de leur scolarité. Elles ne l'étaient pas du tout à l'époque comme le faisait remarquer Baudrimont :

« Les études chimiques ont d'abord fixé l'attention sur la nature des parties constituantes, puis sur leur poids, puis sur leur nombre et leur arrangement. Les deux premières conditions laissent peu de choses à désirer ; mais il n'en est point de même des deux dernières : presque tout est encore à faire. »²¹³

Le travail de Baudrimont est remarquable à une époque où certaines notions que nous jugeons fondamentales comme celles d'atomes, de molécules et de substances chimiques, étaient en jeu dans les débats et recouvraient des significations multiples et divergentes. Ces notions seront éclaircies et unifiées seulement à partir du congrès de Karlsruhe en 1860, c'est-à-dire postérieurement aux travaux de Baudrimont évoqués dans ce paragraphe. Malgré l'accord trouvé à Karlsruhe et les recommandations faites aux chimistes, l'intégration des nouvelles définitions et du système de poids atomiques de Gerhardt et Cannizzaro sera progressive et rencontrera des résistances. Il faut également bien garder en mémoire que l'approche atomique des molécules n'était pas dominante et qu'elle n'était seulement qu'une approche possible parmi d'autres (dualisme électrochimique de Berzélius et modèles apparentés ; chimie des équivalents et approches différentes basées sur les équivalents), dont l'importance variait de surcroît selon les pays.

²¹¹ Selon Baudrimont : « L'ordre et le type des molécules se trouvant déterminés par le nombre et l'arrangement de leurs parties constituantes, on comprendra facilement que des corps de *natures différentes* puissent jouer des rôles *semblables* dans la construction de ces espèces mécaniques. C'est à ces corps jouissant d'une même puissance que je donne le nom de corps isodynamiques (I) : le fer et le calcium sont isodynamiques, parce qu'étant combinés à l'état des carbonates, ils sont susceptibles de cristalliser dans les mêmes systèmes, soit le rhomboédrique, soit le prismatique droit à bases rhomboïdales. », *Traité de chimie générale et expérimentale*, *op.cit.*, p.53-54. L'auteur souligne certains mots en les écrivant en italique.

²¹² Cité par Dumont Alain et Luft Robert, *Naissance de la chimie structurale*, *op. cit.*, p. 46.

²¹³ BAUDRIMONT, Alexandre Edouard. *Traité de chimie générale et expérimentale*, tome 1, *op. cit.*, p. 14.

Il s'agissait aussi, à cette époque, de relier les notions de composition et d'arrangements internes des corps chimiques pour expliquer, dans l'ordre chronologique où les problèmes se sont posés, tout d'abord les différences observées de propriétés des corps chimiques et, ensuite, l'existence de composés « isomères », dès lors que la notion d'isomérisation avait gagné suffisamment de pertinence et de consistance expérimentale pour interpeller des chimistes. Comme l'écrit le chimiste Michel Eugène Chevreul en 1823 :

« ... il y a des substances qui donnent à l'analyse les mêmes éléments unis dans la même proportion, et qui sont loin d'avoir les mêmes propriétés : il faut donc, pour concevoir la cause des différences que ces substances présentent, recourir à des arrangements divers, soit dans leurs atomes élémentaires, soit dans leurs atomes composés ou particules. »²¹⁴

Cette articulation était un enjeu important des travaux comme peut en témoigner la diversité de certains systèmes d'écriture des formules chimiques utilisés à cette époque, comme par exemple les formules proposées par Antoine Marc Augustin Gaudin en 1832 à l'Académie des sciences et, plus tard, celles proposées par Archibald Scott Couper en 1858. Il s'agit d'élucider des rapports entre les parties qui constituent le corps chimique, sachant que la traduction de ces rapports par l'intermédiaire d'une formule chimique a été le résultat d'une évolution dans les travaux des chimistes, et non la simple mise en œuvre d'un objectif clairement exprimé dès le départ. Dès 1833, Baudrimont écrit :

« Les formules chimiques n'expriment pas toujours la *somme*²¹⁵ des atomes qui entrent dans la composition d'une molécule intégrante²¹⁶, mais simplement le *rapport* qui existe entre eux. »²¹⁷

Il ne faut pas oublier également que durant la période pendant laquelle Baudrimont écrit son traité, Eilhard Mitscherlich remarque en 1844 que deux substances, le tartrate et le

²¹⁴ CHEVREUL, Michel Eugène. *Recherches chimiques sur les corps gras d'origine animale*, Éditions du Centenaire, Imprimerie Nationale, Levraut, Paris, 1889, p. 2 (réimpression de l'édition de 1823). Citation issue du livre de DUMON, Alain & LUFT, Robert. *Naissance de la chimie structurale*, op. cit., p. 35.

²¹⁵ L'italique marque ici mon insistance par rapport à la question de l'émergence qui guide ce recours à des considérations historiques. Le tout n'est pas une somme des parties qui serait condensée, voire capturée, sous la forme d'une écriture chimique, mais bel et bien l'occasion d'une réflexion sur des rapports dont la nature peut varier en fonction des contextes, des procédés, et des modèles utilisés.

²¹⁶ La molécule « intégrante » est le plus petit solide que l'on puisse extraire du minéral sans en altérer la nature. L'abbé Haüy postule que : « la molécule intégrante est l'élément primordial de l'édifice cristallin ; sa figuration seule est caractéristique d'une substance définie ». Cité par DUMON, Alain & LUFT, Robert. *Naissance de la chimie structurale*, op. cit., pp. 102-103.

²¹⁷ BAUDRIMONT, Alexandre Edouard. *Introduction à l'étude de la chimie par la théorie atomique*, Louis Colas, Editeur du Journal de Pharmacie, Paris, 1833, p. 31. J'ai travaillé avec une copie numérique disponible sur le site Gallica de la Bibliothèque Nationale de France.

paratartrate de soude et d'ammoniaque, qui ont la même composition chimique, la même forme cristalline avec les mêmes angles, le même poids spécifique et la même double réfraction, font tourner différemment le plan d'une lumière polarisée ! L'arrangement et les distances d'une part, le nombre et la nature des constituants d'autre part, sont donc insuffisants pour penser ce type de propriétés nouvelles. Le défi d'articulation sera relevé par Louis Pasteur à l'aide, entre autres, du concept de dissymétrie moléculaire.

Il ne faut pas oublier en outre que les méthodes chimiques d'analyse étaient en pleine évolution et que la chimie organique était en voie de constitution à la croisée des chemins entre pharmacie et chimie. C'est dans ce contexte dense, duquel je ne peux malheureusement offrir qu'une image limitée et très incomplète, que l'association entre la composition, la forme, le poids atomique, et l'arrangement interne aux corps chimiques était *en train* d'être élaborée. Un problème lié à des propriétés inédites de corps de même composition et dont les proportions sont semblables se pose : l'émergence de ces corps pousse donc à une reconfiguration du savoir des chimistes en vue d'expliquer la nouveauté et les *différences* observées. A cette période, le réseau cohérent d'explications qui liait composition et proportion est devenu incapable d'expliquer certaines différences qui posaient problème. Les chimistes ont donc dû inventer une nouvelle cohérence en associant l'arrangement des atomes aux notions classiques de la chimie.

Baudrimont illustre un aspect de cette recherche en la reliant à une théorie des « types » pour laquelle la notion de substitution d'un atome, en l'occurrence l'hydrogène, par des groupements d'atomes, est centrale pour expliquer et écrire les combinaisons chimiques. Dans ce contexte, il propose et articule un ensemble de considérations liées, entre autres, aux poids atomiques, aux types échangés, aux formes géométriques, à des éléments de symétrie, à des procédés. Il aboutit à une classification qui lui permet de rationaliser, bref, de faire « tenir ensemble » les savoirs et savoir-faire hétérogènes de son époque. L'extrait de son *Traité de chimie générale et expérimentale* qui suit est éclairant, il illustre l'élaboration d'une classification permettant d'expliquer et de prédire les transformations chimiques :

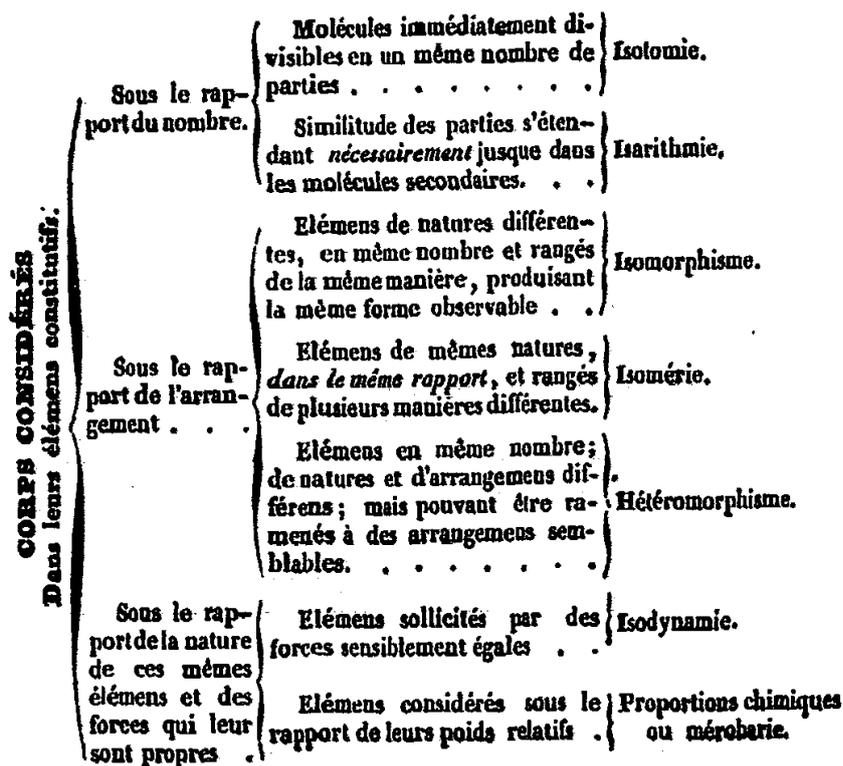


Figure 44 : Formes, composition, nombre, arrangements et rapports : cohérence d'une *consistance*²¹⁸.

Baudrimont relie les parties au tout en recherchant une théorie « unitaire » qui s'oppose à la théorie électro-chimique dualiste de Berzélius qui ne permettait pas d'expliquer la formation de certaines molécules dans le domaine de la chimie organique, en l'occurrence celle de l'éthane (C₂H₆). Berzélius envisage la molécule comme un assemblage de deux parties électriquement antagonistes, alors que Baudrimont considère la molécule comme un tout, *un objet à considérer dans sa globalité*, en gardant en vue le procédé qui a permis de l'obtenir. A la somme des parties proposée par Berzélius est opposée une étude partant d'un tout *individué* et résultant d'une certaine pratique de laboratoire, bref ayant une histoire. Au raisonnement analytique de l'un vient se substituer le raisonnement synthétique de l'autre : l'opposition de ces deux visions, que nous retrouverons lorsque les études chimiques quantiques seront étudiées, est une « vieille histoire » en chimie qui se pose à chaque fois que la consistance des explications chimiques est en jeu. Comme l'écrit, à la même époque, le chimiste Charles Frédéric Gerhardt :

²¹⁸ BAUDRIMONT, Alexandre Edouard. *Traité de chimie générale et expérimentale*, tome 1, *op. cit.*, p. 14.

« La méthode unitaire [est] l'ensemble des principes que j'applique à l'étude de la chimie, et qui sont basés sur le choix d'une unité de molécule et d'une unité de réaction pour la comparaison des formules chimiques des corps. »²¹⁹

Cet individu moléculaire est une référence, elle-même relative à d'autres corps chimiques et aux pratiques utilisées. Cette référence permet d'établir un réseau de relations qui relie tous les corps chimiques entre eux en utilisant la notion de transfert par substitution d'un groupement d'atomes (un type) par un autre lors d'une réaction chimique. Ce réseau de relations devient alors un guide pour la production de nouvelles synthèses et un outil tant de rationalisation que de classification.

L'opposition entre Berzélius et les partisans de la théorie unitaire n'est pas sans rappeler, partiellement tout au plus et en étant conscient des différences de contextes, celle qui a existé entre Gabriel François Venel se faisant l'avocat, dans l'Encyclopédie de Diderot et d'Alembert, du « mixte » chimique et tous ceux qui voulaient réduire les corps à un simple agrégat mécanique de parties préconstituées. Malgré le recours aux atomes, Baudrimont tisse un lien entre les formes, la composition, les arrangements, et divers rapports qu'il situe dans le cadre d'une pratique et d'un mode d'expérimentation particulier. Il prend le point de vue d'une molécule envisagée *comme point de départ* pour penser les rapports des parties entre elles.

Cette opposition n'est pas sans rappeler également celle entre Pauling et Mulliken aux premières heures de la chimie quantique comme je le montrerai dans cette thèse. Pauling pense la molécule à partir de ses parties isolées les unes des autres alors que Mulliken pense les parties à partir d'une entité moléculaire constituée.

Cette opposition n'est pas sans rappeler enfin, celle, vive, qui, de nos jours, perdure entre Eric Drexler d'une part, et George Whiteside et Richard Smalley d'autre part, dans le domaine des nanotechnologies auquel je reviens à présent. Drexler réduit une molécule à un assemblage fait sur mesure, atome par atome, par des « machines » moléculaires qui sont des dispositifs chimiques qui assurent une fonction précise le long d'une « chaîne d'assemblage ». Ce faisant, il utilise l'image d'une usine pour figurer son propos. Aux ouvriers spécialisés succèdent des agents chimiques spécialisés qui sont décrits comme des « assembleurs

²¹⁹ Cité par DUMON, Alain & LUFT, Robert. *Naissance de la chimie structurale*, op. cit., p. 48.

moléculaires »²²⁰. A cette vision mécanique qui pense une entité moléculaire à partir de ses parties isolées les unes des autres est opposée une vision « dynamique » de la synthèse des nano-composés proposée par Whitesides et Smalley sur la base de la chimie supramoléculaire et d'une approche biomimétique²²¹.

Le rapprochement est ici plus délicat. Ces chercheurs utilisent l'hétérogénéité des corps chimiques et la diversité des circonstances et de types de relations chimiques pour assembler des composés hybrides. Leur mot d'ordre est le « couplage interactif » entre corps chimiques, dans un milieu donné et dans le cadre d'un procédé particulier, en vue de fabriquer une structure moléculaire choisie dès le départ. Ils doivent tenir compte, à un moment donné du processus d'auto-assemblage, d'une propriété moléculaire pour penser les agencements entre parties, bref, du tout pour envisager ses parties. Ce faisant, le raisonnement n'est pas simplement mécaniste ou holistique dans la mesure où ils doivent penser, ensemble, les parties et le tout dans le cadre d'un procès d'individuation. Ces chimistes dénoncent les problèmes posés par les « assembleurs universels » de Drexler en faisant référence à la réactivité des atomes et aux distances entre eux et les instruments²²². J'ai déjà signalé à quel point la taille des nano-composés était en jeu et à quel point elle devait être prise en compte en utilisant des interfaces, des procédés miniaturisés, et bien d'autres paramètres.

Dans tous ces cas, nous retrouvons des formes différentes d'une opposition entre une approche de type réductionniste pour laquelle un tout est un assemblage de parties préconstituées, et une vision « unitaire » qui envisage une unité moléculaire, des procédés et une unité de réaction pour penser l'émergence de propriétés et d'individus nouveaux à partir d'une entité globale. L'opposition peut être tranchée ou plus nuancée lorsqu'elle tente d'articuler à l'intérieur d'un même raisonnement, une approche réductionniste aux contours délimités, une approche holistique aux domaines d'application clairement identifiés, et la coexistence évolutive du tout et des parties dans un processus d'assemblage, en fonction des

²²⁰ DREXLER, Eric. « Molecular engineering: An approach to the development of general capabilities for molecular manipulation », *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 78, n°9, 1981, pp. 5275-5278. DREXLER, ERIC. *Nanosystems, Molecular Machinery, manufacturing and computation*, John Wiley & Sons, New York, 1992.

²²¹ BENSUAUDE-VINCENT Bernadette. « Two Cultures of Nanotechnology », in *Nanotechnology Challenges. Implications for Philosophy, Ethics and Society*, SCHUMMER, Joachim & BAIRD, Davis (Eds.), World Scientific, 2006, pp. 7-28. BUENO Octávio. « The Drexler-Smalley debate on nanotechnology: Incommensurability at work? », in *Nanotechnology Challenges. Implications for Philosophy, Ethics and Society*, SCHUMMER, Joachim & BAIRD, Davis (Eds.), World Scientific, 2006, pp. 29-48.

²²² Problèmes qui sont respectivement qualifiés des « gros doigts » (« fat fingers ») et des « doigts collants » (« sticky fingers »). Le premier marque la nécessaire interaction entre un atome et un collectif étant donnée la distance d'action envisagée, le second les interactions entre atomes qui rendent difficile une approche où les atomes sont considérés comme isolés les uns des autres. Dans ce cas, ils restent « collés » les uns aux autres et empêchent ainsi la poursuite de la synthèse « atome par atome ».

voies de synthèse et des temporalités explorées. Les deux raisonnements peuvent ainsi être localement intégrés dans un suivi plus vaste d'assemblages chimiques sans pour autant perdre leur pertinence !

Au-delà des différences conceptuelles, instrumentales, sémantiques et théoriques entre certains chimistes du XIX^{ème} siècle cherchant à élucider la combinaison chimique à l'aide d'un modèle de « type » chimique et les chimistes contemporains, voire au-delà même des différences entre les chimistes appartenant à une époque donnée, il est possible de faire des rapprochements méthodologiques entre des pratiques d'articulation et des façons de penser. Il est possible d'étudier comment des dichotomies apparemment de même nature sont renouvelées au cours du temps en identifiant ce dont les chimistes ont affaire à un moment donné dans un contexte particulier.

Les notions de dénombrement et de positions des atomes sont clairement exprimées par Baudrimont en lien avec les conditions dans lesquelles les transformations chimiques sont effectuées. Le nombre des atomes est également relié à la notion de symétrie associée à leur répartition. Le modèle sous-jacent est une modèle « d'équilibre », ce qui suppose une dépendance de l'arrangement des atomes aux circonstances. Qu'est-ce qui change de nos jours ? Certes, les façons de faire de la chimie, les instruments, les procédés, les représentations, le langage, les théories et les modèles ont changé. Le laboratoire de Gerhardt et Baudrimont est très différent de celui de Smalley et Whitesides. Les premiers ne connaissaient pas la particule que nous appelons « électron » et, encore moins, notre concept de « liaison chimique » alors que les chimistes utilisent de nos jours des modèles qui dépendent de « densités électroniques ».

Pour pourtant, ces quatre chimistes cherchent à élucider l'émergence de nouvelles caractérisations et de nouveaux corps par un inlassable travail d'articulation et de recoupement des connaissances et savoir-faire liés au tout, à ses parties, aux procédés et aux milieux associés. Un certain sens du *détail* technique transparait dans leurs traités, livres, publications, et présentations. Il est question d'expliquer le cheminement d'une synthèse, les conditions opératoires, bref, les circonstances. Il faut aussi rattacher cette nouveauté chimique à un corpus de connaissances afin de rationaliser un comportement chimique dans le cadre d'une famille de composés ou par rapport à un contexte expérimental. Il faut classer les composés dont le nombre ne cesse d'augmenter. Il faut pouvoir également représenter ces formes, ces structures, ces corps par des figures, formules, signatures sur des spectres, clichés de rayons X, ou autres photographies numériques. Ces quatre chimistes ont pour but de faire tenir ensemble des éléments matériels et cognitifs très hétérogènes. La modalité de cette

consistance change avec l'instrumentation, le langage, les procédés et les théories, mais la pratique d'articulation demeure ainsi que certains cadres de représentations que j'évoquerai à la fin de cette présente partie de la thèse, et qui conduisent les chimistes à considérer les matières comme actives, dynamiques, dotées de pouvoirs causaux.

Il est bon, me semble-t-il, de bien prendre la mesure d'un changement majeur pour penser une mise en relation d'un concept d'émergence avec la chimie. Les procédés hors équilibre n'ont rien en commun avec les fluides utilisés dans un état physique bien caractérisé (solide, liquide, gaz). Voilà que sont utilisés des fluides à l'état supercritique ou, comme je le montrerai dans le prochain paragraphe, des fluides métastables dits « complexes ». Voilà aussi que les chimistes traquent, copient et construisent des auto-assemblages. C'est une chose de penser l'émergence de nouveaux composés quand les comportements ne diffèrent pas pour un procédé utilisant des corps dans un état physique stable donné ; c'en est une autre, très différente, de proposer la même explication à partir du moment où tout change, les solvants métastables, la taille des réacteurs miniaturisés, la réactivité selon la taille des corps, la coexistence de corps chimiques jadis incompatibles dans un même corps inédit, etc. Les références, les invariants ; bref, le cadre d'action et de représentation change entièrement. Le métastable remplace le stable, la dépendance à l'échelle de taille remplace « l'universel des lois » jadis si prisé par les philosophes, l'hétérogène remplace l'homogène, le dynamique remplace le statique. C'est tout le cadre de référence habituel qui se fragmente et qui vole graduellement en éclat, et avec lui, c'est toute cette ancienne forme de *fixité* indispensable à l'édification et la stabilisation d'un savoir chimique cohérent qui se met à trembler. Il ne s'agit plus uniquement de prendre en compte la composition chimique, le nombre des parties, la forme du corps, sa structure, le solvant stable, la masse, et le procédé, mais aussi d'envisager la dépendance à la taille du corps, la métastabilité des conditions opératoires, les temporalités et les modes d'interaction d'un auto-assemblage, la miniaturisation des dispositifs et donc la diversification des modes d'action à l'intérieur d'un même procédé, et, enfin, de penser le recyclage des produits, bref, leur cycle de vie dans le cadre de nouvelles normes et nouvelles attentes sociétales.

L'articulation demeure. Le cadre de cette articulation, les questions que se posent les chimistes, les problèmes et les enjeux auxquels ils font face et qu'ils contribuent à définir, changent. Ce qui rapproche ces quatre chimistes, c'est leur tentative de reconfigurer les réseaux chimiques d'explication en vue de s'adapter aux nouveaux individus, aux nouvelles différences, bref leur face-à-face avec la question de l'émergence comme problème à résoudre. Ce qui les sépare est la façon dont le problème se pose, l'ensemble des éléments à

faire tenir ensemble et bien sûr leurs instruments, leurs théories, leur contexte. Le bouleversement induit par la question des isomères au XIX^{ème} siècle et celui induit, de nos jours, par les technosciences, leurs nouvelles instrumentations, les nouveaux corps composites et solvants instables qu'elles produisent, sont très différents. La façon avec laquelle l'émergence pose problème oblige les chimistes à créer de nouvelles solutions, à élargir leurs capacités d'action et de rationalisation, bref, à accroître leurs facultés.

Gardons bien à l'esprit ce lien entre la question de l'émergence et la reconfiguration des savoirs chimiques, il nous sera utile pour établir la mise en relation que nous recherchons et identifier ses réquisits. Je souhaite à présent évoquer le cadre linguistique et de représentation dans lequel ces reconfigurations ont lieu avant de terminer cette partie sur une étude des méthodes chimiques contemporaines d'analyse.

2.2.5 L'émergence, les chimistes et la matière : le rôle des représentations

J'ai proposé au début de ce manuscrit de revenir sur le sens du mot « complexe » en chimie. Les chimistes définissent un complexe comme un corps formé d'un ion métallique en son centre relié à des groupements neutres ou anioniques appelés ligands qui peuvent être de natures très différentes. Il s'agit déjà de corps hétérogènes dont la structure a été étudiée dès le XIX^{ème} siècle, en particulier, sous leur forme octaédrique par Alfred Werner. Ce corps « complexe » a des propriétés que ni l'ion métallique central, ni les ligands n'ont. Il est aussi « complexe » au sens des sciences de la complexité, c'est-à-dire au sens de la prise en compte d'effets de coopération et de coexistence non-linéaires entre les parties pour penser un tout. Bref, il possède des propriétés émergentes. Un complexe est donc le nom donné à un corps formé d'ingrédients hétérogènes, il est aussi un « complexe », une situation structurale, une « collocation » comme le disent, je le montrerai, les émergentistes britanniques. Bref il est relié à la question qui est celle de savoir comment comprendre ses propriétés inédites, il est l'occasion de penser l'émergence. En ce sens, est complexe ce qui pose le problème d'un tout non résolu par ses parties ; est complexe ce qui a besoin de négocier l'enchevêtrement du tout et des parties pour rendre intelligible ce que nous savons à propos du tout et ce que nous savons à propos des parties. Bref, le complexe est une notion subtile qui négocie une cohérence entre des raisonnements synthétiques et analytiques.

De nos jours, l'hétérogénéité s'amplifie, la dynamique, la diffusion des espèces, les différents types de « discriminations » occupent une bonne partie de l'espace chimique, à toutes les échelles, dans tous les types de matières actuellement existants, quel que soit leur

état. De nos jours encore, les chimistes créent des composés hybrides en utilisant des solvants métastables. Bref, la métastabilité et l'hétérogénéité mêlées sont des sources de création qui rendent possible, en la démultipliant, l'émergence de nouveaux corps et de nouvelles caractérisations. Cette « complexité » naissante est un nouveau type de rapport au monde qui pense ensemble matières, fonctions, masses, structures, tailles, milieux associés, procédés, métastabilité, bifurcations et normes environnementales. Tout ce savoir est lié à de nouveaux instruments et de nouveaux procédés. Il est entretenu et maintenu cohérent par des théories et modèles que ces changements contribuent à faire évoluer en lien avec les autres sciences, et qui contribuent à leur tour à faire évoluer les instruments et les procédés. Nous agissons sur une matière toujours plus individuée, active et dynamique.

Il reste toutefois à nuancer ce propos car tout ne « vole pas en éclat », le savoir chimique est actuellement très solidement établi. Il ne s'agit donc pas de remettre sa pertinence, son efficience, et sa cohérence globale en question. Il n'en reste pas moins que de nouvelles formes de chimie se développent afin de penser et mettre en œuvre la synthèse et l'analyse de nouveaux corps chimiques en faisant appel à de nouvelles théories ou de nouveaux concepts « unitaires ». Considérons la phrase suivante du chimiste français Rénal Backov, fondateur du concept de « chimie intégrative » :

« De nos jours, il est demandé aux chimistes de concevoir des entités de plus en plus complexes, multi-échelles, multifonctionnelles, capables de développer un certain degré d'autonomie, à l'instar des organismes du monde du vivant. »²²³

Les mots clés sont écrits : « degré d'autonomie ». Les chimistes ont pour modèle le vivant et disposent des instruments, procédés, modèles et théories pour fabriquer des matières dont les caractérisations se rapprochent de celles du vivant. Il s'agit également de penser ensemble les échelles d'organisation, le corps chimique, sa forme et ses fonctions. Comme je l'ai déjà fait remarquer cette association est récente et reste parfois difficile à penser pour de nombreux chimistes, en l'occurrence les chimistes molécularistes. Backov rajoute :

« Dès lors, en *intégrant* les différentes approches de synthèses (organique, minérale, hybride organique/inorganique, supramoléculaire) avec la versatilité des différents modes d'organisation à différentes échelles, nous pouvons nous rendre compte du formidable potentiel de modes de construction, ou de morphosynthèse, permettant de combiner formes et fonctionnalités. La fonctionnalité (ou réactivité) *émergeant*²²⁴ soit des molécules de base utilisées – acido-basicité, complexation, reconnaissance moléculaire, etc. –, soit des formes et tortuosités imposées à

²²³ BACKOV, R. « La chimie intégrative. Une évolution naturelle des concepts de chimie douce et de chimie supramoléculaire », *Actualité chimique*, n° 329, avril 2009.

²²⁴ Les italiques marquent mon insistance et non celle de l'auteur.

l'architecture – écoulement de Darcy²²⁵ au sein de macropores (50 nm et au-delà), diffusion de Fick²²⁶ au sein de micropores (de 1 à 20 Å), dispersion au sein des mésopores (entre 20 Å et 50 nm) –, soit des topologies de surface et autres rugosités – par exemple l'effet nénéphar d'une surface nanotexturée qui minimise le mouillage d'un fluide hydrophile. »

Avant d'évoquer cette chimie « intégrative », je propose de rappeler brièvement dans quel cadre elle apparaît. En 1977, le professeur Jacques Livage utilise l'expression « chimie douce » et met au point certaines pratiques incontournables pour la mettre en œuvre²²⁷. L'objectif est de synthétiser des matériaux en s'inspirant des capacités des êtres vivants de produire du verre à partir de silicates en solution, à température ambiante. Jacques Livage et son équipe inventent des procédés de « biominéralisation » en utilisant des bactéries pour synthétiser sur mesure des nano-composés de formes très spéciales. Dans son sillon, l'une de mes collaboratrices, madame Roberta Brayner, chercheuse au laboratoire ITODYS de l'université Paris Diderot, utilise des bactéries pour synthétiser des nanoparticules d'or comme le montre la figure 46 suivante²²⁸ :

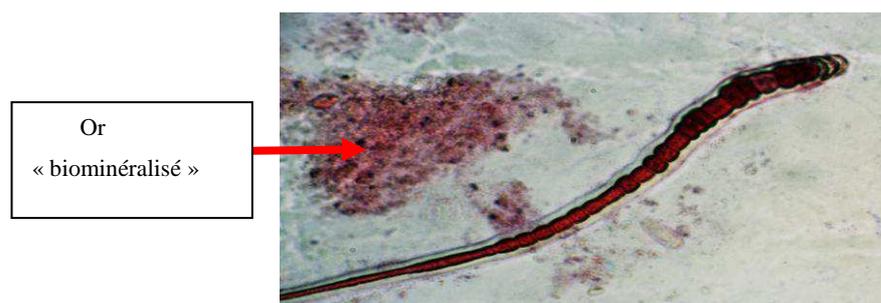


Figure 45 : Cyano bactérie *Calothrix pulvinata* après production de nanoparticules d'or à l'intérieur d'une cellule vivante. Les nanoparticules d'or apparaissent d'une couleur rosacée. Autorisation de reproduction accordée par Roberta Brayner. Copyright CNRS.

Le vivant est une source d'inspiration, les chimistes parlent de « biomimétisme », mais pas seulement, il devient, aussi et surtout, un « agent » de la synthèse au même titre que des

²²⁵ Le modèle de Darcy est utilisé dans le domaine de l'hydraulique et des sciences du sol, pour calculer les coefficients de percolation, ou de circulation horizontale ou verticale de l'eau, selon la masse d'eau présente en surface ou dans un milieu hydrophile.

²²⁶ Sous l'effet de l'agitation thermique, un déplacement des constituants des zones de forte concentration vers celles de faible concentration est observé. Ce transfert est modélisé par des lois de Fick.

²²⁷ LIVAGE, Jacques. « Vers une chimie écologique : Quand l'air et le feu remplacent le pétrole », *Journal Le Monde*, 26 octobre 1977. A propos de l'apparition de la chimie douce, il est bon de se référer à la thèse de Pierre Teyssier qui nuance les idées établies : TEISSIER, Pierre. « L'émergence de la chimie du solide en France (1950-2000). De sa formation d'une communauté à sa dispersion », Thèse de doctorat en épistémologie et histoire des sciences et des techniques, 664 pages, Université Paris X-Nanterre, 2007.

²²⁸ BRAYNER, Roberta. « Précipitations à l'interface entre le monde minéral et le monde vivant », in « Interfaces chimiques : de la pratique au concept », LLORED Jean-Pierre, SARRADE Stéphane, AIMABLE Anne, Brayner Roberta & ROZET Mathieu, in *La chimie, cette inconnue ?*, LLORED, Jean-Pierre (Dir.), op. cit.

réactifs chimiques usuels. Il est utilisé en vue de synthétiser des corps aux tailles et caractérisations bien précises. La structure et la taille des nanoparticules dépendent, par exemple, des bactéries ou d'algues utilisées ainsi que de leur condition d'utilisation. L'interface entre le solide obtenu et le liquide intracellulaire conditionne la synthèse, alors que l'interface entre le solide et les membranes cellulaires n'en est pas moins importante puisqu'il s'agira ensuite de récupérer ces nanoparticules en les extrayant de la cellule, ce qui suppose la mise au point de nouveaux savoir-faire.

Jean-Marie Lehn, prix Nobel 1987 de chimie, formalise les concepts de la chimie supramoléculaire, dont le principe est d'utiliser des « briques moléculaires » qui, une fois mélangées en solution, s'assemblent pour donner des édifices de taille nanométrique. Les liaisons hydrogènes et les propriétés stéréochimiques des molécules sont utilisées pour créer des assemblages inédits qui présentent une grande sélectivité de « reconnaissance » de certains corps chimiques, un peu à l'instar des dérivés de s-tétrazine que j'évoquais précédemment, et qui peuvent fixer sélectivement un cation particulier. Comme le font remarquer Bernadette Bensaude-Vincent et Jonathan Simon, Jean-Marie Lehn insiste d'ailleurs beaucoup sur l'*émergence* de propriétés collectives liées à ces interactions entre briques élémentaires. La maîtrise de ces couplages permettra, selon lui, de piloter d'abord et de comprendre ensuite, les mécanismes de l'auto-organisation dans le monde vivant et de faire de la chimie « la science de la matière informée »²²⁹. Une nouvelle fois, émerger signifie dans ce cadre de travail « sortir d'un » collectif en interaction sans que la connaissance des seules « briques élémentaires » soit suffisante pour prévoir le nouveau comportement.

La chimie intégrative est un mélange et une évolution des concepts de « chimie douce » et de « chimie supramoléculaire ». Les synthèses, réalisées à température ambiante (principe de la chimie douce), vont permettre de faire interagir des systèmes organiques, biologiques et inorganiques en y associant les structures complexes de la « matière molle »²³⁰, sans destruction de la matière organique particulièrement sensible aux élévations de température. Par auto-assemblage *via* des liaisons faibles (principe de chimie supramoléculaire), la matière organique va s'organiser et imposer sa morphologie aux entités inorganiques en croissance. C'est le *couplage* entre matière organique et « fluides complexes »²³¹ qui, par exemple, pourra

²²⁹ BENSAUDE-VINCENT, B & SIMON, J. *Chemistry the impure science*, *op. cit.*, pp. 225-226.

²³⁰ La matière molle rassemble des « états de la matière » ou des matériaux connaissant une forte réponse à des sollicitations très faibles. Par exemple, les cristaux liquides sont réorientés par application d'une très faible tension électrique.

²³¹ Les fluides complexes sont des mélanges binaires ayant une coexistence entre deux phases : solide-liquide (suspensions ou solutions contenant des macromolécules telles que des polymères ou des micelles géantes), solide-gaz (milieux granulaires), liquide-gaz (mousses) et liquide-liquide (émulsions). Contrairement aux fluides

servir d' « empreinte », pour parler avec les chimistes, à la matière inorganique (dioxyde de titane, silice, etc.), c'est-à-dire lui donner sa forme définitive : ruban, mousse, fibre, bille, etc.

Tout un langage se met en place pour identifier et décrire un type de matière toujours plus actif et « directif » qui impose une évolution et une « morphologie » à une autre matière qualifiée de « molle ». La matière organique co-agit avec les fluides complexes afin de mettre en forme la matière inorganique. Les degrés de participation et d'interaction des corps chimiques entre eux sont donc exprimés. Les chimistes disposent donc d'un langage, de nouveaux concepts et de nouveaux savoir-faire qui leur permettent de *relater* leurs expériences, de créer un *scénario* rationnel peuplé de corps actifs, interactifs et réactifs à des degrés divers. Ils disposent de tout un modèle pour abolir la frontière jadis tracée entre l'inerte et le vivant ainsi que d'un dispositif sémantique qui permet d'exprimer, tout en les modulant, les capacités d'agir de divers « types » de matière.

Par ailleurs les milieux liquides utilisés pour effectuer ces synthèses sont eux-mêmes des fluides « complexes » dont les caractéristiques dépendent de leur histoire, des contraintes qui leur sont appliquées, des interfaces en jeu, et des interactions multiples entre corps chimiques. Ils sont en outre bien souvent placés dans des conditions de métastabilité ce qui amplifie leur interaction avec les corps chimiques. Bref, les chimistes contemporains utilisent des mélanges d'une réactivité et d'une hétérogénéité sans commune mesure avec celles que les chimistes savaient jadis utiliser.

L'ancienne frontière entre la matière et la forme supposait une matière inerte, la chimie contemporaine n'a pas affaire à ce type de matière à l'échelle où elle travaille. Il existe bien une matière molle mais il existe surtout des « agents » différents, sensibles aux milieux associés et aux procédés. Bref, nous changeons de cadre d'action mais aussi de cadre instrumental et, progressivement, de cadres sémantique et conceptuel.

A la classification de Baudrimont proposée sur la base de multiples expériences qu'il s'agissait d'ordonner et que j'ai présentée à la figure 44 (p. 130) répondent les *images* obtenues par microscopie à balayage par le fondateur de la chimie intégratrice, Rénal Backov :

simples (newtoniens), leur viscosité varie avec la contrainte qui leur est appliquée et/ou leurs « états antérieurs ». En ce sens, les chimistes ont besoin de connaissances rhéologiques pour optimiser leurs procédés.

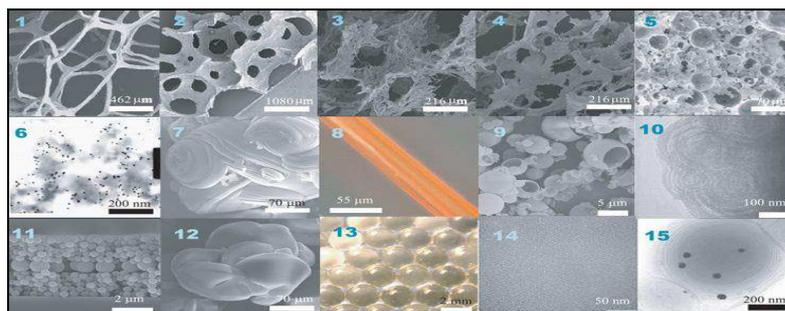


Figure 46 : Exemples d'architectures complexes obtenues par chimie intégrative. Reproduction autorisée par le professeur Backov. Copyright CNRS²³².

L'instrumentation permet aujourd'hui de modifier, d'adapter et de remplir les nouvelles classifications des corps chimiques. Les chimistes peuplent les différentes « classes » de composés qu'ils définissent en disposant d'une capacité de création sans comparaison possible avec ce qui a déjà existé. Les chimistes comme Backov répondent à leurs prédécesseurs, en l'occurrence Baudrimont, en apportant des *images* d'individus chimiques chaque jour plus hétérogènes et aux caractérisations toujours plus liées aux conditions de l'expérience. Les formules et figures géométriques reçoivent un nouveau support de transmission doué d'un pouvoir heuristique sans précédent : l'image numérique individuante. Ces images peuvent même être qualifiées, selon Michel Serres, de « paysages » : « Car, jouissant de grandes lignes et de détails innombrables, celui-ci [le paysage] peut passer pour donné en même temps que construit, aussi rationnel qu'expérimental, et pour stable autant qu'évolutif. »²³³

Il est alors aisé de réaliser à quel point la chimie focalise son attention sur les singularités. Un même corps peut prendre tellement de formes, de porosité, de texture, de structures différentes, selon le milieu associé que la nécessité de penser un tout, ses parties et son milieu, en même temps, paraît s'imposer d'elle-même. Le tout et ses parties dépendent des moyens

²³² **1** : Mousse de TiO₂ à cellules polygonales ; **2** : Mousse de TiO₂ à cellules sphériques ; **3** : Mousse de TiO₂ à parois fibrillaires ; **4** : Mousse de TiO₂ à parois en rubans ; **5** : Matériau macrocellulaire de silice obtenu par minéralisation d'une émulsion concentrée ; **6** : Matériau macrocellulaire polymère, obtenu par polymérisation d'une émulsion concentrée où des nanoparticules ont été nucléées ; **7** : Silice condensée sous cisaillement en flux laminaire ; **8** : Fibre macroscopique de V₂O₅ obtenue par extrusion ; **9** : Coques de silice obtenues en émulsion diluées ; **10** : Nanocoques de silice multiparois obtenues par l'utilisation d'une phase lyotrope lamellaire gonflée par du triméthylbenzène ; **11** : Cristal colloïdal tridimensionnel contenant un défaut planaire obtenu *via* la technique de Langmuir-Blodgett ; **12** : Silice condensée sous cisaillement en flux lamino-turbulent ; **13** : Billes de polymères monodisperses en taille obtenues avec l'outil millifluidique ; **14** : Mésopores de matériaux à porosité hiérarchisée hybrides organiques-inorganiques ; **15** : Vésicules phospholipidiques multilamellaires présentant des nanoparticules d'or au sein de l'espace interfoliaire.

²³³ SERRES, Michel & FAROUKI, Nayla (Dir). *Paysages des sciences*, Éditions le Pommier-Fayard, Paris, 1999, Préface, pp. 36-37.

qui rendent possible leur investigation, c'est-à-dire du mode d'accès utilisé pour les *constituer* comme l'écrirait Michel Bitbol²³⁴.

Les catégories de l'un et du multiple doivent être repensées à la lumière des enseignements tirés de la chimie. La dépendance au contexte, c'est-à-dire aux moyens d'intervention rend l'un multiple alors que le multiple est parfois unifié par le biais de classification et de formules chimiques.

Ces corps chimiques ne sont pas *représentés*, c'est-à-dire ne sont pas une image de ce qui existe en dehors de nos interventions, d'une « réalité sans nous ». Ils ne sont pas non plus totalement *construits*, car malgré notre capacité à conjuguer des paramètres et des corps très divers, le support, les matières « résistent » à nos projets. Bref, nous ne faisons pas tout ce que nous souhaitons, à supposer que nous maîtrisions tous les facteurs, ce qui n'est pas le cas tant les interférences sont nombreuses et tant la situation nous dépasse. Ni représentés, ni construits, ces corps et leurs caractérisations sont le résultat d'une interaction ; ou, peut-être, une « affordance ». Comme l'écrit Michel Serres dans son livre *La distribution* : « L'intervention supplante le regard, la transformation de l'objet supplante l'objet-transfert. »²³⁵

Jamais les individus chimiques n'auront été aussi dépendants de leur contexte, jamais la chimie n'aura été un tel « art de circonstances ». Le recours aux images numériques renforcera même l'usage du mot « art » dans l'expression précédente.

Le degré d'hétérogénéité atteignable est sans aucune mesure comparable aux synthèses chimiques d'antan ! Nous assistons, sans le mesurer encore avec beaucoup de précision, à une reconfiguration et une redéfinition des savoirs chimiques et des représentations de la matière qu'ils supposent et permettent de consolider. L'exploration des pratiques chimiques montre à quel point nous devons tenir compte de l'ensemble de ces éléments pour *penser un concept d'émergence à partir de cette technoscience*. L'articulation de ces savoirs et de ces savoir-faire est précisément ce qui est en jeu dans les pratiques des chimistes contemporains à la croisée des chemins entre spécialités d'horizons différents. Comme l'écrivent les chimistes Corriou et Trong Anh :

« Les matériaux du futur ne seront pas le prolongement des matériaux et systèmes actuellement existants. Ils devront être capables de coupler de manière interactive plusieurs types de fonctions. On assistera de ce fait à un bouleversement complet des technologies par la découverte et la mise en œuvre de méthodes basées sur des principes scientifiques entièrement nouveaux. (...) Il faut cependant noter

²³⁴ BITBOL, Michel. *De l'intérieur du monde. Pour une philosophie et une science des relations*, op. cit.

²³⁵ SERRES, Michel. *Hermès IV. La distribution*, Éditions de Minuit, Paris, 1977, p. 30.

que le développement des nano-objets et leur confinement dans les matrices adaptées permettront *l'émergence de comportements chimiques inhabituels ainsi que la découverte de nouvelles propriétés physiques relatives au changement d'échelle et aux couplages entre propriétés*. Ces nouveautés déboucheront inéluctablement sur de nouveaux domaines dans lesquels la chimie trouvera sa place grâce à son pouvoir de création, d'adaptation et d'organisation de la matière. Cependant ces domaines devront être exploités interactivement avec d'autres scientifiques. Les physiciens et les biologistes seront des interlocuteurs privilégiés. L'interaction entre partenaires impliquera une réflexion commune partant de la conception et se poursuivant tout au long de la réalisation. »²³⁶

Cette phrase résume ce que les nanochimistes pensent majoritairement et expriment durant les conférences. Elle reflète beaucoup de travaux pluridisciplinaires en cours. Le langage utilisé est caractéristique, il s'agit « d'émergence », de « nouveauté », de comportements chimiques « inhabituels », de « coupler de manière interactive » des corps, etc. Il s'agit en outre du « pouvoir » de la chimie à façonner les corps chimiques. Nous sommes bien en présence d'une sémantique non seulement de l'action sur la matière mais aussi de sa transformation. Les collectifs humains et les corps chimiques sont appréhendés par les mêmes termes, les mêmes champs lexicaux de l'action, de l'opération et de la nouveauté. Étrange situation linguistique où humains et non-humains sont décrits en des termes semblables et entrelacés par la métaphore du réseau liant des hétérogénéités. N'est-ce pas ce que j'ai moi-même fait en partie dans cet essai préliminaire et depuis le début de cette thèse sans parfois en prendre conscience ?

Cette situation linguistique est-elle pour autant aussi étonnante que cela ? Les chimistes, je l'ai montré, considèrent la matière à la fois active et dynamique. Cette représentation de la matière ou des matières s'applique aussi bien aux corps qu'ils créent et utilisent qu'aux collectifs de chercheurs qu'ils forment. Je montrerai sous peu que l'étude de l'émergence en chimie doit tenir compte de cette vision de la matière qui est tout sauf neutre ! Je retiens pour le moment cette pensée du philosophe des pratiques, Joseph Rouse :

« L'agencement et les agents (qui ne sont pas nécessairement limités aux individus humains) qui interviennent dans les pratiques sont chacun partiellement constitués par la façon par laquelle ils s'y trouvent engagés effectivement, et en ce sens, le mot « pratique » est une « catégorie » bien plus fondamentale que celles de « sujet » et « d'objet ». »²³⁷

²³⁶ CORRIU R. et TRONG ANH N. *Chimie moléculaire, sol-gel et nanomatériaux*, op. cit., pp.195-196. Les caractères écrits en italique sont écrits en caractères gras par les auteurs afin de marquer une forme d'insistance.

²³⁷ ROUSE, Joseph. *Engaging Science; How to Understand Its Practices Philosophically*, op. cit., p. 135. « Agency and agents (not necessarily limited to individual human beings) who participate in practices are both partially constituted by how that participation actually develops, and in this sense, 'practice' is a more basic category than 'subject' and 'object'. » (Ma traduction)

Je me permets de répéter une partie de cette citation : « Agencement et agents sont partiellement constitués par la façon par laquelle ils s’y trouvent engagés effectivement ». Une clé à une mise en relation du concept d’émergence à la chimie est dévoilée et conforte la conclusion tirée au paragraphe précédent. Une co-émergence d’un ordre se produit dans l’acte même de l’agir chimique, c’est-à-dire celle d’un tout et de parties dont les caractérisations dépendent des procédés, de la façon par laquelle les corps chimiques se trouvent engagés effectivement. Le terme « pratique » considéré sous cet angle permet de *penser ensemble* le tout et ses parties dans un cadre d’action et d’intellection constitutivement ouvert. Les corps et caractérisations qui émergent dépendent constitutivement des moyens d’accès utilisés.

Il est toutefois nécessaire de bien garder à l’esprit que cette distinction sujet/objet est indispensable pour faire avancer la science. Il faut bien penser qu’à ce « travail de purification », mené *a posteriori*, est associé un « travail de négociation » qui tient compte de la coévolution des collectifs humains et non-humains pour parler avec Bruno Latour²³⁸. Il est intéressant de noter, non sans un certain humour, à quel point le langage de Latour est emprunté aux chimistes. La « purification » qui rend possibles les *relata* chimiques est co-dépendante des nouvelles opérations-négociations-relations que ces *relata* développent avec les autres corps chimiques. Comme l’écrit le philosophe de la chimie Joachim Schummer :

« La chimie en son for intérieur est une science des relations particulières. Au lieu d’étudier des objets isolés les uns des autres qu’il s’agirait seulement de mesurer, de comparer et d’intégrer dans une classification d’ensemble, l’objet fondamental du savoir chimique est au contraire centré sur l’étude des relations dynamiques entre objets, et c’est précisément cette étude qui permet, au même moment, de classer les objets chimiques les uns par rapport aux autres. (...) C’est seulement parce que les espèces chimiques conservent, par définition, leur intégrité durant une étape de purification que nous sommes capables de relier entre eux les faits chimiques élémentaires des réactions chimiques afin de construire un réseau systématique qui intègre tout le savoir chimique. (...) La classification qui en résulte présente une fois encore la structure d’un réseau ayant pour nœuds les substances chimiques et pour connections les classes de réactions chimiques elles-mêmes. Ce réseau possède un énorme pouvoir de classification et de prédiction des propriétés chimiques.»²³⁹

²³⁸ LATOUR, Bruno. *Nous n’avons jamais été modernes. Essai d’anthropologie symétrique*, op. cit.

²³⁹ SCHUMMER, Joachim. « The Chemical of Chemistry I: A Conceptual Approach », *HYLE, International Journal for Philosophy of Chemistry*, Vol. 4, n°2, 1998, pp. 129-162. «Chemistry at the core is a science of peculiar relations. Instead of studying isolated objects to be measured, compared and put into a classificatory scheme, dynamic relations between objects constitute the basic set of chemical knowledge, and, at the same time, provide the grounds for the classification of the objects themselves. (...) It is only because our chemical species per definition retain their identity during purification, that we are able to connect single facts of chemical relations with each other to build a systematic network of chemical knowledge. (...) The resulting classification has turned out to be again a network structure, with substance as nodes and chemical class relation as connections; it has enormous systematizing and predictive power with regard to chemical properties. » (Ma traduction)

La métaphore des réseaux entre corps actifs est à l'œuvre tant en chimie qu'en sociologie de la traduction que dans de très nombreux autres secteurs de l'activité humaine. Comme l'écrit Isabelle Stengers : « c'est l'invention de nouvelles mesures, c'est-à-dire de nouvelles relations et de nouvelles épreuves, qui distribue les identités respectives de l'homme et de la chose »²⁴⁰. Je ne sais exprimer à quel point le travail des chimistes contemporains, en quête de nouveauté et d'émergence, illustre ce propos.

Les frontières entre le savoir académique et l'industrie d'une part, la science dite fondamentale et la science dite appliquée d'autre part, changent. Pour obtenir des financements, les chercheurs doivent de nos jours associer un industriel en vue de proposer des applications. L'intégration de nouvelles technologies et des nouveaux instruments estompent par ailleurs les différences, jadis souhaitées très nettes, entre la théorie et la pratique. Bref, les dichotomies qui structuraient nos espaces et nos représentations scientifiques et techniques sont en cours de reconfiguration. Penser et produire la nouveauté en chimie passent par cette « pluri-articulation ». Comme le suggéraient déjà dans les années 90, Bernadette Bensaude-Vincent et Isabelle Stengers, il est moins question de penser et d'agir en termes de « territoires fixes » que de négociations sur des « terrains » changeants²⁴¹. Dans son livre *L'Interférence*, Michel Serres écrit :

« Une science donnée a de moins en moins une existence indépendante, a de moins en moins une existence hors de ses multiples liaisons aux autres sciences. (...) Chacune se réfère à nombre d'autres, elle est, à son tour référence pour les autres, de sorte que l'unité de fait réside dans ce jeu complexe du référé et du référant, que je nommerai, si l'on veut, interférence. (...) La notion d'interférence a l'avantage de comprendre d'un coup le jeu des interrelations qui ouvrent les régions les unes aux autres, l'unité de circulation que je soulignais naguère et qui résulte de ce jeu, le transport en général et la difficulté de lui assigner une source autochtone. Elle restitue, enfin, l'image du réseau, et par intersections continuées. Mais elle ruine, à tout jamais l'idée de référence. L'encyclopédie, non hiérarchisée, est non centrée, ou a son centre partout. (...) Le réseau, ainsi, se constitue, mais localement, il ne saurait couvrir et geler les sciences dans leur ensemble. Peu à peu, disparaissent sous nos yeux les régions autochtones ; des carrefours se connectent, où se jettent des sciences, qui sont elles-mêmes des carrefours et des nœuds de connexion. Les domaines singuliers deviennent des échangeurs, de concepts, de méthodes, de modèles. »²⁴²

Le parcours, les relations, le contexte sont inéliminables en ce qui concerne les corps chimiques et les collectifs humains qui les pensent et les élaborent. La déduction cède le pas à la stabilisation des connaissances, l'homogène à la prolifération de l'hétérogène. L'exemple

²⁴⁰ STENGERS, Isabelle. *L'invention des sciences modernes*, Flammarion, Paris, 1995, pp. 153-154.

²⁴¹ BENSAUDE-VINCENT, Bernadette & STENGERS, Isabelle. *Histoire de la chimie, op. cit.*, conclusion.

²⁴² SERRES, Michel. *Hermès II. L'Interférence*, Éditions de minuit, Paris, 1972, pp. 62 à 65.

de la chimie intégrative illustre bien ce propos. La chimie, la rhéologie, la science des matériaux, et tant d'autres, deviennent des échangeurs, des carrefours, des nœuds de connexion. Je reviendrai sur ces notions à propos des travaux en chimie quantique en lien avec le concept d'émergence.

Il ne me semble pas inutile de faire un détour historique en précisant que ce n'est pas la première fois que la forme et la taille deviennent importantes dans le cadre des explications chimiques. Platon utilisait des formes géométriques pour expliquer le comportement des éléments feu, eau, air, etc. Les anciens atomistes ont essayé de réduire les propriétés les plus disparates à la simple forme des particules élémentaires. Lucrèce, quant à lui, explique l'amertume de l'eau de mer par la forme des particules qui affecte celle des canaux des sens en question. Il utilise des atomes entrelacés pour expliquer la dureté du diamant²⁴³. Descartes explique l'existence des corps solides par la *figure* des particules « dernières »²⁴⁴. Robert Boyle explique les gaz en faisant appel à des particules qui fonctionnent comme des ressorts ayant des formes bien particulières. Une réévaluation de ses travaux menée récemment par des historiens établit que Boyle met progressivement en place une ontologie hybride composée de corpuscules « du premier ordre », qu'il appelle *minima naturalia*, et qui sont des corpuscules fondamentales de la matière dotées de propriétés exclusivement mécaniques (taille, forme et mouvement) et des corpuscules « du second ordre » dotées de propriétés chimiques non réductibles aux précédentes²⁴⁵. Dans son *Cours de Chymie*, véritable référence à son époque, l'apothicaire et chimiste Nicolas Lémery écrit :

« Pour ce qui est des alkalis²⁴⁶, on les reconnaît quand on verse de l'acide dessus, car aussitôt, ou peu de temps après, il se fait une effervescence violente, qui dure jusqu'à ce que l'acide ne trouve plus de corps à raréfier. Cet effet peut faire raisonnablement conjecturer que l'alkali est une matière composée de parties roides et cassantes, dont les pores sont figurés de telle façon que les pointes acides y étant entrées, elles brisent et écartent tout ce qui s'oppose à leur mouvement, et selon que les parties

²⁴³ LUCRECE. *De la nature. De rerum natura*, Flammarion, Paris, 1999, livre II, vers 388 et suivants.

²⁴⁴ DESCARTES, René. « Météores », in *Descartes, Œuvres complètes : Tome 3, Discours de la Méthode suivi de La Dioptrique, Les Météores et la Géométrie*, BEYSSADE, J.-M et KANBOUCHNER, D. (Dir.), Gallimard, Paris, 2009, chapitre 1 des météores.

²⁴⁵ CLERICUZIO, Antonio. « A redefinition of Boyle's chemistry and corpuscular philosophy », *Annals of Science*, 47, 1990, pp. 561-89. CLERICUZIO, Antonio. *Elements, Principles and Corpuscles: A Study of Atomism and Chemistry in the Seventeenth Century*, Springer, Dordrecht, 2000. BOYLE, Robert. « Experiments and Notes About the Producibility of Chymical Principles », in *The Works of Robert Boyle*, Michael Hunter & Edward B. Davis (Eds.), Vol. 9, Pickering and Chatto, London, 2000, pp. 19-120. BANCHETTI, Marina. « The Relevance of Boyle's Chemical Philosophy for Contemporary Philosophy of Chemistry », in *Philosophy of Chemistry: Methodologies, Practices and Concepts*, LLORED Jean-Pierre (Ed.), Cambridge Scholars Publishing, *op. cit.*

²⁴⁶ Les « alcalis », avec l'orthographe actuelle, regroupent la soude, la potasse, l'ammoniaque. Ce terme vient du latin du Moyen Âge « *alkali* », emprunté lui-même à l'arabe « *al qate, al qaly* » qui signifie « la soude », plante du genre *Salsola* dont il a été extrait pendant longtemps du carbonate de sodium (CaCO_3).

qui composent cette matière sont plus ou moins solides, les acides trouvent plus ou moins de résistance, ils font une plus forte ou une plus faible effervescence. Ainsi nous voyons l'effervescence qui arrive en la dissolution du corail moins violente que celle de la dissolution de l'argent. »²⁴⁷

Lemery évoque les pointes, les pores et se place dans une chimie comparée des effervescences. Il explore les relations entre corps chimiques en reliant composition (argent, corail) et formes. Ce discours trouve une résonance dans les travaux actuels des nanochimistes. Les pointes et les formes particulières des corps restent au cœur des études catalytiques contemporaines qui tentent d'élucider la fixation des molécules sur des « sites actifs ». Pourquoi ? Parce que les chimistes ont plus que jamais besoin de comprendre les interactions spécifiques entre corps hétérogènes. Cette élucidation des modes d'action et d'interaction des corps, supposée à l'origine des caractérisations émergentes, est précisément ce dont les chimistes ont affaire. En ce sens, ces *représentations* ne sont pas si éloignées de celles utilisées par Lemery à propos des alcalis et des acides comme en témoigne la figure 47 ci-après. Ce qui rapproche Lemery des chimistes contemporains est leur exploration des circonstances, des parcours et de l'histoire du procédé et du corps chimique. Les représentations qu'ils proposent, même si elles diffèrent, permettent de penser des matières actives et ces représentations sont des guides pour l'invention.

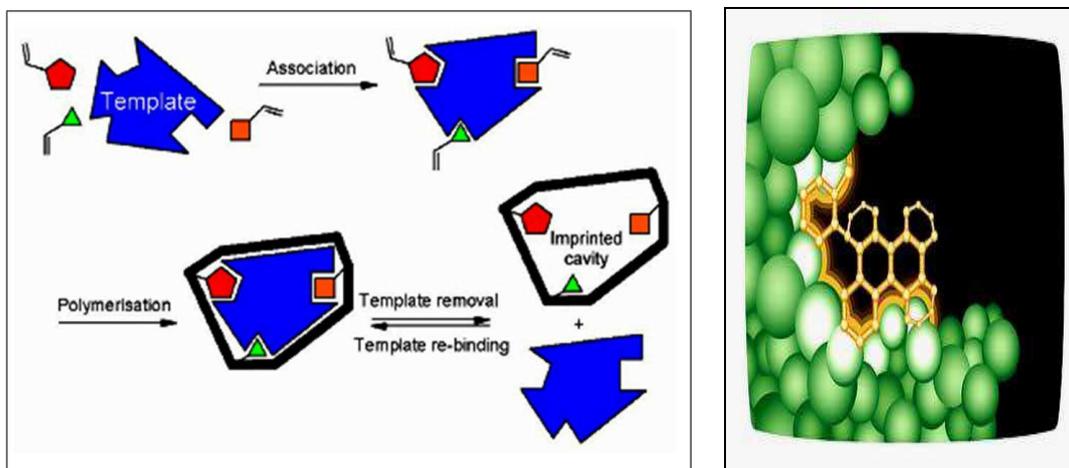


Figure 47 : Représentations chimiques contemporaines²⁴⁸.

Je souhaite accentuer ma remarque en citant un autre illustre chimiste du XVIII^{ème} siècle, Georg Ernst Stahl, dont le propos me semble entrer en résonance avec les travaux

²⁴⁷ JOLY, Bernard. « Chimie et mécanisme dans la nouvelle Académie royale des sciences: les débats entre Louis Lémery et Etienne-François Geoffroy », *Methodos*, 8, 2008, pp. 2-22. GIRON, Didier. « Nicolas Lemery, 1645-1715 », 550 pages, Thèse de doctorat en pharmacie, Paris V, Université René Descartes, 1986. BOURZAT, Jean-Dominique. *Lecture contemporaine du Cours de Nicolas Lemery*, Editions du Cosmogone, Paris, 2005.

²⁴⁸ MAKOTO K., TOSHIFUMI T., TAKASHI M., HIROYUKI A. *Molecular Imprinting. From Fundamentals to Applications*, Wiley-VCH, 2003, chapitre 3, p. 25.

contemporains que je viens d'analyser. La citation est longue mais elle mérite toute notre attention. J'insisterai sur certains mots clés en les signalant en italique par rapport au texte d'origine. Georg Ernst Stahl écrit :

« La dissolution n'est autre que la division du corps en parties très ténues et très lisses, qui se glissent dans les *pores* du menstree²⁴⁹, de manière à former un liquide unique. Mais cette division *des parties qui constituent le tout* ne saurait s'effectuer, si la liqueur chargée de dissoudre ou de diviser ne *pénétrait* dans les pores du corps à dissoudre. Il en résulte évidemment que tout dissolvant doit être formé de parties qui, par leur *figure* et leur *taille*, c'est-à-dire leur *diamètre*, correspondent aux pores du corps à dissoudre : une liqueur donnée ne pourra pas donc dissoudre tous les corps, mais seulement *certain*s corps. D'ailleurs un corps quelconque est construit et *tissu* de *particules qui ne sont pas toutes semblables entre elles, mais, au contraire, fort dissemblables* ; ces particules ont des *figures* et des *dimensions très différentes*. *Les variations de la texture, de la position et de la disposition de ces particules donnent à un même corps des pores divers* : on en conclut sans peine qu'il doit exister divers menstrues dont les plus petites parties puissent pénétrer les pores de ce corps. Cela posé, il est aisé de comprendre pourquoi l'eau-forte²⁵⁰ dissout les métaux, mais non point la cire ou le soufre, et de même pourquoi elle dissout l'argent et non pas l'or ; et pourquoi l'eau-régale²⁵¹ dissout l'or et non pas l'argent. »²⁵²

Cette phrase a des accents étonnamment contemporains ! Malgré toutes les différences qu'il serait aisé de mettre en avant par rapport aux travaux actuels, que nous livre Stahl ? Il évoque le cas par cas (dissoudre non *tous* les corps mais *certain*s) ; il raisonne en termes de relations entre un tout et ses parties ; il insiste sur l'hétérogénéité des parties en évoquant la taille et les dimensions différentes en plein cœur du mélange liquide. La phrase : « *Les variations de la texture, de la position et de la disposition de ces particules donnent à un même corps des pores divers* » reflète les préoccupations des nanochimistes contemporains. La texture, la position, la disposition sont parmi les paramètres clés pour élaborer et penser la sélectivité de catalyseurs comme les zéolithes (aluminosilicate avec des diamètres de pores inférieurs ou égaux à 2 nanomètres), les matériaux mésoporeux (diamètre des pores compris entre 2 et 50 nanomètres) et les matériaux macroporeux (le diamètre des pores est supérieur à 50 nanomètres).

²⁴⁹ Mot remplacé aujourd'hui par celui de solvant (à l'état liquide).

²⁵⁰ A l'origine de l'acide nitrique, l'*aqua-fortis* des anciens alchimistes qui servait, en outre, dans le procédé de gravure dès le XVII^{ème} siècle. Se référer à TERRAPON, Michel. *L'eau-forte*, Bonvent, Collection les métiers de l'art, Genève, 1975.

²⁵¹ Ou « eau royale » selon les alchimistes, mélange d'acide chlorhydrique et d'acide nitrique dans des proportions précises (2 à 4 volumes du premier pour un volume du second).

²⁵² Cité par MEYERSON, Emile. *De l'explication dans les sciences*. [1921], Fayard, Corpus des Œuvres de Philosophie en Langue Française, Paris, 1995, pp. 358-359.

De son long apprentissage de la chimie à partir de cas singuliers, Stahl prend conscience, bien avant les chimistes contemporains, de l'individualité d'un corps chimique. Il sait par l'usage, le labour et le métier à quel point les corps nouveaux présentent des caractérisations uniques dans des circonstances données. Il a le « coup d'œil » qu'évoque en 1753 Gabriel François Venel dans l'article « Chymie » de l'Encyclopédie de Diderot et d'Alembert²⁵³. Il sait probablement déjà à l'époque à quel point il est imprudent « d'abstraire » un corps chimique de son milieu, du procédé ; bref, de ne pas envisager son histoire ! Il n'y a pas de procédure universelle pour synthétiser un corps chimique. Il existe des voies adaptables et qui peuvent être reliées entre elles, par analogie, dans certains contextes de pratique. Du réseau qui se tisse progressivement de cas en cas, apparaît un savoir chimique qui n'en est pas moins stabilisé et robuste. Comme l'écrit Isabelle Stengers :

« La possibilité de définir un objet indépendamment de l'histoire de sa formation et de ses rapports avec son ou ses environnements enchevêtrés, la possibilité de reproduire un phénomène en laboratoire, de prévoir, de dégager des relations générales à partir des cas particuliers ne renvoie pas alors à une question de droit, mais de fait, dont il s'agit le cas échéant de comprendre la signification et les limites. Le caractère abstrait de certaines connaissances scientifiques n'est pas le résultat d'une pensée abstraite mais est lié à la découverte d'une possibilité d'abstraction propre à tel ou tel aspect du réel que les sciences explorent. »²⁵⁴

Toutes ces phrases parlent de formes, de structures, de taille, de mouvements, d'action, d'interaction, de pénétration de pores, de dissolution, bref d'une matière active. Les questions qu'évoquent ces chimistes d'antan ont une résonance contemporaine car les chimistes cherchent aujourd'hui à relier ces mêmes facteurs à de nouveaux comme la taille des particules ou les solvants métastables. Du diagramme de Perrin-Jablonski que j'évoquais à propos des molécules d'une part à l'exploration des interfaces des matériaux d'autre part, une hétérogénéité *active* et *dynamique* occupe désormais tout l'espace accessible aux chimistes en attendant que d'autres instruments, procédés et théories viennent rendre possibles de nouvelles caractérisations, et donc étendent encore davantage cet espace. Dans cette perspective, les matériaux sont bien perçus comme des états successifs d'une transformation. Un matériau « vieillit », affirmaient déjà les chimistes des siècles passés, cette expression n'a jamais eu autant de sens qu'aujourd'hui. Les chimistes sont en effet capables de déceler des évolutions au cours du temps en utilisant l'épaisseur d'un morceau de glace ou à partir de

²⁵³ LECORNU LEHMAN, Christine. « Gabriel François Venel : sa place dans la chimie française du XVIIIe siècle », 702 pages, Thèse de doctorat en Epistémologie, Histoire des sciences et des techniques, Université Paris X Nanterre, 2006.

²⁵⁴ STENGERS Isabelle. « Le pouvoir des concepts », in *Les concepts scientifiques*. STENGERS Isabelle et SCHLANGER Judith, Gallimard, Paris, 1991, pp. 59-60.

l'analyse d'une feuille de salade. Les services de lutte contre la fraude disposent de techniques qui permettent de dissocier une œuvre artistique originale d'une simple copie. La police scientifique peut déceler des traces de cyanure dans *un* cheveu ou d'autres matières dopantes dans un microlitre de sang et d'urine. La RMN et la désactivation de fluorescence permettent de suivre des cinétiques chimiques à des échelles de temps jamais atteintes et qui sont sans cesse réduites. Nos moyens de mise en évidence du mode d'existence processuel des matières chimiques hétérogènes n'ont jamais été aussi performants à des échelles infimes. La notion de matières actives qui a toujours été au cœur des modèles chimiques est repensée par les chimistes dans le cadre de nouvelles échelles de temps, d'espace et de quantités de matière utilisées. Souvenons-nous d'une autre phrase de Diderot :

« Il n'y a qu'une seule manière d'être homogène. Il y a une infinité de manières différentes possibles d'être hétérogène. Il me paraît impossible que tous les êtres de la nature aient été produits avec une matière parfaitement homogène, qu'il le serait de les représenter avec une seule et même couleur. Je crois même entrevoir que la diversité des phénomènes ne peut être le résultat d'une hétérogénéité quelconque.»²⁵⁵

La matière n'est pas homogène au sens où une interprétation mécaniste l'entendrait sur la base d'une description géométrique des forces qui mettent en mouvement des corps supposés inertes. Diderot avait certainement raison de le penser, de même qu'il n'y a pas d'hétérogénéités quelconques mais bien, selon les chimistes, des hétérogénéités actives qui résultent de processus, de transformations, et d'interactions dans des contextes bien particuliers. Par ailleurs, les matériaux vieillissent, les chimistes répètent-ils, ils ont donc une histoire et une historicité qui peuvent être étudiées expérimentalement. Il est possible de réaliser des analyses d'un même échantillon à des moments différents, cette étude diachronique permet aux chimistes de mettre au point une méthode d'analyse en vérifiant sa fiabilité et sa répétabilité. Le « vieillissement » peut parfois également poser des difficultés pour valider une méthode.

Les travaux des chimistes contemporains permettent toutefois de nuancer l'approche matérialiste de Diderot à propos de l'homogénéité. Deux matières différentes, deux matériaux différents, paraissent homogènes si des instruments grossiers d'analyse sont utilisés pour interagir avec eux. Cette homogénéité dépend elle-même d'un type d'interaction. D'autres

²⁵⁵ DIDEROT, Denis. *Pensées sur l'interprétation de la nature*, 1753-1754, *Œuvres philosophiques*, Classiques Garnier, Paris, 1770, p. 239.

instruments, à la fois plus spécifiques et mieux résolus, permettent de signaler des différences de composition et de structure qui sont infimes. Il est possible qu'il y ait aussi des « manières différentes d'être homogène », tout dépendrait, selon cette autre perspective, des échelles de temps et d'espace utilisées ainsi que des procédés et des instruments pris en compte. Ma vue, une analyse chimique, un cliché en diffraction des rayons X permettent, par exemple, d'inférer qu'un matériau est totalement ou localement homogène à un moment donné. Ces trois différents types d'interaction sont autant de façons différentes d'appréhender un type d'homogénéité dans un cadre expérimental donné et, surtout, autant de façons qui permettent d'introduire des *degrés* d'homogénéité possibles. Diderot ne disposait naturellement pas de nos instruments et de notre savoir, il ne pouvait que célébrer, avec audace à l'époque, l'hétérogénéité des matières contre une vision mécaniste du monde.

La dichotomie entre la notion d'hétérogénéité et d'homogénéité est relative aux moyens d'accès (instrumentaux et cognitifs) qui permettent de caractériser une entité ou des collectifs peuplés de corps chimiques. Il est même possible que cette dichotomie ne soit qu'un élément d'un jeu de langage qui permet de penser la diversité des corps qui nous entourent. Dans cette perspective grammaticale au sens du second Wittgenstein, cette dualité apparaît comme une condition qui rend possible la description d'un corps par un autre supposé homogène et parfait. Le « cristal parfait » que les étudiants chimistes apprennent à décrire au tout début de leur parcours permet de penser la transformation d'un matériau en un autre, le dopage de semi-matériaux par le bore ou le germanium, la variation de densité d'un corps lorsque des impuretés occupent des sites vacants du réseau cristallographique, et ainsi de suite. Est-ce pour autant qu'un tel cristal, dénué de défauts structurels et « d'impuretés », existe en dehors de nos représentations ? Il semble qu'il soit plutôt un modèle d'un grand pouvoir explicatif et heuristique. Ce modèle de « pureté cristalline » est un guide pour l'action ou la recherche elle-même. Cette situation me fait penser à une phrase de Jankélévitch à propos de la pureté d'un humain, phrase dont l'usage reste, me semble-t-il, tout à fait pertinent dans mon cadre d'étude et qui est : « Kant aurait dit que la pureté est, en ce sens, rationnelle ; mais comme on garde le droit de penser que l'*a priori* n'est pas forcément rationnel, nous nous contenterons de dire : la pureté est une exigence normative et un idéal régulateur qui nous sert à mesurer et apprécier, du moins, le degré de notre impureté. »²⁵⁶

C'est la raison pour laquelle, il ne faut pas perdre de vue que les dichotomies, et, plus largement, les jeux de langage utilisés par les chimistes pour relier un tout à ses parties, sont

²⁵⁶ JANKELEVITCH, Vladimir. *Le pur et l'impur*, Flammarion, Collection Champs, Paris, 1960, p. 25.

des dispositifs qui leur permettent d'agencer leur savoir et non le reflet d'une réalité indépendante de leurs actions. Comme l'écrit Philippe Descola dans un autre cadre:

« [J]e ne suis aucunement hostile aux oppositions dualistes en général, ce qui serait absurde car toutes les civilisations les ont utilisées afin de mettre en contraste des propriétés du monde et leur donner une fonction structurante : le jour et la nuit, le masculin et le féminin, le clair et le foncé, etc. Par ailleurs, l'une des leçons importantes que l'on doit retenir de l'anthropologie structurale de Claude Lévi-Strauss, une leçon qu'il avait lui-même tirée de la linguistique saussurienne, c'est qu'aucun phénomène n'est significatif pris isolément et qu'il ne devient pertinent que s'il est situé dans un réseau d'oppositions à l'intérieur d'un groupe de transformation. »²⁵⁷

Ce propos a un sens dans le cadre de la chimie. Le cristal « parfait » et le cristal « réel » appartiennent à un réseau d'oppositions qui permet aux chimistes de développer et de structurer un langage et d'agir sur le monde. Comme nous le rappelle Peirce, il faut éviter de « prendre l'effet même de l'obscurité de notre pensée pour une propriété de l'objet auquel nous pensons » et, d'autre part, de « prendre une simple différence dans la construction grammaticale de deux mots pour une différence entre les idées qu'ils expriment. »²⁵⁸

Ce n'est pas tout, car les pratiques des chimistes engagent, je le répète, une vision du monde pour laquelle la matière est active, réactive et dynamique. Bernadette Bensaude-Vincent et Jonathan Simon écrivent :

« Ce que nous essayons de suggérer ici est que les chimistes développent une philosophie pratique qui ne se limite pas à leur scepticisme légendaire. Le fait qu'ils puissent utiliser une population d'entités matérielles en vue d'accomplir un travail qui nous est utile est en soi une marque distinctive des pratiques conceptuelles des chimistes. Pour les chimistes, les entités invisibles ne sont pas avant toute chose les clés qui permettent de comprendre le monde matériel, la réalité cachée derrière les phénomènes, mais plutôt un ensemble d'outils ou d'instruments avec lesquels il est possible d'agir sur le monde. (...) Pour autant, réduire leur ontologie à une collection d'agents qui agissent sur le monde serait une description incomplète du point de vue des chimistes car ils ont également besoin de postuler que ces agents ont des capacités à agir. »²⁵⁹

²⁵⁷ DESCOLA, Philippe. *L'écologie de l'autre. L'anthropologie et la question de la nature*, Editions Quae, Versailles, 2011, p. 94.

²⁵⁸ PEIRCE, Charles Saunders. *Pragmatisme et pragmatisme, Œuvres de C.S. PEIRCE, vol. I*, traduction française de C. Tiercelin, P. Thibaud et J.-P Cometti, Editions du Cerf, Paris, p. 246.

²⁵⁹ BENSAUDE-VINCENT, Bernadette & SIMON, Jonathan. *Chemistry. The Impure Science*, Imperial College Press, London, 2008, pp. 206 et 208 : «What we are trying to suggest here is that chemists' practical philosophy is not limited to their notorious scepticism. The fact that they can marshal a population of material entities to perform useful work is itself a distinctive mark of chemists' conceptual practices. For chemists, invisible entities are not primarily the keys for understanding the material world, the reality behind the phenomena, but rather a set of tools or instruments with which one can bring things about acting in the world» (p.206, ma traduction) et « Limiting their ontology to agents that can act would be insufficient for chemists; they also need to postulate capacities for action » (p. 208, ma traduction).

Ce point me semble très important pour mon propos. Nous avons montré à partir de l'étude de ce que font les chimistes au quotidien que l'émergence se pose bien comme un problème d'articulation entre ce que les chimistes connaissent d'un corps chimique (molécule ou matériau) en tant qu'*entité*, ce qu'il contient et le milieu dans lequel il se situe. Il est d'autant plus facile de comprendre cette articulation en faisant appel à la vision du monde que les chimistes partagent. La matière est pour eux active et les corps ont des capacités à agir avec d'autres corps ou à interagir avec des instruments. Toutes les citations à des chimistes du passé ou de notre époque que j'ai proposées dans cette partie traduisent cette activité.

Selon les chimistes, la transformation chimique dépend d'un ensemble de relations entre corps. Dans cette perspective, il paraît difficile d'expliquer l'apparition d'une nouvelle molécule et de ses nouvelles caractérisations en raisonnant comme si ce corps chimique était isolé du monde et donc simplement analysable en termes de composition chimique, c'est-à-dire à partir de ses éléments constitutifs isolés ou en interaction. Si les chimistes considéraient la matière comme inerte et mise en mouvement par des forces qui lui sont extérieures, ils pourraient, dans cet autre cadre de pensée, tenter d'expliquer l'émergence d'un corps chimique en invoquant une combinaison de forces qui fait tenir ensemble ses parties, sachant que l'identification de ces parties résulte d'une analyse *a posteriori* menée à partir de l'entité purifiée et caractérisée par les méthodes chimiques en vigueur.

La conception du monde des chimistes est impliquée dans leurs pratiques de mise en relation des corps chimiques, elle est exprimée dans les jeux de langage des chimistes et est l'œuvre dans leur tentative d'articulation d'un tout, de ses parties et d'un milieu associé. Une vision du monde ou un ensemble de visions du monde est en jeu derrière les pratiques chimiques, elle ne peut être mise à l'écart d'une enquête philosophique qui cherche à relier un concept philosophique d'émergence à des pratiques chimiques. La méthode utilisée pour expliquer un tout à partir de ses parties n'est pas dépourvue d'une certaine vision du monde, c'est-à-dire d'un ensemble de présupposés qui la guide. Dans un monde de transformations, c'est-à-dire dans un monde « ouvert » où des échanges de matière et d'énergie ont lieu entre corps capables d'agir, il n'est pas envisageable de penser un concept d'émergence par opposition à un concept de réduction, il n'est pas possible d'expliquer un tout comme s'il était isolé du monde et comme si ses parties étaient indépendantes du contexte et du procédé mis en œuvre. Il n'est pas plus envisageable d'expliquer la formation d'une entité à partir du seul milieu ou du seul procédé, car les ingrédients de la réaction chimique exercent une influence sur le milieu et la réalisation pratique du procédé. Corps chimiques, opérations ou réactions chimiques (ces deux mots étaient d'ailleurs synonymes au XVIII^{ème} siècle comme l'a montré

l'historien Frédéric Holmes²⁶⁰), procédés, solvants et instruments, sont entrelacés et permettent, ensemble, aux chimistes d'établir leurs taxonomies par le biais d'analogies, de relations et de corrélations²⁶¹.

Dans ce cas de figure, seule une articulation entre plusieurs niveaux d'organisation est possible. Elle met en relation l'entité, ce qu'elle contient, et que j'appellerai avec d'autant plus de conviction une *pluralité active*, et le milieu extérieur. C'est la raison pour laquelle une étude philosophique ne peut s'affranchir de l'étude des pratiques chimiques.

Dans le cas des matériaux chimiques, des interfaces communautaires de chimistes et de métallurgistes étudient, par exemple, le rôle de la ségrégation du molybdène et du bore dans le joint qui les relie (une interface) et autour du joint. Ils ont appris à comprendre, ensemble, que cette ségrégation intergranulaire du bore est à l'origine de la résistance au fluage d'alliages complexes à base de nickel²⁶². Les composés utilisés sont en outre souvent des composés non stœchiométriques dont les variations autour de la stœchiométrie influencent les propriétés, notamment mécaniques et chimiques, des alliages.

L'univers *pandoral* dont parle Michel Serres est celui des hétérogénéités qui prolifèrent, il concerne les matériaux aussi bien que les collectifs qui les fabriquent et les étudient, et les instrumentations qui permettent de créer et de lire des indices sur des écrans. Les chimistes et leurs confrères scientifiques, à la croisée des chemins entre recherches académique et industrielle, évoluent-ils, sans le savoir encore, vers une nouvelle compréhension des mélanges et mixtes chimiques ? Assisterons-nous à l'*émergence* de nouvelles taxonomies et définitions ? Les épistémologues de la chimie devront être vigilants à toute modification de ce genre s'ils veulent comprendre les évolutions de cette discipline²⁶³.

Une chose est actuellement certaine, à savoir la prolifération de trois types d'interface. La première concerne les corps chimiques entre eux, la seconde les collectifs qui travaillent à la synthèse et l'analyse de ces corps chimiques, la troisième enfin redistribue les rôles entre industrie et université. Ce n'est pas tout, il semble que la vieille taxonomie qui sépare synthèse et analyse chimiques se déplace également. Analyse et synthèse étant *activement* couplées et codépendantes à des échelles d'action où la composition, la forme et la taille interfèrent plus fortement. Les représentations collectives que les chimistes se font de

²⁶⁰ HOLMES, F.L. *Eighteenth Century Chemistry as an Investigative Enterprise*, Office for History of Science and Technology, Berkeley, 1989.

²⁶¹ LLORED, Jean-Pierre & BITBOL, Michel. « From chemical practices to a relational philosophy of chemistry », in *Philosophy of Chemistry: Practices, Methodologies and Concepts*, LLORED Jean-Pierre (Ed.), *op. cit.*

²⁶² C CHRISTIEN, F., LE GALL, R., SAINDRENAN, G., *op. cit.*, chapitres 4 et 12.

²⁶³ LLORED, Jean-Pierre. « Towards a practical form of epistemology: the example of Green Chemistry », in *Practical realism towards a realistic account of science*, Endla Lohkivi (Ed.), *Studia Philosophica Estonica*, 2012.

l'analyse et la synthèse pourraient changer, bref, cette autre interface évolue car la pluridisciplinarité s'amplifie, les crédits de recherche sont de plus en plus variés, et parce que les technologies, la nature des projets et les concepts changent. Comme l'écrit Joseph Rouse :

« Les pratiques ne sont pas seulement des modèles d'action, mais les configurations significatives du monde dans lesquelles s'inscrivent et deviennent intelligibles les actions, en ce sens, les pratiques intègrent les objets qui les rendent possibles et les cadres dans lesquels elles se développent »²⁶⁴.

Il est illusoire dans ce contexte de penser l'émergence de nouvelles molécules, de nouveaux matériaux et de leurs caractérisations sans envisager les procédés, les instruments, les interfaces, et les collectifs humains et non-humains qui, réunis, donnent sens à ce concept en chimie en lien avec des représentations. Il n'est pas possible de tenir seulement compte des particules élémentaires d'un niveau plus fondamental ou des seuls effets du milieu associé, ni encore moins de développer un discours holistique en évoquant l'entité *causa sui*. Il est insuffisant de réfléchir uniquement à partir d'une composition chimique ou d'une formule associée à un corps chimique. Il faut articuler une entité, ses parties et son milieu extérieur dans un langage adapté à une circonstance donnée. La chimie nous met sur la voie d'une émergence comprise comme un problème, voire un défi, d'articulation qui met à l'épreuve toute tentative de réduction de ce qui apparaît compliqué à ce qui est qualifié de simple. En ce sens, elle remet en question la tendance que nous avons parfois à penser la matière en termes de particules appartenant à des niveaux d'organisation toujours plus fondamentaux les uns par rapport aux autres. La perspective ouverte par les chimistes ne vise pas une quête sans fin des constituants ultimes de la matière, elle cherche à élucider la transformation des matières et à mettre au point de nouveaux modes de transformation. Cela ne signifie pas que les chimistes ne sont pas intéressés par des théories de la matière, cela signifie seulement que, jusqu'à présent, leur objectif principal reste la transformation des corps chimiques.

Les expressions « sortir de », « devenir nouveau », « présenter des caractérisations irréductibles à des éléments fondamentaux ou à l'effet du milieu extérieur » acquièrent un sens en chimie parce que les chimistes ne considèrent pas qu'un niveau d'organisation prévale sur un autre mais étudient, au contraire, leurs mises en relation possibles en fonction des contextes. Il n'y a pas de déduction possible des caractérisations d'un corps chimique à partir d'un niveau d'organisation et de particules qui seraient supposés plus fondamentaux que les autres mais seulement des corps actifs dont il s'agit de penser la transformation ou la

²⁶⁴ ROUSE, Joseph, *Engaging Science. How to Understand Its Practices Philosophically*, op. cit., p. 135 : « Practices are not just pattern of action, but the meaningful configurations of the world within which actions can take place intelligibly, and thus practices incorporate the objects that they are enacted with and on and the settings in which they are enacted. » (Ma traduction)

coexistence. Comme l'écrit Isabelle Stengers : « Dès qu'il est question d'émergence, le tout et les parties doivent donc s'entre-définir, négocier entre eux ce que signifie une explication de l'un par les autres. »²⁶⁵ Je ne sais exprimer à quel point la chimie conforte cette affirmation.

Ce n'est pas tout car au-delà du procédé chimique et des interfaces, l'origine des corps chimiques et la variété des substrats utilisés par les chimistes sont tout aussi importants pour penser cette « négociation » entre le tout et ses parties. Je souhaite le montrer en donnant un ultime exemple lié à une pratique d'analyse d'un pesticide contenu dans une salade.

2.2.6 Négocier le multiple au quotidien

En chimie analytique, le terme « matrice » désigne le substrat, c'est-à-dire le milieu dans lequel se trouvent les molécules à caractériser et à doser (fluide biologique, aliment, végétal, eau de rivière, etc.). Il s'agit généralement d'un milieu très hétérogène au sein duquel les molécules à étudier interagissent multiples fois avec les molécules environnantes. Le dosage d'un pesticide dans une salade pose deux types de problème principaux que je souhaite souligner afin de comprendre le rôle et la place des négociations dans le travail des chimistes.

Le premier problème est lié à la difficulté à disposer d'une matrice « blanche », c'est-à-dire exempte de toute contamination par l'une des molécules à analyser, afin d'éviter de fausser l'étalonnage de la méthode. Une solution consiste à choisir une salade cultivée sous serre dans des conditions « bio ». Ce faisant, les chimistes *postulent* que cette dernière présentera exactement les mêmes caractéristiques que les salades cultivées « industriellement » qui seront analysées après validation de la méthode. Cette hypothèse ne reflète pas nécessairement le cas étudié ce qui explique que le protocole d'extraction optimisé puisse s'avérer inadéquat. Les chimistes supposent néanmoins que les textures et compositions chimiques des salades considérées seront « suffisamment » proches les unes des autres pour que l'extraction des analytes soit répétable entre la matrice de référence et les échantillons réels. Ils utilisent par ailleurs un ou plusieurs étalons internes (des corps chimiques connus ajoutés au mélange selon des quantités bien déterminées et dont les caractérisations sont bien établies par rapport à la méthode utilisée) pour compenser et corriger des disparités éventuelles²⁶⁶. Le « sang froid » qu'évoquait Guyton de Morveau est de mise, les chimistes mobilisent un ensemble bigarré de savoirs et savoir-faire pour mettre au point un protocole par comparaison et tâtonnements. La négociation est de rigueur, l'ensemble des démarches

²⁶⁵ STENGERS, Isabelle. « La vie et l'artifice : visages de l'émergence », in *Cosmopolitiques II*, op. cit., p. 207.

²⁶⁶ BOUCHONNET, Stéphane & KINANI, Said. « Les limites de la chimie analytique contemporaine : aperçus métrologiques et épistémologiques », in *La chimie, cette inconnue ?*, Jean-Pierre Llored (Dir.), op.cit.

devant être globalement cohérent. Pas plus qu'il n'existe un « cristal parfait », il n'existe de « matrice blanche », les chimistes doivent faire des choix, évaluer leur pertinence, recouper des informations. En bref, il faut mener une véritable investigation pour mettre au point une nouvelle méthode adaptée à l'étude d'un type de composé dans un type de substrat.

Le deuxième problème est lié à la représentativité du protocole. Une méthode validée pour doser des pesticides dans la laitue peut-elle être utilisée pour doser les mêmes pesticides dans la batavia, la romaine, la frisée, la scarole ou la mâche ? Par extension, peut-elle être utilisée pour analyser des épinards, des choux ou des poireaux ? Stéphane Bouchonnet et Saïd Kinani montrent que la réponse est négative, car il existe ce que les chimistes appellent un « effet matriciel », à savoir que les différents constituants du substrat matriciel interagissent avec les analytes (corps chimiques issus du végétal) lors de la phase de préparation d'échantillon et/ou lors de l'analyse physico-chimique. Ils ajoutent :

« Lorsque que la « constitution tissulaire »²⁶⁷ est modifiée, ces interactions le sont également. Ainsi, une méthode analytique n'est applicable qu'à la matrice pour laquelle elle a été validée »²⁶⁸.

Les mêmes corps chimiques agissent différemment dans un végétal car le contexte est différent. Par ailleurs, la diversité des substrats utilisés entraîne la diversité des effets matriciels et donc celle des méthodes chimiques d'analyse. L'hétérogénéité des méthodes répond à celle des corps chimiques et de leurs substrats.

Les chimistes doivent coupler des méthodes d'analyse (spectrographie de masse et chromatographie liquide par exemple) et recouper de multiples informations afin d'établir des ensembles de résultats *co-stabilisés*. Ils établissent ainsi des réseaux de relations qui permettent de classer les corps les uns par rapport aux autres en tenant compte de leur origine matricielle, des instruments et des procédés d'extraction. L'évolution des normes environnementales et de l'instrumentation (colonnes chromatographiques, capteurs, systèmes d'ionisation, appareils à faire le vide, etc.) poussent les chimistes à scruter des quantités chaque jour plus infimes de matière, c'est-à-dire à étudier des domaines où les interactions entre corps chimiques sont chaque jour plus déterminantes. Les comportements chimiques changent selon les échelles de quantité étudiées mais aussi selon les substrats. Réfléchir sur l'émergence d'une nouvelle caractérisation doit donc tenir compte des effets de matrice et donc des substrats utilisés ainsi que des méthodes pour les étudier. Le même corps chimique peut présenter des caractérisations inédites selon le milieu. La mise au point des pratiques

²⁶⁷ Parenthèses utilisées par les auteurs.

²⁶⁸ BOUCHONNET, Stéphane & KINANI, Saïd. « Les limites de la chimie analytique contemporaine : aperçus métrologiques et épistémologiques », *op. cit.*

chimiques d'analyse, le suivi des étalonnages, sont donc d'autant plus importants que le « substrat est inéliminable » pour parler avec François Dagognet²⁶⁹. Les philosophes qui tentent de relier le concept d'émergence à la chimie devraient donc étudier les mises en œuvre pratiques qui permettent aux chimistes d'identifier et de comprendre, dans un contexte donné, les caractérisations et les modes d'action d'un corps chimique particulier. Ces modes d'action sont par définition ouverts car ils dépendent du substrat et des interactions avec les instruments et les autres corps chimiques. La définition d'un corps est toujours provisoire car ouverte à de nouvelles relations.

L'étude systématique d'un corps chimique est comprise comme l'étude de l'ensemble de « ses » réponses à d'autres réactifs ou instruments. Elle dépend des protocoles, des substrats, bref, des contextes chaque jour plus locaux que les chimistes investiguent et sur lesquels ils agissent. Cette relativité de l'action d'un corps chimique aux contextes n'est pas nouvelle, elle se posait, par exemple, déjà au 19^{ème} siècle lorsque les pharmaciens-chimistes affinaient l'analyse des principes immédiats afin d'identifier l'origine des vertus médicales des plantes²⁷⁰.

Les instruments des chimistes contemporains utilisés en synthèse comme en analyse, la puissance des outils informatiques, la spécificité des protocoles, la diversité des substrats utilisés, le rôle des normes environnementales, l'évolution des *critères* de pureté, le rôle des théories de la liaison chimique et des écoulements rhéologiques, les pratiques de stabilisation des résultats, entre autres facteurs, intensifient la prise en compte de l'hétérogénéité des corps chimiques et de leurs modes d'*action*.

Cette *émergence* de corps composites et de protocoles inédits sont autant de piliers qui soutiennent un cadre d'interprétation où la matière est perçue comme un ensemble de matières qui co-agissent à des échelles diverses selon des modalités différentes qui incluent des contextes hétérogènes. Etudier ces corps, stabiliser des résultats, tenir compte des effets de matrice ne relèvent pas uniquement de l'application d'une logique déductive. Comme l'écrivait Guyton de Morveau citant Pierre-Joseph Macquer :

« Les expériences de chimie tiennent presque toujours à un si grand nombre de choses accessoires, qu'il est rare que l'on fasse attention à tout, singulièrement lorsqu'on travaille sur des matières neuves »²⁷¹.

²⁶⁹ DAGOGNET, François. *Rematéraliser, op. cit.*, Préface.

²⁷⁰ TOMIC Sacha, *Aux origines de la chimie organique. Méthodes et pratiques des pharmaciens et des chimistes (1785-1835)*, Presses Universitaires de Rennes, Paris, 2010.

²⁷¹ GUYTON DE MORVEAU, L-B. « Laboratoire », in *Encyclopédie méthodique. Chimie, Pharmacie, Métallurgie, op. cit.*, p. 571.

Je vous propose de faire à présent le point sur mon enquête préliminaire avant d'étudier comment les philosophes ont relié ce concept à la chimie.

2.3 Premier bilan de notre enquête : émergere et chimie

Le dauphin change brusquement de lieu, en un instant le voilà émergeant en plein air avant de replonger dans l'eau. Sa forme et son mouvement ont permis de le repérer par rapport à la mer et au paysage. Un groupe d'oiseaux se détache du fond montagneux, la forme collective et son mouvement d'ensemble attirent notre attention. Quelle est l'origine de ce mouvement global qui paraît si cohérent nous demandons-nous ? Est-ce un simple hasard ou bien est-ce explicable et comment ? Du dauphin au collectif d'oiseaux, nous repérons des variations de forme et de mouvement et cherchons à *imposer* des modèles à cette « réalité ». Comme l'écrit François Jullien : « *Imposer, c'est-à-dire placer sur, comme pour décalquer, mais aussi y soumettre de force.* »²⁷² Nous rentrons ainsi dans une logique de modélisation, voire de modelage. Nous traduisons sous forme d'équations non linéaires les effets du vent, nos connaissances liées à chaque oiseau et à ses modes de communication ainsi que des informations sur l'évolution du groupe. Les scientifiques tentent d'articuler plusieurs éléments de connaissance très hétérogènes pour décrire et prévoir la forme de ces mouvements collectifs. Le circonstanciel est conçu comme ce qui se « tient-autour », *circum-stare* en latin, de chaque oiseau et du groupe à titre d'*accessoire* ou de détails accompagnant ce qui serait l'essentiel de la situation, son *essence*. Nous partons ainsi d'un modèle, fourni de préférence par les mathématiques, pour envisager ensuite à quel point la pratique en diffère. Andrew Pickering dirait que les chercheurs entrent dans une danse²⁷³ qui, par ajustements successifs, permet d'affiner les modèles.

Le ver à soie et le papillon font trembler cet édifice méthodologique car ils poussent les biologistes à penser la transformation de l'un en l'autre en même temps que tout le reste. La notion d'émergence ne répond plus au même problème, ne pose plus exactement les mêmes questions ; bref elle ne se pose plus dans les mêmes termes. Les biologistes utilisent toujours des modèles mathématiques et biophysiques, ils articulent toujours des éléments hétérogènes pour stabiliser leurs explications, mais ils doivent néanmoins comprendre le vivant, son individuation et sa continuelle transformation, et le rôle de la sélection naturelle. En bref, ils doivent apprendre à saisir un *potentiel de situation* dans un contexte biologique.

²⁷² JULLIEN, François. *Traité de l'efficacité*, Grasset, Paris, 1996, p.17.

²⁷³ PICKERING, Andrew. *The Mangle of Practice. Time, Agency and Science*, op. cit.

La chimie renforce cet éloignement par rapport à un schéma qui consiste à projeter des formes idéales sur le monde en vue de le saisir. Dans les pratiques chimiques, le circonstanciel devient crucial car c'est à travers lui qu'advient le potentiel de situation, c'est-à-dire cette capacité à agir des corps chimiques hétérogènes en fonction des contextes. La recherche d'une essence cède le pas au processus de transformation. Les procédés, le milieu associé, les opérations chimiques sont inéliminables dès lors qu'il s'agit de penser l'apparition d'une nouvelle molécule dont les caractérisations dépendent elles-mêmes du mode d'intervention.

Relata et relations deviennent co-relatives et co-dépendantes. La question n'est plus de savoir si les individus, pris isolément ou en relation, suffisent à expliquer le comportement du groupe, ou inversement. Les chimistes ne sont ni totalement réductionnistes, ni totalement holistes. Ils définissent les corps par le biais de réactions chimiques, c'est-à-dire de relations. Est-ce pour autant qu'une ontologie des relations trouverait en chimie un fondement solide ou que les chimistes célèbreraient la prééminence des relations sur les *relata*? Une telle conclusion serait hâtive car les nouveaux corps chimiques, une fois purifiés, permettent de définir de nouveaux types de relations. Les corps chimiques sont des *relata* qui résultent d'opérations de purification et de caractérisation. Le corps pur est ainsi le résultat d'un ensemble de transformations sachant que les critères de pureté dépendent des pratiques utilisées et des normes qui les structurent. *Relata*, relations, procédés, et milieu associé sont constitutivement enchevêtrés dans les taxonomies, les théories et les savoir-faire chimiques²⁷⁴. Les catégories de l'individu et du processus sont interdépendantes dans ce cadre, il n'est pas possible de penser les *relata* sans relations, un individu sans processus, et inversement. L'émergence en chimie répond à un besoin d'articulation entre une entité, ce qu'elle contient, et ce qui lui est extérieur. Cette articulation est *constitutivement ouverte* dans la mesure où de nouvelles circonstances produiront de nouvelles caractérisations, bref de nouvelles « affordances ». Nous ne connaissons pas toutes les relations possibles et encore moins toutes les conséquences qu'elles peuvent avoir lorsque des corps chimiques réagissent avec d'autres corps chimiques, des vivants et des minéraux. Ces corps se répandent et agissent sur notre planète et son atmosphère, nous ne sommes pas capables de prévoir toutes les conséquences de cette propagation ! Cette situation nous dépasse d'autant plus que des transformations

²⁷⁴ LLORED, Jean-Pierre & BITBOL, Michel. « Des pratiques chimiques à une philosophie des relations », in *La chimie, cette inconnue ?*, op. cit. LLORED, Jean-Pierre. « Emergence and Quantum chemistry », *Foundations of Chemistry*, 14 (3), 2012, pp. 245-274.

chimiques et photochimiques ne cessent de se produire, bref les corps changent en cours de route. Les modes d'accès participent de façon constitutive aux propriétés-caractérisations. Ces dernières deviennent, en ce sens, semblables aux « observables » de la physique quantique.

Cette articulation fait en outre appel à une vision d'un monde en pleine transformation et peuplé d'individus qui ont des capacités à agir. Cette supposition est une condition qui rend possible l'ensemble des pratiques chimiques, qu'elles soient discursives, opératoires ou théoriques. Comme l'écrit le dernier Wittgenstein :

« C'est-à-dire : les *questions* que nous posons et nos *doutes* reposent sur le fait que certaines propositions sont soustraites au doute – sont, pour ainsi dire, comme des gonds sur lesquels tournent nos questions et nos doutes. C'est-à-dire : il appartient à la logique de nos investigations scientifiques que certaines choses ne soient *en fait* pas mises en doute. Mais cela ne revient pas à dire que nous ne *pouvons* pas tout vérifier et sommes donc obligés de nous contenter de présuppositions. Si je veux que la porte tourne, il faut que les gonds restent fixes. »²⁷⁵

Sans cette certitude fondamentale tout l'édifice chimique s'effondrerait ! Cette certitude n'est pas le résultat d'un raisonnement, d'une démonstration mais est, au contraire, une conviction si enfouie, si profonde que les chimistes en sont intimement convaincus et ne la discutent même pas ; bref elle échappe au moindre doute. Quel chimiste, en effet, pourrait remettre en question le postulat selon lequel les corps agissent, réellement, les uns sur les autres et ont donc des capacités à agir ? Cette certitude est une condition de possibilité des explications chimiques. Comme l'écrivait le célèbre chimiste George Urbain :

« Il n'est peut-être pas un chimiste qui ne confonde la réalité du sulfate de baryte avec l'idée qu'il s'en fait. J'ai eu la curiosité de poser la question à quelques-uns d'entre eux. A tous elle a paru singulière. Au regard effaré qu'ils m'ont jeté, j'ai reconnu que tous me croyaient fou de leur poser pareille question. Voilà qui est acquis : le chimiste actuel fait des corps le substratum absolu de leurs propriétés, sans se préoccuper du caractère hypothétique de cette conception. »²⁷⁶

Les chimistes croient en la réalité des êtres créés par leur science et en leur capacité à agir. Les corps chimistes existent car ils peuvent agir et sont utilisés pour agir. Cette « évidence opératoire » de la réalité des corps chimiques est à rapprocher, me semble-t-il, du réalisme d'entité développé par Ian Hacking à propos de l'existence des électrons : « si on peut les projeter, ils sont réels »²⁷⁷. Michel Bitbol a analysé cette stratégie réaliste en montrant que :

²⁷⁵ WITTGENSTEIN, Ludwig. *De la certitude, op. cit.*, § 341 à 343, p. 98. Les italiques sont celles de l'auteur.

²⁷⁶ URBAIN, George. *Essai de discipline scientifique*, La Grande Revue, Paris, Mars 1920, p. 16 du tirage à part.

²⁷⁷ HACKING, Ian. *Concevoir et expérimenter*, Christian Bourgois, Paris, 1989, p. 53.

« (...) ce changement de statut des électrons et des relations, de la position d'entité hypothétique à celle d'entité présupposée par l'action (concrète ou déductive), ne leur confère aucun privilège ontologique. Il leur donne seulement la position d'un présupposé indiscuté de l'action, d'une réserve commune de consensus sur laquelle il n'est pratiquement plus admissible de revenir sous peine de perte d'efficacité collective (...). Sous la surface d'une découverte de la réalité, se dissimule la métamorphose de la relation cognitive, seule habilité à investir l'un de ses termes du qualificatif « réel ». Etre réel pour une particule, c'est pouvoir être déplacée, *dans la relation cognitive*, de la situation de ce qui est interrogé vers ce qui sert de point d'appui non interrogé aux interrogations futures. »²⁷⁸

Ce besoin d'efficacité collective est amplifié par la demande sociale en nouveaux matériaux pour le développement durable, la concurrence, et le modèle de la société basée sur la production et la consommation. Cette situation renforce d'autant cette conviction des chimistes en la capacité d'action des corps qu'ils fabriquent. Cette vision du monde n'a cessé d'être consolidée par les réussites et les échecs des « révolutions » industrielles et énergétiques. Les chimistes n'en restent pas moins, pour autant, pragmatiques et sont capables d'utiliser des théories et modèles très différents selon leurs objectifs et les circonstances. Leur savoir n'en est pas moins structuré, stabilisé, et massivement producteur de corps chimiques qui participent activement à la transformation de nos modes de vie. Des conceptions du monde que certains philosophes n'hésitent pas à qualifier d'ontologies sont engagées dans les pratiques des scientifiques. Ces dernières ne sont pas plus neutres qu'un cristal n'est parfait, qu'une matrice n'est blanche ou qu'un corps n'est intrinsèquement pur « dans la nature ». L'unité des taxonomies chimiques ne procède pas par abstraction d'essence mais, comme l'écrit François Jullien dans un tout autre cadre, « par communication au travers de la différence et par enfilage des cas »²⁷⁹. Les chimistes changent les contextes dans lesquels les transformations ont lieu ; cet « art des circonstances » leur permet de relier entre eux les corps chimiques en fonction de leurs caractérisations. Dans chaque cas, ils suivent les réseaux qui attachent ces entités à d'autres et examinent, tout en les modifiant, les procédures qui les font advenir. Ils ne cessent de différencier les modalités d'instanciation des corps qu'ils fabriquent et analysent. Les différences permettent d'établir des classifications par enfilage des cas, ce sont d'importants réseaux d'interdépendance qui sont progressivement mis à jour. Des tables d'affinité ou de rapports entre corps au XVIII^{ème} siècle aux classifications des principes immédiats au XIX^{ème} siècle, de l'élaboration des classifications périodiques des éléments aux diagrammes de corrélations de Mulliken en chimie quantique, pour ne citer que ces quelques

²⁷⁸ BITBOL, Michel. *De l'intérieur du monde. Pour une philosophie et une science des relations*, op. cit., p. 404.

²⁷⁹ JULLIEN, François. *Traité de l'efficacité*, op. cit., p. 215.

exemples, les chimistes mettent en évidence des hétérogénéités qu'ils classent par analogie et différenciation. La métaphore du réseau a un pouvoir heuristique tel qu'elle peut rendre compte de ce long travail des chimistes qui vise à établir des correspondances entre les corps qu'ils produisent. Comme l'écrit Philippe Descola dans un autre cadre d'étude :

« Chaque chose est particulière, certes, mais l'on peut trouver en chaque chose une propriété qui la reliera à une autre, et cette autre à une autre encore, de sorte que des pans entiers de l'expérience du monde se retrouvent ainsi tissés par la chaîne de l'analogie. »²⁸⁰

Je préfère utiliser l'expression « propriété-caractérisation » à celle de propriété tout court pour souligner le rôle des interactions, bref des relations, dans la définition d'un corps chimique. Ce mot reflète davantage le rôle inéliminable des modes d'accès (selon les cas : instruments, autres corps, sens, concepts). Il n'en reste pas moins que la phrase de Descola me semble adaptable au travail des chimistes.

Dans son livre *Par-delà nature et culture*, Philippe Descola fait l'hypothèse que les humains sont capables de détecter des continuités et des discontinuités entre humains et non-humains sur la base d'un contraste entre ce qu'ils perçoivent comme relevant de l'intériorité (leurs états affectifs et mentaux) et ce qui relève de la physicalité (les corps et les processus matériels). Il propose même une taxonomie des ontologies (naturaliste, animiste, analogiste, totémiste) qui dépend du rôle et du statut que les peuples donnent à l'intériorité et la physicalité²⁸¹. Aujourd'hui les produits chimiques que nous avons produits reviennent en force sur nous, entrent dans nos corps, modifient notre intériorité, allègent notre souffrance physique, remplacent des organes déficients, ou provoquent des maladies, des allergies, la mort. L'émergence de nouveaux produits chimiques brouille la frontière entre humains et non-humains dont Bruno Latour a clairement montré qu'elle résulte d'une évolution récente de notre culture qu'il conviendrait de dépasser.²⁸² Nous sommes contraints de plus en plus à penser l'articulation des humains et non-humains.

La question de l'émergence en chimie est liée à ce type de problème de part la définition constitutivement ouverte des corps chimiques. Il faut insister sur la dépendance de la définition d'un corps aux ensembles d'action qui permettent de modifier les groupes de relations qui le caractérisent. Un corps chimique n'est pas défini par une essence mais par un ensemble de performances qu'il réalise dans un contexte donné, en fonction d'un procédé, d'une instrumentation, des autres corps en présence et de ce qu'il contient lui-même. En ce

²⁸⁰ DESCOLA, Philippe. *L'écologie de l'autre. L'anthropologie et la question de la nature*, op. cit., p. 87.

²⁸¹ DESCOLA, Philippe. *Par-delà nature et culture*, Gallimard, Paris, 2005.

²⁸² LATOUR, Bruno. *Nous n'avons jamais été modernes. Essai d'anthropologie symétrique*, op. cit.

sens, sa définition est ouverte et provisoire. La question de l'émergence ou, devrais-je écrire, le problème de l'émergence en chimie consiste donc plutôt à penser ensemble un tout, ses parties, les circonstances de l'individuation du tout et celles de sa persistance relative.

Pour une même composition chimique et des proportions identiques, la structure d'un corps dépend de sa taille qui dépend elle-même du milieu associé et donc du procédé utilisé. Il devient donc nécessaire d'articuler composition, proportion, structure, taille, milieu associé et procédé pour penser l'instanciation d'une caractérisation inédite. Plus que jamais, les chimistes sont capables de relier à l'intérieur d'un même corps des composés jadis incompatibles. Si un concept d'émergence peut être relié à la chimie, il ne pourra faire l'économie de cette dépendance mutuelle d'un tout, de ses parties et du milieu associé. Comment définir un individu chimique ? Comme une distribution de corps que relie un air de famille ? Un ensemble d'« affordances » dont il s'agit de définir le géométral ? Une « exstance » comme le propose Bachelard ?

La réponse à ces questions ne va pas de soi et est liée aux pratiques des chimistes et à la question de l'émergence en chimie. La dernière partie de notre thèse reviendra sur ces questions fondamentales. Retenons simplement à ce point de notre travail que le rôle du milieu associé, du procédé utilisé, des méthodes mises au point pour tenir compte des effets de matrice *sont requis* pour penser cette émergence en chimie. Retenons aussi la dépendance mutuelle des relations et des *relata* et l'enchevêtrement des niveaux d'organisation successifs. Je propose d'étudier à présent comment les philosophes relient la chimie au concept d'émergence avant d'engager une discussion et d'étudier ensuite comment se construit la mise en relation avec la chimie quantique.

III. Les philosophes, l'émergence et la chimie

3.1 La chimie dans le cadre du débat philosophique à propos de l'émergence

Le nombre de publications ou de livres qui évoquent la question de l'émergence d'un point de vue philosophique est très impressionnant, voire déroutant. Il est possible de remonter de notre époque à la seconde moitié du XIX^{ème} siècle afin de trouver les premières occurrences du mot « émergence » dans les textes philosophiques ; sachant que certains travaux, comme ceux de John Stuart Mill (1806-1873), développent, dès 1843, une thèse émergentiste en utilisant un champ lexical différent pour exprimer des idées similaires. Anne Fageot Largeault identifie un « émergentisme britannique » et une « école française » qu'elle associe à une forme de « positivisme spiritualiste »²⁸³.

Ces premiers travaux sont majoritairement concernés par les questions liées à l'apparition de la vie et de la conscience. Les philosophes réfléchissent sur la liberté humaine face au déterminisme de la mécanique et tentent d'élucider la nature des liens entre le corps et l'esprit, la matière inerte et la matière vivante, ou entre les sciences entre elles. Ces questions ne sont pour l'essentiel pas nouvelles, René Descartes, pour ne citer qu'un exemple, les avait déjà prises en charge deux siècles auparavant sous la forme d'un dualisme qui affirme que l'esprit est une substance immatérielle et en proposant sa théorie de l'animal-machine. Le contexte a en revanche beaucoup changé et, avec lui, les questions que se posent scientifiques et philosophes et la façon dont ils se les posent ; bref, ce à quoi les scientifiques et les philosophes ont affaire diffère !

Je vais m'intéresser au cadre dans lequel l'idée d'émergence prend sens dans les travaux des auteurs à l'origine de l'émergentisme. Comment expliquer ce choix par rapport à mon travail ? L'explication est simple : enquêtant en premier lieu sur la possibilité d'une mise en relation de la chimie d'abord, puis de la chimie quantique ensuite, avec le concept d'émergence, je porte mon attention sur les façons avec lesquelles les philosophes ont établi un rapport entre la chimie et le concept d'émergence. Il se trouve que, pour l'essentiel, l'ensemble des auteurs qui utilisent des connaissances appartenant au domaine de la chimie se

²⁸³ FAGOT-LARGEAULT, Anne. « L'émergence », in *Philosophie des sciences, tome II*, ANDLER Daniel, FAGOT-LARGEAULT Anne & SAINT-SERNIN Bertrand (Dir.), Gallimard, Folio essai, Paris, 2002, pp. 939-1048.

réfère toujours aux mêmes auteurs-sources qui sont, pour l'essentiel, ceux que nous étudierons par la suite.

La plupart des textes philosophiques qui étudient l'émergence se réfèrent à la logique, à la biologie, à la physique, à l'informatique, aux sciences de la complexité, à la théorie de l'information, à la cybernétique et, aussi, à la chimie. Ce faisant, en dehors de rares exemples faisant référence à la chimie contemporaine, comme par exemple dans les travaux de Bachelard ou Dagognet, ou, plus proches de nous, ceux développés par les chimistes et épistémologues Joseph Earley²⁸⁴ et Pier Luigi Luisi²⁸⁵, les philosophes qui se réfèrent à la chimie utilisent les exemples proposés par les émergentistes britanniques. Il faut faire remarquer que, pour l'essentiel, « l'école française » qui regroupe, selon Anne Fagot-Largeault²⁸⁶, Félix Ravaisson, Jules Lachelier, Emile Boutroux, Henri Bergson, utilise essentiellement des exemples issus de la physique, de la médecine, de la physiologie ou de la biologie pour rejeter le mécanisme. Bergson fait parfois référence à la physico-chimie pour évoquer la transformation de la matière comme par exemple dans l'*Evolution Créatrice*²⁸⁷, il reste toutefois peu cité dans les travaux des philosophes qui pensent l'émergence, et ce, en raison très certainement, de sa position en faveur des notions de « création », « d'entéléchie » ou « d'élan vital » qui expriment son refus de toute réduction de la vie aux lois physico-chimiques. Cette approche est rejetée par les philosophes contemporains de l'émergence comme Paul Humphreys, Mark Bedau, William Wimsatt, Jaegwon Kim, Donald Campbell, entre autres figures illustres.

Les philosophes de l'émergence évoquent ainsi uniquement, lorsqu'ils s'y réfèrent, les travaux des émergentistes britanniques, soit en les citant explicitement, soit en considérant le même type d'argument ou de raisonnement, comme, par exemple, celui qui consiste à comparer des propriétés d'un corps chimique à celles de ces éléments pris séparément ou en relation à l'intérieur du corps étudié. Un des exemples phares reste celui des propriétés de l'eau liquide en comparaison à celles du dihydrogène et du dioxygène à l'état gazeux ; cet exemple se prête bien à une *formalisation* de la définition de l'émergence ; bref à une approche *analytique* de cette notion. La traduction en termes logiques de l'émergence semblant être une priorité pour beaucoup de philosophes ou, en tout cas, la garantie d'un

²⁸⁴ EARLEY, Joseph. « How Philosophy of Minds Need Philosophy of Chemistry », *HYLE, International Journal for Philosophy of Chemistry*, volume 14, n°1, 2008, pp. 1-26.

²⁸⁵ LUISI, Pier Luigi. « Emergence in chemistry: Chemistry as the embodiment of emergence », *Foundations of chemistry*, 4, 2002, pp. 183-200.

²⁸⁶ FAGOT-LARGEAULT, Anne. « L'émergence », in *Philosophie des sciences, tome II, op. cit.*, pp. 956-966.

²⁸⁷ BERGSON, Henri. *L'évolution créatrice*, Paris, Alcan, 1907. J'ai travaillé à partir d'une version numérique en libre accès sur le site : <http://www.archive.org/details/levolutioncreatr00berguoft>.

travail suffisamment élaboré. Il devient donc aisé de comprendre le succès de tout exemple facilitant cette démarche formelle. Je montrerai que les exemples utilisés par Charlie Dunbar Broad ont rendu possible une première étape de formalisation et je questionnerai ensuite cette traduction logique de la question de l'émergence en réfléchissant en particulier à la signification que peut avoir la clause *ceteris paribus* dans le cadre de la chimie.

Curieusement, les exemples utilisés par les philosophes varient peu alors que la chimie ne cesse de produire chaque année un très grand nombre de nouveaux composés ! Ceci est d'autant plus surprenant que les modes d'action que développent les chimistes, à des échelles toujours plus réduites et selon des modalités toujours plus sélectives et spécifiques, ne cessent de prendre de l'ampleur, comme je l'ai montré dans le cadre de mon essai préliminaire. Curieusement toujours, ce sont les mêmes références qui adviennent, les mêmes citations à propos des mêmes auteurs alors que d'autres exemples, non moins intéressants, existent dans les ouvrages cités. Bref, le recours à la chimie est réduit à des exemples-types utilisés soit en faveur de l'émergence, soit pour en dénoncer l'absence de pertinence.

Aucun recours, à l'exception des philosophes Joseph Earley et Rom Harré, n'est fait à la nouvelle instrumentation dont dispose les chimistes et encore moins aux façons de faire des chimistes (synthèse, mise en place de protocoles, couplages entre méthodes d'analyse, développements de nouveaux concepts, de nouvelles normes métrologiques et environnementales, etc.). Les philosophes utilisent ainsi un nombre très réduit d'exemples issus principalement des travaux de Mill ou de Broad. Les philosophes contemporains de la chimie qui mettent en rapport la chimie quantique et le concept d'émergence raisonnent par ailleurs sur les formalismes et les approximations utilisés, j'aurai l'occasion d'y revenir. Ce faisant, ils n'envisagent pas, je l'ai déjà signalé, ce que font les chimistes au laboratoire et certains des problèmes auxquels ils doivent faire face. Il semblerait donc que les exemples issus de la chimie soient coupés de toute référence aux pratiques desquelles ils sont issus et dans lesquelles ils prennent sens et évoluent. Afin d'éviter toute conclusion hâtive ou affirmation gratuite, une étude au plus proche des textes est donc nécessaire et vient donc compléter l'étude préliminaire des pratiques chimiques.

L'idée est donc de revenir à la source et d'étudier ces mises en relation. Il s'agit de *prendre au sérieux* chaque contexte, chaque originalité ; bref de respecter une œuvre en tant que telle en échappant à la caricature ou à son utilisation, pure et simple, en vue d'illustrer une idée préexistante de l'émergence pour laquelle il s'agirait de trouver un support dans le travail d'autres chercheurs.

Je ferai donc référence à certains passages « incontournables », maintes fois cités et à juste titre, en les replaçant dans leur contexte, et en les situant par rapport à d'autres passages non cités, en tout cas dans les textes que j'ai pu lire, et pourtant non moins importants en ce qui concerne la cohérence des travaux dans leur ensemble. Il sera question du vitalisme, en tout cas en partie, car les émergentistes britanniques cherchent à le réfuter. Je ferai un détour historique afin de comprendre, comment les chimistes eux-mêmes se positionnaient dans ce débat à la même époque, en particulier les chimistes organiciens. Ce détour a pour but de vérifier si cette discussion propre aux chimistes de l'époque a été prise en compte par les émergentistes de la première heure.

Cette étude ne se veut pas un catalogue, à la fois partiel et partial, de travaux antérieurs de mise en relation de la chimie à des concepts d'émergence qu'il s'agirait d'identifier. Elle est pensée comme une étape de mon enquête, et l'occasion d'une discussion menée à la lumière de l'essai préliminaire que j'ai proposé. Il est temps de préciser au préalable certains éléments du cadre global dans lequel s'inscrit le travail des émergentistes britanniques avant de commencer l'exploration des textes originaux.

3.2 Contexte d'apparition des premiers travaux émergentistes

Je commencerai, bien volontiers, par évoquer rapidement la place des travaux qui ont conduit à substituer à l'idée d'un monde statique celle d'une *transformation* des espèces dans la durée, c'est-à-dire l'idée d'un monde vivant en devenir.

La découverte de fossiles de squelettes qui ne ressemblent à aucun squelette d'animaux vivants a contribué, tout au long du XVIII^{ème} siècle, à la remise en question progressive de l'approche « fixiste » selon laquelle toutes les espèces vivantes possibles ont été créées par Dieu selon un ordre parfait et immuable²⁸⁸.

En 1809, Jean-Baptiste de Lamarck (1744-1829) défend l'idée selon laquelle un organe se développe en fonction de son usage. L'usage ou le non-usage d'un organe entraîne, selon lui, son développement ou, au contraire, son atrophie²⁸⁹. Ainsi les espèces vivantes peuvent-elles se diversifier en fonction des conditions dans lesquelles elles vivent, bref du milieu qui leur est associé. Lamarck évoque l'idée d'une complexification croissante de l'organisation des êtres vivants sous l'effet de la dynamique interne de leur métabolisme. Il postule par ailleurs

²⁸⁸ PICHOT, André. *Histoire de la notion de vie*, Gallimard, collection TEL, Paris, 1997.

²⁸⁹ LAMARCK Jean-Baptiste. *Philosophie zoologique*, Flammarion, coll. GF, Paris, 1994 [1809]. Texte présenté et annoté par André Pichot. PICHOT, André. *Histoire de la notion de vie*, op. cit., chapitre 7 : « Lamarck et la biologie ».

la transmission des caractères acquis d'une génération à une autre. Cette idée de strates successives de modes d'organisation du vivant sera reprise par les émergentistes.

En 1859, Charles Robert Darwin (1809-1882) publie *De l'origine des espèces* dans lequel il présente le mécanisme de la *sélection naturelle* pour expliquer ses nombreuses observations. Il évoque une « descendance avec modification » d'une génération à une autre. Les individus d'une espèce diffèrent au moins légèrement les uns des autres, seuls les descendants des individus les mieux adaptés à leur milieu et à l'appropriation des ressources rares parviendront à engendrer une descendance. Les individus ainsi sélectionnés transmettent leurs caractères à leur descendance et les espèces s'adaptent en permanence à leur milieu. L'espèce humaine dépend donc de son milieu, de son histoire et devient aussi une espèce *parmi* d'autres. Un débat sur la transmission des gènes acquis a lieu entre August Weismann (1834-1914) et Darwin à la fin du XIX^{ème} siècle²⁹⁰. La redécouverte (35 ans après sa mort) des lois du moine et botaniste autrichien Johann Gregor Mendel (1822-1884) à la fin du XIX^{ème} siècle et au début du XX^{ème} siècle bouleverse la compréhension des mécanismes de l'hérédité et donne naissance à la génétique²⁹¹.

L'idée de transformation, de processus prend de l'épaisseur durant le XIX^{ème} siècle et touche les domaines du savoir humain. La transformation des formes d'énergie se traduit par des versions successives des principes de la thermodynamique et reste au cœur des travaux des ingénieurs. La biologie se développe progressivement de même que la physiologie végétale en interrogeant la transformation du vivant. L'apport de l'optique et les progrès de l'instrumentation, en particulier en microscopie, sont des atouts tant pour la biologie, la botanique que pour la physiologie. Le développement de la médecine sera aussi lié à celui de la chimie et de la pharmacie. Les sciences naissantes et plus anciennes interagissent et négocient sans cesse leurs territoires. Une nouvelle méthodologie de l'analyse chimique, fondée sur le croisement des pratiques naturalistes et instrumentales, se met en place vers les années 1830. Cette méthode permet la découverte rapide de nombreux « principes immédiats » dont le nombre augmente d'un ordre de grandeur et passe de quelques dizaines à quelques centaines entre 1785 et 1835.

L'exploration de la « matière médicale » par les pharmaciens à la recherche de « principes actifs » aboutit, en particulier à partir de 1817, à la découverte capitale d'une série

²⁹⁰ JAY GOULD, Stephen. *Darwin et les grandes énigmes de la vie. Réflexions sur l'histoire naturelle*, Seuil, collection Point Science, Paris, 1997.

²⁹¹ GIANNINI, Adriana. « Trente-cinq ans plus tard », *Les génies de la science*, 35, 2008, pp. 72-78.

d'alcaloïdes²⁹². Ces nouveaux composés à la pureté garantie permettent aux pharmaciens de fonder une *industrie pharmaceutique* fabriquant des produits à haute valeur ajoutée. Elle permet également aux chimistes de mettre au point un système d'analyse élémentaire performant. La composition chimique des principes immédiats est expliquée dans le cadre de la théorie des radicaux et leur redéfinition en tant qu'« espèces organiques » marque l'apparition de la chimie organique²⁹³.

Cette *renégociation* des rapports entre pratiques liées à l'analyse chimique et à la pharmacie est complétée, et parfois alimentée, par l'essor rapide de la « synthèse organique ». Les chimistes deviennent capables de synthétiser des composés identiques aussi bien à partir de méthodes empruntées à la synthèse minérale qu'à la chimie organique : certains corps chimiques extraits des êtres vivants peuvent être synthétisés en laboratoire à partir d'une matière inorganique, c'est-à-dire inerte ! Par ailleurs, s'il est connu, depuis Joseph Priestley (1733-1804), que les plantes utilisent la lumière et l'oxygène pour se développer, de nombreuses questions se posent sur le rôle de l'azote, de phosphore, du calcium, et du potassium. Il s'agit alors de comprendre comment les minéraux jouent un rôle essentiel dans la croissance des êtres vivants. Véritables défis lancés au vitalisme et au partage des règnes végétal, animal, et minéral qui structure les sciences naturelles de l'époque, ces questions sont à l'origine de collaborations entre la chimie minérale et la chimie organique qui sont à elles-mêmes à l'origine de la chimie agricole.

N'oublions pas en outre le passage d'une société à dominante agricole et artisanale à une société commerciale et industrielle dont l'idéologie est technicienne et rationaliste ; bref la transformation graduelle de la société par la « révolution industrielle ». C'est toute la société anglaise qui a radicalement changé en très peu de temps, les villes, les campagnes, les transports, les techniques, les échanges, l'organisation des entreprises, les modes de vie, certaines façons de se soigner, etc. La transformation apparaît partout : les espèces changent au même titre que les sociétés et les rapports entre les humains entre eux ou avec la

²⁹² Les alcaloïdes sont des molécules organiques cycliques contenant un ou plusieurs atomes d'azote. Ces molécules ont des propriétés basiques et présentent une activité pharmacologique (la morphine et la codéine ont une activité analgésique ; la quinine et la chloroquine sont des antipaludiques ; le taxol, la vinblastine et la vincristine sont des anticancéreux). Etymologiquement, le terme « alcaloïde » dérive de *alcali* « base » et du suffixe *-oïde* qui signifie « comme, semblable à ». Pour plus de détails, se référer à BRUNETON, Jean. *Pharmacognosie - Phytochimie, plantes médicinales*, 4^{ème} édition revue et augmentée, Tec & Doc, Éditions médicales internationales, Paris, 2009.

²⁹³ TOMIC Sacha. *Aux origines de la chimie organique. Méthodes et pratiques des pharmaciens et des chimistes (1785-1835)*, *op. cit.*

« nature ». C'est dans ce cadre de « transformation » que l'émergentisme britannique se développe.

Il est toujours risqué de poser un cadre partiel afin d'étudier le développement d'une approche philosophique car l'évolution des mentalités ou de la pensée ne suit pas nécessairement, strictement et rapidement celui de la société. Le passé peut tout autant influencer la pensée philosophique qui demeure toujours en partie détachée, c'est-à-dire non réductible à son époque. Les modalités d'existence changent avec les nouveaux outils, instruments et concepts ; bref à mesure que notre action sur le monde change. La pensée n'est pas uniquement contemplative, elle n'est pas le simple reflet du monde, pas plus que le monde n'est la simple projection de la pensée en dehors d'elle-même. Nous vivons engagés dans le monde, la pensée concerne cette interaction, elle en émane, elle y participe. Action et pensée, actes et symboles, sont deux aspects de notre engagement dans le monde qu'il s'agit d'articuler, à chaque époque et dans chaque type de culture, pour atteindre une cohérence contingente, provisoire et inévitablement révisable.

Cette approche que je défends est curieusement déjà présente, d'une certaine façon, dans les travaux des émergentistes comme Conwy Lloyd Morgan. Le réductionnisme y est attaqué sur la base d'une *évolution* des situations. En d'autres termes, il n'est pas possible de réduire un tout à ses parties car le tout est situé dans le cadre de relations avec l'extérieur. Le mécanisme radical suppose l'indépendance d'un tout par rapport aux modes d'accès (instruments), dès lors les propriétés du tout sont considérées comme intrinsèques et il devient possible de réduire le tout à des mécanismes internes.

Selon Morgan, les domaines d'existence (les niveaux d'organisation dans le langage contemporain) ne sont pas identiques et leur situation mutuelle demeure ouverte car elle dépend de l'environnement. Les entités en question sont en devenir. Si l'usage du mécanisme peut s'avérer efficace dans certains contextes, comme je l'ai déjà souligné en me référant à Gould, son usage n'en demeure pas moins problématique dès lors que l'existence (la vie), c'est-à-dire ce à quoi nous avons affaire avec l'émergentisme britannique, dépend d'un ensemble d'interactions ; bref reste constitutivement ouverte à des fluctuations et des adaptations. Comment affirmer avoir réduit une entité ou même la vie si ces dernières évoluent avec le temps en fonction des interactions, sachant que ces interactions participent constitutivement à leur définition ? Comment penser une plante ou l'évolution d'une espèce sur la base mécanique de ses ingrédients sans envisager les liens qu'elle développe avec l'environnement ?

Le mythe de bateau de Thésée évoque, je l'ai rappelé, le bateau et son renouvellement continué. Le bateau est toujours le même bien qu'il soit différent car partiellement reconstruit. Que se passe-t-il dès lors que la mer entre en scène ? Que les vagues font chavirer le tout jusqu'à l'engloutir si l'équipage n'est pas assez rapide pour le réparer, ou pis, s'il se divise en raison de la chamaille humaine ? Comment la présence du monde bouleverse-t-elle le mythe du bateau de Thésée ? Probablement par le changement même de registre métaphysique auquel les philosophes doivent recourir. De deux protagonistes, le bateau et ses parties, nous passons à trois en incluant le milieu, l'eau, la mer. Tout d'abord un bateau sans mer n'a pas de sens : même retiré dans un musée, il a d'abord été conçu pour naviguer. Un bateau n'est pas une entité préexistante à la mer, une *causa sui*. Bateau et mer ne peuvent être dissociés l'un de l'autre, au moins dans l'ordre du langage, mais aussi dans l'ordre des actes humains. Penser la transformation du bateau de Thésée à partir d'une logique qui réduit le tout à un ensemble de parties pose, à un moment ou un autre, problème. C'est une vieille question de la philosophie : comment penser le procès ? L'émergentisme peut être considéré comme l'articulation d'une nouvelle réponse à ce type de question.

Le bateau de Thésée n'est pas identique à lui-même, sa composition est bien sûr renouvelée, mais les différents points de vue portés sur lui convergent en une image d'un bateau qui est invariante : le bateau est supposé *par tous* opérationnel, il fonctionne ! Nous avons besoin de ré-identifier un invariant pour penser tout objet, toute « substance ». La métaphysique de la substance ne peut échapper à cette contrainte. Une transformation n'a toutefois de sens que si nous sommes capables de l'identifier par rapport à ce qu'elle laisse inchangé. Dans le cas du bateau, il s'agit d'une fonction associée à l'image du bateau : traverser la mer, transporter des gens ou des marchandises ! Mais cet invariant n'existe pas en dehors de la variation. Le terme invariant n'a de sens que par rapport aux variations qui le rendent possible. Invariant et variations se définissent mutuellement. L'invariant ne désigne pas une référence unique qu'il s'agirait de penser en dehors de la relation et de toute variation qui l'impliquent. Il s'agit au contraire d'*articuler* les perspectives liées à nos modes d'accès à cet invariant qui est, dans ce cas, au mieux réel ou au moins fonctionnel et indispensable pour penser. La fonction dont les émergentistes ont affaire, c'est la vie : continuer à être vivant. Il s'agit d'expliquer cela en tenant compte des perspectives scientifiques différentes et des interactions avec l'environnement dans lequel *évoluent* les vivants. Ce faisant, il s'agit de penser l'esprit, la conscience et la liberté.

Je posais tout à l'heure des questions à propos des nanocomposés : comment définir un individu chimique ? Comme une distribution ? Un ensemble d'« affordances » en quête de

géométral ? Une « ex-stance » pour parler avec Bachelard ? Les trois exemples évoqués, le bateau de Thésée, le vivant, le corps chimique dont la structure dépend du milieu et du procédé, posent une question semblable : comment penser une entité dont l'existence entremêle l'environnement, le tout lui-même et ses parties, sachant que les parties peuvent dépendre du milieu associé ou de la nature d'une interaction et que le tout évolue ? Comment penser la persistance d'une entité constitutivement ouverte aux échanges et qui, comme l'écrit le poète Verlaine, « n'est, chaque fois, ni tout à fait la même. Ni tout à fait une autre »²⁹⁴ ? Il me semble que l'émergentisme est un mode de réponse à ce type de question, qui, dans le cas des émergentistes britanniques, refuse à la fois le mécanisme et le vitalisme, c'est-à-dire un déterminisme radical d'un côté ou la possibilité de recourir à d'autres explications qui ne font pas appel à la matière ou aux lois de la physique et de la chimie de l'autre.

Les émergentistes que nous allons évoquer tentent de répondre à ces questions en envisageant la théorie de l'évolution et les connaissances de leur époque ainsi que leur culture, leur vécu, et leur créativité intellectuelle. Ce qui est en jeu est bien d'articuler des connaissances sans réduire la question du vivant à une science dominante, un intérêt particulier, une idée unique et triomphante, ou une doctrine. Dans ce contexte, les questions relatives au tout et à ses parties, le thème de la nouveauté, l'impossibilité d'une prédiction ou d'une déduction, deviennent centrales.

Les émergentistes tentent de penser cette évolution des espèces vivantes, l'importance de la durée, et l'apparition de nouveaux « domaines d'existence » pour parler avec Broad. Ce faisant, ils évoquent la biologie, la physiologie végétale ou générale, la chimie, la physique, la logique, la valeur de liberté, l'esprit, la conscience, et l'étude des comportements humains et animaux. Une recherche d'articulation est en jeu dont un des objectifs est d'affirmer la liberté humaine tout en élucidant les liens, considérés non réducteurs, entre les sciences elles-mêmes.

Tous ces philosophes ont un point en commun, à savoir le rejet du vitalisme. Ce faisant, nous pourrions nous attendre à lire chez certains d'entre eux, en fonction bien sûr de la période d'écriture et des connaissances alors disponibles, des exemples issus de l'histoire de la chimie en vue de réfuter l'idée de « force vitale ». Nous pourrions en effet penser que telle sera, au moins en partie, leur façon de relier la chimie à leurs travaux à propos de l'émergence. Et pourtant, nous aurions dans ce cas une première surprise car c'est un tout autre lien avec la chimie qui est développé dans leurs travaux. La mise en relation de la chimie à la question de l'émergence ne passe pas par la prise en compte des synthèses

²⁹⁴ VERLAINE, Paul. « Mon rêve familial », in *Poèmes saturniens, melancholia VI*, Le livre de poche, Classiques, Paris, 1996 [1866].

chimiques dont Berthelot affirme qu'elles ont mis à mal le vitalisme, pas plus qu'elle ne prend en compte certains débats entre chimistes et biologistes à propos de la matière vivante, en tout cas directement. Je souhaite, en premier lieu, décrire cette situation avant d'envisager la façon avec laquelle chaque auteur a relié la question de l'émergence à la chimie.

3.3 A la recherche d'un lien entre la chimie et le vivant

3.3.1 Le vitalisme et la chimie : réfutation et mythe

Broad utilise les connaissances chimiques, en particulier à propos de l'isomérisation, pour remettre en question l'existence des entéléchies. Ce faisant, il donne des exemples précis de composés isomères et construit tout un raisonnement dont je proposerai une analyse dans les prochains paragraphes. Il ne glorifie pas pour autant la synthèse de l'urée pour partir en croisade contre les vitalistes, pas plus qu'il n'insiste sur la possibilité de recréer en laboratoire des substances extraites du vivant à partir de matières minérales inertes. Comment expliquer cette absence de recours aux exemples « historiques » de la synthèse organique ?

Par ignorance ? Je ne pense pas, Broad connaît bien les principales expériences chimiques de son époque tandis que Mill étudie minutieusement le raisonnement proposé par Liebig pour expliquer l'origine de la mort par empoisonnement avec les métaux²⁹⁵. Ce faisant, ce dernier entre dans des *détails* et ne se contente pas de survoler les travaux de Liebig. Il écrit par exemple à propos de l'empoisonnement par les composés du plomb que : « La colique des peintres, maladie si commune dans les fabriques de céruse²⁹⁶, est inconnue là où les ouvriers prennent habituellement comme préservatif de la limonade d'acide sulfurique. Or, l'acide sulfurique dilué a la propriété de dissoudre les composés de plomb ou de matières organiques

²⁹⁵ MILL, John Stuart. *Système de logique déductive et inductive. Exposé des principes de la preuve et des méthodes de recherche scientifique*, Volume 1, 3^{ème} édition traduite de la sixième édition anglaise par Louis Peisse, Louis Alcan Editeur, Paris, 1889, Chapitre IX : Exemples divers des quatre méthodes, pp. 449-454. J'ai travaillé à partir de la version française disponible gratuitement sur le site de la bibliothèque numérique (Gallica).

²⁹⁶ La céruse encore appelée carbonate de plomb, blanc de Saturne, blanc de plomb ou blanc d'argent, fut longtemps le seul pigment blanc couvrant connu. Dès l'Antiquité, et jusqu'à l'époque moderne, la céruse servit à fabriquer du fard blanc, signe de distinction sous l'Ancien Régime. Les effets toxiques sont connus dès la fin du XVIII^{ème} siècle en particulier dans le cadre de son usage cosmétique, suite notamment aux publications du Docteur Maurice Deshais-Gendron en 1760, puis du docteur Anne-Charles Lorry en 1777. La corporation des gantiers-parfumeurs qui cherche alors à étendre ses prérogatives professionnelles à la fabrication des cosmétiques est alors confrontée au coût de production et aux médecins. Le lecteur pourra se référer au travail de Catherine LANOË, « La céruse dans la fabrication des cosmétiques sous l'Ancien Régime (XVI^e-XVIII^e siècles) », *Techniques & Culture* [En ligne], 38, 2002, mis en ligne le 11 juillet 2006, URL : <http://tc.revues.org/224>.

ou d'empêcher leur formation. »²⁹⁷ Il serait aisé de multiplier de tels exemples de référence à la chimie en lien avec la question du vivant ; ils présentent l'avantage de montrer que Mill a lu attentivement les travaux de Liebig afin d'étudier sa façon de raisonner. Il a donc *suivi* son raisonnement, les étapes, le choix des exemples, la force de certaines inférences, et les discute sur la base de ses propres connaissances en chimie et physiologie. Cette façon d'étudier les travaux des scientifiques montre que l'absence de toute référence à Liebig dans le cadre du vitalisme n'est très probablement pas liée à un manque de connaissances ; et ce d'autant plus que Liebig est lui-même, à sa façon, un vitaliste.

L'absence de référence aux débats internes à la chimie à propos du vitalisme, est-elle alors due à une méthodologie particulière ? A une façon de se référer aux sciences en philosophant ? Mill décrit les raisonnements scientifiques ; Lewes, Broad, Morgan et Alexander interrogent les liens entre les sciences, entre le corps et l'esprit. La chimie leur permet *d'illustrer* leurs thèses mais aussi de raisonner pour penser la nouveauté, et l'absence de déductibilité des propriétés d'un tout par rapport à celles de ses parties. Ils étudient comment les chimistes *raisonnent*. Leur philosophie est empirique tout en restant orientée sur les raisonnements, la théorie, et les lois de la chimie. Ces auteurs évoquent les « lois » chimiques : la loi des proportions définies de Proust, la loi des proportions multiples de Dalton, la loi d'isomorphisme²⁹⁸ d'Eilhard Mitscherlich, etc. Même si la chimie a souvent été mise à part par les philosophes, et continue de l'être au moins en partie de nos jours, il faut reconnaître aux émergentistes cette ouverture d'esprit à son égard et ce sens du détail dans l'analyse des explications scientifiques. Le modèle de la mécanique et les lois de la physique restent le cœur battant de leurs études, même s'ils sont ouverts à la biologie, la physiologie, et la chimie. Il y a donc quelque chose qui, dans les raisonnements des acteurs de la chimie, leur apparaît éloigné de leurs propres desseins. Les objectifs des émergentistes expliqueraient-ils dès lors cette absence de référence à la soi-disant réfutation du vitalisme par la chimie ?

Ce n'est pas impossible car, comme le montre Jean Jacques, la question du vitalisme n'est pas aussi tranchée à l'époque où les émergentistes britanniques écrivent²⁹⁹. Beaucoup de chimistes comme Berzélius, Liebig, ou Gerhardt, quoique d'abord fermement attachés à la notion de force vitale défendue par le médecin biologiste et physiologiste français Marie François Xavier Bichat (1771-1802), nuanceront progressivement leurs vues sur ce sujet tout

²⁹⁷ MILL, John Stuart. *Système de logique déductive et inductive. Exposé des principes de la preuve et des méthodes de recherche scientifique*, op. cit., p. 452.

²⁹⁸ Loi relative à des corps différents cristallisant dans une même structure.

²⁹⁹ JACQUES, Jean. « Le vitalisme et la chimie organique pendant la première moitié du XIX^{ème} siècle », *Revue d'histoire des sciences et de leurs applications*, tome 3, n°1, 1950, pp. 32-66.

en restant attachés à cette notion. En ce sens, les chimistes, en l'occurrence les chimistes organiciens, expriment des « formes » et des « degrés » de vitalisme dans l'évolution de leurs travaux. Comme l'écrit Canguilhem à propos de certains physiologistes du XIX^{ème} siècle, propos qui n'en reste pas moins exact concernant certains chimistes : « A cette époque, être vitaliste ce n'était pas nécessairement freiner le mouvement de la recherche scientifique. »³⁰⁰ A la caricature, à la prétendue *unité* de l'être rationnel se substitue la complexité des acteurs de la science, de leurs besoins, de leurs contextes et de leurs ambitions.

La synthèse de l'urée par Wöhler en 1828 est souvent présentée, même à l'heure actuelle par certains professeurs de chimie, comme *la* démonstration de l'inconsistance de la notion de force vitale ; bref comme une « expérience cruciale ». Plusieurs historiens ont pourtant montré qu'il ne s'agit que d'une reconstruction faite, *a posteriori*, par certains chimistes comme Hofmann August Wilhelm et Berthelot³⁰¹. Le mythe a remplacé la réalité car la synthèse de l'urée n'a rien enlevé à la force vitale, ni son pouvoir explicatif, ni son pouvoir heuristique, et encore moins sa notoriété dans les milieux de la recherche. Afin de diminuer la portée de la synthèse de l'urée dans le cadre du débat à propos du vitalisme, Berzélius souligne en particulier que la synthèse est faite à partir d'un cyanate (corps composé) et non à partir des éléments (entendus comme corps simples)³⁰². Il insiste d'ailleurs sur le fait que le cyanate lui-même n'a pas été produit à partir de ses éléments, mais par une opération chimique d'oxydation d'un cyanure à partir des cornes et des sabots d'animaux³⁰³. Wöhler, lui-même, nous rappellent Bernadette Bensaude-Vincent et Isabelle Stengers, ne conclut pas son propre article en proclamant la fin de la force vitale mais en évoquant le problème des isomères (du grec *iso-merès* qui signifie parties égales). Je propose de revenir à ce texte un court instant. Wöhler commence son bref article en affirmant que :

« [L]e fait que dans l'union de ces substances, les substances apparaissent changer de nature pour former un nouveau corps, attira une nouvelle fois mon attention à ce sujet [la réaction entre le

³⁰⁰ CANGUILHEM, Georges. *La connaissance de la vie, op. cit.*, Partie III, Philosophie, Aspects du vitalisme, p. 118.

³⁰¹ BROOKE, John Headley. « Wöhler's Urea and the Vital Force. A Verdict from the Chemists », *Ambix*, 15, 1968, pp. 84-114.

³⁰² Attention ici à l'usage des mots, les notions de « molécules », « d'atomes », « d'éléments », sont en jeu à cette époque et le choix des termes est loin d'être tranché. Je renvoie le lecteur aux travaux de clarification proposés par Bernadette Bensaude-Vincent à propos de la notion d'élément, et à ceux de Mary Jo Nye à propos de l'importance du congrès de Karlsruhe : BENSAUDE-VINCENT, Bernadette. « Le tableau de Mendeleïev », *La Recherche*, volume 15, 1984, pp. 1207-1215. BENSAUDE-VINCENT, Bernadette. « Mendeleev's Periodic System of the Elements », *British Journal for the History of Science*, 19, 1986, pp. 3-17; BENSAUDE-VINCENT, Bernadette. « Mendeleïev : histoire d'une découverte », in SERRES, Michel (Dir.), *Éléments d'histoire des sciences, op. cit.*, pp. 447-468 ; NYE, Mary Jo. *The Question of the Atom: From the Karlsruhe Congress to the First Solvay Conference, 1860-1911*, Tomash, Los Angeles, 1984.

³⁰³ BENSAUDE-VINCENT, Bernadette & STENGERS, Isabelle. *Histoire de la chimie, op. cit.*, Chapitre 20 : Ecrire des synthèses, pp. 186-196.

cyanogène et l'ammoniaque³⁰⁴], et mes recherches ont conduit au résultat inattendu que la combinaison de l'acide cyanique³⁰⁵ avec l'ammoniaque forme l'urée, un fait dont il est intéressant de signaler l'existence puisqu'il fournit un exemple de production artificielle d'un organique, d'une substance en effet communément appelée animale, à partir de matériaux inorganiques. »³⁰⁶

Wöhler cite cette synthèse comme *un* exemple de production d'une « substance animale » par des corps inorganiques ; il s'agit d'un exemple parmi d'autres. Ce faisant, il s'inscrit bien dans le débat de son époque à propos des liens entre l'inerte et le vivant, mais ne va pas plus loin. Le pouvait-il d'ailleurs vraiment ? Il est en effet publié dans un journal spécialisé de physique et de chimie, *Annalen der Physik und Chemie*, qui limite le cadre des digressions non scientifiques. D'autres facteurs pourraient être pris en compte pour interroger sa position par rapport au vitalisme, mais, quoi qu'il en soit, il n'en reste pas moins exact qu'il n'adopte pas explicitement une posture anti-vitaliste dans ce texte. Il conclut son article en appelant de ses vœux la découverte d'une loi qui dépasserait le cadre épistémique de la chimie de son époque uniquement articulé autour des notions de composition et de proportion. Bref, il s'interroge sur les corps qui, en dépit de leur composition commune dans des proportions semblables, n'en continuent pas moins de manifester des propriétés, somme toute, très différentes les unes des autres. Il reste dans une perspective de recherche en chimie et s'exprime donc en tant que chercheur lorsqu'il écrit :

« Je renonce aux considérations qui, si naturellement, s'offrent elles-mêmes comme une conséquence de ces faits, par exemple, à propos des proportions qui entrent dans la composition des substances organiques, et celles à propos des compositions élémentaires et quantitatives semblables de composés ayant des propriétés différentes, comme par exemple l'acide fulminique et l'acide cyanique, un hydrocarbure liquide et un gaz d'oléfine³⁰⁷ (éthylène). Une loi générale pourrait être déduite de futures expérimentations sur ces mêmes cas ou à partir de cas semblables. »³⁰⁸

³⁰⁴ Le cyanogène est un gaz incolore de formule $[(CN)_2]$ dont l'odeur rappelle celle de l'amande. L'ammoniaque est une solution aqueuse du gaz ammoniac NH_3 _{gaz}.

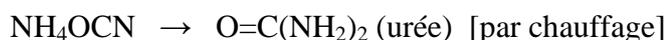
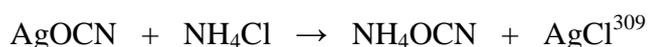
³⁰⁵ L'acide cyanique est un composé de formule HOCN.

³⁰⁶ WÖHLER, Friedrich. « On the Artificial Production of Urea », *Annalen der Physik und Chemie*, 88, Leipzig, 1828. J'ai travaillé à partir d'une version disponible sur le site interactif de l'Académie de Paris : chimie.scola.ac-paris.fr/sitedechimie/hist : « The fact that in the union of these substances they appear to change their nature, and give rise to a new body, drew my attention anew to this subject, and research gave the unexpected result that by the combination of cyanic acid with ammonia, urea is formed, a fact that is noteworthy since it furnishes an example of the artificial production of an organic, indeed a so-called animal substance, from inorganic materials. » (Ma traduction)

³⁰⁷ Une oléfine est un hydrocarbure insaturé possédant au moins un double liaison entre deux atomes de carbone successifs.

³⁰⁸ WÖHLER, Friedrich. « On the Artificial Production of Urea », *op. cit.* : « I refrain from the considerations which so naturally offer themselves as a consequence of these facts, e.g., with respect to the composition proportions of organic substances, and the similar elementary and quantitative composition of compounds of very different properties, as for example fulminic acid and cyanic acid, a liquid hydrocarbon and olefiant gas

Un schéma de synthèse utilisé par Wöhler a été le suivant :



Les questions que se posent Wöhler et les chimistes concernent les différences de propriétés chimiques de l'urée et du cyanate d'ammonium (NH_4OCN) alors que ces deux composés sont produits à partir des mêmes ingrédients initiaux (AgOCN et NH_4Cl). C'est typiquement une question liée à l'émergence de nouvelles propriétés au sens évoqué dans mon essai préliminaire. Pour différencier les deux corps, il faut noter que le procédé n'est pas entièrement le même, la synthèse de l'urée nécessitant en effet une étape supplémentaire de chauffage, ce qui renforce l'idée du rôle des opérations et du milieu associé pour individuer un corps chimique. Mais ce n'est pas dans cette direction que partent les chimistes de l'époque car ils vont être intrigués par d'autres expériences qui permettent de synthétiser des corps de même formule brute mais dont les propriétés sont différentes.

En 1823, Wöhler a déjà synthétisé l'acide cyanique ($\text{N}\equiv\text{C}-\text{OH}$) à partir du cyanate d'argent (AgOCN) et Liebig a produit l'acide fulminique ($\text{C}=\text{N}-\text{OH}$) à partir du fulminate de mercure ($\text{Hg}(\text{CNO})_2$) qui était, soit dit en passant, utilisé comme explosif dans les amorces et les détonateurs. Les deux composés ont la même formule brute (CNOH) mais des propriétés très différentes. Le composé NCOH diffère du composé CNOH : à composition égale, les propriétés sont différentes. Ici deux facteurs changent en même temps : les ingrédients (réactifs initiaux) et les procédés. Si, contrairement à ce que j'ai essayé de faire dans mon essai préliminaire en me basant sur des connaissances en chimie contemporaine, abstraction est faite du procédé et du milieu associé, c'est-à-dire si nous raisonnons à partir du produit et des réactifs pour comprendre une transformation, ces synthèses posent la question d'une nécessaire réorganisation de la pensée chimique. Berzélius le souligne sans attendre dès 1832 lorsqu'il signale, dans son rapport annuel, qu'il est impératif pour les chimistes d'apprendre à *penser ensemble* composition, proportions et *arrangements* des corps. Les découvertes des propriétés optiques des isomères renforceront cette hypothèse d'une dépendance des propriétés d'un corps à une structure interne ; bref à ce que Morgan appelle une « relationnalité intrinsèque » ou à ce que Mill, à sa façon, *traduit* par le mot « collocation ».

(ethylene). From further experiments on these and similar cases, a general law might be deduced. » (Ma traduction)

³⁰⁹ AgOCN (cyanate d'argent) ; NH_4Cl (chlorure d'ammonium) ; NH_4OCN (cyanate d'ammonium) ; AgCl (chlorure d'argent).

Cette intégration progressive de la notion de *structure* constitue un tournant majeur en chimie et donnera progressivement naissance à la « chimie structurale » dont j'ai évoqué l'importance dans mon essai préliminaire. Composition, proportions et arrangements entre atomes seront pensés ensemble à l'intérieur d'un nouveau « réseau » qui incorpore, entre autres, la polarimétrie, les mesures optiques, les nouvelles synthèses organiques, les débats avec les physiologistes, et les perspectives industrielles de la pharmacie.

Broad utilisera cette notion d'isomérisation pour contester la notion d'entéléchie. Pour ce faire, il ne clame pas haut et fort que la chimie organique a balayé le vitalisme en lançant, joyeux, son chapeau vers le ciel. Il prend acte, au contraire, des questions que se posent des chimistes de son époque pour montrer comment ce savoir permet de raisonner autrement à propos des phénomènes émergents, et ce tout en refusant la moindre concession aussi bien au vitalisme qu'au mécanisme radical. Connaissait-il les opinions des chercheurs en chimie à propos du vitalisme ? Se contentait-il de lire les comptes-rendus scientifiques, les traités, et les cours de chimie de son époque ? Je ne peux pas répondre à cette question avec certitude, toujours est-il qu'il analyse les raisonnements chimiques dans le détail en vue de défendre son point de vue émergentiste. En ce sens, il ne peut, en supposant qu'il le sache, citer des passages de ces mêmes chimistes qui évoquent des formes différentes de vitalisme sous peine de se retrouver dans une situation embarrassante. Avant de conclure ce paragraphe, je souhaite revenir justement sur ce mythe de la réfutation de la force vitale mise en scène par Berthelot pour insister sur son absence dans les textes des émergentistes.

Jean Jacques a clairement mis à jour la stratégie utilisée par Berthelot pour mettre l'accent sur l'importance de son propre travail dans la réfutation du vitalisme³¹⁰. Pour faire court, les synthèses de Berthelot auraient fait événement : avant 1850, les chimistes croyaient en la force vitale, après les synthèses de Berthelot ils n'y croyaient plus ! Certains chimistes, parmi les plus illustres, croient dur comme fer en cette *version* de l'histoire. Jean Jacques cite par exemple le grand traité de François Auguste Victor Grignard (1871-1935) :

« ... De 1830 à 1850 ... une idée généralement admise comme un dogme régnait alors en maîtresse. On posait en principe que les corps appartenant à la chimie organique ne pouvaient prendre naissance qu'à la faveur de la force vitale, laquelle résidait exclusivement dans la nature vivante et l'emportait sur les forces unissant les éléments de la matière inorganique. (...) Ce ne fut toutefois que devant les multiples synthèses (acétylène, éthylène, éthane, méthane, alcool méthylique, etc.), réalisées par Berthelot de

³¹⁰ JACQUES, Jean. *Marcellin Berthelot. Autopsie d'un mythe*, Belin, Paris, 1987.

1853 à 1859, que le mythe de la force vitale s'évanouit définitivement et que la chimie organique cessa d'apparaître comme relevant uniquement des méthodes analytiques. »³¹¹

Et pourtant, Jacques démontre que cette manière de penser est principalement développée dans les textes et traités français et pointe ensuite du doigt les imprécisions des citations de Berthelot (en termes de dates, de citations tronquées, et de versions successives et améliorées des textes auxquels il se réfère et dont il ne tient pas compte). Il établit en outre qu'avant 1850, la force vitale est loin de faire l'unanimité parmi les chimistes ; bref, il rappelle que ces questions étaient en jeu ainsi que la diversité des opinions en fonction, entre autres facteurs, des lieux, des cadres culturels et des projets en cours. Jacques écrit en explicitant sa méthode d'étude :

« C'est ainsi que, sans cesse battue en brèche par une science en progrès constants, la « force vitale » des organiciens a connu des aspects nuancés et parfois contradictoires, peu conformes en tout cas à l'idée schématique que l'on en a généralement. Il convient donc, pour essayer de rétablir une vérité historique objective, d'avoir recours aux textes eux-mêmes et d'en dégager les doctrines philosophiques ou plutôt l'ensemble d'opinions dont les divers apports constituent le vitalisme chimique, d'en préciser les idées maîtresses et la valeur explicative qu'on lui attribuait. »³¹²

Je marche en cordée avec Jean Jacques sur les chemins du retour aux textes et de la prise en compte, au combien délicate à réaliser, des significations que ces textes pouvaient avoir à l'époque. Je garde la liberté toutefois de rester distant par rapport à des mots comme « progrès constants », « vérité historique objective », qui nécessiteraient, à mon sens, d'être explicités. Aux idées de « progrès constants » et de « vérité » qui seraient établies une fois pour toute et qui donneraient raison aux uns et tort aux autres, je préfère, soit dit en passant et en préparant le terrain de mes prises de position ultérieures, me référer aux notions de « remaniement », « d'association-syntagme », de « substitution-paradigme »³¹³, telles que les propose Bruno Latour. Il est question de « différenciation » plus que de « démarcation » ; bref, il est question

³¹¹ GRIGNARD, François Auguste Victor. *Traité de Chimie organique*, Masson, Paris, 1935, t. 1, p. 403, cité par JACQUES, Jean. « Le vitalisme et la chimie organique pendant la première moitié du XIX^{ème} siècle », *Revue d'histoire des sciences et de leurs applications*, tome 3, n°1, 1950, p. 37.

³¹² *Id.*, p. 35.

³¹³ Comme le précise Bruno Latour dans le glossaire de *L'espoir de Pandore. Pour une version réaliste de l'activité scientifique*, *op. cit.* : « Association, substitution ; syntagme, paradigme : ces deux paires de termes remplacent la distinction obsolète entre objets et sujets. En linguistique, un syntagme est l'ensemble des mots qui peuvent être associés dans une phrase (ainsi, « le pêcheur s'en va pêcher avec un panier » définit-il un syntagme), alors qu'un paradigme est l'ensemble des mots qui peuvent chacun occuper une même position dans la phrase (« le pêcheur », « l'épicier », « le boulanger » forment un paradigme). On généralise cette métaphore linguistique pour formuler deux questions fondamentales : association – quel acteur peut-il mis en relation avec quel autre acteur ? ; substitution – quel acteur peut-il remplacer quel autre acteur dans une association donnée ? », pp. 323-324.

« d'explorer un collectif »³¹⁴. Les partisans du vitalisme et ceux du mécanisme radical ou de l'émergence vont tisser des réseaux qui associent humains et non-humains par des séries d'associations et de substitutions. Cette activité d'articulation aura pour conséquence de les différencier à un moment donné dans un espace conceptuel particulier. Le vitalisme est graduellement mis en difficulté car la force vitale « perd en réalité », là où la force chimique et les comportements émergents « gagnent en réalité » ou en pouvoir de conviction. Les réseaux auxquels appartiennent la force chimique et les « lois émergentes » deviennent plus consistants, au sens déjà précisé du latin *consistere* qui signifie « tenir ensemble », et plus cohérents que celui auquel appartient la force vitale. Ces évolutions sont relatives les unes des autres et sont sans cesse négociées ou renégociées. Mais pour l'instant, laissons de côté ces considérations et revenons à la réfutation par Berthelot du vitalisme.

A côté des ambitions personnelles et des sentiments chauvins et même au-delà des influences qu'ils peuvent exercer sur des collectifs de chimistes, ce mythe de la réfutation cherche aussi à donner du crédit à une science, en l'occurrence la chimie organique, qui cherche à trouver sa place dans le domaine de la chimie elle-même. Les grands mythes sont souvent associés à des stratégies qui permettent d'asseoir une certaine légitimité en termes scientifiques et institutionnels. Rien ne vaut le retour précis aux textes, comme le souligne Jacques, pour éviter les dangers de la caricature.

Avant comme après 1850, de nombreux chimistes sont vitalistes et c'est pour cela, à mon sens, que cet état de fait n'est pas mentionné par les émergentistes eux-mêmes qui cherchent à proposer une alternative au vitalisme. Pendant longtemps les vitalistes ont en outre tiré argument des difficultés qu'il y a d'appliquer la loi des proportions définies à la chimie organique, dans le but de soutenir qu'une différence essentielle existe entre les matériaux de la vie et la matière inerte. La situation a longtemps été ouverte, rien n'a été joué d'avance et le vitalisme, quels que soient les attributs qui lui ont été donnés, n'en restait pas moins présent, ne serait-ce que comme « habitude langagière », dans les textes de nombreux chimistes. Certains d'entre eux, comme Liebig, utilisent en effet l'expression « force vitale » plus par habitude que par conviction réelle, en particulier à la fin du XIX^{ème} siècle.

Le vitalisme est comme un « air de famille » pour parler avec Wittgenstein ; il regroupe non pas une référence unique et statique, un concept précis de force vitale par exemple, mais un ensemble de prises de position et de subtilités dont l'enchevêtrement constitue, à un moment donné, *une référence qui circule* comme l'écrirait Bruno Latour³¹⁵. D'où la nécessité

³¹⁴ *Ibid.*, Chapitre 5 : Pasteur et l'historicité des choses, pp. 151-181.

³¹⁵ LATOUR, Bruno. *L'espoir de Pandore. Pour une vision réaliste de l'activité scientifique*, op. cit.

d'un retour aux textes et d'une attention portée à ces multiples « fibres » qui constituent le « câble » vitaliste pour faire référence à la métaphore du câble qui permet de maintenir le navire à quai dont use Wittgenstein afin de remettre en question la notion de référence telle que la propose Gottlob Frege³¹⁶.

Jacques montre comment au fil des textes Berzélius et Liebig modifient leurs conceptions du vitalisme pour le chasser du domaine de la chimie et le retrouver dans celui de la biologie. Il est courant à cette époque, en particulier en physiologie, d'opposer la nature inorganique et le vivant. Liebig, et plus tard son élève Gerhardt, proposent d'abord de comprendre la force vitale à partir de ses effets qui s'opposent à la force chimique. Liebig écrit notamment :

« La faculté des corps élémentaires de former des combinaisons particulières qui se produisent par la végétation ou par la vie animale n'est autre chose que l'affinité chimique : mais la cause qui les empêche de s'unir et de céder aux attractions qui dans d'autres conditions les portent les uns vers les autres, la cause donc qui les dispose dans l'être vivant et leur assigne une forme spéciale, c'est la force vitale. Les forces chimiques sont modifiées dans leurs effets par cette cause, comme elles le sont par l'électricité, la chaleur, le mouvement mécanique, le choc et le frottement. Ainsi elles peuvent subir par l'influence de ces agents, un changement de direction, une augmentation ou une diminution d'intensité, elle peut être entièrement anéantie par eux. Tel est le genre d'influence que la force vitale exerce sur les forces chimiques et il ne faut pas lui en attribuer d'autres: ainsi partout où s'opère une combinaison et une décomposition, c'est l'affinité chimique et la cohésion qui agissent. »³¹⁷

Ces deux forces ont des effets antagonistes, idée reprise peut-être de la vision qu'a Bichat de la vie en termes de lutte perpétuelle contre ce qui tente de la détruire. Avec la mort, en revanche, la force chimique prend le dessus et la décomposition, la fermentation, la putréfaction peuvent commencer.

Jacques souligne par ailleurs l'influence du christianisme sur Liebig en se référant au livre *Les lettres sur la chimie*.³¹⁸ La lettre II développe en effet des considérations sur la connaissance de la nature et la connaissance de Dieu. Ce passage montre l'intérêt d'une étude serrée des textes afin de prendre au sérieux la complexité d'un auteur. Je souhaite citer deux passages du texte, non cités par Jacques lui-même, et qui vont me permettre de revenir à mon étude de l'émergentisme britannique en lien avec la chimie.

³¹⁶ WITTGENSTEIN, Ludwig. *Le cahier brun*, I, § 17, in *Le cahier bleu et le cahier brun*, trad. Fr. GOLDGERG, M. & SACKUR, J., Gallimard, Paris, 1996, p. 150.

³¹⁷ Cité par Jean Jacques, « Le vitalisme et la chimie organique pendant la première moitié du XIX^{ème} siècle », *op. cit.*, p. 37. La référence proposée par Jacques est le *Traité de chimie* écrit par Liebig en 1840 (introduction, p. 9).

³¹⁸ LIEBIG, Justus. *Lettres sur la chimie*, 2^{ème} édition, Masgana, Baillière, Paris, 1845. J'ai utilisé la version disponible en libre accès sur le site « books.google.com ».

Liebig est capable d'écrire à la lettre XIII, dont le sujet principal est l'étude de l'évolution des combinaisons chimiques aussitôt qu'elles sont soustraites à l'action de la force vitale, le paragraphe suivant :

« Les éléments constitutifs des tissus végétaux ou animaux ne se produisent que sous l'empire de la force vitale ; c'est elle qui détermine la direction suivant laquelle les éléments s'attirent entre eux. La force vitale est une force motrice, capable de communiquer un mouvement aux atomes au repos, et de jouer le rôle d'obstacle à l'égard des autres forces motrices, à savoir : la force chimique, la chaleur et la force électrique. Il est en notre pouvoir de redissoudre et de fluidifier de nouveau l'albumine coagulée par la chaleur, mais la force vitale seule à la puissance de rétablir dans son état primitif, c'est-à-dire de rétablir tel qu'il était dans l'œuf, le groupement des éléments qui constitue la molécule d'albumine. La chaire et l'albumine cuites, redeviennent dans l'organisme albumine, chaire et sang. »³¹⁹

Il suppose donc bien l'existence d'une force vitale appartenant au domaine de la biologie. Cette force est comparée à la force chimique, à la chaleur, à l'électricité ; bref elle est décrite dans un cadre scientifique. Dans le même livre, Liebig est capable de secouer certains physiologistes en évoquant leur manque de rationalité et en plaidant pour davantage d'études scientifiques. Il dénonce l'hypothèse suivant laquelle la force créatrice de la nature serait capable de produire sans semences toutes les espèces vivantes, et remet en outre en question la prétendue « horreur du vide », le soi-disant « esprit recteur », ainsi que la croyance en la faculté qu'aurait un animal de fabriquer seul du fer et du phosphore. Liebig affirme que « toutes ces rêveries sont les résultats naturels de recherches incomplètes; ce sont des filles de l'ignorance ou de la paresse incapable de remonter à l'origine et aux causes des phénomènes. »³²⁰

Il y a bien chez Liebig un recours au christianisme lorsqu'il écrit par exemple : « Ce qui fait la dignité et la prééminence des sciences naturelles, c'est qu'elles viennent à l'appui du vrai christianisme »³²¹, mais aussi une attaque des superstitions qu'il relie à un retour au « paganisme »³²², une dénonciation du manque de rationalité de plusieurs physiologistes, et, enfin, un usage de la notion de force vitale ! Ce mélange est singulier car il ne va pas de soi. A la rigueur du scientifique s'allie la quête de Dieu : « En étudiant la nature, nous apprenons à connaître la toute-puissance, la perfection et la sagesse infinie de l'Être-Suprême; nous apprenons à connaître Dieu par ses œuvres et par ses actes. »³²³

³¹⁹ LIEBIG, Justus. *Lettres sur la chimie*, 2^{ème} édition, Masgana, Baillière, Paris, 1845, p. 149.

³²⁰ *op. cit.*, p. 22.

³²¹ *Id.*, p. 30.

³²² *Ibid.*

³²³ *Ibid.*

En bon chimiste qu'il est, Liebig mélange et fait tenir ensemble ces éléments hétérogènes dans un discours cohérent sur la chimie qui est adressé à un public de chimistes, d'industriels, et de non-spécialistes épris de connaissance. Il écrit par exemple dans la première de ses seize lettres :

« Si l'on ne connaît pas les forces chimiques, il est impossible d'approfondir la nature de la force vitale. (...) Assurément les physiologistes ne procédaient pas d'une manière rationnelle, lorsqu'ils s'efforçaient d'expliquer les phénomènes de la formation des tissus, de la nutrition et de la sécrétion dans l'organisme, avant de connaître l'aliment et les sources d'où il provient, avant d'avoir soumis l'albumine, le caséum, le sang, la bile, la substance cérébrale, etc., à des expériences rigoureuses. Ce ne sont encore là que des noms que l'on commence tout au plus à épeler. Avant de connaître les propriétés de ces substances et leur manière de se comporter, avant de connaître les métamorphoses qu'elles éprouvent quand on les met en contact avec d'autres corps, en un mot, avant de les avoir interrogées, pouvions-nous espérer qu'elles nous diraient quelque chose ? (...) Distinguons les effets de la force chimique de ceux qui appartiennent à la force vitale, et alors nous nous trouverons sur la voie qui peut nous conduire à pénétrer la nature de celle-ci. Jamais la chimie ne sera en état de faire un œil, un cheveu, une feuille. Nous savons seulement d'une manière certaine, que la production de l'acide prussique et de l'huile d'amandes amères dans les amandes qui ont cette saveur, de l'huile essentielle de moutarde et de la sinapine dans la moutarde, du sucre dans les semences en germination, est un résultat de décomposition chimique ; nous voyons qu'avec le secours d'un peu d'acide chlorhydrique un estomac de veau mort agit absolument comme un estomac vivant sur la chair musculaire et sur l'albumine coagulée par la cuisson, qu'il dissout ces deux substances, en un mot, qu'il les digère. Ce sont là autant de faits qui nous autorisent à conclure qu'en suivant la voie de l'observation nous arriverons à nous faire une idée claire des métamorphoses que les aliments subissent au sein de l'organisme ainsi que de l'action des médicaments. »³²⁴

L'aspect relationnel de la chimie apparaît vivement dans ce texte. Liebig insiste sur la nécessité de connaître la force chimique afin de déterminer la « nature » de la force vitale. Il est question d'*articuler* ces forces en vue de proposer une explication cohérente et consistante de la vie. Il cherche à rendre stable l'agencement de ces deux forces en les associant à l'intérieur d'un même « réseau » ouvert aux sciences de son époque, à la spiritualité et aux exigences industrielles et agricoles. N'oublions pas le sous-titre du livre : *Lettres sur la chimie considérée dans ses rapports avec l'industrie, l'agriculture et la physiologie*. Bref, Liebig crée des alliances et met en scène son savoir pour renforcer l'emprise de la chimie organique.

Je n'irai pas plus loin dans cette étude. Mon objectif était de souligner d'abord que Liebig, comme beaucoup d'autres chimistes, est concerné par la force vitale et que le sens qu'il donnera à cette expression évoluera en fonction de sa vie, de l'évolution de la synthèse

³²⁴ *op. cit.*, pp. 24 à 26.

organique et du contexte idéologique, économique, et politique de son époque. Les émergentistes ne franchiront pas ce cap ; pour eux, s'il s'agit bien de sortir d'une alternative dont les deux pôles sont le mécanisme et le vitalisme. Ils ne feront pas appel à la « force vitale » en tant que telle mais auront recours aux « lois hétérotopiques » proposées par Mill, au concept de « relationnalité intrinsèque » développé par Morgan, ou bien à la défense de l'irréductibilité du tout à ses parties menée par Broad. Il y a un glissement linguistique qui s'opère entre le discours de certains chimistes et celui des émergentistes. Aucun d'entre eux ne fait référence à cet usage évolutif et polysémique de la notion de force vitale par Liebig. Ils se limiteront à des considérations chimiques et, comme je l'ai écrit précédemment, aux raisonnements de certains chimistes dont Liebig.

Je conclus cette partie en insistant sur le fait que ce n'est pas à la prétendue réfutation du vitalisme par la synthèse organique que les émergentistes feront référence, et encore moins à ce que Jacques appelle un « vitalisme » chimique. A bien y réfléchir, pouvait-il en être autrement dans la mesure où la question du vitalisme restait un sujet de débats entre chimistes ? Seuls les résultats empiriques et la logique des raisonnements chimiques attirent l'attention des émergentistes britanniques. Ils n'ignorent pas les discussions internes à la chimie, mais restent focalisés sur leur objectif principal qui est de proposer un cadre conceptuel alternatif pour penser la vie, l'esprit et la liberté humaine.

Je tiens à souligner en guise de transition que Liebig et de nombreux chimistes font appel aux idées de motricité et de communication du mouvement afin d'évoquer la force vitale, la putréfaction ou la transformation chimique. C'est cette notion de transfert de mouvement en lien avec la causalité, car il s'agit bien d'identifier les *causes* des phénomènes, que je vais développer dans le prochain paragraphe en vue de comprendre comment ces émergentistes ont mis en relation le concept d'émergence avec la chimie.

3.3.2 La causalité comme transfert de mouvement : « dynamique » et vie

Un autre argument de poids des vitalistes va être bousculé à cette époque, notamment la thèse de la « génération spontanée ». Contre Félix Pouchet (1800-1872), Louis Pasteur (1822-1895) parvient à établir que ce phénomène de génération est dû à la présence de larves microscopiques dans la farine avant même l'insertion de celle-ci dans les pots³²⁵. C'est tout le sens de l'expérience des flacons à col de cygne réalisée devant l'Académie des sciences en

³²⁵ PASTEUR, Louis. *Œuvres de Pasteur Louis, Tome II, Fermentations et Générations dites Spontanées*, Œuvres réunies par Pasteur Vallery-Radot, Masson et Cie, Paris, 1922. J'ai travaillé à partir de la version disponible sur le site Gallica.

1864 dans le grand amphithéâtre de la Sorbonne que d'établir comment cette astuce technique empêche les germes d'atteindre le liquide nourricier³²⁶. Est-ce pour autant que le recours à la génération spontanée disparaîtra du jour au lendemain ? Non, il persistera même encore pendant des années ! Il faut se rappeler que la définition d'un microbe est en jeu à cette époque et que, par ailleurs, Pasteur est lui-même accusé de vitalisme par des chimistes comme Liebig !

Nous mesurons bien toute la complexité de cette époque et la nécessité, comme le souligne Bruno Latour, de resymétriser les études en histoire des sciences afin d'éviter les démarcations hâtives qui font que les uns auraient raison à jamais alors que les autres disparaissent dans le flou de leurs erreurs. Ce qu'il faut retenir dans le cadre de mon étude, c'est la multiplication, en particulier dans la deuxième moitié du XIX^{ème} siècle, des expérimentations qui mettent en difficulté les thèses vitalistes et poussent ainsi leurs partisans à remanier leurs arguments, à substituer de nouveaux raisonnements à des anciens, et à proposer de nouvelles versions du vitalisme.

Un autre débat lié à la question de la vie a lieu et concerne l'activité optique des composés chimiques. La distinction entre ce qui est vivant d'une part et ce qui reste seulement chimique de l'autre est en jeu. Pasteur remarque que les produits chimiques fabriqués en laboratoire sont souvent dépourvus d'activité optique alors qu'ils sont synthétisés à partir d'éléments naturels qui, le plus souvent, existent sous une forme d'isomères optiques³²⁷. Par ailleurs, il sépare en 1848 les deux formes dextrogyre³²⁸ et lévogyre du tartrate double de sodium et d'ammonium en utilisant des moisissures. Le tartrate double est d'abord optiquement inactif car il contient, nous le savons aujourd'hui, la même concentration des deux isomères lévogyre et dextrogyre. A mesure que la moisissure agit au cours de la fermentation, le plan de polarisation de la lumière polarisée se déplace jusqu'à ce que la déviation soit maximale à la fin de la fermentation. Le vivant différencie donc les isomères optiques, il sépare, transforme

³²⁶ LATOUR, Bruno. « Pasteur et Pouchet : hétérogénéité de l'histoire des sciences », in *Eléments d'histoire des sciences*, SERRES, Michel (Dir.), Bordas, Paris, 1989, pp. 423-445. LATOUR, Bruno. *L'espoir de Pandore*, op. cit., Chapitre 5 : Pasteur et l'historicité des choses, pp. 151-181.

³²⁷ Deux corps chimiques peuvent faire tourner le plan de polarisation d'une lumière polarisée différemment si leurs structures diffèrent seulement par leur géométrie, ils sont dans ce cas qualifiés d'isomères optiques.

³²⁸ Une molécule dextrogyre, du latin *dexter* qui signifie droite, a la propriété de dévier le plan de polarisation de la lumière polarisée vers la droite d'un observateur qui reçoit la lumière, contrairement à une molécule lévogyre, du latin *laevus* qui signifie gauche, qui fait tourner ce même plan vers la gauche du même observateur. Les chimistes mesurent le *pouvoir* rotatoire de chaque isomère optique ; encore une expression qui montre à quel point ils considèrent la matière comme *active* et dotée de capacités à agir.

et trie les corps chimiques³²⁹. Toujours est-il que la question du critère qui permettrait de distinguer le chimique du vivant reste posée tout au long du XIX^{ème} siècle et durant la première partie du XX^{ème} siècle. A ce propos, le caractère vivant des ferments est lui-même en jeu et fait l'objet de nombreux débats prenant pour ancrage l'optimisation industrielle de la fermentation alcoolique, les travaux des botanistes et ceux des physiologistes. Pasteur écrit par exemple que « la levure avait été regardée comme un principe immédiat des végétaux, qui avait la propriété de précipiter en présence des sucres fermentescibles. »³³⁰

Liebig n'est pas pour autant convaincu et propose une explication qui fait tenir ensemble la chimie et le transfert de mouvement. Il écrit :

« L'impulsion une fois communiquée, le mouvement persiste. Ainsi, quand la fermentation a commencé dans un suc végétal, dans le lait, dans l'urine, dans la chair musculaire, l'oxygène, cause première du phénomène, peut être désormais complètement exclu du contact de ces substances : la fermentation n'en continuera pas moins sans éprouver d'interruption. La première molécule, dont les atomes sont mis en mouvement par l'action chimique de l'oxygène, se trouve en contact avec d'autres molécules qui ont une composition semblable ou différente. Le mouvement qui a lieu dans le sein même de cette molécule, agit à la manière d'un choc sur les atomes qui la touchent immédiatement. Maintenant le mouvement de la première molécule peut se propager au loin ou s'arrêter : cela dépend uniquement du degré d'intensité avec lequel l'attraction s'exerce entre les atomes des molécules en repos. Si le mouvement est plus puissant que la résistance, il se communiquera à une deuxième molécule : dans celle-ci, les atomes vont se mouvoir d'une manière tout à fait semblable et dans la même direction que les atomes de la première molécule. De l'identité du groupement atomique résultera l'identité des produits : le mouvement ou la métamorphose de la seconde molécule se propagera successivement à la troisième, à la quatrième, enfin à tous les atomes composés qui se trouvent dans le liquide. Si la résistance ou la force qui maintient réunis les éléments des atomes composés, est plus puissante que la cause qui tend à produire un changement dans la situation de ces atomes et dans leur mode d'arrangement, c'est-à-dire qui tend à opérer leur séparation et la formation de nouveaux produits, l'impulsion communiquée ira en s'affaiblissant jusqu'à ce qu'elle s'éteigne peu à peu.»³³¹

Liebig maintient donc que la moisissure est une conséquence de la pourriture et non sa cause comme tendent, au contraire, à le penser, dès la fin des années 1830 et sur une base empirique, l'ingénieur polytechnicien Cagniard de la Tour, le physiologiste des végétaux Theodor Schwann, le botaniste et spécialiste des algues Friedrich Traugott Kützing, ainsi que

³²⁹ PASTEUR, Louis ; VAN'T HOFF, Jacobus Henricus & WERNER, Alfred. *Recherches sur la dissymétrie moléculaire (1860-1883)*, Christian Bourgois, Collection Epistémé, Paris, 1986.

³³⁰ PASTEUR, Louis. *Œuvres de Pasteur Louis, Tome II, Fermentations et Générations dites Spontanées, op. cit.*, p. 83.

³³¹ LIEBIG, Justus. *Lettres sur la chimie, op. cit.*, pp. 153-154.

le spécialiste de la germination Pierre Jean François Turpin. Cagniard de la Tour écrit par exemple :

« La levure de bière (...) est un amas de petits corps globuleux susceptibles de se reproduire, conséquemment organisés, et non simplement une substance organique ou chimique, comme on le supposait ; 2° que ces corps paraissent appartenir au règne végétal et se régénérer de deux manières différentes, et 3° qu'ils semblent n'agir que sur une dissolution de sucre autant qu'ils sont en état de vie : d'où l'on peut conclure que c'est très probablement par quelques effets de leur végétation qu'ils dégagent de l'acide carbonique de cette dissolution et la convertissent en une liqueur spiritueuse. »³³²

La fermentation dépend donc de l'activité d'êtres vivants et non de processus chimiques spontanés issus de la matière inerte. La question des liens entre la chimie et le vivant ne va donc pas de soi à l'époque où les émergentistes s'essayent à penser le rapport de la vie à la chimie en termes non réducteurs. Pour autant, comme le signalent Bernadette Bensaude-Vincent et Isabelle Stengers, Liebig et de nombreux chimistes s'intéressent à la fermentation non pas en raison de son rapport à la question de la vie, mais plutôt par rapport à la question de la « force catalytique » soulevée par Berzélius en 1839³³³. Cette force se manifeste par la seule présence du corps dans un milieu réactionnel afin de provoquer une transformation, et non par son « affinité » vis-à-vis des autres réactifs. Liebig, bien que vitaliste, oppose à cette force « catalytique » trop semblable, à son goût, à la force « vitale » (expression qu'il n'en continue pas moins d'utiliser dans ses textes), l'hypothèse d'une transmission de mouvement du corps responsable de la catalyse vers les réactifs. Selon lui, la levure est un corps en décomposition dont les mouvements accompagnent la transformation des corps fermentescibles par contact comme l'exprime explicitement la citation précédente. Par ailleurs, l'idée de lier la vie non à des substances chimiques ayant une activité spécifique, mais à un *mouvement* est prise très au sérieux par les physiologistes à cette époque comme le rappellent Bernadette Bensaude-Vincent et Isabelle Stengers en se référant aux recherches du biochimiste et historien des sciences Joseph Stewart Fruton³³⁴. La vie apparaît être une activité permanente bien plus dense et dynamique que les corps chimiques contenus dans les flacons.

Cette distinction sera reprise par la plupart des émergentistes pour souligner la *nouveauté qualitative* de la vie, c'est-à-dire, selon eux, la radicalité du vivant par rapport à l'inerte. Mais

³³² CAGNIARD DE LA TOUR, Charles. « Mémoire sur la fermentation vineuse, présenté à l'Académie des sciences le 12 juin 1837 », *Annales de chimie et de physique*, 2^e série, t. 68, 1838, pp. 206-222. J'ai travaillé à partir de la version consultable sur Google Books. La citation provient de la page 221.

³³³ BENSAUDE-VINCENT, Bernadette & STENGERS, Isabelle. *Histoire de la chimie, op. cit.*, Chapitre 27 : Quelle chimie pour le vivant ?, pp. 269-276.

³³⁴ FRUTON, Joseph Stewart. « Contrasts in Scientific Style: Research Groups in the Chemical and Biochemical Sciences », *American Philosophical Society*, Philadelphia, 1990.

la connaissance de cette vie passe par la chimie qui ne cesse d'établir *l'hétérogénéité active* des ingrédients qui la rendent possible, notamment à la fin des années 1880, lorsqu'il sera établi que le protoplasme possède une composition bien plus complexe que celle prévue par Thomas Henry Huxley. A la simple substance azotée, homogène, semi-fluide, commune à tous les organismes vivants proposée par Huxley, succède un ensemble bariolé de protéines et de phospholipides. La synthèse de l'urée a laissé entrevoir la possibilité d'une synthèse des molécules appartenant au monde vivant à partir des molécules appartenant au règne minéral. Un espoir de type mécaniste peut être défendu par les tenants d'une synthèse totale des molécules. Par ailleurs, le débat reste ouvert entre ceux qui, à l'instar de Ernst Heinrich Philipp August Haeckel (1834-1919), voient en la théorie protoplasmique une vision moniste et mécano-causale de la matière organique et soutiennent que l'origine de la vie est déterminée par des facteurs physiques et chimiques comme la lumière, la présence d'oxygène, l'eau et le méthane ; et ceux qui, à l'instar de Lionel Smith Beale (1828-1906), soutiennent que les parties élémentaires des tissus des êtres vivants consistent en une substance active, vivante, croissante, qualifiée de « matière germinale », et en une matière formée à partir d'elle. Pour ces partisans du vitalisme, la matière germinale est active, formative et vivante. La matière « formée » (notre phénotype) peut avoir une grande gamme de caractères, mais est incapable de croissance, de multiplication et de conversion : elle appartient au monde de la physique et de la chimie.

Pour revenir à présent à mon travail, je tiens à souligner que c'est à une conception « dynamique » de la matière que vont se rattacher les émergentistes britanniques qui, même si elle ne fait pas référence à une force vitale, prend en compte la notion de localisation des entités dans l'espace, les forces que ces corps exercent les uns sur les autres, le rôle de la chimie et la notion de transfert de mouvement.

Alexander Bain (1818-1903) décrit le transfert d'énergie d'un sucre à la langue, d'un muscle aux molécules qui se mettent en mouvement. Il décrit le langage et les raisonnements des scientifiques en recourant à de très nombreux exemples issus de la chimie, de la physique et de la physiologie. Il étudie les liens entre ce qu'il estime être les trois types de forces : la chaleur, la force chimique, et l'électricité³³⁵. Il s'agit d'une *approche de la causalité en termes de transfert d'énergie ou de force*³³⁶. Bain ne compare nullement, soit dit en passant, ces trois

³³⁵ BAIN, Alexander. *Logic, Part second: Induction*, Longmans, Green, Reader, & Dyer, London, 1870, chapitre 4 : « Law of causation », pp. 15-41.

³³⁶ Pour plus de détails sur la conception de causalité en termes de transfert d'une grandeur qui se conserve, je renvoie le lecteur au remarquable livre de KISTLER, Max. *Causalité et lois de la nature*, Vrin, Paris, 1999.

forces à la quatrième force évoquée par Liebig, c'est-à-dire à la « force vitale », lorsqu'il étudie dans le livre V, au chapitre 4, la « logique » de la biologie³³⁷. Il définit la vie comme un ensemble de changements, simultanés et successifs, en vue d'obtenir un résultat défini et en lien avec des circonstances extérieures. Il écrit : « la vie est l'ajustement continu de relations internes à des relations externes »³³⁸. Il considère que les corps vivants sont constitués d'éléments qui sont également commun à ceux de la matière inorganique et met ensuite l'accent sur la structure organisée qui singularise les vivants. Cette conception relationnelle utilise la chimie pour caractériser le vivant et non pour le réduire à une simple machine comme le fait Descartes. Bain est parfois assimilé au mouvement émergentiste britannique, à mon sens à juste titre, car ses travaux sont en phase avec ceux de Mill. Il s'intéresse tout comme lui à la logique et aux raisonnements et refuse le réductionnisme. La « mécanique » vivante est tellement complexe qu'il n'est pas possible d'appliquer un déterminisme radical. Bain rejette par ailleurs tout autant la force vitale et écrit :

« Pour autant que nous sachions, il n'y a rien de spécial à propos de la Force, ou de l'énergie dans les corps vivants, et ce quelle que soit leur forme. En ce qui concerne la Collocation, elle est ce qui caractérise la structure organisée. Il n'est pas correct de parler de Force Vitale en tout autre sens que celui des forces moléculaires et chimiques agissant dans une situation nouvelle. Il serait strictement rigoureux de parler de Collocation Vitale des éléments, dans laquelle les forces moléculaires prennent de nouvelles formes tout en respectant la loi fondamentale de la conservation [de l'énergie ou du mouvement]. Ainsi la force d'un nerf est-elle quelque chose de nouveau, non par rapport à sa dérivation par rapport à un équivalent de force antécédent, mais en raison de la particularité de la structure du nerf qui conduit à un nouveau mode de manifestation de la force. »³³⁹

Ce passage est très intéressant, il est une des rares occurrences de la notion de force vitale dans le livre, si nous mettons à part quelques rares utilisations du mot « vitalité » qui ont à peu près le même sens sous la plume de Bain. La force vitale est remplacée par des forces chimiques et moléculaires, et c'est la collocation qui, liée à une structure locale particulière,

Kistler n'y analyse pas en détail la prise de position des émergentistes mais montre la grande richesse des notions de causalité en particulier au XX^{ième} siècle, tout en défendant son approche en termes de transfert.

³³⁷ BAIN, Alexander. *Logic, Part second: Induction, op. cit.*, Book V: Logic of the sciences, Longmans, Green, Reader, & Dyer, London, 1870, Chapter 4: Logic of biology, pp. 257-275.

³³⁸ *Ibid.*, p. 257 : « Life is the continuous adjustment of internal relations to external relations. » (Ma traduction)

³³⁹ BAIN, Alexander. *Logic, Part second: Induction, op. cit.*, Book V: Logic of the sciences, Chapter 4: Logic of biology, p. 268 : « So far as concerns Force, or energy, in any shape, there is nothing special to living bodies. As regards Collocation, there is the peculiarity of the organized structure. It is not correct to speak of Vital Force in any other sense than the molecular and chemical forces, operating in a new situation. It would be strictly proper to speak of a Vital Collocation of elements, under which the molecular forces put on new aspects, although never inconsistent with the primary law of Conservation. Thus the nerve force is something new, not as regards its derivation from an antecedent equivalent of force, but as regards the singularity of the nerve structure, which leads to a new mode in the manifestation of the force. » (Ma traduction)

génère des relations inédites entre forces ; bref qui sous-tend la nouveauté sans qu'aucune réduction à un mécanisme radical soit envisageable. Je me demande même, dans quelle mesure, cette importance de la structure (locale ou globale) n'est pas déjà implicitement une expression de ce que les philosophes appelleront plus tard la « causalité descendante ». La structure du tout influence les relations entre forces. Les forces chimiques et moléculaires acquièrent une nouvelle forme, de nouveaux aspects dans cette structure. Sans elle, les effets qui résulteraient des forces chimiques et moléculaires ne seraient que la simple somme, tout à fait prédictible, des forces isolées.

Bain fait tenir ensemble la notion de collocation, les forces nouvelles liées à la structure, le transfert de mouvement, les sciences (physique, chimie, physiologie) et la « nouveauté ». Les principaux ingrédients sont ainsi réunis pour proposer et défendre un concept d'émergence. Il indique en outre que la conservation de la force (ou de l'énergie à certains moments du texte) permet d'expliquer beaucoup de phénomènes, mais laisse, pour l'heure, irrésolue la question de la collocation. Il centre son propos sur la notion de « pouvoir moteur » (« moving power ») et rajoute :

« Si nous considérons la causalité comme un transfert ou une redistribution d'une certaine quantité finie de pouvoir moteur, rien ne peut être plus simple que l'affirmation du principe [de conservation de la force] ; et, dans plusieurs cas, nous trouvons le calcul exact simple. Mais les circonstances dans lesquelles le transfert a lieu, la situation ou la *collocation* des matériaux en présence, peuvent avoir tous les degrés de complexité. »³⁴⁰

Les émergentistes ne font pas référence aux travaux chimiques qui prétendent avoir déconstruit le vitalisme, mais proposent en revanche une interprétation « dynamique » de la vie qui « émerge ». Pour ce faire, ils font appel à une causalité liée à la notion de transfert de mouvement. C'est dans une perspective semblable que Georg Henry Lewes (1817-1878) pose le cadre dans lequel il introduira le terme « émergence ». Ce dernier écrit en effet :

« Une solution cristalline sursaturée, ou certains composés explosifs, peuvent être transformés en cristal, ou en explosion, s'ils sont agités par des impulsions de l'air ; et ces mêmes impulsions de l'air agitant les molécules du mécanisme de l'audition produiront la sensation du son. Nous pouvons dès lors poser la question de savoir quelle ressemblance existe entre la Cristallisation, l'Explosion, et le Son ?, qui ne serait pas moins pertinente que celle de savoir quelle ressemblance existe entre le mouvement d'un agent extérieur et la sensation qu'il produit ? Ce n'est pas l'agent externe qui produit

³⁴⁰ BAIN, Alexander. *Logic, Part second: Induction, op. cit.*, p. 30 : « If we view causation as the transfer or the re-distribution of a certain definite amount of moving power, nothing can be simpler than the statement of the principle; and, in many instances, we find it easy to make the exact calculation. But the circumstances attending the transfer, the situation or *collocation* of the materials engaged, may have all degrees of complexity. » (Ma traduction, l'insistance est celle de l'auteur).

la sensation ; la sensation est la co-opération de cet agent avec le mécanisme des sens. Ce n'est pas l'impulsion de l'air qui produit la cristallisation ou l'explosion, mais sa co-opération avec les forces de la solution ou du composé. L'impulsion de l'air est absorbée par ces corps, et modifie leurs mouvements en se mélangeant à eux ; les mouvements moléculaires qui résultent de ce mélange acquièrent des trajectoires qui sont à l'origine de la forme géométrique des cristaux ; les mouvements moléculaires des gaz acquièrent une plus large étendue qui est manifestée par l'expansion soudaine liée à l'explosion ; de la même façon les mouvements moléculaires des tissus nerveux acquièrent une nouvelle direction et l'énergie libérée est manifestée durant le processus neural qui est la sensation. »³⁴¹

La notion de transfert de mouvement permet à Lewes de penser l'originalité de l'esprit et de la vie sans faire appel à la réduction mécaniste ou à une force vitale. Le défi est grand car si la causalité est comprise comme un transfert de mouvement, il reste à expliquer pourquoi certains phénomènes sont possiblement émergents. Il s'agit, en ce sens, de concilier une approche dynamique et une condition de non-prédictibilité, ou, pour parler avec Mill, de comprendre « l'entremêlement des effets »³⁴². Lewes considère qu'une chose n'est pas « donnée » et qu'elle s'inscrit dans une perspective cosmologique plus vaste :

« Mais lorsque nous tentons une explication analytique des conditions de la Pensée, tout ce à quoi nous pouvons accéder est la combinaison de faits élémentaires de la Sensibilité qui, dans leur spécificité, sont objectivement réductibles aux mouvements moléculaires participant au mécanisme nerveux. S'il apparaît que cette analyse ne permet pas de rendre compte de toutes les conditions de façon exhaustive et nous laisse toujours en présence d'un mystère non résolu, fait que j'admets et que je souligne bien volontiers, je rappelle cependant au lecteur que nous sommes confrontés précisément au même mystère lorsque nous évoquons les phénomènes des substances inorganiques. Pour autant que nous sachions, les forces qui agissent dans la Conscience sont les forces qui agissent dans l'Organisme ; et les forces qui agissent dans l'Organisme sont du même type que celles du Cosmos, la Force n'est partout rien d'autre qu'une *accélération de la masse*. Un courant d'énergie moléculaire

³⁴¹ LEWES, George Henry. *Problems of Life and Mind. First series: The foundations of a creed*, vol 2, Boston, Osgood R. and Company, 1875, p. 421 : « A supersaturated crystalline solution, or certain explosive compounds, may be transformed into crystals, or explosions, if agitated by aerial pulses; and these same aerial pulses agitating the molecules of the auditory mechanism will produce the sensation of sound. We may then ask, What resemblance is there between Crystallization, Explosion, and Sound? which would be quite as pertinent an inquiry as that of What is the resemblance between the motion of some external agent and the sensation it produces ? It is not the external agent which produces the sensation; the sensation is the co-operation of that agent with the sensory mechanism. It is not the aerial pulsation which produces the crystallization or the explosion, but its co-operation with the forces of the solution or the compound. The aerial motion is absorbed by the bodies, and modifies their motions by blending with them; the result of this blending is that the molecular movements of the solution acquire definite paths, which give the geometrical forms of crystals; the molecular movements of the gases have acquired a wider sweep, which is manifested in the explosion of sudden expansion; the molecular movements of the nervous tissue have in like manner acquired a new direction, and the liberated energy is manifested in a neural process, which is sensation. » (Ma traduction)

³⁴² MILL, John Stuart. *Système de logique déductive et inductive. Exposé des principes de la preuve et des méthodes de recherche scientifique*, Volume 1, *op. cit.*

provenant de la grande source cosmique traverse l'organisme, et retourne à l'océan d'où il provient. L'organisme est une unité dans la grande somme des choses [du cosmos]. La continuité de l'existence ne connaît aucune exception. Notre vie est un moment d'une vie plus large. »³⁴³

Concilier la continuité des forces, la diversité des transferts et la spécificité des « émergents » est le défi majeur de Lewes. Pour ce faire, Lewes reprend la notion de processus très largement débattue au XIX^{ème} siècle, entre autres personnes, par les transformistes et les partisans du fixisme, mais aussi, nous l'avons vu, par Lamarck et Darwin. Si ces derniers, en tant que biologistes, considèrent la vie comme une « donnée » qu'ils cherchent à caractériser sans nécessairement en rendre compte d'un point de vue analytique, ils s'opposent sur des questions fondamentales en partie liées au processus vital lui-même. Lamarck pense la vie selon la durée alors que Darwin pense l'interdépendance des espèces, c'est-à-dire la pluralité des formes de vie en rapport les unes avec les autres. Lewes s'inscrit donc dans cette discussion complètement ouverte et incertaine. Le cours d'un processus exerce une influence sur le processus lui-même, suggère-t-il. L'évolution a lieu dans un « plan d'immanence » pour parler avec Deleuze et Guattari, même si ces derniers utilisent cette expression dans un autre cadre pour souligner la coexistence de concepts, c'est-à-dire ce qui tient ces concepts ensemble à un moment donné dans une culture donnée³⁴⁴. Ce « plan d'immanence », cet effet du processus sur son propre devenir, la prise en compte du devenir lui-même dans son irréductibilité, sont autant de traces qui révèlent la distance prise par Lewes par rapport à tout transcendantalisme et toute forme de « substantialisme ».

Le processus est donc ouvert, et cette ouverture donne accès à un événement ; bref à une émergence. Le nouveau est possible car, d'abord, une chose est une collection, par définition ouverte, d'attributs, et parce qu'elle entre ensuite dans des processus de transformation (ou d'évolution) qui n'en sont pas moins ouverts. La notion de causalité par transfert de mouvement lui permet de lier l'ensemble de ses arguments en un tout cohérent. Si la vie et l'esprit ne sont pas des « choses », leur définition n'en dépend pas moins également des

³⁴³ LEWES, George Henry. *Problems of Life and Mind. First series: The foundations of a creed, op. cit.*, pp. 413-414 : « But when we attempt an analytical explanation of the conditions of Thought, all that we can reach is the combination of elementary facts of Sensibility which in their turn are objectively reducible to molecular movements in the nervous mechanism. If it be said that this analysis fails to exhaust all the conditions, and still leaves us in presence of an unsolved mystery, I admit and emphasize the fact, but remind the reader that precisely the same mystery confronts us when we are dealing with the phenomena of inorganic substances. So far as knowledge reaches, the forces at work in Consciousness are the forces at work in the Organism; and the forces at work in the Organism are the same in kind as those in the Cosmos: there, as here, Force is nothing but *mass acceleration*. A stream of molecular energy flows through the organism from the great cosmic source, and returns to the ocean whence it came. For the organism is but an unit in the great sum of things. The continuity of Existence admits no break. Our life is a moment in the larger life. » (Ma traduction, l'italique marque l'insistance de l'auteur).

³⁴⁴ DELEUZE, Gilles & GUATTARI, Félix. *Qu'est-ce que la philosophie ?*, op. cit., Chapitre 2, pp. 38-59.

relations avec le monde. En ce sens, la vie et l'esprit sont donc, à leur tour, constitutivement ouverts car définis par un ensemble, provisoire, de relations avec un monde lui-même en devenir. La réduction suppose la fermeture, une essence ; l'émergence suppose l'ouverture d'une situation, le provisoire d'un collectif d'attributs, l'inexhaustible d'une dépendance *de fait* à un ensemble, flexible, de relations.

Au-delà de l'étude des raisonnements scientifiques et des liens qu'ils partagent et par-delà les questions liées à l'apparition de la vie, à l'évolution des espèces et à la place de l'esprit dans la nature, qui constituent véritablement le cœur des travaux des émergentistes britanniques, se profile une autre forme de métaphysique qui tente de se dispenser de la notion « d'essence » et qui focalise son attention sur l'innovation, l'évolution, le mouvement, et la causalité comme transfert. Avant de conclure cette partie, je souhaite évoquer un dernier point qui me paraît pertinent pour rendre compte du contexte dans lequel ces mises en relation ont été opérées. Il concerne les débats qui ont lieu à l'époque à propos des machines et des organismes.

Bain évoque une machine ou un mécanisme à l'œuvre dans le vivant sans pour autant réduire la vie à une mécanique bien huilée. L'organisme est, pour les mécanistes, une machine dont la détermination totale passe par la connaissance des parties et de leurs mouvements relatifs. Son utilisation équivalente des termes « mécanisme ou machine » à propos du vivant est intrigante, elle ne va pas de soi mais souligne que la notion de mécanisme elle-même est en jeu à son époque. Si, selon Canguilhem, Descartes considère la mécanique comme une science des machines³⁴⁵, il est possible de la considérer aussi comme une science qui, avec l'astronomie, a affaire aux mouvements célestes et à l'action des forces. Bref, les notions de machine, de mécanisme, de mécanique y compris celle de « milieu » sont en pleine évolution au XIX^{ème} siècle, tout comme le sont les notions d'atome, de molécule, de corps simple, et d'élément. Le travail des émergentistes est ancré dans ces mouvements sémantiques. Revenons à cette notion de mécanisme et au lien entre l'organisme et la machine. Si comme l'écrira plus tard Canguilhem :

« Un mécanisme, c'est une configuration de solides en mouvement telle que le mouvement n'abolit pas la configuration. Le mécanisme est donc un assemblage de parties déformables avec restauration périodique des mêmes rapports entre parties. L'assemblage consiste en un système de liaisons comportant des degrés de liberté déterminés : par exemple, un balancier de pendule, une soupape sur came, comportent un degré de liberté ; un écrou sur axe fileté en comporte deux. La réalisation matérielle de ces degrés de liberté consiste en guides, c'est-à-dire en limitations des mouvements de

³⁴⁵ CANGUILHEM, Georges. *La connaissance de la vie, op. cit.*, Partie III, Chapitre 2 : « Machine et organisme », p. 140.

solides au contact. En toute machine, le mouvement est donc fonction de l'assemblage, et le mécanisme, de la configuration. »³⁴⁶

Cette configuration n'est pas sans rappeler la « collocation » qu'évoquent Mill et Bain. Et pourtant, l'un comme l'autre rejettent l'idée que le corps vivant résulte de mécanismes purement physiques ou chimiques. A l'idée de collocation n'est pas associée l'idée de mécanisme radical mais plutôt celle d'apparition d'un nouveau mode d'existence et d'efficience de forces et de mouvements liés à une structure (configuration). En d'autres termes, à l'idée de collocation sont associées les idées de *nouvelles* lois ou de modes d'action propres à cette collocation. Ces lois sont en outre pensées comme non prédictibles à partir des lois de la physique et de la chimie en général, ou de ces mêmes lois considérées appliquées à d'autres collocations dans un autre domaine d'existence. L'évolution fait apparaître de nouveaux *organismes*, ces « émergents » ne sont pas des machines mais, bel et bien, des vivants inédits dotés de caractéristiques réelles (non-épiphénoménales) et totalement irréductibles aux modes d'organisation qui ont existé avant eux. Si le terme « collocation » est un terme lié aux notions d'espace et de structure, s'il reste attaché, au moins en partie, aux actions de forces exercées dans un cadre structural particulier, cette notion « mécanique » n'en reste pas moins rattachée à celles de nouveauté et d'émergence. Cette articulation est surprenante et met en relief la volonté de Mill et Bain d'aller au-delà du mécanisme radical.

C'est dans ce cadre de discussion à propos de la différence entre un mécanisme biologique et un organisme vivant que s'effectue aussi la mise en relation de la chimie avec le concept d'émergence. La chimie, au même titre que la physiologie, servira à mettre en lumière les qualités et propriétés « émergentes » de cet organisme, et ce en termes, non réducteurs, de transferts d'énergie de mouvements, de relations et de structures. Les émergentistes écrivent à une époque où les transferts d'énergie, les relations entre les espèces vivantes, et l'importance de la structure en chimie organique sont discutées ; bref ne vont pas de soi. Je propose d'étudier à présent, au fil des textes, comment chaque auteur a relié, à sa façon, la chimie à l'émergence.

³⁴⁶ CANGUILHEM, Georges. « Machine et organisme », in *La connaissance de la vie, op. cit.*, p. 131.

3.4 Composition des causes et rejet de l'essence

3.4.1 Mill et Lewes : De la collocation à la coopération

Dans son livre *A System of Logic*, Mill pose le problème de l'émergence en termes de causalité en s'inspirant du modèle additif de composition des forces utilisé en mécanique classique. Il existerait, selon Mill, une *causalité de type mécanique*, « a mechanic mode of causation » selon ses propres termes, pour laquelle l'effet global d'un collectif de forces est équivalent à la somme des effets des mêmes forces considérés isolément. La résultante des forces est représentée par un vecteur unique qui est la somme de toutes les composantes. Bref, les parties, les forces individuelles dans ce cas, sont sans effet les unes sur les autres ; elles demeurent identiques dans le collectif qui les regroupe et un raisonnement purement déductif peut alors être mis en place pour décrire l'effet résultant de leurs actions conjointes ; bref, le tout est, dans ce cas, la *somme* de ses parties !

Mill évoque également une causalité de *type chimique*, « a chemical mode of causation » écrit-il, qui ne vérifie pas cette clause d'additivité, il écrit :

« La combinaison chimique de deux substances produit, comme on sait, une troisième substance, dont les propriétés sont complètement différentes de celles de chacune des deux substances séparément, ou de toutes deux prises ensemble. Il n'y a pas trace des propriétés de l'oxygène ou de l'hydrogène dans celles de leur composé, l'eau. La saveur du sel de plomb n'est pas la somme des saveurs de ses composants, l'acide acétique, le plomb ou ses oxydes³⁴⁷; et la couleur de la couperose bleue³⁴⁸ n'est pas un mélange des couleurs de l'acide sulfurique et du cuivre. Ceci explique pourquoi la Mécanique est une science déductive ou démonstrative, et la chimie pas. Dans l'une, on peut calculer les effets de toutes les combinaisons des causes, réelles ou hypothétiques, d'après les lois connues qui gouvernent ces causes quand elles agissent séparément, parce que ces causes, combinées comme séparées, observant les mêmes lois, ce qui serait arrivé en conséquence de chaque cause prise à part arrive encore quand elles se trouvent ensemble, et on n'a qu'à additionner les résultats. Il n'en est pas de même pour les phénomènes dont s'occupe spécialement la science chimique. Là, la plupart des uniformités auxquelles se conforment les causes agissant séparément, disparaissent entièrement quand elles sont réunies; et nous sommes hors d'état, du moins dans l'état actuel de la science, de prévoir, avant une expérience directe, le résultat d'une combinaison nouvelle. »³⁴⁹

³⁴⁷ Mill évoque la saveur sucrée du diacétate de plomb de formule $Pb(C_2H_3O_2)_2$.

³⁴⁸ Mill évoque la chalcantite, un minéral de sulfate de cuivre hydraté de formule $CuSO_4 \cdot 5 H_2O$. L'acide sulfurique fraîchement préparé est incolore tandis que l'oxyde de cuivre, CuO , est noir.

³⁴⁹ MILL, John Stuart. (1843). « A system of logic, ratiocinative and inductive: being a connected view of the principles of evidence and the methods of scientific investigation », in MILL, John Stuart. *Collected Works*, Vol VII, Toronto, 1973. J'ai travaillé également à partir de la version française disponible gratuitement sur le site de la bibliothèque numérique (Gallica) : MILL, John Stuart. *Système de logique déductive et inductive. Exposé des*

A l'absence d'additivité correspond *en pratique* une impossibilité de prédiction *relative* à un état de connaissance donné. Il semble donc que l'approche de Mill ne soit pas exclusivement d'ordre ontologique mais qu'elle soit, en partie au moins, d'ordre épistémique aussi bien. Par ailleurs, Mill laisse ouverte la possibilité d'une prédiction et d'une explication des transformations chimiques lorsque les scientifiques auront acquis de nouvelles connaissances et seront capables de mieux les articuler en termes de causalité et de composition des causes. Le passage suivant apporte des éclairages, Mill y fait recours à la notion d'interférence issue de la physique de son époque (interférences mécaniques à la surface d'un lac, interférences sonores et lumineuses, sont connues):

« Il y a donc un mode d'interférence mutuelle des lois de la nature dans lequel, lorsque des causes agissent concurremment annihilent leurs effets, chacune exerce pleinement son action suivant ses lois propres, comme agent séparé. Mais dans d'autres espèces de cas, les influences qui interviennent ensemble cessent entièrement, et des phénomènes complètement différents se manifestent, comme dans l'expérience des deux liquides qui, mélangés dans certaines proportions, deviennent instantanément, non point une quantité plus grande de liquide, mais une masse solide. Cette différence entre le cas où l'effet réuni des causes est la somme de leurs effets séparés, et le cas où il leur est hétérogène; entre les lois qui fonctionnent ensemble sans altération et les lois qui fonctionnent ensemble en faisant place à d'autres, est une *distinction fondamentale dans l'ordre de la nature*. Le premier cas, celui de la Composition des Causes, est le *fait général*; l'autre est toujours *spécial et exceptionnel*. Il n'y a pas d'objets qui n'obéissent, en quelques-uns de leurs phénomènes, au Principe de la Composition des Causes ; il n'y en a pas qui ne reconnaissent des lois qui s'accomplissent régulièrement dans quelque composition qui se trouve. »³⁵⁰

Mill se place résolument dans une perspective ontologique centrée sur les notions de loi de la nature et de leur combinaison. Par ailleurs, la perspective d'une déduction d'un phénomène à partir de ses lois est clairement exprimée au fil du texte. En parlant des végétaux ou des corps chimiques, Mill souligne : « ces corps continuent comme auparavant d'obéir aux lois chimiques et mécaniques, tant que l'action de ces lois n'est pas contrecarrée par des *lois nouvelles* qui les gouvernent comme être organisés »³⁵¹. A la composition des causes succède la composition des lois. Des « lois nouvelles » apparaissent au sein de l'entité formée et ses lois interagissent avec les lois de la physique et de la chimie. La *nouveauté* résulte de cette coexistence de lois hétérogènes et de leur interaction. Le corps, végétal ou chimique, est le lieu où émerge une *nouvelle* loi à laquelle le corps en question doit sa singularité et aussi un

principes de la preuve et des méthodes de recherche scientifique, Volume 1, 3^{ème} édition traduite de la sixième édition anglaise par Louis Peisse, Louis Alcan Editeur, Paris, 1889, pp. 406-407.

³⁵⁰ MILL, John Stuart. *Système de logique déductive et inductive. Exposé des principes de la preuve et des méthodes de recherche scientifique*, op. cit., pp. 409-410. L'usage de l'italique marque mon insistance.

³⁵¹ *Ibid.*, p. 410.

nouveau mode d'existence et d'action. Mill rajoute : « En somme, lorsqu' a lieu un concours de causes qui met en jeu des lois nouvelles, n'ayant d'analogie avec aucune de celles qui se manifestent dans l'action des causes séparées, les lois nouvelles tout en suspendant une partie des autres, peuvent coexister avec une autre partie des autres, et même combiner l'effet de ces lois avec le leur propre »³⁵². Mill pense donc la nouveauté en termes de composition des lois : une loi nouvelle caractérisant un existant (végétal ou échantillon chimique visible à notre échelle) interfère avec d'autres; en ce sens la nouveauté permet d'agir ; ces nouvelles lois *agissent* sur les autres, c'est-à-dire sont à l'origine de phénomènes nouveaux. Dans le cas où les effets sont hétérogènes aux causes, Mill introduit les notions d'effets et de lois « hétéropathiques » afin de les différencier des effets et lois « homopathiques » qui vérifient le principe de composition. S'il affirme l'existence de « lois nouvelles » du tout par rapport à ses parties, il n'en reste pas moins attentif aux possibilités d'une déduction du tout à partir de lois sous-jacentes. A propos des « lois » ou « effets » nouveaux, il rajoute à propos de l'eau :

« Lorsque les lois des agents primitifs cessent complètement et qu'il se manifeste un phénomène tout à fait hétérogène (par exemple, deux substances gazeuses, l'hydrogène et l'oxygène, perdent leurs propriétés originelles et produisent une substance appelée eau), le fait nouveau peut, dans ce cas, être soumis à l'expérimentation comme tout autre phénomène; et les éléments qu'on dit être ses composants peuvent être considérés simplement comme des agents de sa production, comme des conditions de sa manifestation, comme des faits qui complètent sa cause. Les *effets* du nouveau phénomène (les *propriétés* de l'eau par exemple), l'expérimentation les découvre aussi facilement que les effets de toute autre cause. Mais la détermination de sa *cause*, c'est-à-dire de la combinaison particulière des agents dont il résulte, est souvent assez difficile. (...) aucune expérience sur l'hydrogène et l'oxygène séparés, ni rien de ce qu'on sait de leurs lois, ne nous eût conduit à inférer déductivement qu'ils produiraient de l'eau. Il nous faut une expérimentation spécifique sur les deux agents combinés. »³⁵³

Ce recours à une « expérimentation spécifique » sur le tout formé par les « agents combinés » marque la limite de la prédiction en l'état des théories contemporaines à Mill. La connaissance des propriétés du tout est empirique et *a posteriori*, elle n'est nullement *a priori* et déductible de lois générales de la nature. Cette limitation est provisoire, Mill rajoute :

« Ainsi il n'y a pas à désespérer d'élever la chimie et la physiologie au rang des sciences déductives; car, quoiqu'il soit impossible de déduire toutes les vérités chimiques et physiologiques des lois ou propriétés des substances simples ou agents élémentaires, elles pourraient être déduites des lois

³⁵² *Ibid.*

³⁵³ *Id.*, pp. 492-493. L'italique marque l'insistance de l'auteur. L'hydrogène et l'oxygène évoqués par Mill correspondent au dihydrogène et au dioxygène.

qui apparaissent quand ces éléments sont réunis ensemble en un petit nombre de combinaisons pas trop complexe. »³⁵⁴

Un déplacement de la déduction se produit, la base permettant de déduire les caractéristiques de l'entité n'est pas constituée des parties matérielles (ingrédients chimiques en quantités données) mais des lois à propos de ces ingrédients. Mill envisage la possibilité d'une future déduction nomologique lorsque les connaissances scientifiques seront suffisamment développées. Par ailleurs, la connaissance empirique des nouvelles lois peut permettre d'agir et de proposer de nouvelles expérimentations; bref de poursuivre la recherche en chimie. Il précise :

« Jusqu'ici, c'est en chimie qu'on a le moins réussi à *réduire les lois particulières à des lois générales dont elles découleraient et seraient déductibles*. Mais, il y a, même en chimie, des circonstances qui permettent d'espérer qu'on découvrira un jour ces lois. Sans doute, les propriétés diverses d'un composé chimique ne représenteront jamais la somme des propriétés des éléments séparés; mais il peut y avoir entre les propriétés du composé et celles des éléments *quelque rapport constant*, qui, une fois constaté par une *induction suffisante*, nous mettrait à même de *prévoir*, avant l'expérience, quelle espèce de composé résultera d'une combinaison nouvelle, et de déterminer, avant de l'avoir analysée, la nature des éléments dont une substance nouvelle est composée. »³⁵⁵

Mill précise certaines « circonstances qui permettent d'espérer qu'on découvrira un jour ces lois » en évoquant la loi des proportions définies et la généralisation proposée par Dalton qu'il appelle « théorie atomique ». Il fait également référence aux « propriétés communes » à certaines combinaisons d'acide et de base et rappelle le travail de Berthollet sur la décomposition mutuelle de deux sels solubles produisant un composé insoluble ou moins soluble que les deux premiers. Il précise enfin l'importance de la loi « d'isomorphisme » à propos de l'identité des formes cristallines qui ont en commun certaines particularités de composition chimique. Ce faisant, il insiste sur la recherche d'invariants au cours des transformations chimiques (« quelque rapport constant ») tout en restant assez vague sur le degré d'avancement et de stabilisation de ces travaux (« une fois constaté par une induction suffisante »). Cette notion de rapport n'est pas si éloignée, soit dit en passant, des notions contemporaines de corrélation ou de survenance³⁵⁶. Quel sera le seuil à franchir pour que, au

³⁵⁴ *Id.*, p. 411. L'italique marque mon insistance.

³⁵⁵ *Ibid.* L'italique marque mon insistance.

³⁵⁶ Terme dont le sens philosophique a été forgé par Davidson (1970) dans son étude de la relation entre le mental et sa « base » physique. Un aspect du monde survient sur un autre, si tout changement du premier implique nécessairement un changement du second. Le premier dépend directement du second sur lequel il survient tout en restant non réductible à cette base. Cette notion souligne la dépendance d'un tout à ses ingrédients en évitant l'élimination pure et simple du tout par la base de laquelle il « survient ». Se référer au

sein d'un collectif de chimistes ou plus largement au sein d'une « communauté » scientifique, la *preuve* de ces rapports constants soit suffisamment étoffée, pluralisée et *vérifiée* pour être *intersubjectivement acceptée* ? Mill ne répond pas à ce type de question mais propose, tout au long des deux volumes, une analyse détaillée et rigoureuse des modalités d'une analyse inductive ainsi que des conditions et limites d'utilisation des méthodes de recherche qui leur sont associées (méthode de concordance, méthode de différence, méthode des résidus, méthode des variations concomitantes, ainsi que les utilisations conjointes de certaines de ces méthodes). Le titre complet du livre n'est-il pas *Système de logique déductive et inductive. Exposé des principes de la preuve et des méthodes de la recherche scientifique* ?

Mill concentre son étude sur la *logique* inductive et non sur la production et l'articulation de certains raisonnements proposés par des chimistes, à un moment donné, en vue d'établir une réponse, à la fois cohérente et provisoire, à un problème précis dans un cadre d'action explicite. En ce sens, il développe une philosophie « analytique » des lois de l'induction et utilise les résultats des recherches chimiques de son époque pour illustrer voire approfondir son propos. En d'autres termes, il « analyse » les raisonnements des chimistes pour établir comment ils sont construits et pour évaluer l'importance des démarches inductives dans leurs travaux. Il faut garder à l'esprit que son enquête cherche à élucider comment un scientifique (physicien, physiologiste, chimiste, etc.) établit la preuve d'une découverte, d'un argument, ou celle de l'établissement d'une loi. Sa démarche s'inscrit donc dans un travail d'élucidation de la production d'un savoir normalisé et prend son point d'appui dans l'étude des raisonnements, en l'occurrence des chimistes, qu'il connaît bien, en tout cas au moins dans les grandes lignes. Il conclut :

« [E]n chimie, ces lois non encore découvertes de la dépendance des propriétés du composé relativement aux propriétés de ses éléments peuvent, réunies aux lois des éléments mêmes, fournir les prémisses à l'aide desquelles la science est destinée peut-être à devenir un jour déductive. »³⁵⁷

A System of Logic est un livre volumineux centré sur les notions de composition des causes et des lois, d'induction et de déduction. Ce livre, très argumenté à partir des connaissances scientifiques de son époque, propose une approche à la fois ontologique et épistémologique des « lois nouvelles » qui apparaissent dans des corps « nouveaux ». Pour utiliser un vocabulaire cher à de nombreux philosophes, ce travail est « ontologique » en ce qu'il fait référence au cas général de la composition des lois « dans l'ordre de la nature » ; et se révèle

texte : DAVIDSON, Donald. (1970). « Mental Events », in Davidson (1980), *Essays on Actions and Events.*, trad. Franç. P. Engel, *Actions et événements*, Paris, P.U.F., 1993.
³⁵⁷ *Id.*, p. 412.

« épistémique » à propos des cas que Mill juge « exceptionnels », à savoir la chimie ou de la physiologie. Il écrit, il est intéressant de le répéter : « *Il n'y a pas d'objets qui n'obéissent, en quelques-uns de leurs phénomènes, au Principe de la Composition des Causes*, il n'y en a pas qui ne reconnaissent des lois qui s'accomplissent régulièrement dans quelque composition qui se trouve. » Le caractère « exceptionnel » de la chimie vient de nouvelles lois et de leurs interactions avec des lois plus communes. Il n'en reste pas moins que ces lois vérifient le principe de composition dès lors qu'elles sont combinées à d'autres lois. Le principe rationnel de composition est général et universel mais les lois du domaine de la chimie ne peuvent être anticipées avant d'être connues par l'expérience, c'est bien la seule nuance ; une nuance cruciale pour penser la nouveauté des corps chimiques. Une question se pose dans le cadre de notre enquête : comment Mill met-il en relation la chimie avec le concept d'émergence ?

Avant de répondre à cette question, il est nécessaire de faire remarquer que Mill n'utilise pas le terme émergence dans ce livre. Selon Anne Fagot-Largeault³⁵⁸ et Achim Stephan³⁵⁹, ce terme est utilisé pour la première fois par George Henry Lewes en 1874 dans le tome II de son livre *Problems of life and Mind*³⁶⁰. Lewes distingue les faits « émergents », que nul ne peut exactement prédire à partir des conditions antérieures de l'expérience, des faits « résultants » qui sont prédictibles sur la base des conditions antécédentes. Lewes nomme effets « émergents » ce que Mill désigne par effets « hétéropathiques ». Il considère en outre que la tâche d'expliquer le processus d'engendrement des émergents, ou du moins de le caractériser *mathématiquement*, est précisément un travail *scientifique*³⁶¹. Lewes développe une perspective très proche de celle de Mill et évoque des opérations d'addition et de soustraction entre effets, là où Mill préfère se référer aux interférences, positives ou négatives, de ces mêmes effets entre eux. Dans le second tome de son livre *Problems of life and mind*, Lewes écrit:

« Bien que chaque effet soit la résultante de ses composants, autrement dit le produit de ses facteurs, nous ne pouvons pas toujours suivre les étapes du processus de façon à identifier ce qui, dans le produit des facteurs, renseigne sur le mode d'intervention de chaque effet individuel. Dans ce cas

³⁵⁸ FAGOT-LARGEAULT, Anne. « L'émergence », in *Philosophie des sciences*, tome II, ANDLER Daniel, FAGOT-LARGEAULT Anne & SAINT-SERNIN Bertrand (Dir.), *op. cit.*, p. 941.

³⁵⁹ STEPHAN, Achim. « Emergence. A Systematic View on its Historical Facets », in *Emergence or Reduction? Essays on the Prospects of Nonreductive Physicalism*, BECKERMANN Ansgar, FLOHR Hans & KIM Jaegwon (Eds.), Walter de Gruyter, Berlin, New York, 1992, pp. 25-48.

³⁶⁰ LEWES, George Henry. *Problems of Life and Mind. First series: The foundations of a creed*, vol 2, Boston, Osgood R. and Company, 1875. J'ai travaillé à partir de la version consultable en libre accès, à l'adresse électronique: <http://www.archive.org/details/problemsoflifemi1937lewe>

³⁶¹ FAGOT-LARGEAULT, Anne. « L'émergence », in *Philosophie des sciences*, tome II, ANDLER Daniel, FAGOT-LARGEAULT Anne & SAINT-SERNIN Bertrand (Dir.), *op. cit.*, p. 941.

précis, je propose de qualifier cet effet d'émergent. Il sort des « agentivités »³⁶² combinées, mais sous une forme qui ne permet pas de suivre le processus d'interaction des agents. »³⁶³

Ce qui est perdu est précisément le détail de la transformation, c'est-à-dire le suivi de l'action des agents les uns sur les autres ainsi que les changements graduels qui leur sont associés. Le cheminement est hors de portée, seul le résultat final, inédit et non résultant, est observable ou déterminable de façon empirique. Les éléments de départ et d'arrivée sont accessibles, parfois même certaines étapes intermédiaires, mais guère davantage. Lewes utilise des exemples issus de la mécanique céleste pour illustrer la notion d'effets résultants. Il écrit :

« Tout résultant est soit une somme, soit une différence des forces co-opérantes. Leur somme, lorsque leur direction et sens sont identiques ; leur différence, quand leur direction sont identiques et leurs sens opposés. Plus encore, tout résultant est clairement *prévisible* à partir de ses composants dans la mesure où ces derniers sont homogènes et commensurables. Il en va tout autrement en ce qui concerne les émergents. Dans ce cas, à l'addition d'un mouvement mesurable à un autre mouvement mesurable ou de choses à tout autre chose du même type, vient se substituer une *coopération entre choses de types différents*. Ce qui émerge des composants ne leur est en rien semblable mais leur reste *incommensurable*, et ne peut être *réduit* ni à leur somme ni à leur différence. Cependant, d'un autre côté, ce qui est émerge est semblable aux composants, ou, à strictement parler, s'identifie à ces composants: rien ne peut plus ressembler à la coalescence des composants que l'émergent qui en est la coalescence elle-même. Pour aussi différente que soit l'eau par rapport à l'hydrogène ou à l'oxygène considérés séparément, ou ensemble en l'absence de toute combinaison, rien ne peut plus être semblable à l'eau que leur combinaison, c'est-à-dire l'eau elle-même. »³⁶⁴

³⁶² Le terme « agentivité » existe en philosophie contemporaine en langue française. Bien que son utilisation dans le cadre de cette traduction soit sujette à discussion, je le préfère à ceux « d'activité », « d'actions », ou de « pouvoir d'action » pour deux raisons essentielles : (1) ces termes me paraissent ajouter une notion qui ne figure pas explicitement dans le texte de l'auteur, en particulier celle de « pouvoir d'action » ; (2) ils ne me semblent pas non plus refléter ce que la notion d'agentivité a d'original, voire de mystérieux, en ce sens que ce terme tente de faire tenir ensemble l'idée de processus d'interaction et d'individuation et celle, antithétique, d'identité du tout et des parties ; or cette association ne va pas de soi !

³⁶³ LEWES, George Henry. *Problems of Life and Mind, op. cit.*, Problem V: Force and Cause, Chapter 3: « The Identity of Cause and Effect, Resultants and Emergents », pp. 368-380 : « Although each effect is the resultant of its components, the products of its factors, we cannot always trace the steps of the process, so as to see in the product the mode of operation of each factor. In this case, I propose to call the effect an emergent. It arises out of the combined agencies, but in a form which does not display the agents in action (p. 368). » (Ma traduction)

³⁶⁴ LEWES, George Henry. *Problems of Life and Mind, op. cit.*, Problem V: Force and Cause, Chapter 3: « The Identity of Cause and Effect, Resultants and Emergents », p. 369 : « Every resultant is either a sum or a difference of the co-operant forces. Their sum, when their directions are the same; their difference, when their directions are contrary. Further, every resultant is clearly traceable in its components, because they are homogeneous and commensurable. It is otherwise with emergents, when instead of adding measurable motion to measurable motion, or things of one kind to other things of their kind, there is a co-operation of things of unlike kinds. (...)The emergent is unlike its components in so far as these are incommensurable, and it cannot be reduced either to their sum or their difference. But, on the other hand, it is like its components, or, more strictly speaking, it is these: nothing can be more like the coalescence of the components than the emergent which is their coalescence. Unlike as water is to hydrogen or oxygen separately, or to both when uncombined, nothing

Lewes insiste donc sur des « co-opérations » entre forces, il s'agit de caractériser le résultat de ces actions par rapport aux actions elles-mêmes. Pour ce faire, il associe la prévisibilité à l'homogénéité et l'imprévisibilité à l'hétérogénéité du produit par rapport aux ingrédients. Un effet résultant est « commensurable » aux forces desquelles il provient ; un effet émergent est « incommensurable », au sens où il n'appartient pas au même ordre d'organisation que ses ingrédients, il se différencie en possédant des caractérisations supplémentaires et hétérogènes. Bref, il contient du « nouveau » ; la « co-opération » a permis de générer un effet émergent à la fois authentique (non-épiphénoménal) et imprévisible. Les ingrédients coalescent, fusionnent pour former le tout. La coalescence marque la disparition des éléments en tant que tels dans le nouveau corps ou le nouvel effet. Dans un chapitre relatif à la notion d'élément chimique, dans lequel Lewes tente de distinguer « ce qui est » de « ce qui apparaît », il soutient que :

« Et que disent les faits ? Qu'est-il possible d'inférer fondamentalement à partir de l'expérience sensible ? Que l'oxygène et l'hydrogène ont perdu dans leur combinaison toutes leurs qualités spécifiques, et ont acquis de nouvelles qualités. Ils n'ont pas seulement perdu cette quantité d'agitation moléculaire qui les maintient à l'état gazeux, ils ont perdu ces qualités, ces modes de réaction, qui les distinguaient des autres gaz et des autres solides. L'oxygène ne sera plus désormais oxydable, et l'hydrogène ne s'enflammera plus. Si cela n'est pas de la destruction, la destruction n'a pas de sens ; si cela n'est pas du changement, rien ne peut être changé. »³⁶⁵

Lewes souligne la transformation, la disparition de « modes de réaction », l'eau formée est toute différente et a de nouveaux modes de réaction, d'action ; un émergent n'est pas un épiphénomène. Certains philosophes contemporains de l'émergence utilisent toujours cette notion, en particulier Paul Humphreys, même si ce dernier préfère utiliser le terme « fusion » pour caractériser un tout sans faire la moindre concession au concept de survenance du tout par rapport à ses ingrédients³⁶⁶. La notion de disparition des ingrédients dans un corps n'est pas nouvelle, elle a été prise au sérieux dans de nombreux travaux en philosophie ; elle est déjà évoquée, entre autres, par Aristote dans *De la Génération et de la corruption*³⁶⁷.

can be more like water than their combination, which is water. » (Ma traduction, l'italique marque mon insistance).

³⁶⁵ LEWES, George Henry. *Problems of Life and Mind, op. cit*, Problem II: The Principles of Certitude, Chapter 2: « Is and appears », p. 49 : « « And what says Fact? What is the plain inference from sensible experience? It is that both oxygen and hydrogen have in combination lost all their specific qualities, and have acquired new qualities. They have not only lost that amount of molecular agitation which kept them in their gaseous state, they have lost those qualities, or modes of reaction, which distinguished them from other gases and solids. The oxygen will now not oxidize, the hydrogen will not flame. If this is not destruction, destruction has no meaning; if this is not change, nothing is changeable. » (Ma traduction)

³⁶⁶ HUMPHREYS, Paul. « How properties emerge », *Philosophy of Science*, 64, 1997, pp. 1-17.

³⁶⁷ Dans ce qui suit, je me référerai à la version suivante : ARISTOTE. *De la génération et de la corruption*, traduction et notes par Jules Tricot, Vrin, Paris, 2006.

J'aborderai sous peu ce problème en me référant aux travaux de Bernadette Bensaude-Vincent à propos du « mixte et de l'agrégat » en chimie³⁶⁸. Pour l'instant, il faut retenir que Lewes se place dans une perspective où la transformation des corps les uns en les autres prime et où l'idée d'hétérogénéité des effets est déterminante. De deux choses l'une : soit deux effets sont homogènes et appartiennent à une même classe d'effets prédictibles les uns en fonction des autres ; soit ils sont hétérogènes et deviennent de fait incommensurables. Dans ce dernier cas, les effets ou les propriétés (selon le cas dans le texte de Lewes) appartiennent à des mondes différents, singuliers et dotés de caractéristiques propres (« modes de réaction ») qui ne pouvaient être anticipées et qui restent, au moins provisoirement, non explicables à partir des effets et des corps déjà existants à un moment donné.

Une fois le tout connu et caractérisé par l'expérience, rien ne devient plus semblable à ce tout que le tout lui-même ! Même si la dernière partie de la phrase à propos de l'eau semble curieuse, il ne s'agit pour autant pas, à mon sens, d'une simple tautologie : « l'eau est l'eau ! », mais, au contraire, de l'affirmation de ce à quoi autorise une étude synthétique *a posteriori*. Une fois identifié, le tout devient compréhensible *pour* lui-même, il acquiert une autonomie dans l'ordre de la pensée, au sens où il peut agir et être compris comme un tout sans faire référence à une analyse qui, de toute façon, ne peut conduire à la prévision des caractéristiques du tout à partir de ses ingrédients originels.

La description expérimentale et holistique peut être complétée par des études analytiques en vue de produire de nouveaux corps et de nouvelles connaissances. Pensées analytique et synthétique ne conduisent néanmoins pas à un résultat unique qui rendrait possible d'effacer le cheminement rationnel, elles demeurent au mieux complémentaires à une époque donnée. L'enjeu n'est pas d'assimiler une forme de raisonnement à l'autre dans l'hypothèse qu'ils conduisent à un même résultat, mais bien de les articuler de façon cohérente et provisoire. Afin de mieux se positionner et de souligner le caractère relatif d'une connaissance à une époque, Lewes rajoute :

« Nous pouvons ignorer comment chacun [l'hydrogène ou l'oxygène] passe individuellement de l'état gazeux à l'état d'eau liquide, mais nous savons avec une certitude absolue que l'eau a émergé de ce processus. Comblé ce manque de connaissance en utilisant des mots comme « pouvoir » ou « lien causal » serait illusoire. Un jour, peut-être, serons-nous capable de traduire ce processus actuellement

³⁶⁸ BENSAUDE-VINCENT, Bernadette. *Eloge du mixte. Matériaux nouveaux et philosophie ancienne*, Hachette Littératures, Paris, 1998.

imprévisible en une formule mathématique ; en attendant ce jour, nous devons considérer l'eau comme un émergent. »³⁶⁹

De la même façon que Mill, il souligne l'impossibilité, peut-être seulement temporaire, de prévoir un effet émergent à partir de la *connaissance* des conditions antécédentes et, en tout cas, sans avoir mené au préalable une expérimentation qui permette de mettre cet effet en évidence. Une fois constatée par l'expérience, il est impossible de nier qu'une émergence ait bien eu lieu, elle est un *fait* du monde. Et si un jour il devient possible de comprendre cette émergence, cela sera rendu possible par une « formule mathématique ». Ce discours est très intéressant. Si l'explication vient un jour, elle aura la forme non pas d'une cause enfin élucidée, d'une essence enfin caractérisée, ou d'une réduction d'un tout à des ingrédients purs et durs ; mais sera simplement contenue dans, au sens de *traduite par* (Lewes utilise le verbe traduire), une formule mathématique. Cette formule est en fait une fonction mathématique, c'est-à-dire *une* traduction de certains *rappports* et *relations* entre facteurs multiples qui permet de calculer la valeur de la grandeur associée à cet ensemble de facteurs. Une formule mathématique exprime de façon laconique une condition de coprésence de facteurs différents en vue d'établir et de stabiliser une relation entre le mode de covariation de ces facteurs et le phénomène étudié. En ce sens, obtenir une formule mathématique ne signifie pas atteindre l'essence de ce à quoi nous avons affaire, mais signifie, au contraire, proposer un lien possible entre un savoir disponible, des expérimentations et les objectifs à atteindre dans le cadre d'un projet. Si j'insiste sur ce point, c'est, nous le verrons bientôt, parce que Lewes rejette les discours essentialistes.

Il rejette aussi explicitement non seulement le recours à la notion de « pouvoir », probablement trop métaphysique ou voisine du vocabulaire utilisé par les vitalistes, mais aussi celui lié à la notion de « lien causal ». Cette seconde exclusion est aussi très intéressante. Lewes pense non pas seulement en termes de cause le long d'une chaîne de transfert de cause à effet, il reste centré sur la notion de transformation des agents dans le processus d'individuation d'un émergent. A l'idée de « pur lien causal » se substitue celle de transformation, de traduction en formule mathématique ; bref de changement de modes d'existence dans le cadre d'un processus de formation. Il pose ainsi la question :

³⁶⁹ LEWES, George Henry. *Problems of Life and Mind, op. cit.*, Problem V: Force and Cause, Chapter 3: « The Identity of Cause and Effect, Resultants and Emergents », pp. 369-370 : « We may be ignorant of which each passes through in quitting the gaseous to assume the watery state, but we know with absolute certainty that the water has emerged from the process. To fill up this gap in our knowledge with the word “power”, or “causal link”, is illusory. Some days, perhaps, we shall be able to express the unseen process in a mathematical formula; till then we must regard the water as an emergent. » (Ma traduction, l'italique marque mon insistance).

« Qui, avant toute expérience, aurait pu discerner l'acide nitrique dans l'azote et l'oxygène ?³⁷⁰
Qui aurait pu prévoir que l'or pouvait être transformé en un composé chloré s'il était plongé dans un mélange de deux liquides (acides chlorhydrique et nitrique), sachant qu'il demeurerait inerte dans chacun de ces liquides pris séparément ? Il n'est cependant pas extravagant d'espérer qu'un jour viendra où nous serons capables de connaître non seulement les opérations des agents considérés isolément, mais aussi leur transformation mutuelle à l'intérieur du produit qui émerge de leur union.
»³⁷¹

Le tout n'en restera pas moins singulier en ce sens qu'il manifeste un mode d'existence différent de celui des ingrédients. A supposer qu'un savoir complet puisse advenir, il ne gommara pas pour autant l'inéliminable existence d'une différence, d'une organisation, ou d'une mode d'action ! En ce sens, une explication nomologique n'abolit pas une différenciation, elle permet au mieux d'en comprendre certains aspects et d'en générer d'autres dans l'évolution des sciences et des techniques. Ce qui passe parfois pour une réduction s'avère n'être qu'un *simple aspect parmi d'autres* d'un réseau plus vaste de raisonnements, de machines, de concepts et d'humains qui permet de faire tenir ensemble des explications différentes, des objectifs, des institutions, tout en stimulant l'action pour obtenir de futures connaissances et produire de nouveaux instruments, concepts et théorèmes. La réduction fait partie de toute articulation mais ne reste qu'un raisonnement utile *parmi* d'autres. En ce sens, l'opposition entre holisme et réductionnisme est un non-sens car les deux raisonnements, synthétique et analytique, font partie des étapes d'une recherche de cohérence, de la mise au point d'un maillage. Comment Mill et Lewes mettent-ils l'émergence en relation la chimie ?

D'abord par une réflexion analytique à partir du principe de composition des actions. Ils partent donc d'un principe général issu de la mécanique pour penser l'originalité d'un émergent. Cette démarche est audacieuse : il faut tout de même oser revenir à la mécanique pour penser ce qui n'est pas prédictible en termes d'addition de causes ! Ils intègrent ensuite, Mill dans le cadre d'une étude sur la logique des raisonnements, Lewes dans le cadre d'une réflexion sur la vie et l'esprit, des exemples issus de la chimie pour penser la caractérisation des émergents. Les exemples tirés de la chimie tournent tous autour de la relation entre un tout - un composé donné - et ses parties ou éléments. Ce faisant, ils focalisent leur attention,

³⁷⁰ Nous parlerions de nos jours de diazote et de dioxygène.

³⁷¹ LEWES, George Henry. *Problems of Life and Mind*, op. cit., Problem V: Force and Cause, Chapter 3: « The Identity of Cause and Effect, Resultants and Emergents », p. 370 : « Who, before experiment, could discern nitric acid in nitrogen and oxygen? Who could foresee that gold would be changed into a chloride if plunged into a mixture of two liquids (hydrochlorid and nitric acid), in either of which separately it would remain unchanged? Yet, it is not extravagant hope that the day will arrive when we shall not only know the separate operations of agents, but their mutual modification in the product which emerges from their union. » (Ma traduction)

en particulier Lewes, sur la transformation des ingrédients en le composé. La chimie sert, au même titre que la physiologie, de support pour penser l'émergence comme un cas de non-application de la composition des causes, mais aussi comme un savoir nécessaire pour penser la diversité du monde, l'apparition de la vie et la « réalité » de l'esprit dans l'existence.

Je pense néanmoins qu'il serait dommage de s'arrêter à ce point de l'étude de la mise en relation de la chimie à l'émergence. L'ensemble des auteurs qui pensent l'émergence utilise au moins en partie, je l'ai déjà signalé, certaines des phrases citées précédemment, pour illustrer leurs propres études de l'émergence, et ce quelles que soient leurs positions sur le sujet. Ce sont toujours les mêmes citations qui reviennent, les mêmes passages des livres. Cette répétition peut engendrer, il faut en être conscient, mimétisme et caricatures, là où des références complémentaires à d'autres parties des mêmes textes devraient être développées afin de mieux cerner la fabrication du concept d'émergence dans le contexte du XIX^{ème} siècle ou, selon l'auteur, du début du XX^{ème}. Je vous propose donc d'explorer davantage la consistance de ce concept afin de mieux comprendre sa mise en relation avec la chimie.

3.4.2 L'émergence resituée: De l'essence aux relations

Dans le chapitre III dédié aux propriétés de la matière, Lewes écrit :

« Toute qualité implique le sentir, toute propriété implique des réactions. Les choses sont des groupes de relations, des synthèses de propriétés ; elles n'existent *per se*, mis à part dans notre abstraction idéale. Elles sont leurs propriétés, rien d'autres que leurs propriétés. »³⁷²

Lewes ne recherche pas l'*essence* d'une chose, la *chose en soi*. Il définit « la chose »³⁷³ à partir d'un ensemble d'attributs en tant que « groupes de relations ». Cette liste de résultats est, par définition, même si Lewes ne l'écrit pas, ouverte et provisoire dans la mesure où elle dépend des relations, c'est-à-dire des épreuves dans lesquelles la chose se trouve engagée. Les propriétés impliquent des relations, écrit-il, rien d'étonnant donc qu'il choisisse la chimie pour développer ses arguments, peut-être même, son affirmation puise-t-elle sa source, au moins en partie, dans les connaissances que Lewes a de la chimie. Les choses agissent et sont définies par leurs propriétés qui dépendent elles-mêmes des actions qui permettent de les obtenir ; bref de relations. En ce sens, il n'est pas très loin de Whitehead, lorsque ce dernier

³⁷² LEWES, George Henry. *Problems of Life and Mind, op. cit.*, Problem IV: Matter and force, Chapter 3: « The properties of matter », p. 240 : « All qualities involve feelings all properties involve reactions. Things are groups of relations, syntheses of properties; they do not exist *per se*, except in our ideal abstraction. They are their properties, and they are nothing else. » (Ma traduction, l'usage de l'italique marque mon insistance).

³⁷³ La chose peut être aussi bien un objet qu'un être vivant dans le texte.

affirme : « Pour la physique, la chose elle-même est ce qu'elle fait »³⁷⁴. Dans la mesure où l'action reste toujours ouverte au cadre changeant *avec* lequel, et pas seulement *dans* lequel, elle se définit, il ne faut pas s'étonner que Lewes en vienne à penser l'émergence à partir du cadre, déterministe, de la mécanique classique. La chose ayant une définition ouverte, il ne faut pas s'étonner que la nouveauté qui la caractérise soit *première* car la définition de la chose elle-même dépend constitutivement des modes d'accès (sensibles, instrumentaux et cognitifs) qui rendent possible l'élargissement du groupe de « ses » attributs. La mise en relation avec la chimie devient alors plus claire car elle laisse entrevoir une définition relationnelle des choses elles-mêmes et de leurs transformations et non, la quête, d'une essence. Comme l'écrit Jankélévitch : « [S]i la science troisième est celle de la chose, et la science deuxième celle de la relation, il faudrait dire que la science première est celle de l'acte. »³⁷⁵

La réaction (chimique ou pas), l'action sont à l'origine des attributs par la médiation desquels nous qualifions les choses. Avec l'acte vient la relation qui pose les *relata*. Et, en retour, les *relata* permettent de définir la relation, tout comme un corps chimique purifié permet de produire d'autres corps chimiques, et donc de modifier l'acte technique qui permet sa réalisation. Acte, relations et *relata* ont besoin les uns des autres, même si, une philosophie non essentialiste posera chronologiquement l'acte comme premier. Cette hypothèse permet d'adopter une posture cognitive ouverte à l'égard des choses, sans poser d'essence *a priori*, et rend possible la poursuite de la quête, à la fois techno-scientifique et sensible, de *notre* compréhension du monde. Bien sûr Lewes n'écrit pas tout cela aussi explicitement et j'ai volontairement fait des rapprochements, mais il n'en pose pas moins la facticité de toute démarche essentialiste, et cette hypothèse fondamentale guide toute sa *construction* d'une approche émergentiste.

L'« émergent » peut exister sans pour autant être défini par les catégories de la complétude, de la suffisance et de l'indépendance. Il n'est pas un sujet adéquat à lui-même, auto-suffisant, une monade, mais un sujet *tendu*, en attente d'une nouvelle « propriété-caractérisation », au sens où j'ai utilisé ce mot dans mon essai préliminaire. Si nous faisons le choix d'utiliser un vocabulaire dispositionnel, ce sujet peut-être dit potentiellement « en excès » par rapport à son identité du moment (les émergentistes n'utilisent pas ce vocabulaire car ils refusent d'évoquer des pouvoirs latents, des dispositions afin d'éviter tout lien avec le

³⁷⁴ WHITEHEAD, Alfred North. *Adventures of Ideas*, Macmillan, New York, 1967, p. 157 : « For physics, the thing itself is what it does. » (Ma traduction)

³⁷⁵ JANKELEVITCH, Vladimir. *Philosophie première*, Presses universitaires de France, Quadrige, Paris, 2001 [1953], p. 155.

vitalisme). La chose est lancée vers le futur, elle est en devenir, sa définition est ouverte, et n'a donc rien à voir avec la substance à propos de laquelle Descartes écrit : « Lorsque nous concevons la substance, nous concevons seulement une chose qui existe de telle façon qu'elle n'a besoin que de soi-même pour exister. »³⁷⁶

Toujours à propos des éléments chimiques, Lewes, s'interrogeant sur le bien-fondé de l'hypothèse de leur conservation dans une réaction chimique, écrit :

« Dans une pincée de sel de table n'apparaît pas le métal sodium mou ou le chlore gazeux à l'odeur âcre, que le regard mental des chimistes voit, et que toute homme de science déclarerait qu'ils sont réellement là, en soutenant son affirmation par la présentation à nos sens du métal et du gaz. Je maintiens, au contraire, que ni le métal, ni le gaz ne *sont* présents, et mon affirmation est soutenue par le fait qu'aussi longtemps que le sel reste *sel*, aucune trace de *gaz* ou de *métal* n'est perceptible. Afin de prouver son affirmation que ces éléments sont bel et bien là, sous-jacents aux apparences, le chimiste doit complètement changer le groupe de relations, et pour ce groupe en substitue un autre, *alors*, en effet, le gaz et le métal réapparaissent. »³⁷⁷

Il ne faut pas s'étonner de cette réflexion de Lewes à propos de l'élément chimique, le texte est publié en 1875, la distinction proposée par Mendeleïev en 1869 entre l'élément chimique, chaînon abstrait d'un réseau périodique, et le corps simple, n'est pas connu de tous et, surtout, est loin de faire l'unanimité, y compris parmi les chimistes³⁷⁸. Quoi qu'il en soit, et en parfait accord avec lui-même, Lewes affirme que si le chimiste change, par le biais d'une transformation, le « groupe de relations » qui permet de définir un corps alors ce corps changera. Ce faisant, il insiste bien sur la dépendance de la définition d'un corps aux ensembles d'actions qui permettent de modifier les groupes de relations. *En ce sens, Lewes soutient indirectement que le problème de l'émergence est lié au procédé chimique utilisé, bref au mode d'intervention.* Il rajoute :

« La théorie infère que l'oxygène est indestructible, en dépit du fait que l'oxygène a été détruit, c'est-à-dire, que l'atome O persiste, bien que la molécule O₂ ait disparu ; la brique reste, bien que la maison n'existe plus. La surprenante réapparition de tous ses caractères initiaux, après qu'un élément

³⁷⁶ DESCARTES, René. « Principes de la philosophie », in *Œuvres et lettres*, Gallimard, Paris, 1953, p. 51.

³⁷⁷ LEWES, George Henry. *Problems of Life and Mind, op. cit.*, Problem II: The Principles of Certitude, Chapter 2: « Is and appears », p. 51 : « In this pinch of table salt there is no appearance of the soft metal sodium, or the pungent gas chlorine, which the mental eye of the chemist sees there, and which all men of science would declare to be really there, supporting their assertion by dragging out both metal and gas, and presenting them to Sense. I, on the contrary, maintain that neither metal nor gas *is* there; and my assertion is supported by the fact that so long as the salt remains *salt* no trace of *gas* or *metal* can be perceived. To prove his assertion that these elements are really present, underlying the appearances, the chemist has to completely alter the whole group of relations, and for that group substitute a different group, *then*, indeed, metal and gas will appear. » (Ma traduction, l'usage de l'italique marque l'insistance de l'auteur).

³⁷⁸ BENSAUDE-VINCENT, Bernadette. « Mendeleïev : histoire d'une découverte », in *Éléments d'histoire des sciences, op. cit.*, pp. 447-468.

ait subi une multitude de changements qui détruit ses caractères, est supposée prouver que ce qui est donc retrouvé n'avait pas pu être perdu. Ainsi la conclusion est-elle tirée qu'à travers tous ces changements apparents l'élément conserve réellement son intégrité. Mais à y regarder de plus près, il semble que la seule chose qui soit restée inchangée est la possibilité d'une restauration du phénomène qualitatif lorsque les conditions quantitatives nécessaires sont restaurées ; en d'autres termes, ce qui a disparu pourra réapparaître dès que les conditions requises à sa manifestation sont restaurées. »³⁷⁹

C'est-à-dire lorsque le « groupe de relations » est retrouvé à la suite d'une transformation chimique. Lewes se situe dans le débat de son époque et interprète la notion d'élément chimique à la lumière d'une pensée de l'émergence qui s'appuie elle-même sur une définition d'un corps comme ensemble toujours provisoire de caractérisations liées à des relations. Refusant le vitalisme et le mécanisme radical, Lewes voit en l'émergence une alternative compatible avec le recours à l'évènement de la nouveauté et le refus d'attribuer *a priori* une essence à toute chose. Il rajoute :

« Mais nous avons appris que l'électricité, le magnétisme, la lumière, et la chaleur sont des modes de vibration différents que prennent les molécules vibrantes en relation avec différents sens et différents corps. Nous abstrayons cette vibration moléculaire, en en faisant une sorte d'entité, de la même façon que nous abstrayons un élément matériel de toute perception, en en faisant de la matière. *Mais le Réel est chacun de ses modes spéciaux, chacune de ses relations particulières. Une chose est un complexe de toutes ses relations et propriétés connues.* Ainsi la recherche méta-empirique d'une Chose en soi n'est-elle que pure vanité, et la recherche empirique des relations connaissables est-elle plus sûre. »³⁸⁰

C'est seulement à la suite de recherches empiriques et de sensations qu'une chose acquiert une substance dans l'économie du savoir, le mode d'accès est inéliminable. Cette substance a la fonction d'expliquer des phénomènes apparentés et d'en prévoir de nouveaux par rapport à nos moyens de connaissance (instruments et concepts). N'oublions pas l'antériorité des attributs et des relations sur la substance, nous rappelle Lewes ! La substance n'est pas

³⁷⁹ LEWES, George Henry. *Problems of Life and Mind, op. cit.*, Problem II: The Principles of Certitude, Chapter 2: « Is and appears », p. 49 : « Theory infers that the oxygen is indestructible, in spite of the fact that oxygen has been destroyed,—that is to say, the atom O persists, although the molecule O₂ has vanished; the bricks remain, although the house is no more. The surprising recovery of all the original characters, after the element has undergone a multiplicity of changes destructive of those characters, is supposed to prove that what is thus recovered could not have been lost. Hence the conclusion is drawn that throughout its apparent changes the element has really preserved its integrity. But looked at closely it is seen that all which remains the same is the possibility of a restoration of the qualitative phenomenon when its necessary quantitative conditions are restored; in other words, what is now lost will reappear whenever the requisite conditions of its appearance are restored. » (Ma traduction)

³⁸⁰ *Ibid.*, p. 240 : « [B]ut we have learned that electricity, magnetism, light, and heat are the different modes of vibration which the vibrating molecules take on in relation to different senses and to different bodies. We abstract this molecular Vibration, and make it a sort of entity, as we abstract the material element in all perceptions, and make it Matter. But the Real is each special mode, each particular relation. A Thing is a complex of all its known relations or properties. Hence the vanity of the metempirical search after the Thing in itself, and the security of the empirical research which is directed to the knowable relations. » (Ma traduction)

donnée, elle est pensée comme *relais nécessaire et utile* à la prolongation de l'effort scientifique et technique. La substance n'est pas une et une fois pour toute, elle dépend des modes d'accès qui ne cessent de changer avec le temps. En d'autres termes et en suivant la terminologie latourienne, la substance est le résultat de la *stabilisation d'un réseau* reliant humains et non-humains, elle devient l'attribution d'une *compétence* à un ensemble de *performances*. Le passage d'un ensemble d'attributs à l'attribution d'une substance susceptible d'expliquer pourquoi l'*acteur*³⁸¹ se comporte de cette façon plutôt que telle autre, est le résultat d'*ajustements* entre *propositions articulées* et non, un fait appartenant à une nature qui serait coupée et indépendante des actions humaines. L'*enveloppe*, c'est-à-dire l'ensemble des performances spatio-temporelles de la chose, est précisément le « complexe de toutes ses relations et propriétés connues » évoqué par Lewes. Ce dernier reste *pragmatique* à propos de la réification de certaines « qualités » des choses dans l'ordre du discours et affirme :

« Je ne ferai pas ici l'inventaire de tout ce que nous connaissons à propos des diverses propriétés. Une encyclopédie n'y suffirait pas. J'ai dit que toute qualité que nous sentons dans un objet appartient réellement à cet objet ; ainsi le symbole général de Matière est-il une condensation de l'ensemble des expériences sensibles. Mais parmi la masse des différents sentis, et des différentes qualités, certaines sont générales ou universelles. Elles sont communément désignées de « qualités qui permettent de définir les objets » ; mais, en réalité, toutes les qualités sont des qualités qui permettent une telle définition, puisque c'est seulement à travers elles que la Matière devient connaissable ; si certaines sont supposées fixes, c'est simplement par commodité. »³⁸²

La matière réifiée est comme un *symbole* dans le langage, une idée détachée de toute empirie et qui est posée pour rendre possible la communication entre humains et poursuivre l'exploration du monde. La réification de la matière et des qualités essentielles et fixes pour la définir est estimée seulement par rapport à son *utilité* dans la vie humaine et la recherche scientifique, c'est-à-dire par la commodité des usages qui en découlent. Lewes est en ce sens

³⁸¹ Dans le glossaire de *L'espoir de Pandore*, *op. cit.*, Bruno Latour précise (p. 323) : « Au lieu de partir des entités qui sont déjà des composantes du monde, l'anthropologie des sciences s'attache à la nature complexe et controversée de ce que c'est pour un acteur que d'advenir à l'existence. Le point clé est la définition de l'acteur à partir de la façon dont il se comporte –ses performances– lorsqu'il est soumis à des épreuves de laboratoire. Par la suite, on en déduit sa compétence, avant de l'incorporer à une institution. Puisque en français, le mot « acteur » est souvent réservé aux humains, le mot « actant », emprunté à la sémiotique, est parfois employé pour inclure les non-humains dans la définition. »

³⁸² LEWES, George Henry. *Problems of Life and Mind*, *op. cit.*, Problem IV: Matter and force, Chapter 3: « The properties of matter », p. 240 : « This is not the place for an exposition of what is known of the various properties. An Encyclopedia would not suffice. I have said that every quality we feel in an object is really in that object; so that the general symbol Matter is a condensation of all sensible experiences. But amid this mass of various feelings, various qualities, there are some which are general and some universal. These are commonly fixed upon as the "defining qualities"; but, in truth, all qualities are defining qualities, since it is only through these that Matter is known; if some are fixed upon in preference, it is merely for convenience. » (Ma traduction)

pragmatique, il évalue l'usage d'un terme en fonction de ses conséquences et de sa fonction dans l'économie du savoir. Ce faisant, il continue sur sa lancée à propos de l'« inertie » de la matière lorsqu'il écrit en citant, en français, le traité de mécanique de Siméon Denis Poisson (1781-1840):

« « Ce mot ne signifie pas que la matière soit incapable d'agir ; car, au contraire, chaque point matériel trouve toujours dans l'action d'autres points matériels, mais jamais en lui-même, le principe de son mouvement. » (...) Pour qu'il y ait mouvement, il doit y avoir un changement de position ; et pour qu'il y ait changement de position, il doit y avoir au moins deux termes en relation ; par conséquent un corps, s'il est conçu comme étant isolé, et non relié à d'autres corps, ne pourrait être ni au repos ni au mouvement. Dans cette situation imaginaire d'indépendance par rapport à toute relation, la Matière serait bien sûr indifférente au mouvement ou au repos, et incapable d'être dans l'un de ces deux états. Il n'existe pas en réalité de tel corps sans relation ; il y a des corps mutuellement dépendants, mutuellement actifs. C'est cette nécessité d'introduire un mouvement extérieur, comme un second terme d'une relation, de façon à rendre le changement intelligible, qui est à l'origine de la fiction mathématique d'une Matière considérée comme inerte et qui la justifie, malgré sa contradiction avec la conception métaphysique d'une Matière nécessairement active dans la mesure où cette dernière est identique à la notion de force. »³⁸³

Lewes décrit le recours à un mouvement imposé de l'extérieur comme une *stratégie* de description qui permet de construire une approche scientifique efficace et commode. Il rajoute d'ailleurs quelques phrases plus loin :

« Mais il y a des avantages évidents à considérer le changement comme dû à une force extérieure facilement mesurable agissant sur un corps inerte, bien que nous sachions que le corps ne soit pas inerte mais qu'il réagit en fonction de sa masse et de son accélération. »³⁸⁴

Lewes est lucide et pragmatique, il intègre sa conception de l'émergence dans le cadre d'une philosophie relationnelle qui définit la chose par des opérations, des actes et non par une essence ou une inertie fondamentale. Ce faisant, il reste conscient de l'utilité des

³⁸³ *Id.*, p. 269 : « « Ce mot ne signifie pas que la matière soit incapable d'agir ; car, au contraire, chaque point matériel trouve toujours dans l'action d'autres points matériels, mais jamais en lui-même, le principe de son mouvement. » (...) For movement there must be change of position; for change of position there must be at least two related terms; therefore one body, if we conceive it to be isolated, and not related to any other, could be neither moving nor resting. In this imaginary independence of all relation, Matter would of course be indifferent to motion and rest, and incapable of either. In reality there is no such unrelated body; there are bodies mutually dependent, mutually active. It is this necessity for the introduction of an external movement, as a second term of the relation, to render change thinkable, which has originated and justified the mathematical fiction of Matter as necessarily inert, in contradiction to the metaphysical conception of it as necessarily active, in so far as it is identical with Force. » (Ma traduction)

³⁸⁴ *Id.*, p. 271 : « But there are obvious analytical advantages in regarding the change as due to an external, easily measurable force, acting on an inert body although we know the body not to be inert, but to react according to its mass and acceleration. » (Ma traduction)

abstractions pour établir des connaissances. Mill, l'émergentiste logicien, n'affirme pas autre chose à propos de la réification de la matière, lorsqu'il écrit :

« A mesure que la philosophie progresse, elle retire la vie et l'activité aux objets et les laisse inactifs et morts. On trouve qu'au lieu de se mouvoir volontairement, ils sont mus nécessairement ; qu'au lieu d'agir ils pâissent ; et la Nature apparaît comme une grande machine dans laquelle une roue est mise en mouvement par une autre ; celle-ci par une troisième ; et jusqu'où se poursuit cette succession nécessaire le philosophe l'ignore. »³⁸⁵

Mill à propos de la philosophie, Lewes à propos de la mécanique, sont chacun attentifs à la tendance que nous avons à isoler les choses pour construire une connaissance. Ils sont tous les deux favorables à une conception *dynamique* de la matière active qui, il est bon de le souligner une seconde fois, était prise très au sérieux par les physiologistes de leur époque. Il ne faut pas s'étonner qu'ils aillent puiser en chimie des ressources pour défendre cette activité de la matière et leurs points de vue émergentistes. Ils savent que de nombreux philosophes et scientifiques *font comme si* la matière était inerte et réductible à quelques principes physiques afin de la mieux penser, mais n'ont d'autre choix possible, refusant le vitalisme et le mécanisme radical, que de rendre compte des effets émergents ; l'un, Mill, par l'étude minutieuse des modes de raisonnements scientifiques ; l'autre, Lewes, par une réflexion ancrée dans les sciences et ouverte à la « philosophie de l'esprit ». C'est dans cet intervalle de possibilités conceptuelles que se noue la relation entre la chimie et le concept d'émergence dans leurs travaux respectifs. Cette prise en compte de la relativité d'une définition par rapport à des actes, des modes d'accès ou des intérêts cognitifs, dans l'ordre de la logique pour Mill, ou dans celui du ressenti ou du « sentir » pour Lewes, me font penser à la phrase de Jankélévitch :

« [L]'empêchement de penser la substance « en soi » ou absolument est par le fait même le moyen de la penser « en un autre », c'est-à-dire relativement ; c'est l'inconnaissable qui est paradoxalement, qui est ironiquement la condition du connaître ! Ce qui passe la relation nous surpasse ; et l'irrelatif, de son côté, est à la lettre, l'impensable, car il ne se prête qu'à des « tautologies ». »³⁸⁶

Lewes développe une philosophie relationnelle basée sur le sentir (« feeling »), il pense la relation de l'esprit aux choses et étudie cette ancrage du vécu humain et de la conscience dans la vie. Ce faisant, il est intéressé par l'étude du lien entre les causes et la volonté, entre les lois de la chimie et l'apparition de l'esprit. *Il faut, à mon sens, vraiment replacer son travail dans sa perspective relationnelle pour comprendre la démarche d'élaboration du concept*

³⁸⁵ MILL, John Stuart. *Système de logique déductive et inductive. Exposé des principes de la preuve et des méthodes de recherche scientifique, op. cit.*, p. 398.

³⁸⁶ JANKELEVITCH, Vladimir. *Philosophie première, op. cit.*, pp. 101-102.

d'émergence et son lien, tantôt direct, tantôt indirect, avec la chimie. La conscience des stratégies de réification renforce son argumentation à propos du rôle des relations et des contextes dans la définition, toujours provisoire, d'un corps, d'une chose ou d'une substance. Lewes écrit :

« Puisqu'une substance est seulement cause dans la mesure où elle agit effectivement, et puisque cette efficacité ne repose pas sur une seule substance, ni sur une seule forme, ni dans la combinaison des deux, mais seulement dans la *relation* que cette substance formée a avec d'autres substances, qui de fait l'influencent, nous devons, si nous voulions ne retenir qu'une abstraction, considérer l'Efficient comme ce qui est déterminant ; et ce qui est devra alors, dans chaque cas, dépendre du groupe des relations qui changent et de la Différence qui les fait changer. Ce sont les relations, et non les substances, que la Causalité implique spécifiquement. Tout changement de conditions des corps est une redistribution des pressions. Le sable strié reste la même substance que ses différentes formes soient façonnées par le vent ou séparées en morceaux par les vagues, et chacune de ces formes est la résultante de pressions qui sont la somme algébrique des pressions des molécules. Nous pourrions, si nous le souhaitions, abstraire la relation de ses termes reliés, et l'appeler la *causa efficiens* ; mais évidemment l'*efficiens* est seulement l'aspect actif de la *materia*, et il disparaîtrait sitôt que les termes reliés disparaîtraient eux-mêmes. »³⁸⁷

Considérer « l'Efficient comme ce qui est déterminant » est une hypothèse, ou mieux, une abstraction utile pour ériger un système cohérent de connaissances à propos de la matière. Lewes relie la causalité aux relations, ce qui était sous-entendu, dans une certaine mesure, par Bain et Mill, en l'occurrence lorsqu'ils font usage du mot de « collocation ». Lewes introduit la notion de « Différence » écrite avec une lettre majuscule en pleine phrase. La « Différence » des circonstances permet de discriminer les « complexes » de propriétés que sont les choses. Cette notion de « Différence » me semble cruciale pour comprendre comment Lewes propose une solution au problème de la construction d'une alternative au mécanisme et au vitalisme par le biais de l'émergence. Si, comme il le suggère, la notion d'essence doit être

³⁸⁷ LEWES, George Henry. *Problems of Life and Mind, op. cit.*, Problem V: Force and cause, Chapter 2: « The four causes », p. 357 : « Since a substance is only cause in so far as it is effective, and the efficiency does not lie in the substance alone, nor in the form alone, nor in both combined, but solely in the *relation* which this formed substance has to some other substance, thereby influencing it, we must, if we would fix on one abstraction, fix on the Efficient as the determinant ; and what that is will in each case depend on the group of relations to be changed, and the Difference which changes it. It is relations, and not substances, that Causation specially involves. Every change in the condition of bodies is a redistribution of pressures. The ribbed sand has the same substance throughout its different forms raised by the wind and scattered by the waves, and each of these forms is the resultant of pressures which are the algebraical sums of the pressures of the molecules. We may, if we please, abstract the relation from its related terms, and call it the *causa efficiens*; but obviously the *efficiens* is only the active aspect of the *materia*, and would vanish with its vanishing related terms. » (Ma traduction, les italiques sont celles de Lewes).

remplacée par celle, dynamique et provisoire, de *conjonction* d'attributs relatifs à des modes d'accès dans le cadre de la définition d'une chose, d'un vivant, bref d'un *individu*, il est clair que la définition même de cette « Différence » pose problème. En effet, dans ce cas, *différer* ne peut signifier s'écarter d'une identité supposée dans la mesure où la définition même de ce à quoi nous avons affaire reste ouverte et dépend de relations, d'un ensemble de rapports. En ce sens, il me semble que Lewes échappe, au moins en partie, à une pensée, que Deleuze remettra plus tard en question³⁸⁸, et qui consiste à considérer toute différence comme une différence « entre » des entités préconstituées, bref entre des « objets » qui s'offrent à un « sujet pensant » dans le cadre d'une représentation.

Lewes évoque la nécessité du sentir mais écrit aussi, je l'ai souligné, que ce que nous sentons *est* dans la chose aussi bien que dans notre sentir, à *ceci près que* toute prétention à une essence reste illusoire. Il affirme : « Ainsi la signification que nous pouvons donner à la Réalité est que tout Réel correspond à un sentir ou un groupe de « sentirs » (« feelings »), certains étant actuels, d'autres virtuels. Les Réels sont des jugements objectifs et les jugements sont des groupes de sujets et prédicats, de sensations, et d'inférences. »³⁸⁹ Lewes conçoit donc une articulation de sensations, de prédicats, bref tout sauf une simple copie du monde dans l'esprit, et il pense aussi qu'il existe des idées dans l'esprit humain qui ne sont pas en lien avec ce qui est « senti ». Tout consiste à savoir comment faire tenir ensemble ces deux aspects de la vie d'un humain, le réel et l'idéal, en lien avec son expérience. Il écrit :

« Le sens de la réalité objective est sa capacité à être sentie – une apparence sensible et non idéelle. (...) Il y a donc deux sens du mot *est*, un sens direct et un sens indirect, un sens réel et un sens métaphorique, le sens étant, dans les deux cas, équivalent à *ce qui apparaît*. Le sens direct et ordinaire exprime qu'une expérience sensible possède un objet extérieur corrélatif, ou réel. Le sens indirect ou métaphorique exprime qu'une idée existe vraiment dans le monde de la pensée, et que cette idée est un symbole qui a son corrélat dans le groupe des expériences symbolisées, qui peut être soit un ensemble de généralisations des sentis sans modification de leur ordre, soit des généralisations avec plus ou moins de modifications de leur ordre, mais en aucun cas des expressions précises de faits sensibles. »³⁹⁰

³⁸⁸ DELEUZE, Gilles. *Différence et répétition*, Presses Universitaires de France, 11^{ème} édition, 2003 [1968].

³⁸⁹ LEWES, George Henry. *Problems of Life and Mind*, *op. cit.*, Problem II: The Principles of Certitude, Chapter 2: « Is and appears », p. 42 : « Thus the only meaning we can attach to Reality is that every Real has a corresponding feeling or group of feelings, some of these actual, others virtual. Reals are objective judgments; and judgments are groups of subjects and predicates, sensations and inferences. » (Ma traduction)

³⁹⁰ LEWES, George Henry. *Problems of Life and Mind*, *op. cit.*, Problem II: The Principles of Certitude, Chapter 2: « Is and appears », p. 53 : « The meaning of objective reality is capability of being felt, — a sensible, not an ideal, appearance. (...) There are thus two meanings of the word *is*, a direct and an indirect, a real and a metaphorical, meaning, both being equivalent to *appearance*. The direct and ordinary meaning expresses that a sensible experience has a correlative external object, or real. The indirect and metaphorical meaning expresses

Lewes a franchi un cap, cette « Différence » qu'il signale rend possible, au moins en tant qu'abstraction, une pensée de l'individuation, c'est-à-dire une pensée de l'émergence de nouveaux individus. En ce sens, concevoir la matière comme fondamentalement active est une hypothèse *utile* qui permet à l'émergence de prendre une certaine *consistance*. Dans cette perspective, Lewes pense les bases d'une philosophie de l'évènement compatible avec les notions d'émergence, d'évolution et de transformation chimique. Il écrit explicitement :

« Nous pouvons sans risque de nous tromper faire la supposition que la distinction correcte entre *être* et *apparaître*, au lieu de revêtir le caractère d'une distinction méta-empirique entre le noumène et le phénomène, a le caractère empirique de l'idéal et du réel, ou du général et du particulier. Toute chose, objet, évènement, est à la fois général et particulier, selon que nous les considérons comme la représentation idéale de certaines relations générales, ou la manifestation réelle de certaines relations spécifiques. Chaque chose est un groupe de relations, une conjonction d'évènements. Nous pouvons la considérer de façon synthétique comme un groupe, comme une conjonction ; ou nous pouvons l'envisager de façon analytique en considérant ses différents éléments. C'est-à-dire que nous pouvons découper ce qui est *donné* comme un tout dans le sentir en ses éléments constitutifs que nous inférons comme tels. Nous avons ce qui est Ici ; et nous cherchons à évoquer par l'intermédiaire des idées la vision de ce qui *était* Là, et de ce qui *sera* Ailleurs. La reproduction idéale des expériences du passé est absolument nécessaire pour la connaissance. Mais pour aussi important que soit le complément idéal par rapport au sentir réel pour guider nos actions, nous ne devons jamais oublier qu'il est sujet à l'illusion ; et que, quoiqu'incontestable puisse être une proposition qui concerne uniquement des aspects idéels, elle ne peut être appliquée à des aspects réels, et a, par conséquent, simplement une valeur de vérité abstraite. »³⁹¹

Cette phrase est complexe et riche car Lewes agence des éléments de nature hétérogène. Il est question de points de vue analytique ou synthétique d'un tout et de ses parties. Ces deux points de vue sont indispensables pour penser tout corps dans le monde. Ils ne sont pas

that an idea actually exists in the world of thought, and that this idea is a symbol which has its correlative in the group of experiences symbolized, which may be either generalizations of sensibles without modification of their order, or generalizations with more or less modification of their order, but in no case accurate expressions of sensible facts. » (Ma traduction, l'insistance est celle de l'auteur).

³⁹¹ LEWES, George Henry. *Problems of Life and Mind, op. cit.*, Problem II: The Principles of Certitude, Chapter 2: « Is and appears », pp. 46-47 : « [W]e may without danger of misconception proceed on the supposition that the proper distinction between *is* and *appears*, instead of having the character of the metempirical distinction between noumenon and phenomenon, has the empirical character of ideal and real, or of general and particular. Every thing, object, event, is at once general and particular, according as we view it as the ideal representative of certain general relations, or the real manifestation of certain special relations. Each Thing is a group of relations, a conjuncture of events. We may view it synthetically as a group, as a conjuncture; or we may view it analytically in its several elements. That is to say, we may dissect what is *given* as a whole of Feeling, into what is *inferred* to be its constituent parts. We have what is Here; and we seek to conjure up ideally the vision of what *was* There, and *will be* Elsewhere. The ideal reproduction of past experiences is absolutely necessary for Knowledge. (...). But important as the ideal complement of real feeling may be in guiding our actions, we must never forget that it is liable to illusion ; and that, however indisputable some proposition may be which concerns only ideal aspects, it may be inapplicable to real aspects, therefore have simply an abstract truth. » (Ma traduction, l'insistance sous forme d'italique est proposée par l'auteur).

disjoints, bref radicalement indépendants l'un de l'autre, mais, pour utiliser une expression avec laquelle Merleau-Ponty évoque le « corps voyant » et le « corps visible », « il y a une insertion réciproque et entrelacs de l'un dans l'autre. »³⁹² Une négociation va prendre le relais de ces deux points de vue afin que la relation du tout à ses parties puisse devenir cohérente et, qu'avec elle, l'émergence d'un tout à partir d'ingrédients dans un contexte d'instanciation particulier devienne conceptualisable. C'est à travers l'action de nos moyens de connaissance (sens, instruments, concepts) que peut se constituer une connaissance à propos de nos relations dans le monde.

A mon sens, un enjeu important dans le débat à propos de l'émergence est justement cette articulation entre le point de vue analytique et le point de vue synthétique, c'est-à-dire entre une vision holistique d'une part et la priorité aux parties ou aux causes d'autre part. Pascal n'avait bien-entendu pas la même connaissance scientifique que les auteurs émergentistes de la seconde moitié du XIX^{ème} siècle peuvent avoir. Pour autant, il n'en écrivait pas moins :

« Toutes choses étant causées et causantes, aidées et aidantes, médiates et immédiates, et toutes s'entretenant par un lien naturel et insensible qui lie les plus éloignées et les plus différentes, je tiens impossible de connaître les parties sans le tout, non plus que de connaître le tout sans connaître particulièrement les parties. »³⁹³

En ce sens, Pascal tente de concilier les raisonnements analytique et synthétique. Cette conciliation est, comme le suggère Canguilhem, le signe chez Pascal d'une tentative d'articulation entre la nouvelle pensée scientifique qui fait de l'univers un milieu indéfini et indifférencié et l'antique cosmologie qui fait du monde une totalité finie référée à un centre³⁹⁴. L'homme occupe une place intermédiaire entre l'infiniment grand et l'infiniment petit. Il est un « milieu » pour parler avec Pascal qui tente de faire « tenir ensemble » le tout, les parties, sa propre vie et Dieu. Les émergentistes réalisent, à nouveaux frais, cette nécessaire conciliation des formes de raisonnements pour atteindre, à un moment donné, une connaissance de la vie stabilisée quoique provisoire, cohérente bien qu'incomplète, ouverte encore qu'inscrite dans un contexte socio-historique délimité.

« Chaque chose est un groupe de relations, une conjonction d'évènements », écrit Lewes. Avant d'étudier plus précisément en quoi cette notion d'évènement me paraît capitale, je pense qu'il faut approfondir la distinction que Lewes fait à propos de *ce qui est* de *ce qui*

³⁹² MERLEAU-PONTY, Maurice. *Le visible et l'invisible*, Gallimard, Paris, 1964, p. 178.

³⁹³ PASCAL, Blaise. *Pensées*, Editions Brunschvicg, Paris, 1897, Section II : « Misère de l'homme sans Dieu », 72, p. 18. J'ai travaillé à partir de la version électronique en libre accès à l'adresse : www.samizdat.qc.ca/arts/lit/Pascal/Pensees_brunschvicg.pdf.

³⁹⁴ CANGUILHEM, Georges. *La connaissance de la vie*, Vrin, Paris, 1965, Chapitre 3 : « Le vivant et son milieu », p. 194.

apparaît pour comprendre le fondement de son approche émergentiste et, corrélativement, sa mise en relation avec la chimie. Il écrit :

« Une chose, étant un groupe de relations, varie selon des relations variables. Evidemment ce groupe changeant n'est pas le même tout au long des changements, mais il correspond ici et là à ce qui précisément apparaît ici et là ; ce qui est manifesté change avec les conditions. Un mot n'a pas de sens en dehors de la relation : son sens dépend du contexte. Il en est de même avec les sentirs qui sont les signes des choses. Ce que la célèbre distinction entre une chose et son apparence indique véritablement, c'est que nous considérons une chose comme le groupe de toutes ses relations connues, et ses apparences ou manifestations, ici et là, comme une spécification d'une ou de plusieurs de ses relations. Quand nous disons qu'une pierre *apparaît* grosse ou petite, grise ou dure, froide ou rugueuse, mais qu'elle est bien plus que tout cela, nous pourrions aussi bien dire qu'elle *est* tout cela dans les mêmes relations. Par conséquent, la célèbre distinction entre ce qui est et ce qui apparaît, est soit un artifice logique, soit une illusion spéculative. L'artifice logique concerne la distinction entre des relations générales ou des relations particulières. L'illusion spéculative fait l'hypothèse que la connaissance de la vraie nature des choses n'est jamais possible dans la mesure où nous ne connaissons que des apparences. »³⁹⁵

Lewes soulève des questions philosophiques qui ont traversé toutes les époques : le tout, les parties, le mouvement, la chose en soi, le phénomène, les attributs, les accidents, etc. Il tente de penser le changement, le devenir, à partir de groupe de relations, de conditions d'émergence d'un corps à partir d'une instanciation de ce groupe de relations dans un cadre donné. C'est dans cette perspective qu'il peut relier la chimie à son travail et prendre du recul par rapport à l'ontologie des substances et les effets de la logique. Il écrit toujours à propos de la notion d'élément chimique :

« Dans la région idéale de la Possibilité, cet élément idéal préserve son identité. Dans la région de l'Actuel, l'élément réel est devenu différent. Si l'on accepte qu'il y a eu destruction, l'oxygène est tout autant détruit quand il se transforme en eau en présence d'hydrogène que lorsqu'il réagit avec le fer pour former la rouille ; de même que la plante est détruite lorsqu'elle est ingérée par un animal et assimilée par ses tissus. Il y avait un groupe défini à partir de qualités sensibles, c'est-à-

³⁹⁵ LEWES, George Henry. *Problems of Life and Mind, op. cit.*, Problem II: The Principles of Certitude, Chapter 2: « Is and appears », pp. 38-39 : « A thing, being a group of relations, varies under varying relations. Obviously this changing group will not be the same throughout the changes, but it is here and there precisely what it appears here and there; the manifestation changes with the conditions. A word has no meaning, does not exist as a word, except in relation: the meaning lies in the context. So with the sensibles, which are the signs of things. What the popular distinction between a thing and its appearance truly indicates is, that we regard the thing as the group of all its known relations, and its appearances or manifestations, here and there, as specifications of one or more of these relations; when we say the stone appears large or small, gray or hard, cold or rough, but that it is far more than these, we might equally well say the stone is these in these relations. The famous distinction, therefore, between is and appears, is either a logical artifice or a speculative illusion. The logical artifice points to the distinction between general relations and particular relations. The speculative illusion assumes that the knowledge of things, being only of appearances, can never be a knowledge of things as they are in their inmost nature. » (Ma traduction)

dire, une existence objective présentant certains modes de réaction, modes à partir desquels cette existence est définie ; et ce groupe –oxygène, fer, ou plante- n'existe plus dès lors. Pourquoi inférons-nous, lorsque nous voyons que le groupe et ses modes [de réaction] ont été changés, que ce groupe n'a pas changé alors que ses modes l'ont été ? De toute évidence parce que nous supposons que la distinction logique, entre un groupe et ses modes, admet une distinction correspondante dans le réel, la somme n'étant pas la somme des entiers, le tout n'est pas la somme de ses parties ! Et dans ce cas, l'abstraction à propos du groupe tient pour réel, et les modes concrets à partir desquels l'abstraction a été faite tiennent pour de « simples apparences ». »³⁹⁶

Le raisonnement de Lewes est cohérent avec ses hypothèses. La possibilité est de l'ordre de l'idéal et l'actuel est de l'ordre du sentir, de l'empirique, bref, ici, du réel. Si un prolongement de la distinction logique est fait, avec pour présupposition que le groupe peut être détaché de ses modes de réaction, bref si identification est faite de ce groupe à une substance ou à un équivalent métaphysique de cette notion de substance, alors, selon Lewes, il devient possible de commettre une inversion dans l'ordre de « ce qui est » et « de ce qui apparaît ». L'émergence de nouvelles qualités, en fonction des *conditions* d'instanciation du groupe des relations, est la charpente qui tient l'ensemble des raisonnements qu'il nous propose.

Le pragmatisme de Lewes et sa distance par rapport à toute ontologie de la substance expliquent, à mon sens, qu'il puisse tenir dans le même discours, ce que les philosophes contemporains tiennent pour deux approches distinctes, à savoir une approche ontologique et une approche épistémique de l'émergence. Ontologique car l'émergence est considérée comme un fait appartenant au monde ; épistémique car relative à une théorie scientifique particulière. De nombreux philosophes, comme Hempel et Oppenheim³⁹⁷, adossent la définition de l'émergence à une théorie de l'explication. Est émergent ce qui ne peut être expliqué, au sens de ce qui ne peut être déduit des propositions entre elles. Ainsi l'occurrence d'une propriété W dans un corps w est émergente relativement à une théorie « T », une

³⁹⁶ LEWES, George Henry. *Problems of Life and Mind, op. cit.*, Problem II: The Principles of Certitude, Chapter 2: « Is and appears », p. 50 : « In the ideal region of Possibility this ideal element preserves its identity. In the region of Actuality the real element has become different. If destruction be recognizable at all, the oxygen is as completely destroyed when it passes with the hydrogen into water or with the iron into rust, as a plant is destroyed when eaten and assimilated into tissue by an animal. There was a definite group of sensible qualities, that is to say, an objective existence having certain modes of reaction, by which modes it was specified; and this group —oxygen, iron, or plant—is there no longer. Why, when we see that the group and its modes have been changed, do we infer that the group has not been changed, although its modes have been? Obviously this is because we have supposed that the logical distinction, between a group and its modes, has a corresponding real distinction, the sum not being the sum of its integers, the whole not being the whole of its parts! And here this abstraction "group" stands for the reality, the concrete modes out of which the abstraction was raised standing for the "mere appearances". » (Ma traduction)

³⁹⁷ HEMPEL, Carl & OPPENHEIM, Paul. « Studies in the Logic of Explanation », *Philosophy of Science*, 15, n°2, 1948, pp. 135-175.

relation des parties « Pt » au tout, et une classe « G » d'attributs, si cette occurrence ne peut être déduite, par l'intermédiaire de « T », d'une caractérisation des différentes parties « Pt » de w en ce qui concerne tous les attributs de « G ». Une caractéristique W est émergente *relativement* à « T », « Pt » et « G », si son occurrence dans tout objet est émergente dans le sens précédemment explicité nous précisent Hempel et Oppenheim³⁹⁸.

Ainsi dans la plupart des publications qui ont été écrites entre 1930 et nos jours, il est souvent affirmé qu'une approche ontologique de l'émergence est problématique et qu'il est préférable de renoncer à cette notion. Ces mêmes philosophes conseillent de rester agnostique en se contentant de défendre une *version* épistémique de l'émergence. Mais à y regarder d'un peu plus près, cette distinction entre émergence épistémique et émergence ontologique est-elle bien pertinente dans le cadre qui m'intéresse ? Renseigne-t-elle bien sur le problème de l'émergence en tant que tel ou plutôt sur ses propres présuppositions et le cadre métaphysique qui la sous-tend ? En d'autres termes, cette distinction n'est-elle pas, en grande partie, liée à une façon de poser le problème ?

L'exemple de Lewes permet de réfléchir à ces questions. Si une chose est définie comme un faisceau, provisoire et ouvert, d'attributs liés à nos moyens de connaissance (les sens, les instruments, les concepts) alors sa connaissance correspond, à un moment donné, à l'articulation des relations connues et stabilisées de ce dont nous avons affaire. En ce sens, le recours à une théorie pour qualifier l'émergence paraît bien limitatif. Tout n'est pas relatif aux prédictions d'une théorie dans la mesure où, dès le départ, la définition de la chose est *constitutivement ouverte* aux contextes, aux circonstances, et aux modes d'accès. En revanche, si je considère que je connais l'essence d'une chose et que les propositions du langage reflètent le monde lui-même, au sens d'en être une fidèle « re-présentation » ou bien au sens où est établie entre eux une corrélation robuste, alors je peux me contenter de considérer seulement le tout, ses parties considérées comme indépendantes des contextes, et *l'acte de prédication* dans le langage. Il me paraît plus intéressant, tant sur le plan pratique que conceptuel, de penser l'émergence dans le cadre d'une métaphysique qui définit un individu comme une série ouverte d'attributs qui dépend de relations que de la penser et de la justifier dans le cadre d'une ontologie essentialiste qui accorde la prééminence aux *relata* en faisant abstraction des contextes, des « conditions requises » comme l'écrit Lewes.

La coexistence dans une même approche de l'émergence de considérations épistémiques et ontologiques n'est donc pas le signe d'une erreur logique, catégoriale, ou, pis, d'une

³⁹⁸ *Ibid.*, p. 151.

ineptie ; elle reflète davantage la façon dont est posé le problème ainsi que le type de métaphysique qui est engagé, comme par exemple l'affirmation d'une essence ou la considération de paquets d'attributs pour définir une chose. Je pense qu'il est possible d'aller plus loin et que cette fameuse distinction entre approches épistémique et ontologique, dont il est tant question dans les recherches contemporaines à propos de l'émergence, implique une conception de ce qui est *idéal* et de ce qui ne l'est pas. Si, à l'instar de Platon, je considère que l'idée est de l'ordre de l'essence et non de l'ordre des accidents et des affections, il ne m'est pas possible de penser une chose comme un complexe ou une « collocation » de relations, bref de penser *en même temps* l'évènement ainsi que l'irréversible, l'horizon de sens et la cohérence qui lui sont associés pour le rendre intelligible. Si, contre Hegel, je considère qu'une idée n'est pas le négatif et la contradiction, le déroulement d'une dialectique dans laquelle l'esprit se révèle, mais ce qui est « problématique » comme le soulignent chacun à sa façon Kant et Deleuze, alors il devient possible de penser le travail de la connaissance en termes d'idéal ou d'horizon unificateur avec Kant ; ou d'accéder à un au-delà de l'expérience sensible où sont situées des conditions transcendantales étalées dans un « plan virtuel », comme le suggère Deleuze dans *Différence et répétition*³⁹⁹.

La conception d'Hempel et Oppenheim implique que les propositions du langage soient dans un rapport de correspondance avec le monde, Platon considère le rapport d'une idée aux relations réelles comme celui d'une ressemblance entre une copie sensible et son modèle intelligible. A partir de ces deux approches, il devient possible de ne considérer seulement que le lien entre une théorie, un tout, ses parties et la prédication dans le langage, tout en faisant abstraction des circonstances, des usages, des relations et des contextes. Si je sors de ce cadre et que j'envisage avec Deleuze, l'idée de rapport de correspondance entre un « plan empirique actuel », celui des solutions, et un plan virtuel, celui des problèmes, alors la distinction ontologique/épistémique n'a plus guère de pertinence dans le cadre qui m'intéresse. Nager, par exemple, est une solution inventée qui renvoie à l'idée de mer⁴⁰⁰. Les systèmes qui pensent qu'il existe une *conformité* entre le concept et la chose, entre le possible et le réel, sont des systèmes de représentation. Il s'avère que, le plus souvent, de tels systèmes de pensée nient l'émergence ou ne lui accordent qu'un statut épistémique.

L'exemple de Lewes est différent, le monde est *pris* dans le sentir, la connaissance est un mélange actif et non passif de sensations, de concepts, d'affects, qui sont pris ensemble, le tout lié avec un refus de l'essentialisme, du vitalisme et du mécanisme radical. Lewes tisse un

³⁹⁹ DELEUZE, Gilles. *Différence et répétition*, op. cit., Chapitre 4 : « Synthèse idéale de la différence ».

⁴⁰⁰ *Ibid.*

réseau globalement cohérent pour inventer une solution au problème de l'émergence. Ici l'émergence est posée comme un problème, ou, plus précisément, comme un problème d'*articulation* pour revenir à l'expression que j'ai immédiatement utilisée dans ce manuscrit. Dans cette perspective, il convient de penser « l'enveloppe spatio-temporelle » d'un corps à un moment donné en lien avec nos modes d'accès. La question que pose l'émergence n'est pas : qu'est-ce qu'un tout par rapport à ses parties ? Elle consiste plutôt à penser ensemble un tout, ses parties, les circonstances de l'individuation du tout et celles de sa persistance. Ce faisant, la pensée doit s'engager dans le parcours des multiplicités et des différences pour parler avec Deleuze. Il faut donc revenir à l'idée de création de quelque chose de nouveau, de « disparation » comme l'écrivent Deleuze et Gilbert Simondon, c'est-à-dire de mise en relation de deux séries hétérogènes ou disparates. C'est précisément ce que nous disent Mill, Bain et surtout Lewes quand il associe la prévisibilité à l'homogénéité et l'imprévisibilité à l'hétérogénéité du produit par rapport aux ingrédients. Dans un chapitre dédié à la relation entre le sentir et le mouvement, qui s'inscrit d'ailleurs complètement dans le cadre d'une causalité comprise comme transfert de mouvement que j'ai précédemment évoqué, Lewes étudie le mouvement comme un « mode du sentir », et écrit ce faisant :

« Ainsi lorsque nous disons que toutes les manifestations de la sensibilité tirent leur origine de la condition moléculaire du mécanisme nerveux, nous affirmons qu'elles sont les actions de ce mécanisme, juste de la même façon que nous soutenons que la contractilité a son origine dans le tissu musculaire contractile. Insister sur le fait que nous ne savons pas comment ces multiples conditions émergent du phénomène Sentir, revient à dire que le fait synthétique n'a pas été analytiquement résolu en tous ses facteurs. Il est également vrai que nous ne savons pas comment l'eau émerge de l'oxygène et de l'hydrogène. Ce que nous savons à propos d'une émergence et dont nous pouvons être certains est que ce qui émerge est l'expression de ses conditions, tout effet étant le procès de sa cause. »⁴⁰¹

L'émergence implique la non-convergence des raisonnements synthétique et analytique. Il n'est pas possible de les faire se superposer, il faut donc négocier leur coexistence, étudier leur dépendance mutuelle à un moment donné. L'évènement est certain, l'eau a bien émergé et elle n'est identique ni à l'oxygène ni à l'hydrogène, elle possède même des attributs que ces ingrédients n'ont pas : elle possède des « modes de réaction ». Lewes, comme la plupart des

⁴⁰¹ LEWES, George Henry. *Problems of Life and Mind, op. cit.*, Problem VI: The Absolute in the correlation of feeling and motion, Chapter 4: « Motion as a mode of feeling », p. 412 : « Hence when we say that all the manifestations of Sensibility have their conditions in the molecular condition of the nervous mechanism, we say they are the actions of that mechanism; just as all the manifestations of Contractility have their conditions in the contractile muscular tissue. To urge that we do not know how these manifold conditions emerge in the phenomenon Feeling, is to say that the synthetic fact has not been analytically resolved into all its factors. It is equally true that we do not know how Water emerges from Oxygen and Hydrogen. The fact of an emergence we know; and we may be certain that what emerges is the expression of its conditions, — every effect being the procession of its cause. » (Ma traduction)

émergentistes, considère que l'évènement appartient au monde. Reste à savoir comment articuler cette nouveauté avec ce que nous savons sur l'eau, l'hydrogène, l'oxygène et les conditions opératoires ?

Répondre à cette question signifie chercher une solution à un problème qui consiste à rendre intelligible la nouveauté ; ce n'est en rien un exercice qui consisterait seulement à réduire l'émergence à une théorie « T », des parties « Pt » et des conditions d'attribution « G » dans le langage. Il ne s'agit pas de réduire mais d'articuler. Pourquoi ? Parce que la définition du tout, des parties, et des conditions d'individuation restent ouverte ; elle dépend de relations, d'actions, d'opérations. Lewes insiste bien : nous avons autant besoin de ce qui *est* dans le monde et que nous saisissons dans le sentir, bref, selon lui, du réel empirique, que de ce qui est idéal, et qui résulte d'une activité mentale sans lien direct avec le sentir. Le réel et l'idéal sont nécessaires en même temps, de même que, dans l'ordre du raisonnement, le synthétique et l'analytique doivent coopérer et non être opposés. Lewes est à la fois réaliste à propos des évènements et pragmatique à propos de nos théories et raisonnements. L'eau émerge, elle *existe* dans le monde, c'est indéniable ; tel raisonnement plutôt que tel autre est *utile* pour penser et permet de guider les recherches ultérieures. Lewes écrit :

« En pratique, comme en philosophie, la grande leçon à retenir est de ne pas séparer le réel de l'idéal, de ne pas sacrifier l'un pour l'autre, mais de reconnaître l'idéal dans le réel, et fondre les deux en un. »⁴⁰²

Dans cette perspective, il pense le phénomène en tant que processus et réaffirme la nécessité d'articuler des raisonnements de nature hétérogène. Il écrit :

« Finalement, j'affirme que la recherche des causes est une recherche des conditions particulières qui rendent possible et constitue les effets, et non la recherche vaine de quelque chose d'autre. Un phénomène est un processus ; sa causalité est son procès ; ceci peut être vu d'un point de vue analytique à partir des causes et des conditions qui le composent, et d'un point de vue synthétique à partir de l'effet qui en résulte. »⁴⁰³

Les notions de processus et de causalité comme procès d'une chose renforcent la définition de cette même chose comme « un groupe de relations, une conjonction d'évènements ». Whitehead évoquera plus tard la notion de « concrescence » pour évoquer le

⁴⁰² *Id.*, p. 377 : « In Practice, as in Philosophy, the great lesson to be learned is not to separate the real from the ideal, not to sacrifice the one to the other, but to recognize the ideal in the real, and blend the two in one. » (Ma traduction)

⁴⁰³ *Id.*, p. 376 : « Finally, let me say that the search after causes is the search after the special conditions which enter into and compose the effects, and not the idle search for something else. A phenomenon is a process; its causation is its procession; and this may be viewed analytically in its component causes, conditions, and synthetically in the resultant effect. » (Ma traduction)

procès d'individuation. Pour Lewes, comme pour Whitehead, le concept d'évènement devient important, même si Lewes ne le développe pas davantage. Comment définir un évènement dans cette perspective ?

La question a été largement débattue par de nombreux philosophes depuis Lewes comme, par exemple, Russell, Whitehead, Deleuze, Stengers, Dastur, Romano, Franck Ramsey, Davidson, et j'en passe inévitablement. Russell et Whitehead sont pour l'essentiel partis d'une réflexion à propos de la théorie de la relativité⁴⁰⁴. Russell propose une théorie causale de la perception, un peu à l'instar de Lewes, dans laquelle la perception a des causes extérieures dont il est possible d'extraire quelque chose touchant à ce qui a été perçu. Une perception correspond pour Russell à un évènement qui s'inscrit dans une chaîne causale. Ce faisant, il intègre son travail dans la continuité des émergentistes britanniques et de nombreux physiologistes du XIX^{ème} siècle. Pour Russell, contrairement à Lewes en revanche, la structure du langage correspond à la structure du monde et donc, une analyse logique du langage doit permettre d'élucider la structure du monde. A sa façon, Mill est un précurseur de ce type de pensée. Quoi qu'il en soit, ces auteurs se rejoignent sur un point : les évènements sont des « faits » du monde, ils marquent un « avant » et un « après » ; une nouveauté s'est inscrite *dans* le monde sans retour possible en arrière, et cette nouveauté agit sur les autres existants, elle a ses propres modes d'existence. Il s'agit d'une ontologie non pas de substances mais d'évènements qui dénonce le caractère inadéquat de l'analyse du langage au moyen du schème sujet/prédicat.

Ramsay introduira une distinction selon laquelle l'évènement est une entité du monde tandis que le fait reste une « entité linguistique » car il n'est pas *daté* ou *localisé*. Le fait équivaut, selon Ramsay, exactement au contenu exprimé par une proposition⁴⁰⁵. Davidson estime que la référence à des évènements comme entités du monde est très avantageuse car elle permet : (1) de rendre compte de la forme logique des phrases d'action, (2) d'expliquer des phénomènes, (3) de rendre la relation causale intelligible, et (4) d'éclaircir la relation entre le monde mental et le monde physique⁴⁰⁶. La philosophie analytique va s'emparer de cette réflexion à propos des évènements dans le cadre de l'analyse du langage et de la vie quotidienne. Ces philosophes développent, pour la plupart, une approche *réaliste* des évènements, au sens où ils considèrent que l'évènement appartient au monde

⁴⁰⁴ RUSSELL, Bertrand. *ABC de la relativité*, tr. fr., 10/18, Paris, 1985 ; *L'analyse de la matière*, tr. fr., Payot, Paris, 1965. WHITEHEAD, Alfred North. *The concept of Nature*, Cambridge University Press, Cambridge, 1983 [1920].

⁴⁰⁵ RAMSAY, FRANK. « Facts and propositions », *Aristotelian Society*, Suppl. Vol. 8, 1927, pp. 153-170.

⁴⁰⁶ DAVIDSON, Donald. *Actions et évènements*, tr. fr., Presses Universitaires de France, Paris, 1993.

indépendamment de nos moyens de connaissance⁴⁰⁷. Dans la *Logique du sens*, Deleuze propose une version très subtile de l'évènement en précisant, en particulier, la temporalité propre⁴⁰⁸. L'évènement devient l'ouverture des possibles qui ne se confond pas avec ce qui arrive. « Il est » plutôt quelque chose *dans* ce qui arrive, quelque chose qui bouleverse les manières d'être et de sentir et qui ne se laisse pas identifier, représenter ou reconnaître. C'est à partir d'un tel évènement « pur », non chronologique, non représentable, que nous pouvons, individuellement ou collectivement, communiquer, représenter et construire des jugements. L'évènement prend, pour Deleuze, une valeur transcendante dans la mesure où *il est la condition* qui rend possibles le langage et la pensée. Pour expliquer la valeur transcendante de l'évènement, il faut faire appel à la « théorie des facultés », exprimée dans *Différence et Répétition*, selon laquelle toute faculté naît du contact de sa limite. C'est la temporalité de l'évènement, du devenir, du déplacement perpétuel du sens, qui nous met en demeure *d'inventer des solutions* à quelque chose qui heurte notre sens commun, nos concepts antérieurs et notre « re-présentation » du monde. L'évènement pose un problème dont il s'agit d'inventer une solution.

Je ne développerai pas davantage, pour le moment, ce type de considération. Je voulais simplement ici, retracer, de façon lacunaire et brève, une orientation dans la pensée contemporaine. Il est important de retenir cette notion de devenir et de rupture marquée par un « avant » et un « après » ; le rôle de la datation et de la localisation ; le lien avec la nouveauté de modes d'action et d'existence qui distinguent l'évènement d'un épiphénomène ; la notion de rupture par rapport à une attente de sens, bref par rapport à nos schèmes ordinaires d'intelligibilité. Ces mots expriment la notion de déplacement de sens, ce faisant ils permettent de penser l'origine d'une transformation irréversible conduisant à un individu ou un acte inédit de *façon à ce qu'elle ait un sens pour nous*, bref pour qu'elle nous soit cohérente. Pour revenir à Lewes, et aux émergentistes britanniques d'une façon générale, j'utiliserai quatre brèves références qui me permettront de mieux faire ressortir l'importance de la notion d'évènement dans la construction que Lewes propose de l'émergence et la mise en relation qu'il opère avec la chimie. Michel Serres écrit :

« Qu'appeler évènement ? Quand des causes connues se développent de sorte que les effets attendus restent homogènes à ce qui précède, la séquence plonge dans le format prévisible par la règle ordinaire de la causalité : les heures s'ensuivent, coule la durée, chacun s'ennuie ou vit sa part de bonheur. Mais que survienne un fait colossal qui provoque des effets inattendus, en dimension ou en

⁴⁰⁷ BÄCHTOLD, Manuel. « Le possible, l'actuel et l'évènement en mécanique quantique », 633 pages, Thèse doctorale en philosophie, Université Paris I, 2005.

⁴⁰⁸ DELEUZE, Gilles. *La logique du sens*, Éditions de minuit, Paris, 1969.

nature, et que dévie, par exemple en direction, le format monotone des règles antérieures, alors nous les appelons évènements. »⁴⁰⁹

L'analogie entre le recours à la composition des causes pour définir l'émergence proposé par Mill et Lewes et cette phrase de Michel Serres à propos de l'évènement est frappante. L'émergence, comme l'évènement, induisent une surprise due à l'hétérogénéité de l'effet par rapport aux causes. Nul ne s'attendait à cela, nul ne peut expliquer cette nouveauté à partir des règles usuelles de la pensée (théories, concepts, etc.). Notre attente est contrariée, nos projections ne fonctionnent plus, nous perdons le contrôle de la situation ! Nous sommes donc obligés d' « inventer » de nouvelles perspectives, de nouveaux savoirs, de nouvelles techniques, de nouveaux mots, de nouvelles pratiques. L'évènement, comme l'émergence, bousculent notre vision du monde, la débordent de toutes parts, et stimulent la création de nouvelles facultés. En ce sens, ils déplacent nos articulations et génèrent des traductions, des créations, des innovations. Comme l'écrit Claude Romano :

« L'évènement reconfigure à chaque fois le monde pour celui à qui il survient. (...) Il ne s'agit plus (...) de penser l'évènement comme ce qui survient « de l'extérieur » à un sujet autonome, autarcique, et libre de toute implication dans ce qui lui arrive, mais inversement, de penser la « subjectivité » elle-même – déstituée de son rôle d'instance ontologique et, par conséquent, déchu des privilèges du « sujet » - comme ce qui survient à partir de l'évènement. »⁴¹⁰

L'évènement agit donc sur celui ou ceux qu'il implique. Il génère une nouvelle donne, d'où la question : comment penser l'émergence sans faire appel à ces notions de rupture et de nouveauté qu'implique l'évènement ? Françoise Dastur écrit : l'évènement est « ce à quoi on ne s'attend pas, ce qui sur-vient et vient ainsi sur nous par surprise », il est « l'inattendu au sens fort, c'est-à-dire (...) ce qui contrarie et ruine l'attente dans sa structure même »⁴¹¹. Dans *Entre le temps et l'éternité*, Isabelle Stengers et Ilya Prigogine nous rappellent, en outre, que pour penser l'évolution biologique, trois exigences minimales sont nécessaires : (1) inclure la notion d'irréversibilité qu'ils évoquent comme une « brisure de symétrie entre l'avant et l'après », (2) la possibilité de donner un sens à la notion d'évènement qui doit être « porteuse de sens », et (3) que de nouvelles cohérences soient stabilisées à propos de l'évolution impliquée par l'évènement⁴¹².

⁴⁰⁹ SERRES, Michel. *Rameaux*, Éditions le Pommier, Paris, 2004, p. 122.

⁴¹⁰ ROMANO, Claude. *L'évènement et le monde*, Presses Universitaires de France, Paris, 1998, pp 60 et 75.

⁴¹¹ DASTUR, Françoise. « Pour une phénoménologie de l'évènement : l'attente et la surprise », *Études phénoménologiques*, 25, 1997, pp. 64 et 70.

⁴¹² PRIGOGINE, Ilya & STENGERS, Isabelle. *Entre le temps et l'éternité*, Flammarion, Collection Champs, Paris, 1992 [1988], pp. 46-47.

Il faut reconnaître aux émergentistes britanniques (Lewes, Broad, Morgan, Alexander) d'avoir fait tenir ensemble les notions d'émergence et d'évènement pour intégrer l'évolution dans un discours philosophique à propos de la vie, de la place de l'esprit dans la nature et de la liberté humaine. Ils pensent d'abord la rupture liée à l'apparition de nouvelles espèces vivantes, de nouveaux domaines d'existence. Cette rupture, bien que provisoire car le monde est en devenir et bien qu'il soit parfois possible de décomposer une molécule en ses ingrédients, n'en reste pas moins irréversible au sens où corps vivants et molécules agissent sur les autres corps et ont des effets sur eux. Une fois apparus, « émergés », ils participent à de nouvelles relations, prennent part à de nouvelles temporalités, instancient de nouvelles « lois » de la nature, bref modifient le monde contre toute attente. Pourquoi ? Car, selon eux, les « émergents » *agissent* sur le monde et parce que, selon Lewes, il faut définir la chose comme une collection d'évènements et un « complexe » de relations. Comme l'écrivent Prigogine et Stengers : « Un évènement ne peut, par définition, être déduit d'une loi déterministe : il implique, d'une manière ou d'une autre, que ce qui s'est produit « aurait pu » ne pas se produire, il renvoie donc à des possibles que nul savoir ne peut déduire »⁴¹³.

C'est précisément ce qu'affirment les émergentistes britanniques. Mill et Lewes montrent que la synthèse de l'eau n'est en rien prévisible et déductible à partir du principe de composition des causes, seule une expérimentation peut mettre à jour ce mode d'existence et non une anticipation logique. Une attente reposant sur des « lois » de la nature déjà identifiées ou des corps déjà existants ne peut permettre la moindre déduction. L'eau créée, de ce point de vue, une surprise, elle existe contre toute attente fondée sur la connaissance de ses ingrédients et des « lois » qui les « gouvernent ». Lewes et Mill doivent donc « inventer » une nouvelle explication qui rend l'évènement « apparition de l'eau » intelligible et cohérent.

En ouvrant mon étude à plusieurs passages du texte de Lewes, je souhaitais présenter les hypothèses fondamentales sur lesquelles sa pensée se développe et sans la prise en compte desquelles elle perd toute consistance. Il utilise une ontologie des relations et des évènements pour penser l'émergence tout en maintenant un regard pragmatique sur la commodité des raisonnements et des théories. Lewes refuse le concept d'essence et pense l'humain comme impliqué dans le monde à travers le sentir (« feeling »). Je ne développerai pas autant les autres études au cas par cas, mais je soulignerai à chaque fois, les présuppositions des systèmes proposés.

⁴¹³ *Ibid.*, p. 46.

3.5 Nouveauté, relationnalité et l'imprédictibilité

3.5.1 Alexander : chimie, « être-ensemble » et processus

Dans son livre *Space, Time, and Deity*, Samuel Alexander (1859-1938)⁴¹⁴ défend la thèse de la créativité de la nature en termes de processus évolutif de type cosmologique. La nature évolue et le nombre des nouveaux modes d'organisation qui prennent forme augmente graduellement par sauts qualitatifs qui correspondent justement à l'« émergence » de *nouvelles qualités*. L'idée d'apparition chronologique de niveaux d'organisation différents est fondamentale dans ce contexte. Ce faisant, Alexander développe, ce que les philosophes appellent de nos jours, une forme « d'évolutionnisme émergent » qui renvoie à une approche métaphysique de la nature. Il écrit :

« De nouveaux ordres de phénomènes finis viennent à l'existence avec le temps; le monde se développe réellement ou historiquement à partir de sa condition d'Espace-Temps première ou élémentaire, qui ne possède aucune autre qualité si ce n'est celle que nous nous accordons à appeler la qualité spatiotemporelle du mouvement. Mais, comme une nouvelle complexité de mouvement apparaît à l'existence avec le temps, une nouvelle qualité en émerge, ce qui signifie qu'un nouveau complexe possède, en tant que fait empirique observé, une qualité nouvelle ou émergente. »⁴¹⁵

Le contexte dynamique que j'ai évoqué précédemment est immédiatement posé : le mouvement est un des points essentiels du raisonnement. L'émergence est associée à un « complexe » de mouvements duquel « sort » une nouvelle forme d'existence possédant de nouvelles qualités. Il précise alors ce qu'il entend par l'expression « qualité émergente » :

« L'émergence d'une nouvelle qualité à partir d'un niveau d'existence quel qu'il soit signifie qu'à ce niveau advient à l'existence une certaine constellation ou collocation de mouvements appartenant à ce niveau et possédant la qualité propre à ce niveau, et que cette collocation possède une nouvelle qualité qui appartient en propre à un complexe de niveau supérieur. La qualité et la constellation auxquelles il appartient sont à la fois nouvelles et exprimables en des termes qui ne font aucunement référence au moindre processus appartenant au niveau duquel elles émergent ; de la même façon que l'esprit est une qualité nouvelle distincte de la vie, avec ses propres méthodes et comportements, pour

⁴¹⁴ ALEXANDER, Samuel. *Space, Time, and Deity*, Macmillan and Co, London, 1920. J'ai utilisé la 2^{ème} édition publiée en deux volumes par The Humanity Press à New York en 1927. Pour consulter le volume 1, j'ai utilisé le site internet des *Gifford Lectures* : www.giffordlectures.org/Browse.asp. Pour le second volume, j'ai utilisé le site en libre accès suivant : <http://www.archive.org/details/spacetimeanddeit00alexuoft>.

⁴¹⁵ ALEXANDER, Samuel. *Space, Time, and Deity*, The Humanity Press, New York, 1920, vol. II, p. 45 : « New orders of finites come into existence in Time; the world actually or historically develops from its first or elementary condition of Space - Time, which possesses no quality except what we agreed to call the spatiotemporal quality of motion. But as in the course of Time new complexity of motions comes into existence, a new quality emerges, that is, a new complex possesses as a matter of observed empirical fact a new or emergent quality. The case which we are using as a clue is the emergence of the quality of consciousness from a lower level of complexity which is vital. » (Ma traduction)

la raison déjà explicitée auparavant que la collocation à l'origine du complexe qui possède un esprit, bien qu'elle-même appartenant à l'ordre du vivant, est déterminée au niveau même de sa propre complexité ; en ce sens elle n'appartient pas simplement au niveau du vivant même si elle en provient. »⁴¹⁶

La notion de nouveauté est cruciale dans ce discours, de même que celle d'impossibilité de prédire les nouvelles qualités en termes des processus inhérents au niveau inférieur. Nous retrouvons la même idée que dans le texte de Lewes à savoir qu'il est impossible de prévoir cette nouvelle qualité sur la base de ce qui est connu des choses existantes, sauf qu'ici apparaît, dès le départ, la notion de « processus » et non celles de cause et de loi. L'émergent a en outre ses qualités propres qui n'existent qu'au niveau d'organisation auquel il appartient, ce qui n'est pas sans rappeler la notion de « mode de réaction » de Lewes. Tout comme Mill et Bain, Alexander utilise le mot « collocation » qu'il associe en revanche à celui de « constellation » pour souligner qu'une organisation (structure) dans l'espace et le temps est nécessaire pour qu'un processus devienne possible. Une certaine disposition des mouvements est requise pour générer ce nouvel existant dont les qualités sont inédites. Dans le livre II dédié aux catégories, Alexander se penche plus particulièrement sur la catégorie de substance (chapitre 6) et considère qu'une chose est une substance complexe définie par un contour de l'espace (c'est-à-dire un volume avec un contour) dans lequel se produisent les mouvements corrélés aux qualités des choses. Cette substance complexe ou « chose » correspond à la persistance dans le temps de ce contour spatial contenant les mouvements qui le définissent⁴¹⁷.

Comme ce fut le cas pour Lewes, une réflexion sur le statut des relations et des *relata* est menée dans les travaux d'Alexander. Pour qu'il y ait émergence, il faut des mouvements et des relations entre eux, une organisation (collocation) et des qualités déjà existantes à l'origine d'une qualité inédite ; bref, relations et *relata*, qualités et structure (constellation), mouvements et collocation sont requis et, surtout, ne peuvent être pensés les uns *sans* les autres si le but est de définir l'émergence. Alexander consacre toute une étude sur les relations

⁴¹⁶ *Ibid.*, pp. 45-46 : « The emergence of a new quality from any level of existence means that at that level there comes into being a certain constellation or collocation of the motions belonging to that level, and possessing the quality appropriate to it, and this collocation possesses a new quality distinctive of the higher complex. The quality and the constellation to which it belongs are at once new and expressible without residue in terms of the processes proper to the level from which they emerge; just as mind is a new quality distinct from life, with its own peculiar methods or behaviour, for the reason already made clear that the complex collocation which has mind, though itself vital, is determined by the order of its vital complexity, and is therefore not merely vital but also vital. » (Ma traduction)

⁴¹⁷ ALEXANDER, Samuel. « Substance, Causality, Reciprocity », Chapter 6, Book 2, in *Space, Time and Deity: The Gifford Lectures at Glasgow, 1916-1918*, Vol I., Macmillan & Company, 1927, pp. 269-304.

(Livre 2 intitulé « Les Catégories » ; chapitre 4 intitulé « Relation »). Il se pose la question de savoir si les relations sont internes ou externes aux choses. A ce propos, il écrit :

« Les relations et les choses qu'elles relient sont au même titre des éléments d'une seule et même réalité et jusqu'ici sont des réalités différentes. Mais la fonction de la relation est de relier, et il n'y a par conséquent pas de relation sans choses qu'elle relie, choses qui sont appelés ses termes. (...) Ainsi aucune des deux alternatives, « les relations sont externes » ou « les relations sont internes », n'est vraie sans condition ou selon un sens digne de valeur. Si nous séparons le monde en termes et relations associées, nous faisons une abstraction. Les choses sont conçues comme si elles n'avaient aucune action mutuelle (ce qui est impossible dans l'Espace-Temps) ou comme si elles n'étaient pas reliées ; et les relations comme si elles ne reliaient rien. Le monde consiste en choses *dans* leurs relations. »⁴¹⁸

Alexander est réaliste à propos des relations et des *relata*, elles sont dans le monde, et « le monde consiste en choses dans leurs relations ». Il est conscient de la nécessité de penser les deux en même temps malgré leur différence de nature. L'émergence a besoin de relations dans une collocation et de *relata* (mouvements) pour être pensée. Cette coprésence des relations et des *relata* peut conduire à des résultants ou à des émergents, selon qu'apparaissent ou pas des qualités inédites dans une collocation. L'émergence problématise donc la coprésence des relations et des *relata* pour penser l'évolution de la complexité des espèces dans le temps.

Alexander utilise la science de son époque pour renforcer sa définition de l'émergence. Il faut retenir, comme le fait remarquer Anne Fargot-Largeault⁴¹⁹, que la méthode utilisée par Alexander est « empirique », c'est-à-dire scientifique. En ce sens et à l'instar de Lewes, Bain et Mill, il se réfère aux connaissances scientifiques de son époque en physique, chimie, physiologie, et étude du psychisme ainsi qu'à ses connaissances en philosophie afin d'*élucider* comment les « ordres de faits » sont *reliés entre eux*, c'est-à-dire, afin de comprendre leur « *être-ensemble* » selon sa propre terminologie. Pour désigner ce type de relation, Alexander utilise le mot « togetherness » ou celui de « compresence » (coprésence). Pour Alexander, comme le rappelle Anne Fargot Largeault⁴²⁰, l'acte mental n'est pas un acte fondateur, le reste du monde existe indépendamment de lui, il y a toutefois un continuum

⁴¹⁸ ALEXANDER, Samuel. *Space, Time, and Deity*, The Humanity Press, New York, 1920, vol. I, Book II, Chapter 4, pp. 249-251 : « The relations and the things they relate are equally elements in the *one* reality and so far are separate realities. But the business of a relation is to relate, and there is consequently no relation without things it relates, which are then called its terms. (...) Thus neither of the alternatives, relations are external, relations are internal, is true without qualification or in a valuable sense. If we separate the world into terms *and* their relations we are making an abstraction. The things are conceived as if they did nothing to each other (which is impossible in Space-Time) or were unrelated; and the relations as if they did not relate. The world consists of things *in* their relations. » (Ma traduction, l'insistance est celle de l'Alexander).

⁴¹⁹ FAGOT-LARGEAULT, Anne. « L'émergence », in *Philosophie des sciences*, tome II, ANDLER Daniel, FAGOT-LARGEAULT Anne & SAINT-SERNIN Bertrand (Dir.), *op. cit.*, p. 986.

⁴²⁰ *Id.*, p. 987.

supposé entre les deux. Pour exprimer son idée, Alexander évoque la contemplation d'un arbre qui nous permet de « jouir » de nous-mêmes en tant qu'êtres conscients (vol I, introduction, p. 13)⁴²¹. Ce qui est contemplé (« contemplated »), l'arbre, et ce qui contemple, mon acte mental qui est joui (« enjoyed »), sont coprésents, tout comme le sont les relations et les *relata*. Dans cette « satisfaction » (« enjoyment »), un « sentir » complexe unique est constitué et « ce qui contemple » se réalise pleinement en tant qu'unification de ses sentirs. Il rajoute :

« Ce qui est important c'est la reconnaissance qu'en toute expérience l'esprit jouit de lui-même, et contemple son objet ou, devrions-nous écrire, son objet est contemplé, et que ces deux existences, l'acte de l'esprit et l'objet tels qu'ils sont dans l'expérience, sont des existences distinctes unies par une relation de coprésence. L'expérience est un élément du monde dans lequel ces deux existences affirment leur être-ensemble. La première d'entre elles, celle qui est jouie, la jouissance elle-même, ou qui s'expérimente elle-même en tant que jouissance ; et l'autre existence, celle qui est contemplée, est expérimentée par celui qui jouit. Celui qui jouit et ce qui est contemplé viennent ensemble. »⁴²²

Alexander ancre son approche de l'émergence dans l'expérience humaine, ce qui revient à affirmer, même s'il ne l'écrit pas en ces termes, qu'il envisage la « co-émergence » de l'esprit et du monde en lien avec la question de la conscience. Il y aurait un double continuum d'actes mentaux et d'aspects des choses du monde, ces deux éléments étant deux aspects d'une seule et même réalité. C'est dans ce cadre que l'émergence est pensée et qu'elle sera mise en relation avec la chimie, non pas en utilisant des exemples de corps chimiques pour illustrer l'émergence de qualités appartenant à un tout par rapport à celles de ses parties ou des ingrédients de la réaction, mais en tant qu'appartenant à un niveau d'organisation sur lequel la vie et la conscience surviennent : le niveau des atomes et des molécules. Alexander étudie les liens entre le domaine du vivant et ceux de la physique et de la chimie qu'il est convenu d'appeler de nos jours : le domaine de la « physico-chimie ». La mise en relation du concept d'émergence avec la chimie se limite, à l'exception près d'un exemple décrivant la formation d'un cristal dans l'eau, à cette relation entre niveaux d'organisation différents. Alexander,

⁴²¹ ALEXANDER, Samuel. *Space, Time, and Deity*, The Humanity Press, New York, 1920, vol. I, p. 13 : «The contemplation of a contemplated object is, of course, the enjoyment which is together with that object or is aware of it. »

⁴²² *Ibid* : « What is of importance is the recognition that in any experience the mind enjoys itself, and contemplates its object or its object is contemplated, and that these two existences, the act of mind and the object as they are in the experience, are distinct existences united by the relation of compresence. The experience is a piece of the world consisting of these two existences in their togetherness. The one existence, the enjoyed, enjoys itself, or experiences itself as an enjoyment; the other existence, the contemplated, is experienced by the enjoyed. The enjoyed and the contemplated are together. » (Ma traduction adaptée)

contrairement à Mill, Lewes ou à d'autres auteurs que j'étudierai bientôt, ne raisonne pas sur les corps chimiques en tant que tels mais sur les types de relation qui existent entre les niveaux d'organisation liés à la physico-chimie, la vie, l'esprit et la conscience.

Ce faisant, il cherche à dégager des traits généraux (catégories) du réel qui seraient laissés implicites par la science. Il cherche à relier globalement ce que les sciences spécialisées étudient localement. Il décrit et analyse les connaissances scientifiques afin de les confronter à ses hypothèses philosophiques. Cette relation dynamique entre connaissances scientifiques d'une part et philosophie d'autre part est constitutive de son approche, elle est une *méthode pour penser*. Dans son livre *Adventures of Ideas*, Whitehead écrira plus tard qu'*élucider* signifie construire une harmonie et une cohérence entre les différentes parties de l'expérience. La fonction de la philosophie serait, selon Whitehead, de « coordonner des expressions actuelles de l'expérience humaine, expressions contenues dans le langage commun, dans les institutions sociales, dans les actions, dans les principes des diverses sciences particulières, en élucidant l'harmonie et en exposant les désaccords. »⁴²³ Alexander développe une démarche semblable, il étudie d'abord les notions de temps, d'espace, et de catégories de l'expérience (volume I) avant de concentrer son effort sur la notion d'esprit (volume II). « Il faut d'abord examiner l'acte de connaître avant d'examiner le contenu de la connaissance », nous rappelle-t-il⁴²⁴. Cette entreprise lui permet de penser le *devenir* à partir des sciences de son époque ; la coprésence de ces sciences est indispensable pour mener à bien son projet. Alexander tente donc d'articuler les sciences en vue de penser l'évolution en termes de devenir et, *donc*, dans cette optique, d'émergence. Comment exprime-t-il cette mise en relation entre la chimie et sa définition de l'émergence ? En écrivant précisément que :

« Les choses matérielles ont certains mouvements qui leur sont propres et qui expriment leur qualité d'être matérielles. En présence de lumière, elles acquièrent la qualité seconde de la couleur. Les processus physiques et chimiques d'une certaine complexité ont la qualité appartenant à la vie. La qualité supérieure émerge du niveau inférieur où elle s'enracine, elle en émerge et n'appartient pas à ce niveau inférieur, mais fait du niveau qui la possède un nouvel ordre d'existence avec ses lois propres de comportement. L'existence de qualités émergentes répondant à cette description devra être constatée, diraient certains, sous la pression brute des faits empiriques, ou, comme je préfère le dire en

⁴²³ WHITEHEAD, Alfred North. *Adventures of Ideas*. The Macmillan Co., New York, 1933 ; *Aventures d'idées*, trad.fr. J.-M. Breuvert et A. Parmentier, Le Cerf, Paris, 1993, p. 290.

⁴²⁴ ALEXANDER, Samuel. *Space, Time, and Deity*, The Humanity Press, New York, 1920, vol. I, p. 10 : « Before you examine the contents of knowledge you must examine knowing itself. »

termes moins rudes, elle devra être acceptée avec la « piété naturelle » de l'investigateur. Elle ne s'explique pas. »⁴²⁵

La mise en relation de l'émergence à la chimie permet d'affirmer qu'il n'est pas possible d'expliquer cette nouveauté qualitative qu'est la vie à partir des qualités propres au niveau chimique ou physico-chimique. Ce passage nous rappelle Lewes et Mill affirmant que seule une expérimentation permet de connaître l'émergent et non une anticipation à partir de la connaissance de ses antécédents (ingrédients). Ce qui émerge surprend donc nos attentes et doit être accepté avec une « naturelle piété ». L'émergent n'est pas le pur produit d'une déduction, il est un fait empirique incontestable et imprédictible qui dépasse nos facultés d'anticipation et d'intellection. Il limite lui-même l'étendue de son travail et de sa mise en relation avec la chimie de la façon suivante :

« Nous avons considéré la qualité de l'esprit comme un émergent par rapport au niveau de l'existence des vivants avec sa qualité propre de vie. L'esprit en tant que chose est un être vivant avec la qualité mentale que nous appelons conscience. En suivant ce raisonnement, nous pouvons considérer la vie comme émergent de l'existence matérielle. Je n'aborderai pas ici la question, que j'estime être au-delà de ma compétence, qui est de savoir si la vie se situe au niveau succédant immédiatement celui de la matière ou si les processus chimiques ne constituent pas eux-mêmes un niveau intermédiaire entre l'existence des phénomènes physiques et vitaux, c'est-à-dire la question de savoir si la matière chimique n'est pas si radicalement différente, en termes de complexité, de la simple matière physique ; bref si le « chimisme » est à proprement parler une nouvelle qualité émergeant de l'existence des particules physiques. Il s'agit là d'une question à laquelle seul un expert peut vraiment apporter une réponse de laquelle la philosophie devra s'inspirer. Je me contenterai ici de la pensée habituelle selon laquelle les processus physiques et chimiques sont simplement matériels. La vie pourrait être alors une qualité émergente prise par un complexe de processus physico-chimiques qui appartiennent au niveau matériel, ces processus prenant place à l'intérieur d'une structure présentant un certain niveau de complexité duquel les processus sont les fonctions. Un processus vivant est par conséquent aussi un processus physico-chimique ; mais tous les processus physico-chimiques n'ont pas la qualité du vivant, de la même façon que tout processus mental est aussi physiologique, et non le contraire. »⁴²⁶

⁴²⁵ ALEXANDER, Samuel. *Space, Time, and Deity*, second edition, The Humanity Press, New York, 1927, vol. Book III, chap. 2 : The order of qualities, pp. 46-47 : « Material things have certain motions of their own which carry the quality of materials. In the presence of light they are endowed with the secondary quality of colour. Physical and chemical processes of a certain complexity have the quality of life. The higher quality emerges from the lower level of existence and has its roots therein, but it emerges therefrom, and it does not belong to that lower level, but constitutes its possessor a new order of existent with its special laws of behaviour. The existence of emergent qualities thus described is something to be noted, as some would say, under the compulsion of brute empirical fact, or, as I should prefer to say in less harsh terms, to be accepted with the "natural piety" of the investigator. It admits no explanation. » (Traduction personnelle adaptée de la traduction proposée par Anne Fagot-Largeault dans son chapitre *Emergence*, *op. cit.*, p. 990).

⁴²⁶ *Ibid.*, pp. 61-62 : « The quality of mind we have regarded as an emergent from the stage of living existence with its distinctive quality of life. Mind as a thing is a living being with the mental quality or consciousness. Following this clue we may interpret life as an emergent from material existence. I pass over here as beyond my

Alexander estime ne pas pouvoir répondre à la question de l'autonomie des processus chimiques par rapport aux processus physiques. La question de la « réduction » d'une science à une autre ou d'une théorie à une autre, pour parler avec les philosophes qui lui ont succédé, n'est pas son propos et reste envisageable, selon lui, par les scientifiques eux-mêmes, sachant que les philosophes ont tout intérêt, selon Alexander, de se tenir au courant de ces discussions entre scientifiques. Alexander réaffirme donc bien sa méthode empirique afin de philosopher. Il distingue les processus et, ce faisant, il définit sa notion d'émergence. Les qualités sont immanentes à des « constellations » de complexité requise. Les sciences ont des objectifs différents car elles étudient des domaines qualitativement différents ou, pour parler avec Alexander, des « structures de comportement » (« patterns of behavior ») différentes. Le critère pour identifier une qualité émergente est lié au *caractère distinctif* des processus. Ce caractère se manifeste par degré de complexité croissante au fil de l'évolution⁴²⁷. Il affirme ainsi que la biologie doit être considérée comme une science à part entière ayant son propre objet d'étude lié à la qualité inédite du vivant. Chaque science étudie des émergents, elle s'empare d'un domaine d'existence en décrivant les collocations et les qualités qui le caractérisent. Chaque science correspond à un degré de complexité du monde et il s'agit bien de penser leur coprésence pour comprendre le devenir du monde. Il écrit :

« Tout fini [en parlant d'un existant] appartenant à un niveau possède la caractéristique propre à ce niveau, mais tous les finis, quels qu'ils soient, sont en relation les uns avec les autres, relations desquelles ils dérivent au final en tant que complexes spatio-temporels qui sont contenus dans un seul et unique Espace-Temps. »⁴²⁸

Alexander s'intéresse aux liens entre les sciences qui ont pour objet des émergents spécifiques, il n'est pas question dans cette perspective, de réduire une théorie à une autre ou de considérer qu'une science, en l'occurrence, la physique, domine les autres. Il est, au

competence the question whether life is the next level of existence to matter, or whether chemical process is not an independent intermediate level between physical existence and vital: whether, that is to say, chemical matter is not so distinctively different in the way of complexity from mere physical matter that 'chemism' is properly a new quality emerging from physical existence. Such a question is one which can properly be answered only by the expert, from whom philosophy has to take its material. I am content here to follow the usual habit of thought and lump together physical and chemical processes as merely material. Life then would be an emergent quality taken on by a complex of physico-chemical processes belonging to the material level, these processes taking place in a structure of a certain order of complexity, of which the processes are the functions. A living process is therefore also a physico-chemical one; but not all physico-chemical processes are vital, just as every mental process is also physiological but not all physiological ones are mental. » (Ma traduction)

⁴²⁷ O'CONNOR, Timothy & HONG YU Wong. *Emergent properties*, The Stanford Encyclopedia of Philosophy, ZALTA Edward N. (editor), Winter 2002 Edition. J'ai travaillé à partir de la version numérique en libre accès à l'adresse : <http://plato.stanford.edu/archives/win2002/entries/properties-emergent/>.

⁴²⁸ ALEXANDER, Samuel. *Space, Time, and Deity*, *op. cit.*, vol.2, chap. 10 : Freedom, p. 333 : « All finites according to their level of existence possess the character distinctive of that level, but all of them alike stand in relations to one another which they derive ultimately from being spatio-temporal complexes which are contained within the one Space-Time. » (Ma traduction)

contraire, question de penser le devenir du monde à partir des études scientifiques locales. Et pourtant, dans une perspective spinoziste, Alexander se réclamant de Spinoza dans la préface de la deuxième édition de *Space, Time and Deity* affirme que :

« Les caractéristiques fondamentales que l'esprit partage avec les autres choses et les relations par lesquelles il entre en relation avec les autres choses, sont les témoins que l'esprit et les choses qui ne sont pas esprits partagent en raison de leur commune origine. »⁴²⁹

Alexander utilise même l'expression « matrice commune » (p. 334), il s'agit d'un monisme, esprit et corps, sentir et chose, sont deux aspects d'une même réalité, des « attributs » d'une même substance. Ce monisme ne réduit pas les sciences les unes aux autres, et encore moins les complexes de mouvements les uns aux autres, mais clame l'imprédictible diversité des émergents et la singularité de chaque mode d'existence par rapport aux niveaux d'organisation qui le précèdent dans le temps. C'est une philosophie du devenir et de la persistance qui, refusant le vitalisme et le mécanisme, pense l'évolution à l'aide du concept d'émergence. Tout comme Spinoza qui, dans l'*Ethique*, cherche à concilier le déterminisme et le libre-arbitre, Alexander cherche à concilier les lois des sciences avec l'évolution des espèces, les lois déterministes avec l'esprit et la conscience. Il est question de comprendre le devenir sans le réduire, et de comprendre aussi le « conatus »⁴³⁰ des choses qu'il nomme leur « principe d'inquiétude » (« principle of unrest »)⁴³¹. Emergence et devenir sont des concepts inséparables : à chaque étape d'une émergence, la tendance, la visée qui l'anime agit à l'intérieur de sa réalité effective et n'a rien à voir avec les entéléchies de Hans Driesch⁴³² ou toute autre cause extérieure, c'est la collocation des mouvements, la constellation des ingrédients qui est sa propre cause (« *causa sui*, self-created », écrit-il dans *Artistic Creation and Cosmic Creation*). Il propose dans le même texte (p. 15) une analogie entre la croissance d'un cristal et celle d'un embryon en insistant sur le fait que la croissance influe sur elle-même, les étapes précédentes de cristallisation guident les étapes qui leur sont postérieures, les étapes font le processus sans qu'il est besoin d'invoquer des forces mystérieuses. Il n'est pas loin en ce sens de Lewes affirmant qu'une chose est un processus.

⁴²⁹ *Ibid.*, pp. 334-335 : « The fundamental features which mind shares with other things and the relations into which it enters with other things are the witnesses that minds and things which are not minds share in the consequences of their common origin. » (Ma traduction)

⁴³⁰ Spinoza nomme *conatus* la puissance propre et singulière de tout « étant » à persévérer dans cet effort pour conserver et même augmenter, sa puissance d'être : « Chaque chose, autant qu'il est en elle, s'efforce de persévérer dans son être. » *Éthique* III, Proposition VI.

⁴³¹ ALEXANDER, Samuel. « Artistic Creation and Cosmic Creation », *Proceedings of British Academy*, vol. XIII, 1927. J'ai consulté la version en libre accès : <http://www.archive.org/details/artisticcreation00alexuoft>

⁴³² Alexander rejette explicitement les entéléchies de Hans Driesch (*Space, Time and Deity*, *op. cit.*, Volume 2, Livre III, Chapitre 2 : « The Order of Empirical Qualities, Partie B : « The Order of Qualities », Paragraphe : « Entelechy », 1920, p. 64).

Cette situation me fait également penser à une phrase de Sartre qui, quoique écrite dans un autre contexte de sens, n'en reste pas moins intéressante à relier à la notion de processus émergent ou d'évolution : « faire et en faisant se faire et n'être rien que ce qu'on fait »⁴³³. Alexander anticipe les futures découvertes de la cristallogénèse et de l'embryogénèse, et, d'une certaine façon, l'avènement des sciences de la complexité. La dynamique ascendante de l'univers qu'il appelle « nisus » est une réinterprétation de la « nature naturante » et, je l'ai déjà signalé, du « conatus » de Spinoza. Le temps accroît la complexité du monde, il écrit :

« L'ascension a lieu, semble-t-il, à travers la complexité. Mais à chaque changement qualitatif, la complexité se condense sur elle-même et trouve son expression sous la forme d'une nouvelle simplicité. La qualité émergente est ce rassemblement intégratif des composants matériels en une nouvelle totalité. »⁴³⁴

La qualité émergente est la structuration qui permet à la complexité de s'actualiser sous la forme la plus simple possible. Le cristal fait tenir ensemble, à l'état solide, les corps chimiques à l'état liquide qui lui donnent naissance. La structure du cristal exprime ce nouveau complexe dans la simplicité d'une nouvelle entité, d'une nouvelle compréhension inédite, d'un nouvel « être-ensemble » imprévisible et doté de qualités propres. Une vie émerge, de la même façon un cristal émerge, de processus. Ils ont tous deux des qualités qui sont propres à leur complexité et pourtant « l'être-ensemble » qu'ils réalisent est simple d'un point de vue structurel et fonctionnel. La chimie a donc un double rôle dans son discours. Elle permet d'abord de raisonner sur les liens entre niveaux d'organisation pour mieux définir le concept d'émergence, elle permet ensuite, par de rares renvois métaphoriques, comme par exemple celui de la cristallisation, d'insister sur la notion de processus qui est indispensable pour penser ensemble émergence et évolution. A l'instar de Mill et Lewes, il se pose la question de savoir s'il ne sera pas un jour possible de prévoir cet émergent grâce à l'essor de la science. Sa réponse est alors claire :

« Une question supplémentaire qui est directement soulevée par toute l'interprétation des nouvelles qualités en tant qu'émergent d'une base inférieure est de savoir à quel point ces nouvelles qualités peuvent être prédites. Il est préférable de repousser cette discussion au moment où nous aborderons la question de la liberté humaine. En attendant il est suffisant d'observer que le monde est prédictible à partir d'un savoir suffisant seulement à un seul égard, celui de sa dimension spatio-

⁴³³ SARTRE, Jean-Paul. *L'Être et le Néant. Essai d'ontologie phénoménologique*, Gallimard, Paris, 1976 [1943].

⁴³⁴ ALEXANDER, Samuel. *Space, Time and Deity, op. cit.*, Volume 2, Livre III, Chapitre 2 : « The Order of Empirical Qualities, Partie B : « The Order of Qualities », Paragraphe : « Entelechy », 1920, p. 70 : « Ascent takes place, it would seem, through complexity. But at each change of quality the complexity as it were gathers itself together and is expressed in a new simplicity. The emergent quality is the summing together into a new totality of the component materials. » (Ma traduction)

temporelle. Un calculateur qui connaîtrait l'état de l'univers à un certain nombre d'instants ou à un seul instant et les lois qui expliquent son changement pourrait, avec un pouvoir de calcul suffisant, calculer quelle condition spatio-temporelle le monde aurait à tout moment ultérieur. Mais il ne pourrait pas, selon notre interprétation [de l'émergence], prédire quelles qualités il serait possible d'évoquer à propos du complexe dont il a prédit l'existence dans l'Espace-Temps, à moins qu'il vive pour les voir. »⁴³⁵

Il revient sur l'exemple du calculateur qu'il qualifiera cette fois directement de « calculateur de Laplace » dans le chapitre sur la liberté, en écrivant :

« Mais ce qu'il ne pourra pas prévoir est le monde lui-même en sa temporalité et sa perpétuelle croissance, produisant de nouvelles combinaisons. (...) Le déterminisme et la prédiction sont par conséquent deux idées distinctes, et le déterminisme est compatible avec l'imprédictibilité, et la liberté avec la prédictibilité. »⁴³⁶

Le fait qu'il y ait des « lois » déterministes n'implique pas que le monde soit totalement déterminé *a priori* car certaines qualités sont impensables en dehors de toute expérimentation ou vécu. En ce sens, le déterminisme à un niveau peut être compatible avec l'imprédictible entre niveaux (ce qu'affirmait Mill par le biais des lois « trans-ordinales ») et la liberté reste-t-elle compatible avec la prédictibilité de certains phénomènes « résultants ». Ce type de conclusion n'est pas sans rappeler l'effort fait par Spinoza pour concilier la liberté avec le déterminisme. Il n'est pas inutile de rappeler, soit dit en passant, que le XX^{ème} siècle a renforcé ce type de conclusion. Michel Bitbol fait remarquer que des comportements en apparence déterministes peuvent résulter d'une régularité statistique tandis que des comportements apparemment indéterministes peuvent être le reflet d'un comportement sous-jacent déterministe comme c'est le cas dans la physique du chaos⁴³⁷. Attention donc aux inférences et aux associations d'idées trop hâtives ! J'ai signalé dans l'avant-propos de ce manuscrit comment Gould nous met en garde contre toute généralisation : il est des domaines

⁴³⁵ ALEXANDER, Samuel. *Space, Time, and Deity*, second edition, The Humanity Press, New York, 1927, vol 1, Book III, chap. 2 : The order of qualities, pp. 72-73 : « A further question which is directly raised by the whole interpretation of new qualities as emerging from a lower basis is how far such new qualities can be predicted. The discussion is better deferred till we can raise the question of human freedom. Meanwhile it is enough to observe that there is only one respect in which the world is predictable with sufficient knowledge, and that is the spatio-temporal. A calculator given the state of the universe at a certain number of instants or at one instant with the law of its change could, given sufficient powers, calculate what the spatio-temporal condition of the world would be at any given later instant. But he could not on our interpretation predict what qualities would be evoked by the complexes he predicts in Space-Time, unless he lived to observe them. » (Ma traduction)

⁴³⁶ ALEXANDER, Samuel. *Space, Time, and Deity, op. cit.*, vol 2, Book III, chap. 10 : « Freedom », pp. 328-329 : « But what it will be he cannot foretell, for the world itself is in Time and is in perpetual growth, producing fresh combinations. (...) Determinism and prediction are therefore distinct ideas, and determinism is compatible with -unpredictability, and freedom with predictability. » (Ma traduction)

⁴³⁷ BITBOL, Michel. « La mécanique quantique comme théorie des probabilités généralisées », in *Prévision et Probabilité dans les Sciences*, Klein, E & Sacquin, Y. (Eds.), Editions Frontières, Paris, 1988.

où l'usage de la réduction est pertinent et utile et d'autres où il ne l'est pas. Rabelais ne nous rappelle-t-il pas qu'une « science sans conscience n'est que ruine de l'âme » ?⁴³⁸ Cette conscience est à la fois morale et méthodologique, elle doit connaître les limites des usages des modèles pour mieux les penser et pour « créer ».

Il faut donc qu'une constatation empirique ait lieu afin d'affirmer l'existence d'une nouvelle qualité, car elle ne peut être anticipée sur la base de la connaissance des qualités déjà existantes et des lois qui organisent les domaines d'existence auxquels elles appartiennent et dans lesquels elles se manifestent. Il reste toujours possible de caractériser une qualité *a posteriori* et d'induire l'occurrence de qualités semblables dans des conditions comparables comme dirait Lewes. Il est toujours possible de développer une approche analytique *a posteriori* et de tenter de l'articuler à la connaissance synthétique que nous obtenons de l'entité. Dans *Procès et Réalité*, Whitehead se réfère aux « gouttes d'expérience » de James pour traduire cette recherche analytique d'intelligibilité, en citant James, il rappelle que :

« Ou bien votre expérience ne comporte ni contenu ni changement, ou bien on peut y percevoir une somme de contenu ou de changement. Votre familiarité avec la réalité s'accroît littéralement par boutons ou gouttes de perceptions. Intellectuellement et à la lumière de la réflexion, vous pouvez diviser ces boutons ou ces gouttes en leurs composants, mais – en tant qu'ils sont immédiatement donnés – ils adviennent totalement ou pas du tout. »⁴³⁹

Le raisonnement analytique reste toujours possible mais il n'est pas suffisant en lui-même car il perd pour l'essentiel le caractère indivis des gouttes qui sont des totalités à part entière. Les divisions, les analyses méréologiques sont en ce sens « idéelles » ; elles relèvent d'une représentation en éléments distincts de ce qui apparaît seulement comme une entité. Comme l'écrit Canguilhem dans un discours en partie semblable à celui des émergentistes britanniques :

« La vie est connaissance de formes, la connaissance est analyse des matières informées. Il est normal qu'une analyse ne puisse jamais rendre compte d'une formation et qu'on perde de vue l'originalité des formes quand on n'y voit que des résultats dont on cherche à déterminer des composantes. Les formes vivantes étant des totalités dont le sens réside dans leur tendance à se réaliser comme telles au cours de leur confrontation avec le milieu, elles peuvent être saisies dans une vision, jamais dans une division. Car diviser c'est, à la limite, et selon l'étymologie, faire le vide, et une forme, n'étant que comme tout, ne saurait être vidée de rien. »⁴⁴⁰

⁴³⁸ RABELAIS. *Pantagruel*, Le livre de poche, Collection Classiques, 1979 [1532].

⁴³⁹ JAMES William. *Some problems of philosophy*, cité par Whitehead dans *Procès et réalité*, *op. cit.*, p. 140. La traduction en français est celle proposée par Dominique Janicaud et ses collaborateurs dans la version française.

⁴⁴⁰ CANGUILHEM, George. *La connaissance de la vie*, *op. cit.*, Introduction, La pensée et le vivant, p. 14.

Lewes répondrait toutefois que ces divisions peuvent devenir utiles pour la pensée seulement ; mais ce seulement ne serait pas qu'une restriction car il pourrait ouvrir la voie à tant de travaux, d'innovations et d'applications. Je propose d'étudier à présent comment Conwy Lloyd Morgan (1852-1936) a pu relier la chimie au problème de l'émergence sachant que lui aussi a travaillé sur l'évolution. La chimie n'est-elle utilisée qu'en tant que domaine des sciences à part entière ou comme métaphore ? Morgan revient-il, comme Lewes et Mill, à des exemples mettant en scène les corps chimiques eux-mêmes ? Je propose de répondre à ces questions en étudiant ses textes.

3.5.2 Morgan : émergence, chimie et relationnalité

Morgan pense, avant toute chose, l'évolution des espèces vivantes et c'est dans ce cadre qu'il développe sa propre thèse de l'émergence, en particulier dans deux livres intitulés *Emergent Evolution*⁴⁴¹ et *The Emergence of Novelty*⁴⁴². Il a en tête l'idée de paliers évolutifs et celle d'accroissement progressif de la complexité des ordres de la nature. Il propose lui-même une double définition de l'évolution en tant que manifestation à l'extérieur de ce qui était déjà présent à l'intérieur d'une membrane comme l'éclosion d'une fleur ; et en tant que venue au monde de quelque chose qui n'était pas là auparavant⁴⁴³. Ce faisant, il traduit dans le cadre de l'évolution, une vieille polémique philosophique entre les partisans de la théorie de la préformation qui évoque le déploiement de structures préexistantes dans l'œuf, et ceux qui défendent la théorie de l'épigénèse qui stipule que les organes apparaissent progressivement au cours de la croissance embryonnaire sous l'influence de forces extérieures (idée de processus)⁴⁴⁴. A l'instar de Mill, Lewes ou Alexander, il rejette le vitalisme sous toutes ses formes (il se dit, à ce titre, très distant par rapport aux travaux de Bergson) et le mécanisme radical. Comment relie-t-il la chimie au concept d'émergence dans ce contexte ?

Pour répondre à cette question, je concentrerai mon étude sur l'analyse de deux chapitres particuliers du livre *Emergent Evolution* ; le premier dédié à la question de l'émergence, et

⁴⁴¹ MORGAN, C.Lloyd. *Emergent Evolution*, Williams and Norgate, London, 1923. J'ai travaillé à partir de la deuxième édition publiée en 1927 par Williams and Norgate et qui disponible gratuitement sur la toile à l'adresse suivante : <http://www.archive.org/details/emergent-evolution-032372>.

⁴⁴² MORGAN, C.Lloyd. *The Emergence of Novelty*, Williams and Norgate, London, 1933.

⁴⁴³ MORGAN, C.Lloyd. *Emergent Evolution*, Williams and Norgate, London, 2^{ème} édition, 1927, chapitre 4, paragraphe 20, pp. 111-112 : « the unfolding of something already in being...and the outspringing of something that hitherto not been in being. »

⁴⁴⁴ GOULD, Stephan Jay. *Ontogeny and Phylogeny*, Belknap/Harvard, 1977.

l'autre à la question des « types de relationnalité » qui relient les parties à l'entité qui les contient ou les entités entre elles⁴⁴⁵.

Le premier chapitre du livre intitulé *Emergence* correspond à la première des conférences qui ont été proposées à l'Université de Saint Andrews en 1922 dans le cadre des *Gifford Lectures* dont ce livre est issu. Le premier paragraphe reprend le vocabulaire introduit par Lewes et s'intitule *Emergents and Resultants*. Morgan y assimile immédiatement l'émergence à l'avènement du nouveau, il écrit :

« Sous ce que j'appelle ici évolution émergente réside une insistance sur l'avènement de la nouveauté. Des exemples remarquables nous sont offerts par l'avènement de la vie, de l'esprit et de la pensée réflexive. Mais dans le monde physique, l'émergence n'en est pas moins illustrée par l'avènement d'un nouveau type d'atome, et d'un nouveau type de molécule. Dénombrer toutes les instanciations de l'émergence est une tâche qui se situe au-delà de l'intelligence humaine. Mais si rien de nouveau n'émergeait, s'il n'y avait que des regroupements d'évènements préexistants et rien d'autre, alors il n'y aurait pas d'évolution émergente. »⁴⁴⁶

Morgan égratigne au passage les partisans du « fixisme » en évoquant, dans la dernière phrase, l'évolution émergente et l'impossibilité d'un *statut quo* des formes de vie. Il est hors de question pour lui de recourir à des entités situées en dehors du monde physique (un pouvoir, un élan, une entéléchie, Dieu, etc.), il se place dans une perspective qu'il définit lui-même comme scientifique et naturaliste. Il se réfère aux recours à la chimie et à la physiologie proposés par Mill et Lewes. Après avoir rappelé que, selon ces deux auteurs, certaines propriétés d'un corps résultent de la somme de celles des parties alors que d'autres restent totalement *imprédictibles* en termes de composition de causes, il propose lui-même un exemple issu de la chimie en écrivant :

« Quand le carbone qui possède certaines propriétés se combine avec le soufre qui en possède d'autres, ils forment, non un simple mélange, mais un nouveau composé dont certaines propriétés sont sensiblement différentes de celles de chaque composant. Le poids du composé est dès lors un résultant par addition, c'est-à-dire correspond à la somme des poids des composants ; et cette propriété pouvait être prédite avant que toute molécule de sulfure de carbone ait été formée. On pouvait toujours

⁴⁴⁵ Morgan utilise le terme « relatedness ».

⁴⁴⁶ MORGAN, C.Lloyd. *Emergent Evolution*, Williams and Norgate, London, 2^{ème} édition, 1927, chap. 1, § 1, pp. 1-2 : « Under what I here call emergent evolution stress is laid on this incoming of the new. Salient examples are afforded in the advent of life, in the advent of mind, and in the advent of reflective thought. But in the physical world emergence is no less exemplified in the advent of each new kind of atom, and of each new kind of molecule. It is beyond the wit of man to number the instances of emergence. But if nothing new emerge if there be only regrouping of pre-existing events and nothing more then there is no emergent evolution. » (Ma traduction)

affirmer à l'avance que si le carbone et le soufre se trouvent combinés dans certaines proportions particulières connues, le poids du composé qu'ils formeraient aurait telle ou telle valeur en tant qu'il est un résultant. Mais diverses autres propriétés sont des émergents de constitution qui, nous pouvons l'affirmer, ne pouvaient être prévues avant l'instanciation de chaque combinaison en jeu. Une fois que nous savons ce qui émerge dans une circonstance donnée, il devient bien-entendu possible de prévoir l'instanciation de ce qui émerge dans le cas de circonstances semblables. On a alors appris quelque chose à propos du plan naturel de l'évolution émergente. »⁴⁴⁷

Morgan considère qu'un « émergent » marque une rupture dans l'ordre de la nature contrairement à un « résultant » qui traduit une certaine continuité. Tout comme Lewes, Mill et Alexander, il est réaliste à propos des émergents qui, selon lui, sont des faits du monde. Il se rapproche de la notion de discontinuité proposée par Mill et Lewes tout en utilisant non pas le mot qualité mais celui de « propriété ». Les propriétés des émergents sont hétérogènes par rapport à celles des ingrédients. Il propose alors une formulation plus abstraite de l'émergence sous la forme :

« Considérons qu'il existe trois niveaux successifs d'évènements naturels, A, B, et C. Considérons qu'il existe au niveau B *un type de relation* qui ne soit pas présent au niveau A ; et qu'il existe au niveau C un type de relation qui ne soit pas présent au niveau B ou A. Si alors quelqu'un vit et acquiert de l'expérience au niveau B, il ne pourrait pas prédire le caractère émergent du niveau C car les relations, desquelles elles sont l'expression, n'existent pas encore. De la même façon, quelqu'un qui vivrait au niveau A ne pourrait pas prédire le caractère émergent des évènements du niveau B, parce que, *par hypothèse, de tels évènements n'existeraient pas encore*. Ce que, affirmons-le, personne ne peut prédire alors est l'expression émergente d'un nouveau type de relationnalité au milieu des évènements préexistants. Nul ne pourrait prévoir le caractère émergent des évènements vitaux seulement à partir de la connaissance la plus complète possible des évènements physico-chimiques ; si la vie était une symphonie émergente et pas seulement une simple somme, bien que complexe, de notes appartenant au niveau A. Telle est l'hypothèse acceptée dans le cadre de l'évolution émergente. »⁴⁴⁸

⁴⁴⁷ *Ibid.*, chap. 1, § 1, p. 3 : « When carbon having certain properties combines with sulphur having other properties there is formed, not a mere mixture but a new compound, some of the properties of which are quite different from those of either component. Now the weight of the compound is an additive resultant, the sum of the weights of the components; and this could be predicted before any molecule of carbon-bisulphide had been formed. One could say in advance that if carbon and sulphur shall be found to combine in any ascertainable proportions there will be such and such weight as resultant. But sundry other properties are constitutive emergents which (it is claimed) could not be foretold in advance of any instance of such combination. Of course when one has learnt what emerges in this particular instance one may predict what will emerge in that like instance under similar circumstances. One has learnt something of the natural plan of emergent evolution. » (Ma traduction libre)

⁴⁴⁸ *Ibid.*, chap. 1, § 1, p. 6 : « Let there be three successive levels of natural events, A, B, and C. Let there be in B a kind of relation which is not present in A; and in C a kind of relation, not yet present in B or in A. If then one lived and gained experience on the B-level, one could not predict the emergent characters of the C-level, because the relations, of which they are the expression, are not yet in being. Nor if one lived on the A-level could one predict the emergent character of *b*-events, because *ex hypothesi*, there are *no such events as yet in existence*. »

Dans l'exemple précédent, A pourrait être la matière, B représenterait alors la vie, et C l'esprit. Morgan se place dans le modèle pyramidal proposé par Alexander pour hiérarchiser les niveaux d'organisation présents dans la nature. L'émergence de la vie « survient »⁴⁴⁹ en plus de ce qui était déjà là, et ce surgissement ne pouvait pas être prévu uniquement sur la base de ce qui existait déjà. Il faut accepter cette nouveauté, ces discontinuités de l'existence avec une « piété naturelle » écrit-il en reprenant à son compte l'expression d'Alexander⁴⁵⁰. Dans la quatrième partie du chapitre 1 qu'il intitule Vers l'Espace-Temps (« *Towards Space-Time* »), Morgan marque toutefois sa différence par rapport à Alexander en ce qui concerne le vocabulaire utilisé. Là où Alexander utilisait le mot « qualité », Morgan évoque une mise en relation et insiste sur le mot « relationnalité » (pp. 18-19). Un « émergent » est une nouvelle organisation, un nouvel ensemble de relations qui tiennent ensemble dans des circonstances précises (les « constellations » d'Alexander et les « collocations » de Mill). Il utilise alors les expressions de « relationnalité intrinsèque » pour désigner les *qualités* internes à une entité, et de « relationnalité extrinsèque » pour désigner les *propriétés* des entités qui sont liées aux relations que les entités entretiennent entre elles. Il introduit ainsi une nuance entre les *qualités* qui appartiennent en propre aux entités et les *propriétés* relationnelles. Reste toutefois à remarquer qu'une entité est définie, en premier lieu, par la « relationnalité intérieure ». Morgan précise :

« Ce qui survient à chaque niveau émergent du progrès induit par l'évolution est une nouvelle sorte de relationnalité – termes nouveaux entrant dans des relations nouvelles – non instanciée jusque-là. En vertu de ces nouvelles sortes de relationnalité, non seulement des entités naturelles ont des qualités nouvelles qui leur sont propres, mais elles ont aussi des propriétés nouvelles relativement aux autres entités. Les entités du niveau supérieur ne sont pas seulement différentes par elles-mêmes ; mais elles agissent et réagissent différemment en présence des autres. A chaque niveau donné d'évolution émergente les questions qui se posent sont donc : Quelle est la nouvelle sorte de relationnalité qui advient ? Quels nouveaux termes, quelles relations ? Quelle différence intrinsèque recèle l'entité qui

What, it is claimed, one cannot predict, then, is the emergent expression of some new kind of relatedness among pre-existent events. One could not foretell the emergent character of vital events from the fullest possible knowledge of physico-chemical events only, if life be an emergent chord and not merely due to the summation, however complex, of constituent *a*-notes. Such is the hypothesis accepted under emergent evolution. » (Ma traduction, L'insistance sous forme d'italique est celle de l'auteur).

⁴⁴⁹ Morgan utilise le verbe « to supervene » (survenir) dès la page 18 au deuxième sous-chapitre du chapitre 1 qu'il intitule *A Pyramidal Scheme* (une organisation pyramidale) en se référant explicitement au modèle pyramidal proposé par Alexander.

⁴⁵⁰ MORGAN, C.Lloyd. *Emergent Evolution*, Williams and Norgate, London, 2^{ème} édition, 1927, chap. 1, § 2, p. 8 : « Under naturalistic treatment, however, the emergence, in all its ascending grades, is loyally accepted, on the evidence, with natural piety. »

atteint ce niveau, et quelle différence existe-t-il dans sa relationnalité extrinsèque aux autres entités. »⁴⁵¹

La nouveauté est soulignée presque à chaque phrase et, lorsqu'elle n'est pas nommée explicitement, est relayée par la notion de non-instanciation. Une nouvelle relationnalité caractérise chaque entité à un niveau donné. Mais cette entité n'est pas nouvelle et singulière seulement en raison de ses qualités qui sont liées à sa « relationnalité intrinsèque », c'est-à-dire à un « ensemble de relations à l'intérieur d'elle-même », écrit-il au chapitre 4, mais aussi en raison des nouvelles actions auxquelles elle participe ; bref à ses *capacités à agir* sur d'autres entités (« relationnalité extrinsèque »). L'entité apparue dans l'espace au fil du temps selon une séquence temporelle donnée, n'est pas un épiphénomène, elle *agit* sur le monde au sens où le sulfure de carbone agit sur d'autres corps chimiques en influant le cours des transformations chimiques. Il traduit l'importance de ces modes de relationnalité à travers une succession de questions qu'il juge pertinentes pour envisager la problématique liée à l'émergence. L'émergence est un problème lié à l'explication de la survenance de modes de relationnalité nouveaux. Il est intéressant de souligner que Morgan, à l'instar de Lewes, insiste sur la notion de « différence ». La différence de comportement à un niveau donné et la différence entre modes d'action sur les autres entités. Cette « différence » permet de penser la singularité d'une persistance et d'une organisation interne.

Morgan n'évoque ni force, ni pouvoir dans son propos, il réaffirme (p. 22) que la notion de « relationnalité » permet d'éviter l'ambiguïté de ces termes. Il peut ainsi écrire qu'il existe un « mode de relationnalité effectif » au niveau C (esprit) qui n'est pas présent au niveau B (la vie) et au niveau A (la matière). Morgan insiste sur « l'inséparable coexistence », nonobstant leurs différences, des qualités *propres* et des propriétés *acquises* dans les « faits concrets »⁴⁵². Il revient alors sur le sens qu'il faut donner à l'adjectif « nouveau » dans ce cas et évoque la « nature spécifique » d'un émergent qui ne peut être *prédite* avant sa première instanciation (chapitre 4, § 1, pp. 64-65). Il propose l'exemple de molécules à l'état gazeux qui passeraient, par refroidissements successifs, d'abord à l'état liquide puis à l'état solide. Supposons, écrit-il

⁴⁵¹ *Ibid.*, chap. 1, § iv, p. 19-20: « What is supervenient at any emergent stage of evolutionary progress is a new kind of relatedness – new terms in new relations – hitherto not being. In virtue of such new kinds of relatedness, not only have natural entities new qualities within their own proper being, but new properties in relation to other entities. The higher entities are not only different in themselves; but they act and react differently in presence of the others. At any given stage of emergent evolution the questions, then, are: What is the new kind of relatedness that supervenes? What are the new terms and what the relations? What intrinsic difference is there in the entity which reaches this higher level, and what difference is there in its extrinsic relatedness to other entities? » (Ma traduction)

⁴⁵² MORGAN, C.Lloyd. *Emergent Evolution*, Williams and Norgate, London, 2^{ème} édition, 1927, chap. 4, § 11, p. 64 : « Its own qualities and its acquired properties, as I use these words (cf. § XXXIII.), are distinguishable though they co-exist inseparably in concrete fact. »

(p. 65), que les molécules à l'état de vapeur aient une activité mentale réflexive. Elles ne pourraient pas prévoir le type de relations qu'elles auraient à l'état liquide ou solide sur la base de ce qu'elles connaissent de leur état actuel car le nouvel état n'a pas encore été instancié. Il insiste ensuite sur le caractère changeant du monde concret, sur son procès⁴⁵³. Il est toujours possible de recourir à une forme d'immobilité par le biais d'un raisonnement abstrait mais rien, selon Morgan, très proche sur ce point de Lewes, n'est immobile dans le monde concret, tout est évènement, changement, mouvement. Il évoque la « rythmicité » interne à un atome et la coexistence de phénomènes internes qui explique sa persistance. Remarque très intéressante si on tient compte des connaissances en spectroscopie atomique de son époque, il anticipe l'image dynamique d'un atome que j'ai soulignée dans mon essai préliminaire (figure 8, p. 52), c'est-à-dire l'ensemble des rotations, vibrations, transferts par fluorescence, phosphorescence, et couplages divers que les scientifiques sont actuellement capables d'explorer avec des instruments permettant de sonder des temporalités diverses.

L'évolution émergente cherche donc à faire tenir ensemble la persistance et la continuité des évènements naturels avec l'avènement progressif de la nouveauté. Bref, elle renoue avec un débat philosophique qui se pose à chaque époque à propos des notions d'identité et de changement des substances et des états ; le bateau de Thésée et l'éternel retour d'Héraclite doivent à présent coexister avec les travaux de Darwin, des botanistes, des thermodynamiciens ou des chimistes : une reformulation du problème et une nouvelle conceptualisation deviennent nécessaires afin d'atteindre une nouvelle *consistance* dans l'ordre de la pensée. Morgan, comme tous les émergentistes britanniques, cherchent à construire une nouvelle cohérence ; bref à édifier une nouvelle connaissance, un nouvel équilibre, au sens, peut-être, où Canguilhem entend le mot équilibre lorsqu'il écrit :

« La connaissance consiste concrètement dans la recherche de la sécurité par réduction des obstacles, dans la construction de théories d'assimilation. Elle est donc une méthode générale pour la résolution directe ou indirecte des tensions entre l'homme et le milieu. Mais définir ainsi la connaissance c'est trouver son sens dans sa fin qui est de permettre à l'homme un nouvel équilibre avec le monde, une nouvelle forme et une nouvelle organisation de sa vie. »⁴⁵⁴

Ce discours inclut la vie de la pensée et la recherche de nouveaux équilibres, de nouvelles articulations dans les réseaux qui tiennent ensemble humains et non-humains. Pour créer cette cohérence, Morgan ne pense pas le concept « d'être-ensemble » dans une métaphysique du sentir à l'instar d'Alexander ; ou la chose comme faisceau, ouvert et provisoire, d'attributs et

⁴⁵³ *Ibid.*, chap. 4, § 11, p. 66 : « The concrete world we seek to interpret is a going concern. »

⁴⁵⁴ CANGUILHEM, George. *La connaissance de la vie, op. cit.*, Introduction, La pensée et le vivant, p. 12.

d'évènements comme Lewes ; ou comme non-composition des causes comme Mill et Bain ; il centre son discours sur le concept de « relationnalité ». J'ai souligné à quel point une réflexion sur les relations et les *relata* est importante pour comprendre comment la chimie est embarquée dans le projet de conceptualisation de l'émergence défendu par les émergentistes. Morgan revient sur l'exemple des atomes et des molécules, bref sur la chimie, pour développer et illustrer sa notion de « relationnalité », il écrit :

« Ainsi, selon l'usage que j'en fais, la relationnalité des molécules à l'intérieur d'une goutte d'eau est intrinsèque à cette goutte considérée comme un système naturel ; et la relationnalité des atomes à l'intérieur d'une molécule est intrinsèque à cette molécule. Mais la relationnalité d'un atome à un autre, ou d'une molécule à une molécule est extrinsèque, en ce sens que nous regardons à présent chaque molécule ou chaque atome, comme étant soi-même un tout intégral, c'est-à-dire comme un système de statut subordonné. »⁴⁵⁵

Cet exemple emprunté à la chimie renforce l'idée de la singularité de chaque corps exprimée en termes de qualités et de propriétés. Il tente aussi d'articuler raisonnements holistique et analytique. Qu'est ce que cela implique d'un point de vue chimique ? Dans le prolongement de la pensée de Morgan, mais en usant d'un exemple auquel il n'a pas recours, il est possible d'affirmer qu'en dépit des écritures « CH₄ » (méthane) ou « CS₂ » (sulfure de carbone) dans lesquelles le symbole « C » du carbone se trouve engagé, il n'y a pas un seul et même atome de carbone dans chacune de ces entités chimiques dans la mesure où sa mise en relation avec d'autres atomes est spécifique au type d'entité dans lequel il est inclus. Les propriétés de ce carbone changent d'une molécule à l'autre en fonction du contexte moléculaire auquel il appartient.

Les chimistes mesurent actuellement ces différences par le biais d'expérimentations, j'aurai l'occasion de revenir sur les méthodes quantiques utilisées par Mulliken afin de caractériser un noyau donné dans une molécule. Ce faisant, ils évoquent la « population » ou la « densité » électronique d'un noyau particulier dans une liaison chimique ou dans le cadre plus global d'une molécule. Pour l'instant, retenons que l'écriture d'une formule chimique est « trompeuse » malgré son incontestable avantage explicatif, heuristique et anticipateur. Le « C » de « CH₄ » ou « CS₂ » n'implique pas la rémanence de l'identité stricte d'une *particule réelle* nommée « carbone » dans les deux contextes moléculaires différents, il renvoie

⁴⁵⁵ MORGAN, C.Lloyd. *Emergent Evolution*, Williams and Norgate, London, 2^{ème} édition, 1927, chap. 4, § 11, p. 70 : « Thus, in my usage, the relatedness of molecules within a drop of water is intrinsic to that drop regarded as a natural system; and the relatedness of the atoms within a molecule is intrinsic to that molecule. But the relatedness of atom to atom, or of molecule to molecule is extrinsic, for we are now regarding each molecule, or each atom, as itself an integral whole i.e. as a system of subordinate status. » (Ma traduction)

seulement à une notion abstraite, un élément, qui permet de rendre compte des transformations chimiques et qui n'est pas un corps simple.

L'atome réel différerait ; l'élément resterait : le conditionnel marque ici l'objet d'un débat entre chimistes de l'époque. Nous retrouvons la discussion proposée par Lewes à propos de « ce qui est » et de « ce qui apparaît », discussion que beaucoup de chimistes ont eue avant et après le congrès de Karlsruhe. Il est bon, une nouvelle fois, de rappeler que les notions d'atomes, de molécules, d'éléments changent au cours du XIX^{ème} siècle et au début du XX^{ème} siècle ; ces notions étaient en jeu. Par ailleurs, la nomenclature introduite à la suite des travaux de Lavoisier n'est pas *neutre* par rapport à la question de l'émergence. Ecrire « CH₄ » pour représenter la molécule de méthane peut laisser comprendre que « CH₄ » équivaut à « C + 4 H », bref qu'un tout est la somme de ses parties desquelles il peut être déduit ; ou encore qu'un corps est la somme de corps « simples », « élémentaires » que l'analyse permet de retrouver.

Ce que je souhaite réaffirmer est qu'indépendamment des présuppositions métaphysiques que les émergentistes britanniques peuvent avoir à propos de la matière ou de tout autre sujet, la représentation moléculaire des chimistes elle-même engage une vision des corps chimiques qui n'est pas simplement scientifique. Elle est une convention dont l'application doit être simple, utile et efficace tout en répondant à la vision de Lavoisier des éléments résolus en corps simples. En d'autres termes, elle correspond à la fois à une convention et à une interprétation « analytique » de la matière ; analytique tant au sens des opérations de l'analyse chimique qu'au sens d'un raisonnement abstrait qui pense le tout à partir de ses parties. Comme je l'ai signalé dans mon essai préliminaire, il faut attendre que se posent des problèmes liés à l'isomérisation pour que la « relationnalité » qu'évoque Morgan commence à être abordée et intégrée dans les explications des chimistes. Comme l'écrit François Dagognet : « le chimiste n'a pas cessé d'ailleurs de « déconstruire » ses anciens cadres pour en rebâtir d'autres, susceptibles d'abriter des cristaux liquides, les solutions acides, la gamme des amorphes ou des plastiques »⁴⁵⁶.

Morgan ne dispose, bien-entendu, pas des connaissances théoriques de Mulliken ou d'autres chimistes du XX^{ème} siècle, mais il sait fort bien, en l'occurrence, qu'empiriquement, les corps ont des propriétés qui dépendent des contextes et des opérations que les chimistes réalisent en leur présence ; de même qu'il connaissait la distinction entre élément et corps simple introduite par Mendeleïev. C'est pourquoi la façon dont il pose une définition des

⁴⁵⁶ DAGOGNET, François. *Rematéraliser, op. cit.*, p. 263.

types de relationnalité (intrinsèque et extrinsèque) est importante pour comprendre comment il situe la chimie dans le cadre de sa réflexion sur l'émergence et l'évolution. Il tente d'articuler le tout, ses parties et le milieu associé comme tentent de le faire les partisans de l'évolution. Il y a chez Morgan une expression de la singularité des corps qui est liée au corps lui-même et à son contexte. En ce sens, la définition d'un corps tient compte de ses relations dans un mode d'organisation et non seulement de ses ingrédients abstraits de toute structure. Sous cet angle, Morgan est proche de Lewes quand il introduit la notion de « relationnalité extrinsèque » qui tient compte des relations avec les autres corps dans la définition même de ce corps.

Le tout, ses parties et son milieu peuvent être pensés ensemble par le biais d'un concept double de « relationnalité ». Cette double forme de relationnalité permet d'expliquer les faits du monde. L'émergence est en effet posée comme un « fait » qui nécessite, pour être pensé, la mise au point d'une articulation entre des entités d'un certain niveau d'organisation avec leurs ingrédients qui appartiennent à un niveau qui lui est antérieur du point de vue chronologique de l'évolution, mais aussi avec les autres entités du même type ou appartenant à d'autres niveaux. Bref, Morgan propose un raisonnement à trois niveaux ! Il précise qu'il s'intéresse au rôle que joue un atome dans telle ou telle « instanciation de relationnalité », c'est-à-dire à sa *fonction* à l'intérieur d'un type d'organisation particulier ; bref d'une molécule. C'est en ce sens qu'il qualifie les atomes de « termes » d'une relation spécifique donnée (chapitre 4, § 12, p. 72). La définition des *relata* est, en ce sens, *au moins en partie fonctionnelle*. Il pense même la dépendance mutuelle des *relata* et des relations lorsqu'il écrit :

« Selon cette acception, les termes, en tant que tels, parviennent à l'existence avec les relations en tant que telles dans la course du progrès de l'évolution. Ils [termes et relations] sont donnés ensemble en ce sens que si vous en trouvez un des deux, vous êtes obligés de trouver l'autre. Ils n'ont ni existence de fait, ni signification dans notre pensée, en tant que séparés les uns des autres. Nous évitons ainsi l'erreur qui consiste à supposer qu'ils puissent y avoir des termes (au sens où j'utilise ce mot) préexistants et en attente de relation afin d'être reliés entre eux, ou des relations préexistantes à l'affût, pour ainsi dire, de termes qu'elles pourraient relier. »⁴⁵⁷

Morgan pense ainsi que termes et relations se définissent mutuellement, ils dépendent l'un de l'autre, et ne peuvent être pensés l'un sans l'autre. En ce sens et non sans humour,

⁴⁵⁷ MORGAN, C.Lloyd. *Emergent Evolution*, Williams and Norgate, London, 2^{ème} édition, 1927, chap. 4, § 11, p. 73 : « On this understanding the terms, as such, spring into existence with the relations as such in the course of evolutionary progress. Both are given together in the sense that if you find the one you are bound to find the other. They have neither existence in fact, nor significance for our thought, as sundered. We thus avoid the error of supposing that there can be terms (as I use the word) in existence awaiting some relation to connect them, or relations in existence on the watch, so to speak, for some terms which they may connect. » (Ma traduction)

pourquoi ne pas écrire que, selon Morgan, *relata* et relations *co-émergent* à un moment donné de l'évolution ? C'est le nouvel ordre qu'il s'agit de penser dans le cours des phénomènes et non des termes ou relations *per se*. Même si Lewes évoque les « conditions » d'action et laisse entendre, je l'ai signalé, l'importance du milieu associé, c'est Morgan qui conceptualise ce même lien à travers le concept de « relationnalité extrinsèque ». Et pourtant, il ne va pas plus loin. Quand il donne des exemples chimiques, il considère seulement le tout et ses ingrédients ou, à l'instar d'Alexander, des liens entre niveaux (chimique et biologique par exemple). Son anticipation conceptuelle du rôle du milieu associé ne se retrouve pas dans le texte à travers des exemples qui montrent clairement le rôle du solvant dans une synthèse chimique. Quoi qu'il en soit, il faut reconnaître à Morgan d'avoir inclus, au moins conceptuellement, le « milieu », dans le débat de l'émergence à propos de l'émergence. J'ai montré, dans le cadre de l'essai préliminaire, qu'une mise en relation de la chimie contemporaine avec le concept d'émergence ne peut faire l'économie du milieu associé et des procédés. Il est tout à fait intéressant de remarquer que certains émergentistes britanniques (Lewes et Morgan en particulier) avaient déjà intégré cet aspect du débat à propos de l'émergence. Retenons aussi que Morgan et Alexander rattachent l'émergence à la notion d'imprédictibilité. Je propose d'étudier à présent les travaux de Broad avant de tirer quelques conclusions sur ce retour aux textes.

3.6 Broad, le pragmatisme et la non-déductibilité

3.6.1 Contexte et problèmes en jeu dans le travail de Broad

Dans son livre *The Mind and its Place in Nature* (1925), Broad (1887-1971) cherche en premier lieu à comprendre l'existence des organismes vivants, il se demande si les différents types de corps matériels qui nous entourent sont irréductiblement différents⁴⁵⁸. Ce faisant, il refuse à la fois le mécanisme et son implacable déterminisme jugé inconciliable avec la liberté humaine, ainsi que le dualisme ontologique défendu par les partisans du vitalisme. Tout comme Lewes, Mill, Alexander et Morgan, il choisit de se placer en dehors de la polémique qui opposait alors les philosophes affiliés à ces deux approches dans le but de proposer une autre perspective à propos du vivant et de la place de l'esprit humain dans la nature. Ce livre est issu des célèbres *Tarner lectures* organisées à l'Université de Cambridge en 1923 et dont

⁴⁵⁸ BROAD, Charlie Dunbar. *The Minds and its Place in Nature*, Harcourt, Brace & Company, New York, 1925, Section A, Chapter 2: Mechanisms and its alternatives, pp. 43-94. J'ai travaillé à partir de la version électronique consultable en ligne à l'adresse: archive.org/.../minditsplaceinna00broa.

l'objectif principal était d'étudier s'il existe des relations entre les sciences, afin, le cas échéant, de mettre en évidence comment ces dernières sont reliées les unes aux autres, c'est-à-dire d'établir comment elles dépendent les unes des autres.

Je vais étudier le raisonnement proposé par Broad en citant plusieurs passages de ce livre afin de comprendre comment il a pu mettre en relation un certain concept d'émergence, que je préciserai, avec la chimie. Dans cette perspective, il est utile, à mon sens, de revenir aux objectifs que se fixe Broad dans le premier chapitre du livre intitulé « *Introduction. General Remarks on Methods. Pluralism and Monism* ».

Broad prend de la distance à la fois par rapport à une forme de philosophie qu'il qualifie de spéculative et une recherche scientifique « spécialisée ». Ce faisant, il pointe du doigt ce qu'il considère être deux erreurs méthodologiques opposées. Les philosophes envisageraient trop souvent la « réalité » comme un « tout » que l'utilisation de quelques principes généraux rendrait intelligible. Cette approche présente, selon Broad, l'inconvénient d'écarter les problèmes qui sont précisément en jeu dans l'étude d'un tout et de ses parties. Les scientifiques étudieraient au contraire des secteurs bien délimités de la « réalité », mais, forts de certains résultats probants, s'empresseraient de généraliser certaines caractéristiques établies localement à l'ensemble de la « réalité ». « L'un est incapable de voir le bois pour les arbres, et l'autre les arbres pour le bois » écrit-il⁴⁵⁹. Bref, Broad s'interroge sur la possibilité d'une méthode qui permet d'étudier un tout et ses parties. En ce sens, son rejet de l'alternative entre le mécanisme et le vitalisme s'inscrit dans une démarche méréologique qui vise à relier le tout à ses parties sans forcément privilégier un des deux pôles. C'est dans ce cadre qu'il pense l'émergence de l'esprit dans la nature et qu'il aura recours à la chimie pour étoffer son discours, voire pour expliquer son raisonnement. Comment s'y prend-t-il ?

Il propose une démarche allant du local au global tout en intégrant, au fil des étapes, les connaissances à propos des relations que les parties développent entre elles ainsi que certaines caractéristiques relatives au tout. Bref, il propose une forme de méréologie « rétroactive » où les connaissances relatives au tout et celles relatives à ses parties s'ajustent mutuellement, c'est-à-dire ont besoin les unes des autres afin d'être pensées à un moment donné du déploiement du raisonnement. Il écrit :

« Il [le philosophe] doit alors analyser et concevoir chacune d'entre elles [les parties] exhaustivement avec toute la précision dont il est capable jusqu'à atteindre le point où la prise en compte des relations entre les parties devient elle-même nécessaire à la poursuite de son investigation.

⁴⁵⁹ BROAD, Charlie Dunbar. *The Minds and its Place in Nature*, op. cit., p. 5 : « The one cannot see the trees for the wood, and the other cannot see the wood for the trees. » (Ma traduction)

Au même moment, il doit toujours garder à l'esprit que les départements [les parties] qu'il étudie séparément sont en fait reliés aux autres, et que tous les résultats qu'il a obtenus à propos de l'un d'entre eux devront probablement être corrigés et modifiés en tenant compte des relations qu'il a jusqu'à présent ignorées. »⁴⁶⁰

Cette réflexion prolonge les travaux de Lewes, Alexander et Morgan à propos de la dépendance des relations et des *relata*. Broad résume sa méthode d'investigation de la façon suivante :

« La procédure générale à respecter consiste donc : (1) à passer progressivement des parties au tout en envisageant d'abord les caractéristiques communes des éléments présents dans chaque partie avant de prendre en compte leurs différences caractéristiques à l'intérieur de cette même partie ; et (2) à reconsidérer à chaque étape les résultats obtenus à l'étape précédente en évaluant à quel point et comment ils doivent être modifiés afin de tenir compte des dernières évaluations. »⁴⁶¹

Broad définit une méthode itérative d'ajustements ; bref un mode d'articulation tenant compte d'abord du tout déjà constitué et des parties « isolées », puis du rapport de ce même tout aux parties reliées entre elles à l'intérieur de ce tout. Il considère également comment les ingrédients de chaque partie peuvent être pensés en fonction de la prise en compte des relations entre les différentes parties. Ce raisonnement n'est ni uniquement synchronique car Broad envisage des moments successifs différents dans sa description du lien entre le tout et ses parties (le tout, les parties isolées, le tout et les parties isolées, les parties reliées dans le tout) ; ni uniquement diachronique car, à un moment donné du raisonnement, il envisage les liens entre un tout et un type de parties dont il s'agit d'ajuster la description. Ce raisonnement est un mélange de considérations de nature différente où se trouvent regroupés la connaissance empirique des substances et le souhait d'élucider le processus de transformation menant des parties isolées au tout constitué. Broad évoque, avec une profonde déférence, les travaux de Whitehead dont il signale que ce dernier inaugura le cycle de conférences Tarner. *Process and Reality* paraîtra seulement en 1929, soit quatre ans après la parution de *The Mind and its Place in Nature*, il n'en reste pas moins que les travaux de Whitehead influencent son approche « itérative ». Broad tient à préciser son approche en termes de « caractéristiques

⁴⁶⁰ *Ibid.*, p. 6 : « He must then analyse and reflect upon each of these in turn as carefully and exhaustively as he can until he finds himself nearing a point at which no further progress can be made in understanding one without a detailed study of its relations to the others. In the meanwhile he will always bear in mind that the departments which he is treating separately are in fact connected with each other, and that any results which he has reached about one of them will probably need some correction and modification when he takes into account those relations with the rest which he has hitherto been ignoring. » (Ma traduction)

⁴⁶¹ *Ibid.*, p. 7 : « Thus the general procedure is (1) gradually to work forward from the parts to the whole and from the common features of each part to the characteristic differences within it; and (2) at every stage to look back on one's earlier results and see how far and in what direction they need to be modified in the light of the later ones. » (Ma traduction)

communes » et de « différences » entre éléments d'une même partie en situant son propos dans le cadre d'une réflexion de type ontologique. La « différence » évoquée par Lewes et Morgan est une nouvelle fois intégrée dans le discours à propos de l'émergence. Broad précise en effet :

« J'ai à présent exprimé tout ce que je souhaitais dire à propos de la méthode à utiliser [pour penser la relation d'un tout avec ses parties]. Ce faisant, j'ai cependant introduit la notion de Réalité divisée en « départements » relativement isolés bien qu'ils soient de fait reliés les uns aux autres. J'ai également évoqué les différences de catégorie en apparence fondamentales entre des choses appartenant à un même département. Afin de clarifier ces notions, il sera nécessaire d'évoquer la traditionnelle opposition entre « Pluralisme » et « Monisme ». Ces termes sont considérablement ambigus, et je pense qu'il est à la fois utile et pertinent de les clarifier à ce point de mon raisonnement. »⁴⁶²

C'est dans ce travail de clarification que le recours à la chimie et à la notion d'émergence va se produire. Broad évoque que, selon certains matérialistes, il existerait une pluralité de types différents de particules matérielles, comme par exemple les atomes d'oxygène et les atomes d'hydrogène. Il signale également que tous les matérialistes ne partagent pas cette *vision du monde* et que d'autres parmi eux soutiennent qu'il n'existerait qu'un seul type de particule matérielle et qu'ainsi les différences entre l'oxygène ou l'hydrogène seraient uniquement liées à la structure ou au mouvement de ces particules (pp. 21-22). Ce débat n'est pas sans rappeler, soit dit en passant, l'opposition de Mendeleïev à l'hypothèse de Prout à la fin du 19^{ème} siècle⁴⁶³. Mendeleïev rejette en effet le fait selon lequel tous les éléments découleraient de l'hydrogène ! La question du pluralisme était en jeu aussi bien dans les débats liés à la vie ou à l'esprit qu'en chimie, physiologie et médecine, entre autres domaines de la recherche scientifique de l'époque.

Broad cherche à cerner la notion de « substance ». Il considère que certains « attributs substantiels »⁴⁶⁴ sont nécessaires à la définition d'une substance dans la mesure où ils y participent de façon constitutive : toutes les substances *possèdent* ces attributs en commun et, sans eux, ne pourraient exister en tant que substances ! Il affirme en outre que chaque substance doit posséder des attributs qui lui sont propres afin que sa singularisation soit

⁴⁶² *Ibid.*, pp. 17-18 : « I have now said all that I want to say about method. In doing so, however, I have introduced the notion of Reality falling into relatively isolated, though connected, "departments". I have also talked of apparently fundamental differences of kind among things which belong to the same department. To explain these notions further it will be necessary to say something about the traditional antithesis of "Pluralism" and "Monism". These words are terribly ambiguous, and I think it will be both useful and relevant to clear up their ambiguities at this stage. » (Ma traduction)

⁴⁶³ Se référer au livre *Histoire de la chimie* de Bernadette Bensaude-Vincent & Isabelle Stengers, *op. cit.*

⁴⁶⁴ Broad utilise l'expression « substantial attributes » (p. 22).

possible et exprimable et parle, dans ce cas, « d'attributs différentiateurs »⁴⁶⁵. Il engage alors une discussion à propos de la pertinence de l'utilisation des attributs différentiateurs dans certains cas posant, selon lui, problème. Il suppose par exemple que la propriété d'être de l'or ou de l'argent est une propriété irréductible et « ultime ». Si tel est bien le cas, ces propriétés correspondraient à des valeurs de grandeurs qui existeraient seulement à un niveau d'organisation (il parle de « départements ») plus élevé comme celui de la « matière ». Il n'y aurait dans cette perspective, conclut-il, aucune raison de se référer aux attributs différentiateurs des particules individuelles afin de rendre compte de leur singularité. Il remet par ailleurs en question le raisonnement qui consiste à attribuer à chaque partie une propriété que posséderait le tout en tant qu'entité déjà constituée. Il introduit alors la notion d'émergence en affirmant :

« Une qualité émergente est une qualité qui appartient strictement au complexe considéré dans sa globalité et non à ses parties. Certaines personnes considèrent que la vie et la conscience sont des qualités émergentes d'agrégats matériels présentant un certain type et un certain degré de complexité. Si de telles qualités existent, nous ne souhaiterions, à aucun moment, les considérer comme des attributs différentiateurs. »⁴⁶⁶

Le problème d'imprécision du vocabulaire mis à part (recours à des termes divers comme qualité, propriété, sans la moindre explication qui permettrait de les différencier) ; considérer qu'une qualité d'un collectif est nécessairement une qualité de ses ingrédients est une des erreurs méréologiques classiques qu'il convient d'éviter. De la même façon considérer que des parties étaient contenues dans un tout parce qu'elles proviennent de sa désagrégation, par exemple par le biais d'une réaction chimique, est une erreur d'inférence majeure⁴⁶⁷. Il n'est pas possible de transférer simplement une propriété d'un tout à ses parties, et réciproquement. Une prise en compte des effets liés au type d'agrégat et à son degré de « complexité » est nécessaire. La complexité est liée à la taille du tout ainsi qu'au nombre d'interactions entre les ingrédients qui le constituent d'une part et les parties entre elles d'autre part. Ce mot « complexité » n'a pas ici le sens que lui donneront, durant la seconde moitié du 20^{ème} siècle, les sciences justement dites « de la complexité ». Il n'est toutefois pas inintéressant de noter que Broad adopte une forme de raisonnement « systémique », déjà ouvert, au moins en

⁴⁶⁵ Broad utilise l'expression « differentiating attributes » (p. 22).

⁴⁶⁶ *Ibid.*, p. 23 : « An emergent quality is roughly a quality which belongs to a complex as a whole and not to its parts. Some people hold that life and consciousness are emergent qualities of material aggregates of a certain kind and degree of complexity. If there be such qualities we do not want to have to count them as differentiating attributes. » (Ma traduction)

⁴⁶⁷ HARRÉ, Rom & LLORED, Jean-Pierre. « Molecules and Mereology », *Foundations of Chemistry*, op. cit.

principe et en tant qu'étape nécessaire d'un raisonnement, à la notion d'effets rétroactifs. Il tente, en effet, à l'instar de Lewes, Alexander et Morgan, de prendre en compte certaines caractéristiques connues du tout afin d'ajuster les conclusions d'un raisonnement pour lequel les parties sont en premier lieu considérées comme des briques élémentaires indépendantes les unes des autres.

Broad va et vient entre la chimie, le vivant et la question de l'esprit et interroge, pour ce faire, les notions de substances, d'attributs (substantiels et différentiateurs), et d'émergence. Il articule l'ensemble de ces notions par le biais non seulement d'un discours ontologique portant sur le monisme et le pluralisme mais aussi d'une réflexion méthodologique sur l'étude des liens entre un tout et ses parties. Sa démarche est très différente de celle proposée par Mill qui étudie les lois de la nature et médite sur l'induction lorsqu'il utilise les notions de non-additivité et de lois « hétérotopiques ». Broad développera également des considérations à propos des lois « intra-ordinales » et « trans-ordinales », comme j'aurai l'occasion de le montrer, mais son propos et son objectif sont par nature différents de ceux de Mill. Il est nécessaire, me semble-t-il, de bien prendre la mesure de ces différences entre auteurs pour cerner ce dont il est question dans chaque édification du concept d'émergence en lien avec la chimie. Broad reprend son discours en affirmant :

« Aucune substance n'est *seulement* un morceau de matière ; elle possède les propriétés de l'oxygène, de l'hydrogène, ou du chlorure d'argent, etc. De la même façon, aucun esprit n'est seulement une substance pensante ; il possède les propriétés caractéristiques de l'esprit d'une huître, d'un chien, d'un homme, ou d'un ange, etc. Je désignerai l'ensemble de ces caractéristiques spécifiques, qui permettent de différencier des « catégories naturelles » [« natural kinds »] de substances ayant les mêmes attributs différentiateurs, par l'expression « propriétés spécifiques ». Et j'appellerai l'ensemble des agrégats de substances qui ont un attribut différentiateur en commun, un « domaine d'existence ». De la même façon, il est possible de parler de « domaine mental » ou de « domaine matériel ». La question suivante peut alors être posée : Existe-t-il différents types ultimes de substances à l'intérieur d'un unique domaine d'existence, ou bien l'ensemble des différentes propriétés spécifiques à l'intérieur de ce domaine d'existence est-il réductible à une seule ? De la même façon, les propriétés de l'oxygène et de l'hydrogène doivent-elles être simplement considérées comme ultimes ou peuvent-elles être déduites de propriétés communes à toute matière comme l'étendue, l'arrangement spatial, ou le mouvement des particules, etc. ? »⁴⁶⁸

⁴⁶⁸ BROAD, Charlie Dunbar. *The Minds and its Place in Nature*, op. cit., pp. 24-25 : « No material substance is just a bit of matter; it has the Oxygen properties, or the Hydrogen properties, or the Silver Chloride properties, and so on. Similarly, no mind is just a thinking substance; it has the characteristic properties of an oyster's mind, or of a dog's, or of a man's, or of an angel's, and so on. I will call these more specific features, which distinguish different "natural kinds" of substances having the same differentiating attribute, "Specific Properties". And I will call the aggregate of substances which have a common differentiating attribute, taken together, a "Realm of Being". E.g., we can talk of the "Mental Realm" and the "Material Realm". The question can then be raised: "Are

Le verbe déduire est utilisé, de même que la notion de « domaine d'existence » succède à celle de « département » et renvoie à la « collocation » de Mill ou à la « constellation » d'Alexander. Un glissement sémantique graduel est opéré à mesure que Broad précise son raisonnement et utilise des rapprochements entre chimie et biologie. Il décrit différents types d'oppositions entre monisme et pluralisme dont l'une d'entre-elle s'articule autour de la notion d'attributs différentiateurs. La compatibilité de ces attributs entre eux sous-tendrait, selon lui, un monisme substantiel alors qu'une incompatibilité de ces mêmes attributs serait la base solide d'une forme de pluralisme substantiel. Il étudie aussi la différence entre monisme et pluralisme du point de vue des propriétés spécifiques et compare alors les travaux de Descartes, Leibniz, Spinoza, et Bradley en montrant qu'un pluralisme des attributs peut être compatible à un pluralisme des propriétés spécifiques, à quelques nuances près. Bref, il classe des systèmes ontologiques dans le but de penser le lien entre des corps (chimiques ou humains) appartenant à des domaines d'existence différents ou à un même domaine.

Cette réflexion laisse entendre que pour Broad tout ce qui existe est matériel et organisé selon une hiérarchie de domaines d'organisation qui seraient apparus avec le temps de l'évolution. En ce sens, il est en phase avec Alexander et Morgan. Il termine son introduction en évoquant la difficulté de définir et de différencier les notions d'état et de substance pour des corps dont la durée de vie est très courte par rapport aux moyens d'investigation disponibles. Ce faisant, il évoque les notions de persistance et fait la différence entre une substance et un évènement. Il va même jusqu'à proposer la notion de « degré de substantialité »⁴⁶⁹ en fonction de la durée de persistance et du degré d'indépendance d'un corps par rapport aux autres. L'esprit comme le nitrate d'argent, précise-t-il, persiste et toute la question consiste à penser, selon lui, ce lien entre esprit, chimie, physiologie en termes de maintien d'un certain type de relation entre un tout et ses parties ; bref à penser l'émergence de l'esprit dans la nature.

Il est intéressant de noter à quel point Broad intègre la notion de « temporalité » dans son discours. Il s'agit bien de comprendre la temporalité d'un phénomène, sa formation, son maintien, la durée et les conditions de son existence. Par ailleurs, le lien qu'il établit entre une

there several ultimately different kinds of substance within a single realm of being, or are all the apparently different specific properties within a realm of being really reducible to a single one? *E.g.*, must the Oxygen-property and the Hydrogen-property simply be accepted as ultimate; or can they both be derived from certain common properties of all matter, such as extension, spatial arrangement, motion of particles, etc.? » (Ma traduction, l'italique marque l'insistance de l'auteur).

⁴⁶⁹ Broad écrit (p. 31): « Now I would suggest that it is quite reasonable to talk of "degrees of substantiality". *Cæteris paribus*, an existent is more of a substance the longer it lasts and the less dependent it is on anything else. »

particule et la durée de sa persistance est intéressant car ce même type de lien à guider les chimistes, en fonction des instruments qui ont été à leur disposition tout au long du XX^{ème} siècle, à penser les mécanismes en termes soit d'intermédiaires réactionnels identifiables par le biais d'une expérimentation, soit « d'états de transition » non isolables à l'aide des techniques de laboratoire disponibles à une époque donnée.

Après avoir présenté le cadre de travail de Broad, je souhaite à présent étudier plus précisément comment Broad met en relation la chimie avec sa définition de l'émergence. L'essentiel de ce travail est réalisé dans le deuxième chapitre du livre intitulé « *Mechanisms and its alternatives* » dans lequel il reprecise immédiatement la place de la chimie dans son raisonnement. Il écrit :

« Il est incontestable que les êtres vivants se comportent différemment de ceux qui ne le sont pas ; mais il est tout aussi vrai que les substances qui interagissent chimiquement se comportent différemment de celles qui ne font que se percuter comme des boules de billards. La question qui est de savoir si le comportement chimique est au final différent du comportement des corps en mouvement, paraît tout aussi raisonnable que celle qui consiste à savoir si le comportement d'un être vivant est au final différent de celui des non-vivants. Il paraît plus vraisemblable que nous puissions répondre correctement à cette dernière question si nous l'envisageons en lien avec des questions semblables qui pourraient être posées à propos des autres différences de catégories qui sont apparentes dans le monde matériel. »⁴⁷⁰

Etudions à présent cette mise en relation et comment Broad pense les liens entre les sciences en faisant appel à la notion d'émergence. Son propos semble indiquer qu'il cherche une explication globale de la différence entre vivants et non-vivants ; explication qui s'appuierait sur l'étude de l'ensemble du domaine matériel. Cette démarche fait donc l'hypothèse implicite d'une *unité de la réalité* en considérant que des enseignements tirés de domaines d'existence différents peuvent converger dans une démarche d'élucidation d'un autre domaine ; hypothèse sans laquelle aucune étude scientifique ou philosophique de l'esprit n'est possible, indépendamment de son bien-fondé. La compréhension de la place de l'esprit dans la nature passe ainsi par l'étude de la matière qui est donc perçue par Broad comme son origine ultime. Par ailleurs, Broad semble recommander le recours à la science dans toute

⁴⁷⁰ *Id.*, p. 44 : « Certainly living beings behave in a very different way from non-living ones; but it is also true that substances which interact chemically behave in a very different way from those which merely hit each other, like two billiard balls. The question: Is chemical behaviour ultimately different from dynamical behaviour? seems just as reasonable as the question: Is vital behaviour ultimately different from non-vital behaviour? And we are much more likely to answer the latter question rightly if we see it in relation to similar questions which might be raised about other apparent differences of kind in the material realm. » (Ma traduction)

construction philosophique. En ce sens, sa démarche rappelle celles des autres émergentistes britanniques et peut être qualifiée de « philosophie empirique » ou « naturaliste ».

3.6.2 Broad, la chimie et l'émergence : étude d'une mise en relation

Après avoir présenté l'objectif du vitalisme et ce qu'il appelle « l'idéal du mécanisme pur », Broad souligne trois façons différentes de rendre compte des différences caractéristiques de « comportements des objets extérieurs »⁴⁷¹, à savoir les théories faisant intervenir un composant spécial⁴⁷², la théorie de l'émergence et la théorie mécaniste. Broad se demande si les différences entre les comportements manifestés par les individus appartenant aux domaines de la physique, de la chimie, et du vivant, sont simplement ultimes et « irréductibles »⁴⁷³ ? Il se demande également si les différences de comportement chimique entre l'oxygène et l'hydrogène, ou les différences de comportement en tant qu'êtres vivants entre des arbres, des huîtres et des chats, sont ultimes et irréductibles ou pas ?

La première forme de mise en relation entre la question de l'émergence et la chimie est indirecte et concerne la critique du recours aux « entéléchies » par les vitalistes. Broad considère les différentes théories proposées afin de rendre compte des différences radicales entre comportements de nature différente. Certaines d'entre elles rattachent l'explication des comportements aux notions de structure et de composition en supposant que l'organisation microscopique du corps est « complexe », hypothèse dont le bien-fondé n'est jamais aisé à réfuter empiriquement selon Broad. A l'intérieur de cette « catégorie » de théories, certaines mettent l'accent sur la *nécessaire présence d'un même composant particulier* dans tous les corps qui présentent le même comportement. Il donne l'exemple de la différence de comportement chimique entre le chlorure d'argent et le sel de table, le chlorure de sodium, en expliquant la différence par la différence de composition, le sodium remplaçant l'argent dans le deuxième composé. Ces corps ont bien un élément commun le chlore mais il semble que ce dernier ne soit pas l'ingrédient dont la présence imposerait un comportement chimique « macroscopique » analogue aux deux corps. Il reste à noter ici que Broad ne précise pas le procédé utilisé par les chimistes pour produire ces deux corps, ni même le milieu dans lequel

⁴⁷¹ Broad utilise en effet l'expression « behaviour among external objects » en revenant sur la notion de couleur, bref, sur le débat philosophique à propos des « qualités secondes ».

⁴⁷² Broad utilise l'expression « The Theory of a Special Component ».

⁴⁷³ Broad utilise bien le terme anglais « irreducible » dans ce contexte.

le comportement de ces sels est caractérisé. Il raisonne à partir des composés constitués et, selon toute vraisemblance, déjà purifiés.

Broad prend alors un second exemple pour souligner le rôle de la structure du composé. Il considère la propanone (acétone) et le propanal dont les formules semi-développées sont :



Figure 48 : Propanone (à gauche) et propanal (à droite).

Ces deux composés ont la même composition (3 atomes de carbone, 6 atomes d'hydrogène et un atome d'oxygène) mais des structures et des propriétés différentes. Broad suppose implicitement qu'à composition égale, les composés possédant la même structure microscopique ont le même comportement chimique macroscopique, *ceteris paribus*. Il est donc question de l'échelle où se manifeste le comportement et c'est précisément ces échelles (microscopique et macroscopique) qu'il convient de penser ensemble.

Il revient ensuite à ce qu'il appelle le « vitalisme substantiel » qui fait également appel à la présence d'un composé particulier nécessaire pour expliquer la vie, à savoir une « entéléchie ». Cette entéléchie est absente des composés inorganiques et des organismes morts. Broad compare le rôle de l'entéléchie en biologie à celui de structure en chimie. Il revient d'abord sur le caractère non isolable des entéléchies et fait un parallèle avec la situation des éléments chimiques dont l'existence avaient d'abord été simplement supposée avant d'être établie, afin d'expliquer les comportements des corps chimiques. Broad fait par ailleurs remarquer qu'il existe des groupements chimiques comme « CH₃ » (groupement méthyle) ou « C₆H₅ » (groupement phényle) qui sont fondamentaux pour expliquer les comportements des corps auxquels ils appartiennent. Il rappelle en outre que ce rôle ne peut être expliqué en considérant ces groupements isolément.

La démonstration consiste alors à mettre en relief ce qu'il appelle une « fausse analogie » entre l'effet de la présence de l'entéléchie sur l'assimilation d'un corps extérieur par l'organisme et l'effet d'orientation qu'exercent certains substituants du benzène sur le cours d'une réaction chimique à laquelle le benzène « C₆H₆ » participe. La chimie est donc mise à contribution sur un mode analogique. Comment s'y prend-t-il pour poursuivre son raisonnement ?

Il part de la question suivante : « Pourquoi dès lors la majorité d'entre nous est pleinement persuadée de la véracité de l'explication chimique alors qu'elle ne peut s'empêcher de rester

sceptique à propos de l'explication, pourtant analogue du point de vue formel, du comportement vivant à partir d'entéléchies ? »⁴⁷⁴ Il met en avant, pour y répondre, que contrairement aux éléments chimiques qui ont fini par être isolés, parfois au prix d'un labeur important, aucune entéléchie n'a pu l'être à ce jour. En ce sens, elles ont un statut de simple hypothèse. Il précise par ailleurs que les groupements responsables des comportements d'une entité chimique sont connus en termes de composition et de quantité, même si parfois ils ne sont pas isolables. Il évoque même le concept de valence pour montrer à quel point des explications existent quant à la nature de ces groupements, tout en prenant soin d'insister sur le caractère résolument mystérieux des entéléchies. Il note qu'il est possible d'étudier chimiquement le transfert d'un groupement d'un composé à un autre, peut-être même a-t-il à l'esprit la « théorie des types » qui était connue à son époque. Il indique ensuite qu'aucune preuve semblable ne peut expliquer, ou même permettre de suivre, le passage d'une entéléchie d'un corps à un autre. Il remet même en question leur existence dans l'espace tout court.

C'est à ce moment précis, étant convaincu d'avoir invalidé le « vitalisme substantiel », qu'il introduit la théorie de l'émergence. Broad utilise l'isomérisie pour prendre le contre-poids du vitalisme, mais ne fait, comme je l'ai souligné au début de ce chapitre, à aucun moment référence à la mythique réfutation du vitalisme par Berthelot, pas plus qu'il ne relate les débats des chimistes eux-mêmes à propos du vitalisme. Broad utilise seulement des exemples de composés chimiques, il raisonne à partir de ces composés en vue de démontrer que la notion d'entéléchie doit être abandonnée. Il convient d'étudier à présent comment la chimie est mise à contribution dans ce nouveau *cadre d'explication* des différences fondamentales entre corps. Cette contribution ne se fait pas attendre et intervient dès la définition de l'émergence, Broad écrit :

« Dans sa forme théorique initiale, le comportement caractéristique d'un tout ne *pouvait* être, même en principe, déduit de la connaissance la plus exhaustive du comportement de ses composants, considérés séparément ou présents dans d'autres types de combinaisons, ainsi qu'à partir de leurs proportions et arrangements à l'intérieur de ce tout. Cette alternative, que j'ai soulignée à grands traits et que je m'appête à discuter en détail, correspond à ma façon de comprendre la « Théorie de l'Émergence ». (...) Je ferai simplement remarquer, qu'en l'état actuel de la science, le comportement caractéristique du sel commun ne peut être déduit de la connaissance la plus exhaustive du sodium

⁴⁷⁴ BROAD, Charlie Dunbar. *The Minds and its Place in Nature, op. cit.*, p. 57 : « Why then do most of us feel pretty confident of the truth of the chemical explanation and very doubtful of the formally analogous explanation of vital behaviour in terms of entelechies? » (Ma traduction libre)

isolé, ou du chlore isolé, ainsi que de la connaissance d'autres composés sodés comme le sulfate de sodium, ou d'autres composés chlorés comme le chlorure d'argent. »⁴⁷⁵

Lorsque Broad se réfère à ce qu'il identifie comme étant la première expression « formelle » de la théorie de l'émergence, deux éléments sautent aux yeux. D'un côté, il semblerait qu'il s'agisse d'une prise de position ontologique dans la mesure où la *déduction* est dite impossible « même en principe » alors que quelques lignes plus loin Broad fait prudemment référence à « l'état actuel des connaissances scientifiques ». Tout comme Mill, Lewes et Alexander, il a besoin de recourir à des affirmations ontologiques et épistémologiques pour définir l'émergence. Probablement ce double recours est-il explicable en termes de prudence et de modestie par rapport à l'évolution de la connaissance scientifique. Quoi qu'il en soit la coexistence de ces deux types d'arguments participe constitutivement à la formulation d'une définition de l'émergence.

Il est, par ailleurs, intéressant de remarquer que Broad ne réduit pas les parties d'un tout aux éléments isolés mais envisage aussi leur présence dans d'autres composés chimiques et dans le composé lui-même. Nous retrouvons sous une autre forme la distinction entre types de relationnalité introduite par Morgan. Cette extension permet d'invalider la moindre inférence au composé étudié d'une connaissance du comportement relative à des composés différents contenant les mêmes ingrédients. Il s'agit d'une affirmation très nettement en faveur d'un pluralisme de la matière. Chaque corps est *irréductible* au sens de *non-déductible* par rapport à un corpus de connaissances à un moment donné. Broad ne raisonne pas seulement en termes d'éléments isolés, bref en termes purement analytiques en découpant un tout en parties préexistantes comme le sodium ou le chlore dans l'exemple qui nous importe. Il envisage aussi l'ensemble des corps et des combinaisons dont lesquels les mêmes éléments se trouvent engagés afin d'affirmer la singularité de tout corps particulier. Il est nécessaire toutefois de remarquer, qu'à aucun moment, en tout cas à ce point du discours, il ne fait référence aux pratiques chimiques impliquées dans la synthèse ou l'analyse de ces composés. Il se réfère soit aux éléments isolés et purs (même s'il ne mentionne pas ce critère de pureté), soit aux

⁴⁷⁵ *Ibid.*, p. 59 : « On the first form of the theory the characteristic behaviour of the whole *could* not, even in theory, be deduced from the most complete knowledge of the behaviour of its components, taken separately or in other combinations, and of their proportions and arrangements in this whole. This alternative, which I have roughly outlined and shall soon discuss in detail, is what I understand by the "Theory of Emergence". (...) I will merely remark that, so far as we know at present, the characteristic behaviour of Common Salt cannot be deduced from the most complete knowledge of the properties of Sodium in isolation; or of Chlorine in isolation; or of other compounds of Sodium, such as Sodium Sulphate, and of other compounds of Chlorine, such as Silver Chloride. » (Ma traduction, l'italique marque l'insistance de l'auteur).

autres composés isolés ayant donc subi des opérations de purification. Cet ensemble de corps ne permet pas de *déduire* le comportement du nouvel individu, ni même de l'expliquer par *induction*.

Etonnement, Broad n'évoque jamais, contrairement à Mill, cette notion d'induction alors même qu'il étend la classe des occurrences des ingrédients du tout et donc la prise en compte de leurs diverses modalités d'existence (réelles ou fonctionnelles). Bien sûr une impossibilité de principe fondée sur la déduction est un argument bien plus fort qu'une impossibilité fondée sur une « extension de garantie » de nature inductive, en tout cas lorsqu'on se place dans une perspective ontologique ; force est toutefois de constater cette absence du recours à l'induction dans le discours de Broad ! Est-elle le signe d'une recherche d'une conceptualisation de l'émergence à la fois mathématisée et abstraite souhaitant s'affranchir de tout support empirique ? La poursuite de notre étude permettra peut-être de répondre à cette question. Quoi qu'il en soit, Broad rend sa définition de l'émergence plus formelle lorsqu'il écrit :

« Formulée en termes abstraits, la théorie de l'émergence affirme qu'il existe certaines entités composées des ingrédients A, B, et C dans une relation R les uns avec les autres ; que tous les ensembles composés de constituants de types A, B, et C entrant dans des relations de type R, ont certaines propriétés caractéristiques ; que A, B, et C peuvent être présents dans d'autres types d'ensemble au sein desquels la relation n'est pas du même type R ; et que les propriétés caractéristiques de l'ensemble R(A, B, C) ne peuvent, même en théorie, être déduites de la connaissance la plus exhaustive des propriétés de A, B, et C pris isolément ou dans d'autres ensembles qui ne sont pas de la forme R(A, B, C). La théorie mécaniste rejette la dernière clause de cette assertion. »⁴⁷⁶

Il précise sa pensée en opposant la théorie de l'émergence au mécanisme un peu à l'instar de Mill et Lewes bien qu'il ne s'attarde pas sur la loi de composition des causes. Il donne l'exemple du fonctionnement d'une montre pour étoffer son discours sur le mécanisme. Le fonctionnement de cette machine « montre » est totalement déductible de la connaissance de ses parties prises isolément. Ce faisant, il replace son discours dans le cadre de la compréhension du vivant en évoquant une forme de « mécanisme biologique » dans le but de l'opposer à une théorie expliquant le vivant en termes d'émergence. Le mécanisme biologique

⁴⁷⁶ *Ibid.*, p. 71 : « Put in abstract terms the emergent theory asserts that there are certain wholes, composed (say) of constituents A, B, and C in a relation R to each other; that all wholes composed of constituents of the same kind as A, B, and C in relations of the same kind as R have certain characteristic properties; that A, B, and C are capable of occurring in other kinds of complex where the relation is not of the same kind as R; and that the characteristic properties of the whole R(A, B, C) cannot, even in theory, be deduced from the most complete knowledge of the properties of A, B, and C in isolation or in other wholes which are not of the form R(A, B, C). The mechanistic theory rejects the last clause of this assertion. » (Ma traduction)

prétendrait pouvoir déduire le fonctionnement de l'organisme à partir de la connaissance des lois physiques ou chimiques de ses constituants considérés isolément ; bref il prétendrait réduire un organisme vivant à une machine sans degré de liberté !

Le discours glisse progressivement de l'explication d'un « comportement » à celui de « propriétés caractéristiques ». L'émergence caractérise certaines *relations* entre composants, c'est-à-dire un *mode d'organisation* dont la composition est fixée à la fois en termes qualitatifs (éléments) et quantitatifs (proportions). Cette organisation ne peut être *déduite* de la connaissance des constituants qu'ils soient non reliés entre eux ou bien coprésents selon d'autres modalités relationnelles dans d'autres composés. Par ailleurs, les lois de la physique et de la chimie ne permettent pas de déduire cette forme d'organisation R. L'inconnue demeure la relation R entre ses composants dans le composé étudié. Broad écrit :

« Si nous voulons expliquer le comportement de toute entité en termes de structures et de composants, nous avons *toujours* besoin de deux types d'information indépendants. Nous avons besoin de connaître (a) comment les parties se comportent séparément, et (b) la loi ou les lois selon laquelle/lesquelles le comportement des parties séparées évolue dans le composé à mesure que ces parties interagissent pour une composition et une structure données. »⁴⁷⁷

La nécessité de cette double connaissance montre bien à quel point Broad entre dans une description de l'émergence en termes de lois de la nature. Il propose ensuite plusieurs exemples extraits de la chimie et écrit :

« L'oxygène a certaines propriétés et l'hydrogène en a d'autres. Leur combinaison forme l'eau pour des proportions relatives connues. Rien de ce que nous connaissons à propos de l'oxygène lui-même ou de ses combinaisons avec tout autre élément que l'hydrogène ne nous donnerait la moindre raison de penser qu'il puisse être combiné avec ce dernier. Rien de ce que nous connaissons à propos de l'hydrogène lui-même ou de ses combinaisons avec tout autre élément que l'oxygène ne nous donnerait la moindre raison de penser qu'il puisse être combiné avec ce dernier. Et la plupart des propriétés physiques et chimiques de l'eau n'ont aucun lien connu, aussi bien qualitatif que quantitatif, avec celles de l'oxygène et de l'hydrogène. Aussi loin que nous puissions nous prononcer, ce cas de figure illustre clairement que les propriétés d'un tout composé de deux constituants ne pouvaient pas être prédites à partir de la connaissance des propriétés des constituants considérés isolément, ou de celles de leur combinaison dans d'autres composés. »⁴⁷⁸

⁴⁷⁷ *Ibid.*, p. 61 : « If we want to explain the behaviour of any whole in terms of its structure and components we *always* need two independent kinds of information. (a) We need to know how the parts would behave separately. And (b) we need to know the law or laws according to which the behaviour of the separate parts is compounded when they are acting together in any proportion and arrangement. » (Ma traduction, l'italique marque l'insistance de l'auteur).

⁴⁷⁸ *Ibid.*, p. 63 : « Oxygen has certain properties and Hydrogen has certain other properties. They combine to form water, and the proportions in which they do this are fixed. Nothing that we know about Oxygen by itself or in its combinations with anything but Hydrogen would give us the least reason to suppose that it would combine

Le verbe prédire est utilisé dans ce paragraphe. Broad utilise tout à tour les verbes déduire, prédire, et expliquer ou des mots comme comportements et propriétés. Le champ sémantique utilisé est très ouvert. Malgré ce balancement sémantique, Broad précise sa réflexion à propos des lois de la chimie. Il revient sur l'exemple du chlorure d'argent et affirme, à l'instar des autres émergentistes britanniques, que la seule possibilité de connaître les propriétés (physiques ou chimiques) de ce composé est d'étudier directement les échantillons par le moyen d'une analyse chimique. Il exprime un refus de toute généralité, en ce sens il affirme à sa façon que la chimie est *un art de circonstances* lorsqu'il écrit :

« Le point essentiel est qu'il serait tout aussi inutile d'étudier les composés chimiques en général et de comparer leurs propriétés avec celles de leurs éléments [constitutifs] dans l'espoir de découvrir une loi *générale* de composition à partir de laquelle les propriétés chimiques de tout composé pourraient être prédites, dès lors que les propriétés des éléments séparés sont connues. Pour autant que nous sachions, il n'existe aucune loi générale de ce type. Il est même inutile d'étudier les propriétés des autres composés de l'argent et du chlore dans l'espoir de découvrir une loi générale grâce à laquelle les propriétés des composés de l'argent pourraient être prédites à partir de celles de l'élément argent, et une autre loi générale grâce à laquelle les propriétés des composés chlorés pourraient être prédites à partir de celles de l'élément chlore. »⁴⁷⁹

Cette situation ne remet pas en question, selon Broad, le fait que les propriétés du chlorure d'argent soient *complètement déterminées* par le chlore et l'argent, en ce sens que tous les composés qui contiennent ces deux éléments avec les mêmes proportions et les mêmes relations (en particulier de structure) ont les caractéristiques du chlorure d'argent, et que tout composé ne vérifiant pas toutes ces conditions ne les possède pas. C'est précisément ce que l'écriture formelle R (A, B, C) signifie. Le point important est que « la loi reliant les propriétés du chlorure d'argent à celles de l'argent et du chlore ainsi qu'à la structure du

with Hydrogen at all. Nothing that we know about Hydrogen by itself or in its combinations with anything but Oxygen would give us the least reason to expect that it would combine with Oxygen at all. And most of the chemical and physical properties of water have no known connexion, either quantitative or qualitative, with those of Oxygen and Hydrogen. Here we have a clear instance of a case where, so far as we can tell, the properties of a whole composed of two constituents could not have been predicted from a knowledge of the properties of these constituents taken separately, or from this combined with a knowledge of the properties of other wholes which contain these constituents. » (Ma traduction)

⁴⁷⁹ *Ibid.*, p. 64 : « The essential point is that it would also be useless to study chemical compounds in general and to compare their properties with those of their elements in the hope of discovering a *general* law of composition by which the properties of any chemical compound could be foretold when the properties of its separate elements were known. So far as we know, there is no general law of this kind. It is useless even to study the properties of other compounds of silver and of other compounds of chlorine in the hope of discovering one general law by which the properties of silver-compounds could be predicted from those of elementary silver and another general law by which the properties of chlorine-compounds could be predicted from those of elementary chlorine. » (Ma traduction)

composé est, pour autant que nous sachions, une loi *unique* et *ultime*. »⁴⁸⁰ Cela signifie d'abord que, pour Broad, la relation R (A, B, C) qui se produit dans le composé, à partir de quantités précises des ingrédients A, B, et C, ne résulte pas du remplacement par des valeurs singulières de certaines grandeurs reliées ensemble par une loi générale qui mettrait en relation les propriétés de *tout* composé chimique à celles de ses éléments séparés, tout en tenant compte d'informations structurales liées au composé lui-même. Cela signifie également que, pour Broad, cette même relation R ne résulte pas non plus de la combinaison de deux ou plusieurs lois générales, l'une d'entre elles reliant les propriétés de *tout* composé argenté à celles de l'élément argent, et les autres celles de *tout* composé chloré à celles de l'élément chlore. « Pour autant que nous sachions, de telles lois n'existent pas », rajoute Broad⁴⁸¹. Rien à voir donc avec le fonctionnement d'une montre où le moindre détail est entièrement déterminé par les lois de la mécanique. La chimie offre ainsi, selon les mots prudents de Broad, l'exemple le plus « plausible » de comportement émergent⁴⁸². Selon lui, il est possible de décrire cette situation de la chimie de deux façons différentes d'un point de vue théorique, sachant que ces deux descriptions restent toutefois équivalentes pour penser l'émergence.

Il est possible tout d'abord de considérer que ce que les chimistes appellent « propriété d'un élément chimique » est une « proposition très large » à propos des composés qu'il peut former avec d'autres éléments *sous certaines conditions*. En ce sens, une des « propriétés » de l'argent est qu'il peut, si certaines conditions sont respectées, se combiner avec le chlore pour former un composé qui a les propriétés du chlorure d'argent et, de la même façon, une des propriétés du chlore est de se combiner, sous certaines conditions, à l'argent pour former un composé qui présente les propriétés du chlorure d'argent. Il précise :

« Ces « propriétés » ne peuvent pas être déduites de la moindre prise en compte d'autres propriétés de l'argent et du chlore quelle qu'elles soient. Nous pouvons ainsi affirmer que nous ne connaissons pas toutes les propriétés du chlore et de l'argent avant qu'ils soient mis en présence l'un de l'autre ; et qu'aucune connaissance à propos des propriétés qu'ils manifestent dans d'autres circonstances ne nous permet d'affirmer, quelle propriété, à supposer qu'il y en ait une, ils manifesteront dans les circonstances qui nous intéressent. Exprimée en ces termes, la situation est donc que nous ne connaissons pas toutes les propriétés d'un élément, quel qu'il soit, et que la possibilité qu'il puisse

⁴⁸⁰ *Ibid.*, pp. 64-65 : « the law connecting the properties of silver-chloride with those of silver and of chlorine and with the structure of the compound is, so far as we know, an *unique* and *ultimate* law. » (Ma traduction, l'italique marque l'insistance de l'auteur).

⁴⁸¹ *Ibid.*, p. 65 : « So far as we know there are no such laws. » (Ma traduction)

⁴⁸² *Ibid.*, p. 65 : « The situation with which we are faced in chemistry, which seems to offer the most plausible example of emergent behaviour, may be described in two alternative ways. » (Ma traduction)

manifeste des propriétés imprédictibles dans de nouvelles situations reste toujours possible. Ceci est particulièrement vrai lorsqu'un composé est préparé ou découvert pour la première fois.»⁴⁸³

Ce passage est particulièrement évocateur car, pour la première, au moins explicitement, Broad laisse entendre que la notion de propriété serait, au moins en partie, une notion relationnelle et non une caractéristique purement intrinsèque. Par ailleurs, le rôle du contexte est envisagé sous la forme de *conditions* de synthèse différentes. Broad utilise les termes « circonstances », « situations », et, dans le reste du texte, celui de « conditions » pour traduire cette dépendance au contexte de la synthèse chimique. En d'autres termes, les « propriétés » du tout dépendent des ingrédients, des proportions et de la relation R (A, B, C) qui dépend elle-même des « conditions » de la synthèse. L'explication des propriétés reste ainsi une démarche essentiellement postérieure à la synthèse ou à la découverte d'un nouveau corps. Il est toujours possible de *tenter* d'expliquer, après coup, une propriété mais cela reste impossible *a priori* ! En ce sens, Broad clamerait la *non-exhaustivité* de la matière et la *singularité des circonstances*. Cette dépendance au contexte serait au cœur de l'émergence car elle empêcherait toute prédiction et toute déduction qui s'affranchirait de ce contexte. Il ne serait alors pas étonnant, dans ces conditions, qu'aucune loi et qu'aucune combinaison de lois, universelles et affranchies du contexte, ne puissent rendre compte, *exhaustivement*, d'une propriété d'un nouveau composé dans la mesure où chaque composé *sortirait d'une* combinaison unique dans un contexte donné.

Mais les choses ne sont pas aussi simples car Broad indique seulement qu'il est possible de définir une propriété d'un point de vue relationnel mais ne prend nullement partie en faveur de cette définition. Il propose en effet une deuxième approche, qu'il juge équivalente, de la notion de propriété lorsqu'il affirme :

« La deuxième façon d'aborder la question consiste à restreindre le mot « propriété » aux caractéristiques que les éléments manifestent lorsqu'ils n'interagissent pas chimiquement avec d'autres éléments, c'est-à-dire, aux caractéristiques des éléments isolés. Dans ce cas, nous pouvons effectivement être tentés de dire que nous connaissons toutes les propriétés de chaque élément ; mais que nous devons admettre que nous ne connaissons pas les lois selon lesquelles les éléments, qui ont ces propriétés lorsqu'ils sont isolés les uns des autres, produisent ensemble des composants présentant telle ou telle autre propriété caractéristique. Le point essentiel est dans ce cas que le comportement

⁴⁸³ *Ibid.*, p. 66 : « These "properties" cannot be deduced from any selection of the other properties of silver or of chlorine. Thus we may say that we do not know all the properties of chlorine and of silver until they have been put in presence of each other; and that no amount of knowledge about the properties which they manifest in other circumstances will tell us what property, if any, they will manifest in these circumstances. Put in this way the position is that we do not know all the properties of any element, and that there is always the possibility of their manifesting unpredictable properties when put into new situations. This happens whenever a chemical compound is prepared or discovered. » (Ma traduction)

d'un composé qui n'a pas encore été examiné par voie chimique ne peut être prédit à partir des connaissances relatives aux propriétés des éléments isolés, ou des propriétés qu'ils manifestent dans d'autres composés. Il importe peu de savoir si nous pouvons rendre compte de cette situation en ayant recours à l'existence d'innombrables propriétés « latentes » de chaque élément, chacune se manifestant seulement en présence de certains autres éléments ; ou en invoquant une absence de principe général de composition, comme par exemple la loi du parallélogramme dans le domaine de la dynamique, à partir duquel le comportement de tout composé chimique pourrait être déduit de sa structure et de la connaissance du comportement de chaque élément considéré isolé de tous les autres. »⁴⁸⁴

Le raisonnement utilisé est totalement différent dans ce second cas car les propriétés de chaque corps sont considérées comme intrinsèques et le recours au contexte est passé sous silence. Ce qui fait défaut, selon Broad, et qui empêche ce faisant l'application d'un raisonnement de type mécaniste, est, précisément l'absence dans le monde, d'une loi de composition chimique qui serait analogue, d'un point de vue explicatif et heuristique, à la loi de compositions des causes ; ou bien, dans une autre perspective, le recours à une supposée « latence » des éléments, c'est-à-dire à une métaphysique faisant appel aux « dispositions » de la matière et qui rappellerait certains arguments proposés par les vitalistes.

Broad est fort *pragmatique* dans ce passage décidément très étonnant de son livre. En effet, il n'entre pas dans une discussion qui chercherait à déterminer si l'absence de lois générales de composition chimique est plus « vraie » ou « vraisemblable » qu'une approche dispositionnelle en vue d'invalider le mécanisme dans un cadre de pensée qui considère les propriétés des éléments chimiques comme intrinsèques. Il affirme simplement que les *conséquences* de ces deux types d'explication sont les mêmes du point de vue de la formulation du concept d'émergence par le biais de raisonnements faisant appel à la chimie. Les deux explications conduisent au même résultat, à savoir l'impossibilité d'une déduction du tout à partir de la connaissance des parties isolées et de la structure du tout lui-même ! Cette situation me fait penser, soit dit au passage, à ce qu'écrit William James dans son livre *Pragmatism* :

⁴⁸⁴ *Ibid.*, pp. 66-67 : « The other way to put the matter is to confine the name "property" to those characteristics which the elements manifest when they do not act chemically on each other, *i.e.*, the physical characteristics of the isolated elements. In this case we may indeed say, if we like, that we know all the properties of each element; but we shall have to admit that we do not know the laws according to which elements, which have these properties in isolation, together produce compounds having such and such other characteristic properties. The essential point is that the behaviour of an as yet unexamined compound cannot be predicted from a knowledge of the properties of its elements in isolation or from a knowledge of the properties of their other compounds; and it matters little whether we ascribe this to the existence of innumerable "latent" properties in each element, each of which is manifested only in the presence of a certain other element; or to the lack of any general principle of composition, such as the parallelogram law in dynamics, by which the behaviour of any chemical compound could be deduced from its structure and from the behaviour of each of its elements in isolation from the rest » (Ma traduction)

« La méthode pragmatique dans de tels cas consiste à essayer d'interpréter chaque notion en identifiant ses conséquences pratiques respectives. Quelle différence cela pourrait-il faire à quelqu'un en termes pratiques si cette notion plutôt que telle autre est vraie ? Si aucune différence ne peut être mise à jour, alors les deux notions alternatives sont équivalentes d'un point de vue pratique, et la discorde engagée à leur propos est vaine. »⁴⁸⁵

Broad est doublement pragmatique pour ainsi dire. S'il considère que les dispositions et l'absence de lois de composition chimique jouent des rôles équivalents en termes des conséquences qu'elles impliquent dans un cadre d'interprétation donné, il considère que l'approche relationnelle des propriétés est tout aussi équivalente à une approche qui considère ces mêmes propriétés intrinsèques et donc indépendantes de toute relation avec d'autres corps ! Broad écrit bien qu'il s'agit de deux approches *théoriquement* différentes mais équivalentes *du point de vue pratique* de la définition de l'émergence. Ce qui retient son attention, c'est bien qu'il soit possible, dans chaque cas, de définir l'émergence comme alternative au vitalisme et au mécanisme, et non une prise de position en faveur d'un type d'interprétation philosophique plutôt qu'un autre. Il ne s'attarde d'ailleurs pas davantage sur cette double possibilité de définir une « propriété » en vue de poser la définition de l'émergence mais revient immédiatement à la caractérisation du comportement d'un être vivant. Cette étude est un tremplin nécessaire qui lui permet de passer de la chimie au seul problème qui motive vraiment sa recherche : le vivant et la place de l'esprit dans la nature. Comment opère-t-il ce passage de la chimie à l'organisme vivant ?

Il part de l'idée que le corps est lui-même composé de corps chimiques dont certains ont déjà été étudiés et synthétisés au laboratoire. Il n'écarterait d'ailleurs pas l'hypothèse que les chimistes deviennent capables un jour de synthétiser l'ensemble des corps chimiques que contient le corps humain. Il définit alors le corps vivant comme un composé du « second ordre », c'est-à-dire un composé contenant lui-même des composés chimiques. Dans cette perspective, le composé chimique est un composé du « premier ordre » au sens où, insiste Broad, le chlorure d'argent est composé des éléments argent et chlore. Il y aurait, selon cette analyse, des *ordres différents* dans la nature ; affirmation au demeurant en parfait accord avec la vision pluraliste que Broad a déjà exprimée nombre de fois. Il transpose alors le discours proposé sur les composés du premier ordre à ceux du second ordre en affirmant :

⁴⁸⁵ JAMES, William. *Pragmatism*, Dover Philosophical Classics, New York, 1995, p. 18 : « The pragmatic method in such cases is to try to interpret each notion by tracing its respective practical consequences. What difference would it practically make to anyone if this notion rather than that notion were true? If no practical difference whatever can be traced, then the alternatives mean practically the same thing, and all dispute is idle. » Ma traduction, la version originale a été publiée en 1905 par Longmans, Green and Company, à New York.

« A présent il est évidemment possible que, de la même façon que le comportement des composés du premier ordre ne pouvait être prédit à partir de la moindre connaissance des propriétés des éléments isolés ou de celles des mêmes éléments dans d'autres composés du premier ordre, les propriétés des composés du second ordre ne pouvaient être prédites à partir de la moindre connaissance de ses composants du premier ordre isolés ou appartenant à d'autres environnements. »⁴⁸⁶

A partir de ce moment, il applique, *stricto sensu*, le même raisonnement pragmatique aux « propriétés » du vivant qui peuvent être soit considérées comme relationnelles, ou purement intrinsèques. Il recourt dans le premier cas aux conditions et au contexte alors que, dans le second cas, il évoque soit des dispositions, soit une absence de loi naturelle de composition. Il définit alors ce qu'il appelle un « vitalisme émergent » et insiste sur sa différence sans appel avec le mécanisme, il écrit :

« Si la théorie de l'émergence des composés chimiques est vraie, un archange mathématicien, doté du pouvoir supplémentaire de percevoir la structure microscopique des atomes aussi bien que nous percevons des bottes de foin, ne pourrait pas davantage prédire le comportement de l'argent et du chlore ou les propriétés du chlorure d'argent sans avoir observé au préalable des échantillons de ces substances que nous ne pourrions nous-mêmes le faire à présent. Il ne pourrait pas plus déduire le reste des propriétés d'un élément ou d'un composé, à partir de plusieurs de ses propriétés que nous ne pourrions le faire nous-mêmes. »⁴⁸⁷

L'hydrogène et l'azote⁴⁸⁸, relate-t-il, soumis à une décharge électrique produisent un gaz appelé ammoniac, de formule NH_3 , soluble dans l'eau et possédant une odeur âcre. Si l'archange, avocat par excellence du mécanisme, est capable de percevoir la structure microscopique de l'ammoniac sans la moindre difficulté, il ne peut, en aucun cas, prévoir son odeur. Il pourrait, dans le meilleur des cas, prévoir des changements qui se produiraient au niveau de la muqueuse nasale et des nerfs olfactifs, mais, en aucun cas, *déduire* de cette connaissance la moindre odeur en général, et encore moins l'odeur particulière de l'ammoniac, sans en avoir préalablement entendu parler. Il conclut de cet exemple que *si* les « propriétés secondes » devaient dépendre du mouvement et de l'arrangement des particules matérielles qui ne possèdent pas elles-mêmes ces mêmes propriétés, *alors* les lois qui

⁴⁸⁶ BROAD, Charlie Dunbar. *The Minds and its Place in Nature, op. cit.*, p. 67 : « Now it is obviously possible that, just as the characteristic behaviour of a first-order compound could not be predicted from any amount of knowledge of the properties of its elements in isolation or of the properties of other first-order compounds, so the properties of a second-order compound could not be predicted from any amount of knowledge about the properties of its first-order constituents taken separately or in other surroundings. » (Ma traduction)

⁴⁸⁷ *Ibid.*, p. 71 : « If the emergent theory of chemical compounds be true, a mathematical archangel, gifted with the further power of perceiving the microscopic structure of atoms as easily as we can perceive hay-stacks, could no more predict the behaviour of silver or of chlorine or the properties of silver-chloride without having observed samples of those substances than we can at present. And he could no more deduce the rest of the properties of a chemical element or compound from a selection of its properties than we can. » (Ma traduction)

⁴⁸⁸ Dans le langage des chimistes contemporains, il s'agit du dihydrogène et du diazote.

traduisent cette dépendance *sont certainement des lois émergentes*, ultimes et uniques ; ainsi le mécanisme n'est-il d'aucune utilité pour comprendre les comportements des êtres vivants, conclut-il. Cet épisode de l'archange rappelle celui du calculateur de Laplace d'Alexander et l'impossibilité de déduire les propriétés du tout par rapport à celles de ses ingrédients.

Broad estime qu'il lui importe, en tant que philosophe, non pas de trancher la question de la pertinence du recours au mécanisme ou à la théorie de l'émergence dans les domaines de la chimie et de la biologie, mais de réfléchir sur le statut logique de ces deux théories. Il affirme cependant qu'aucun chimiste ou physiologiste ne peut, *en pratique*, recourir *uniquement* à la théorie mécanique. Broad admet qu'il est des cas où le raisonnement mécaniste est pertinent pour déduire un tout à partir de ses parties en termes de position, taille, forme, mouvement et arrangements. Ceci est toutefois loin d'être toujours possible. Ainsi les chimistes et les physiologistes se retrouvent donc obligés, indépendamment de leurs propres idées en la matière, *de faire comme si* les complexes qu'ils étudient avaient des propriétés émergentes afin que leur travail demeure cohérent et l'horizon de leurs recherches ouvert⁴⁸⁹. En ce sens, l'émergence est une hypothèse utile, fédératrice et constructive. Que de pragmatisme !

Le mot de « niveau » apparaît alors dans le texte pour désigner l'organisation de la matière en différents agrégats à des échelles d'espace différentes (microscopique, macroscopique) ainsi que celui de « hiérarchie » pour désigner une description des liens entre les sciences (p. 77) : « Nous pourrions, si nous le souhaitons, suggère-t-il, nous accorder sur la vision qu'il n'existe qu'une seule catégorie fondamentale de « matériau » à l'origine de tous les autres corps. Mais nous nous retrouverions dans l'obligation d'admettre qu'il existe des agrégats de différents ordres. »⁴⁹⁰

Broad, à l'instar d'Alexander, se réfère à un monisme : il existe une seule matière mais des modes relationnels différents. Broad adapte son vocabulaire afin de décrire la hiérarchie entre niveaux d'organisation qu'il vient d'introduire explicitement. Il se réfère aux « lois intra-ordinales » et aux lois « trans-ordinales » pour compléter sa caractérisation de l'émergence. Il étend également sa classification des propriétés du niveau « le plus élevé », qui pouvaient jusqu'à présent être « réductibles » dans le cas du mécanisme ou « ultimes »

⁴⁸⁹ BROAD, Charlie Dunbar. *The Minds and its Place in Nature*, *op. cit.*, p. 76 : « No physiologist in practice professes to deduce the laws of living matter simply from what he knows of the properties which the constituents of living bodies, or substances more or less like them, exhibit in non-living wholes; any more than a chemist in practice professes to deduce the properties of a compound wholly from the properties of its elements when free or in other combinations and from the supposed structure of its molecules. Thus, whatever the ultimate truth of the matter may be, both the chemist and the physiologist are forced in practice to behave as if the complexes with which they deal had emergent properties. » (Ma traduction)

⁴⁹⁰ *Ibid.*, p. 77 : « We might, if we liked, keep the view that there is only one fundamental kind of stuff. But we should have to recognise aggregates of various orders. » (Ma traduction)

dans le cas de la théorie de l'émergence, en intégrant la catégorie des « propriétés neutres » que des corps appartenant à tous les niveaux d'organisation peuvent manifester. Bref, il recherche à définir l'émergence d'un point de vue *nomologique* après l'avoir définie en termes de propriétés non réductibles d'un domaine d'existence à un autre et l'avoir partiellement formalisée sous la forme R (A, B, C). Il écrit :

« Une loi trans-ordinale serait une loi qui connecte les propriétés d'agrégats d'ordres adjacents. A et B seraient adjacents et en ordre ascendant, si chaque agrégat d'ordre B est composé d'agrégats d'ordre A, et s'il a certaines propriétés qu'aucun agrégat de l'ordre A ne possède et qui ne peuvent pas être déduites des propriétés d'ordre A et de la structure du complexe d'ordre B, par l'intermédiaire d'une loi de composition qui se serait manifestée à des niveaux moins élevés. Une loi intra-ordinale serait une loi qui relie les propriétés des agrégats appartenant à un même ordre. Une loi trans-ordinale serait une affirmation du fait irréductible qu'un agrégat, composé d'agrégats d'ordre immédiatement inférieur pris dans tels ou tels proportions et arrangements, aurait telles ou telles caractéristiques et propriétés non-déductibles. »⁴⁹¹

Broad définit ainsi les lois émergentes en les identifiant aux lois « trans-ordinales » qui sont des lois irréductibles. Il donne l'exemple de ce qu'il appelle le « pouvoir de reproduction » d'un organisme qui serait une caractéristique « ultime » du vivant. La loi qui permettrait d'affirmer que tous les agrégats, composés de telles et telles substances chimiques dans telle ou telle proportion ou relation (configuration), ont le pouvoir de se reproduire serait une loi « trans-ordinale ». Les lois qui relieraient la reproduction aux autres caractéristiques ultimes des corps vivants seraient des lois « intra-ordinales ».

Un grand nombre d'autres faits comme les battements du cœur doivent être des caractéristiques réductibles au niveau de l'organisme, c'est-à-dire que bien qu'ils soient caractéristiques des êtres vivants, ils devraient, en principe, être déductibles de ce que nous savons non seulement des propriétés chimiques, physiques et mécaniques des agrégats non-vivants, mais aussi de la structure particulière du corps vivant. La conservation de l'énergie, la propriété de la masse inertielle et gravitationnelle, entre autres exemples, seraient des propriétés « ordinales neutres », puisqu'elles apparaissent inchangées aux niveaux des êtres

⁴⁹¹ *Ibid.*, pp. 77-78 : « A trans-ordinal law would be one which connects the properties of aggregates of adjacent orders. A and B would be adjacent, and in ascending order, if every aggregate of order B is composed of aggregates of order A, and if it has certain properties which no aggregate of order A possesses and which cannot be deduced from the A-properties and the structure of the B-complex by any law of composition which has manifested itself at lower levels. An intra-ordinal law would be one which connects the properties of aggregates of the same order. A trans-ordinal law would be a statement of the irreducible fact that an aggregate composed of aggregates of the next lower order in such and such proportions and arrangements has such and such characteristic and non-deducible properties. » (Ma traduction)

vivants, des composés chimiques et des éléments. Le statut épistémologique des lois « trans-ordinales » et des caractéristiques « ultimes » apparaît clairement lorsque Broad écrit :

« Il n'y a rien, autant que je sache, de mystérieux ou de non scientifique à propos d'une loi trans-ordinale ou de la notion de caractéristique ultime d'un ordre donné. Une loi trans-ordinale est aussi bonne que n'importe quel autre type de loi ; et, une fois qu'elle a été découverte, elle peut être utilisée comme tout autre loi pour suggérer des expérimentations, faire des prédictions, et nous permettre d'avoir un contrôle pratique sur les objets extérieurs. La seule particularité des lois trans-ordinales est que nous devons attendre que son instanciation soit effective dans un objet d'un ordre supérieur avant de pouvoir la découvrir en tant que loi ; et que nous ne pouvons pas la déduire à partir de la combinaison de lois que nous avons découvertes en observant des agrégats appartenant au niveau inférieur. »⁴⁹²

Le pragmatisme de Broad est net dans ce paragraphe, en particulier lorsqu'il écrit : « Une loi trans-ordinale est aussi *bonne* que n'importe quel autre type de loi. » Du moment que cette loi permet, à l'instar des autres lois connues, d'expliquer, de prédire, bref de continuer à faire avancer la science, il n'y a aucune raison de voir en elle quelque chose de « mystérieux » et de « non scientifique ». Broad retient surtout le *rôle fonctionnel* des « lois » en science.

Une nouvelle fois, le recours à des considérations ontologiques et épistémiques dans le même livre ne renvoie pas à ce que de nombreux philosophes considèrent comme deux approches incompatibles de l'émergence, à savoir « l'émergence ontologique » et « l'émergence épistémologique », mais à une approche simplement pragmatique de l'émergence. Cette dualité n'est qu'apparente dans les textes de la plupart des émergentistes britanniques. Quelle qu'en soit la raison, une métaphysique des relations et des *relata*, la définition ouverte et provisoire d'un corps défini comme faisceau de propriétés, une cosmologie du sentir et de « l'être-ensemble », une forme de pragmatisme couplée à des types ontologiques de « relationnalité », ces systèmes émergentistes n'en sont pas moins autant d'exemples d'articulation de l'émergence avec la théorie de l'évolution, la chimie, la physiologie, le rejet du vitalisme et du mécanisme, et tant d'autres facteurs humains et non-humains.

Les réseaux formés acquièrent une cohérence provisoire et une certaine mobilité au gré des circonstances, des connaissances qui ne cessent de changer, et des problèmes à résoudre

⁴⁹² *Ibid.*, p. 79 : « There is nothing, so far as I can see, mysterious or unscientific about a trans-ordinal law or about the notion of ultimate characteristics of a given order. A trans-ordinal law is as good a law as any other; and, once it has been discovered, it can be used like any other to suggest experiments, to make predictions, and to give us practical control over external objects. The only peculiarity of it is that we must wait till we meet with an actual instance of an object of the higher order before we can discover such a law; and that we cannot possibly deduce it beforehand from any combination of laws which we have discovered by observing aggregates of a lower order. » (Ma traduction)

qui se reformulent à mesure que la science et la société changent. Le retour aux textes originaux montre, une nouvelle fois, à quel point la séparation entre émergence ontologique d'un côté et émergence épistémologique de l'autre est nuancable, si ce n'est révisable, car elle ne tient pas du tout compte de la singularité des agencements accomplis par les auteurs eux-mêmes. N'est-elle, en ce sens, qu'une classification normative *utile* pour comparer des approches entre elles et non une étape nécessaire de caractérisation de l'émergence ? Quelle que soit la réponse, et indépendamment de la grande qualité des travaux proposés, leurs argumentations ne peuvent s'affranchir d'un retour aux textes eux-mêmes, *dans leur totalité et dans le détail*, et ne pourront se confiner elles-mêmes dans la répétition à la fois normative, normalisante et ornementative de passages choisis. Il est temps de faire un deuxième bilan à ce stage de notre enquête.

3.7 Deuxième bilan de notre enquête : émergere et chimie

J'ai simplement voulu rétablir, dans ce chapitre, la densité et la richesse des travaux des émergentistes britanniques et montrer que ces approches doivent être comprises dans le cadre des problèmes auxquels ces philosophes ont souhaité apporter des éléments de réponse. La seule référence que nous lisons, le plus souvent, à propos de Lewes dans la littérature contemporaine relative à la question de l'émergence est liée à l'introduction du terme émergent contre celui de résultant. Où sont passés sa philosophie des événements, sa définition de la chose comme « groupes de relations », et tant d'autres *détails* qui donnent corps à son concept d'émergence ? Détails, dis-je ? En sont-ils vraiment ? De la même façon où sont passés les nombreux développements que propose Mill à propos du débat entre nominalistes et universalistes et sans lesquels son approche logique puis nomologique de l'émergence perd une partie de son sens ?

J'exprime ma surprise par rapport au fait que de nombreux philosophes de l'émergence qui se réfèrent aux émergentistes britanniques, souvent en citant les *mêmes* passages liés à la chimie, ne prennent pas davantage en considération l'ensemble du texte qui permet de mesurer les enjeux, les choix, et les problèmes à résoudre. Il n'est, bien sûr, pas possible d'approfondir ce type de considération dans une publication dont la longueur est soumise à des restrictions. Il me semble toutefois que le cadre de pensée, ses présuppositions, et son évolution mériteraient d'être davantage évoqués.

Mais il ne s'agit pas seulement de longueur de texte et de priorités dans l'élaboration d'une publication, contraintes et choix que nous connaissons tous, il s'agit surtout, à mon

sens, de *méthode*, de *façons de faire* de la philosophie. Pouvons-nous abstraire une pensée de la pratique philosophique de laquelle elle est issue ? Pouvons-nous « décontextualiser » une pensée, sans la caricaturer et la « dénaturer » ? La réponse va de soi et elle est négative. Il n'empêche, qu'en pratique, beaucoup de travaux utilisent les exemples chimiques des émergentistes britanniques afin d'illustrer leur propos, ou, parfois et plus rarement, comme sources de raisonnement, sans se référer à la philosophie relationnelle que Lewes, Alexander et Morgan ont tâché de construire. Extraire un texte, des passages choisis, comme s'ils étaient autonomes, pose problème. Le sens émerge d'un tout, non de la somme de parties ! Certes, mais d'un tout qui apparaît dans l'usage des propositions comme l'a montré le second Wittgenstein⁴⁹³, bref, d'un tout situé au milieu d'un ensemble d'usages ancrés dans la vie ! Les concepts ont une histoire. Oublier ce point, les couper de tout ancrage dans la vie, revient à tarir une source, bref, à fermer des portes.

Toute comme William James mais avant lui, Friedrich Nietzsche a souligné la dimension historique des concepts⁴⁹⁴. Il a en outre mis en relief leur ancrage dans les pratiques humaines et a largement insisté sur leur utilité et leur plasticité⁴⁹⁵. Pourquoi ai-je tant insisté sur la forme de mimétisme qui me semble présente dans la plupart des publications à propos de l'émergence ? Pour les disqualifier ? Certainement pas ! Pour les inclure dans une perspective plus ouverte qui montre d'autres facettes de la question de l'émergence en vue d'échapper à une opposition des sciences ? Oui, en partie au moins, à condition de se rappeler la définition que Deleuze et Guattari proposent d'un concept dans *Qu'est-ce que la philosophie ?* :

« [U]n concept a un *devenir* qui concerne cette fois son rapport avec des concepts situés dans le même plan [d'immanence]. Ici, des concepts se raccordent les uns aux autres, se recourent les uns les autres, coordonnent leurs contours, composent leurs problèmes respectifs, appartiennent à la même philosophie, même s'ils ont des histoires différentes. En effet, tout concept, ayant un nombre fini de composantes, bifurquera sur d'autres concepts, autrement composés, mais qui constituent d'autres régions du même plan qui répondent à des problèmes connectables, participent d'une co-création. Un concept n'exige pas seulement un problème sous lequel il remanie ou remplace des concepts précédents, mais un carrefour de problèmes où il s'allie à d'autres concepts coexistants. »⁴⁹⁶

⁴⁹³ WITTGENSTEIN, Ludwig. *Philosophical Investigations*, Translated by Anscombe, G.E.M. 2nd edition, Blackwell, Oxford, 1997.

⁴⁹⁴ NIETZSCHE, F. W. *All Too Human: A Book for Free Spirits*, Trans. R. J. Hollingdale, Cambridge University Press, Cambridge, 1926 [1878]. La version française existe sous le titre *Humain, trop humain. Un livre pour esprits libres* et a été publiée à maintes reprises. Le hasard de mon parcours a fait que j'ai lu les versions anglaises des textes de Nietzsche, je les prends donc comme références bibliographiques.

⁴⁹⁵ NIETZSCHE, F. W. *The will to power, in The complete works of Friedrich Nietzsche*, LEVY, O. (Ed.), Foulis T.N., Edinburgh and London, 1910 [1901]. Traduit en français sous le titre *La volonté de puissance*.

⁴⁹⁶ DELEUZE, Gilles & GUATTARI, Félix. *Qu'est-ce que la philosophie ?*, *op. cit.*, pp. 23-24. L'italique est celle des auteurs.

Ma démarche devient à présent plus claire. Je ne pouvais pas ne pas explorer attentivement les textes des émergentistes britanniques, il me fallait identifier le carrefour de problèmes dans lequel le concept d'émergence prend son sens pour chaque auteur lorsqu'il utilise des exemples issus de la chimie. Cette enquête est d'autant plus importante, et ce au-delà de la traversée du désert qu'implique la lecture de livres de plus de mille pages en langue étrangère pour la plupart, que les publications se réfèrent toutes à quelques mêmes passages. Il est question de connexions, de consistances à mettre en relation avec des pratiques *sous réserve de les respecter*, c'est-à-dire d'avoir identifié des réquisits qui permettent de les pointer à un concept qui n'a d'autres prétentions que d'être pertinent et utile dans *ce* cadre d'activités humaines. Le retour aux textes et le retour aux pratiques ne pouvaient ainsi qu'être coprésents dans mon enquête. Deleuze et Guattari précisent :

« [C]haque concept renvoie à d'autres concepts, non seulement dans son histoire, mais dans son devenir ou ses connexions présentes. (...) [L]e propre du concept est de rendre les composantes inséparables *en lui* : distinctes, hétérogènes et pourtant non séparables, tel est le statut des composantes, ou ce qui définit la *consistance* du concept, son endo-consistance. (...) [C]haque concept sera donc considéré comme le point de coïncidence, de condensation ou d'accumulation de ses propres composantes. (...) Les rapports dans le concept ne sont ni de compréhension ni d'extension, mais seulement d'ordination, et les composantes du concept ne sont ni des constantes ni des variables, mais de pures et simples *variations* ordonnées suivant leur voisinage. Elles sont processuelles, modulaires. (...) Le concept est à la fois absolu et relatif : relatif à ses propres composantes, aux autres concepts, au plan sur lequel il se délimite, aux problèmes qu'il est censé résoudre, mais absolu par la condensation qu'il opère, par le lieu qu'il occupe sur le plan, par les conditions qu'il assigne au problème. Il est absolu comme tout, mais relatif en tant que fragmentaire. »⁴⁹⁷

Les concepts d'émergence proposés par Lewes, Mill, Broad, Alexander et Morgan répondent à de nombreux problèmes que j'ai, au moins partiellement, explicités. Ils sont « absolus » de part l'articulation qu'ils proposent, unique et centrale, mais relatif de part leur circulation, leur échange, leur procès en lien avec le cadre de pensée de chaque auteur. Ils se connaissent pour la plupart et font souvent référence aux travaux des autres, les arguments ont partiellement circulé et ont entraîné des variations dans chaque articulation. Les problèmes à

⁴⁹⁷ *Ibid.*, pp. 24-26. L'italique est celle des auteurs. Je reprécise toutefois que je ne peux pas suivre Deleuze et Guattari dans la distinction qu'ils proposent entre concepts, propositions et fonctifs. Cette distinction, qui répond principalement à une vision logothéorique de *la Science*, ne me semble pas adaptée au contexte de *certaines* (techno)sciences dont fait partie la chimie. Deleuze et Guattari reconduisent ainsi, sans avoir pris conscience, une philosophie qui considère la physique et la mécanique classique comme les seuls modèles de production de *la* scientificité, bref comme le seul mode de véridiction, l'unique façon de faire science. Je me permettrai de faire, à ce propos, une remarque. Il est troublant de constater, en effet, à quel point le travail composite des chimistes, cette mise en réseau, est semblable à la connexion des concepts qu'évoquent Deleuze et Guattari dans le cadre de la pensée philosophique. La technoscience chimique et la dynamique des concepts n'ont pas que des points de divergence, bien au contraire. Je n'irai pas plus loin.

résoudre n'étaient pas forcément les mêmes, l'étude de la logique et de l'induction pour Mill a peu de choses à voir et à partager avec l'étude du lien entre le corps et l'esprit proposée, entre autres, par Broad ou Lewes. Tous ont utilisé la chimie et la botanique. Tous se réfèrent à l'idée d'évolution en biologie. Tous refusent le réductionnisme et le vitalisme. Ces connexions leur ont valu d'être associés, *a posteriori*, à un mouvement émergentiste « britannique ». Mais veillons à bien respecter la condensation que ces chercheurs ont réalisée chacun singulièrement, en particulier si le but d'une étude les concernant est de saisir la consistance et la densité du concept d'émergence dans chaque cas.

Je montrerai bientôt comment, en ne raisonnant que sur les formalismes de la chimie quantique et à partir d'exemples bien choisis qui sont d'ailleurs repris d'une publication à une autre, certains philosophes ont oublié que ces formalismes sont constitutivement liés, dès le départ, au problème de l'émergence qu'ils ont pourtant l'ambition de penser ! Les méthodes que nous utilisons, les langages que nous déployons, ne sont pas neutres et préconstitués. Ils se construisent en contact avec les autres, humains et non-humains, de la même façon qu'ils participent à les construire. C'est toute la différence entre une *transposition*, d'une méthode ou d'un langage d'un cadre à un autre, et une *traduction-transformation située* qui est en jeu dans mon travail.

La situation est claire. Si je m'en tiens aux citations toujours rabâchées dans les publications, étant donné l'essai préliminaire que j'ai proposé, je ne peux que disqualifier les mises en relation du concept d'émergence avec la chimie qui ont été tentées par les émergentistes britanniques. Et pourtant, si une attention toute particulière est accordée aux textes alors il apparaît que Lewes a parfaitement compris le rôle constitutif des modes d'intervention dans la définition de la chose ainsi que la codépendance des relations et des *relata*. Il envisage même un scénario ouvert au procédé de fabrication dans le cadre d'une métaphysique des corps actifs pensés comme groupes d'attributs. Et pourtant toujours, Morgan propose, même s'il ne va pas plus loin, une définition d'un corps qui tente d'articuler relationnalités intrinsèque et extrinsèque et qui ouvre la voie à un raisonnement à « trois niveaux » : le tout, les parties, et le milieu associé. Alexander lui-même ne pense-t-il pas la dépendance mutuelle des *relata* et des relations ainsi que l'évènement et le procès ? Je retiens également la notion relationnelle de « collocation » proposée par Mill et Bain ou celle de « constellation » proposée par Alexander, même si j'ai tendance à les penser en dehors du cadre de la mécanique classique et plus en termes de structure relative à un mode d'accès, un solvant ou la taille d'un nanocomposé. Bref, ces émergentistes ont partiellement identifié certains réquisits que mon essai préliminaire a permis de clarifier, même s'ils avaient une

autre connaissance, une autre façon de faire de la philosophie des sciences, et des objectifs bien différents des miens.

Je me devais donc, en tant qu'apprenti en philosophie et en épistémologie, de revenir à ces textes pour prendre toute la distance nécessaire par rapport à une nuée de publications trop convergentes qui ne cessent de répéter les mêmes citations et qui oublient ce faisant que, non loin du passage cité, parfois seulement quelques lignes plus loin, est exposée la notion de « groupes de relations » qui ouvre des perspectives très intéressantes pour penser l'émergence. Bien sûr, une thèse ne peut exposer toute la richesse de ces travaux, et je suis conscient qu'une vie de travail n'y suffirait pas. Toujours est-il qu'il ne m'était impossible de ne pas évoquer, même très partiellement, ces textes dans une enquête, à cette heure ouverte, à propos d'une mise en relation du concept d'émergence avec la chimie et la chimie quantique. Le retour aux textes philosophiques et aux pratiques technoscientifiques marquent deux choix forts de ce travail de thèse. Je refuse le mimétisme. Je refuse le confort de chemins tracés d'avance que je n'ai pas au moins partiellement explorés et compris par moi-même. Je refuse la passivité intellectuelle ! Je souhaite prendre au sérieux les textes par respect pour les auteurs et par envie de réfléchir sereinement et de m'instruire.

Des différences nettes apparaissent inévitablement entre ces travaux et le mien. Les émergentistes britanniques n'explorent pas, dans le détail, les façons de faire des chimistes. Mill et Bain se concentrent sur les raisonnements que les chimistes proposent, Lewes évoque, sans les développer, les opérations de laboratoire. En ce sens, si Lewes a intégré le rôle du « milieu » d'un point de vue conceptuel, il n'a pas franchi le cap de l'étudier dans le cadre de sa pratique philosophique, le but de ses travaux n'était pas d'explorer des pratiques dans les laboratoires de l'époque, et ce d'autant plus que cela ne se faisait tout simplement pas. Par ailleurs, comme l'a montré Canguilhem, la notion de milieu elle-même (terme qui n'apparaît qu'une fois, à la page 99, dans le texte de Lewes dans l'expression « vie et milieu inerte ») est en jeu au XIX^{ème} siècle, elle ne va pas de soi⁴⁹⁸. Il faudra attendre le XX^{ème} siècle pour voir apparaître, ou plutôt réapparaître si nous nous souvenons des travaux comme ceux de Diderot, ce type d'études pratiques avec des chercheurs comme Harré, Latour, Dagognet, Bensaude-Vincent, Stengers, Pickering, Caillon, Hacking, Lynch, Galison, et bien d'autres.

Par ailleurs, je ne peux à l'évidence pas suivre les philosophes émergentistes britanniques lorsqu'ils proposent, en dépit du concept de relationnalité extrinsèque, une ontologie reposant sur un modèle linéaire et stratifié des niveaux d'organisation car, je l'ai montré, les chimistes

⁴⁹⁸ Canguilhem, Georges. *La connaissance de la vie*, op. cit.

pensent et « agissent » ensemble le tout, ses parties et le milieu associé ; bref ils pensent la codépendance des niveaux et mettent au point des moyens pour la renforcer. De la même façon, je ne peux pas les suivre dans un scénario qui ne fait intervenir finalement, et ce malgré quelques ouvertures, que l'entité et ses parties. Peu importe mes différences de pensée avec ces chercheurs, la richesse de leurs travaux est comme un panneau indicateur qui m'oriente vers des travaux sans cesse plus personnels et plus approfondis.

Je suis sensible pour finir à l'interprétation des travaux de Mill proposée par Nancy Cartwright, en particulier à son insistance sur le recours proposé par Mill à la notion de « tendance » de la nature⁴⁹⁹. Le travail de Cartwright m'a conduit à relire le texte de Mill afin de relier cette notion d'émergence à celle de tendance. Les causes peuvent fluctuer et interférer mais parfois certains arrangements spécifiques sont stabilisés et provoquent des comportements émergents, tant que ces arrangements persistent. Mill écrit en effet : « Toutes les lois de causation, étant susceptibles d'être contrariées, doivent être énoncées en termes affirmant seulement des tendances et non des résultats actuels. »⁵⁰⁰ La stabilité des tendances de la nature est une piste intéressante pour penser l'émergence en termes dispositionnels ou de capacités ; termes sur lesquels je reviendrai dans la dernière partie de ce manuscrit en les confrontant à la notion d'« affordance » proposée par Rom Harré.

Avant d'explorer les pratiques chimiques quantiques, car rien ne garantit, *a priori*, qu'elles nous conduiront à identifier les mêmes réquisits ou d'autres bien différents, je tiens à continuer mon enquête à propos des approches formelles (logiques et nomologiques) de l'émergence qui ont été ouvertes, je l'ai montré, par Mill et Broad. Pour ce faire, je vais me référer à d'autres travaux philosophiques qui ne s'intéressent pas forcément à la chimie, mais dont la signification devient toute autre dès lors que la spécificité des travaux chimiques est prise en compte. Je vais ainsi m'interroger sur le sens que peut avoir en chimie, à supposer qu'il y en ait un, l'élément indispensable à toute consistance logique ou nomologique d'un concept d'émergence quel qu'il soit, à savoir la clause *ceteris paribus*.

⁴⁹⁹ CARTWRIGHT, Nancy. *Nature capacities and their measurements*, op. cit.

⁵⁰⁰ MILL, John Stuart. *Système de logique déductive et inductive. Exposé des principes de la preuve et des méthodes de recherche scientifique*, Volume 1, op. cit., Chapitre X, « De la pluralité des causes et du mélange des effets », p. 500.

IV. Approches formelles de l'émergence et clause ceteris paribus en chimie

« Par l'étonnement, l'évident devient incompréhensible, l'ordinaire extraordinaire sans que cela ait lieu sur le mode familier de l'incompréhensible ou d'un pur et simple retournement. L'étonnement rend le bien-connu inconnu, et cela en un sens jusqu'alors inconnu, le familier non-familier et cela en un sens non familier. »

Eugen Fink⁵⁰¹

4.1 L'ornithorynque et l'individu chimique

Toutes les conclusions de l'essai préliminaire n'ont pas été tirées et je tiens ici à en développer un nouvel aspect. Cette mise en place progressive de mon cadre de pensée me permet d'expliquer ma démarche sans saturer l'espace de la réflexion dès le départ, et ce tout en laissant possibles des ouvertures et l'établissement de liens nouveaux.

J'ai insisté dans mon essai préliminaire sur l'importance du contexte dans lequel se pose la question de l'émergence. L'émergence d'un dauphin des eaux océaniques n'implique pas les mêmes considérations, ne serait-ce qu'en termes de continuité et de discontinuité des phénomènes, que l'émergence de comportements collectifs à l'intérieur d'un groupe d'étourneaux, pas plus qu'elle n'implique les mêmes enjeux et raisonnements que la sortie d'un papillon d'un cocon dans lequel s'est produite la transformation d'un ver à soie, ou, enfin, qu'elle ne corresponde à la situation relative à la synthèse de la s-tétrazine et à la spécificité du travail quotidien des chimistes. C'est tout l'intérêt, à mon sens, d'un retour à l'étude des contextes dans lesquels l'émergence est en jeu, que de faire apparaître ce lien à la fois constitutif et sémantique, lien entendu au sens d'une dépendance, entre la question de l'émergence et les pratiques et usages qui permettent de la *penser*. C'est ensuite seulement qu'une mise en relation peut-être établie, *a posteriori*, entre un contexte, des enjeux, des objectifs, des solutions à inventer et un concept d'émergence dont il s'agit de définir les contours et le rôle dans ce cadre d'étude précis. Il ne s'agit donc pas, je le répète, d'envisager un concept « absolu » d'émergence, à supposer qu'il soit possible de mener cette tâche à bien, en faisant comme s'il était indépendant de tout ancrage dans une pratique. Il m'appartient, au contraire, d'étudier dans le détail comment est localement rendue intelligible toute

⁵⁰¹ FINK, Eugen. *De la phénoménologie*, traduction française D. Franck, Éditions de Minuit, Paris, 1975, p. 202.

instanciation considérée inédite et irréductible par rapport aux phénomènes qui lui sont antérieurs ; à moins qu'il ne m'incombe plutôt d'élucider comment une articulation entre un tout, ses parties, et le milieu associé est tentée dans un contexte bien particulier. Il s'agit ainsi d'envisager les réquisits que devrait pouvoir satisfaire *un* concept d'émergence pour être pensé et pouvoir être *utilisé* dans un cadre déterminé de l'action humaine, en l'occurrence celui de la chimie ou de la chimie quantique. Ce concept, à supposer qu'il soit formulable, devrait être *relatif* à un ensemble de façons de faire plutôt qu'être *détaché* des contextes dans lesquels il est utilisé. Ce faisant, il ne devrait pas, à mon sens, être considéré comme *atemporel* et *métempirique*. Mais alors et en d'autres termes, s'agirait-il d'un « concept non général » ? Cette dernière expression retentit comme un insupportable oxymore, à la fois risible, dérangeant et audacieux, à moins qu'elle n'invite, *étonnamment*, à envisager une exploration de ce que nous désignons par « pensée ou science du général » à l'aune de la chimie contemporaine et par « concept » à l'aune d'une épistémologie des pratiques ?

Je *suppose* les concepts que nous inventons *ancrés* dans notre vécu. « Ancrés » ne signifie pas pour autant « entièrement dépendants » du vécu tel que nous le percevons ou le représentons. « Ancrés » signale un *défi d'articulation*, dont les termes sont sans cesse redéfinis, entre nos expérimentations et expériences d'un côté, et les *facultés* sensibles et intellectuelles, changeantes et donc provisoires, réelles ou simplement postulées, dont nous disposons à un moment donné, collectivement et individuellement, et avec lesquelles nous vivons, de l'autre. « Ancrés » signale que nous nous plaçons dans un cadre de pensée qui considère, pour être cohérent et fonctionnel, que ce qui est à notre portée concerne les interactions dans lesquelles nous sommes engagés et desquelles il s'agit de produire un sens de l'intérieur de ce vécu. Dans cette perspective, il ne peut y avoir de « point de vue de nulle part », la production de concepts est une activité humaine qui dépend de notre vie, de nos façons de faire, des modes d'accès à ce vécu, des situations auxquelles nous devons apporter des réponses pour continuer à vivre en évitant, autant que faire se peut, de souffrir ; bref en restant en contact étroit avec des besoins vitaux, des valeurs et des choix. Le cadre lexical et réflexif auquel je me réfère est résolument empirique : il fait appel à l'expérience, au vécu, à des expérimentations, à des *facultés*, à une notion d'ancrage. Ces mots ont stimulé, et ne cessent d'ailleurs de le faire, de nombreuses discussions en philosophie, en l'occurrence en phénoménologie. Je m'en fais, bien volontiers, le vecteur de propagation, non pas en les hypostasiant, mais en souhaitant montrer comment leur utilisation conjointe est fonctionnellement auto-consistante dans le cadre d'une approche de l'émergence et d'une

réflexion à propos de la possibilité de toute capture logico-formelle de ce concept dans le cadre de la chimie, tâche à laquelle je m'atèle dans cette partie de mon travail.

Ce choix lexical étant clarifié, toute la difficulté consiste alors à *penser ensemble* nos facultés d'abstraction et de sentir, elles-mêmes dépendantes de cet ancrage, et l'*écart* par rapport à nos attentes ; bref, la *surprise* d'une émergence, ou d'un « étonnement » pour parler avec Fink. Et oui !, à un moment donné, les relations dans lesquelles nous sommes engagés en tant qu'humains ne sont pas telles que nous les concevions, collectivement et individuellement, en fonction de nos règles, outils théoriques, habitudes, désirs, attentes et expériences passées. Notre propre définition *en tant qu'humains* dépend elle-même de cette articulation, provisoire et risquée, que nous tissons entre nos désirs et nos intentions et ce à quoi nous disons avoir affaire ; quel que soit, d'ailleurs, le vocable que nous attribuons à cette « réalité qui résiste » afin de rendre intelligibles les *limites* de nos désirs qui s'imposent à nous *de facto*. « Le langage [de souche indo-européenne], nous rappelle Umberto Eco, ne construit pas l'être *ex novo* : il l'interroge, en trouvant toujours, d'une manière ou d'une autre, quelque chose de *déjà donné* (mais déjà donné ne veut pas dire déjà fini et complet). »⁵⁰²

Je me permets d'insister sur la présence « déjà donnée » de ce « quelque chose » et l'incomplétude qui lui est attribuée pour pouvoir le penser. Je souhaite toutefois que ne naisse pas ici un malentendu à propos de mes intentions. Lorsque j'évoque ce « déjà là », je ne suggère pas, à l'instar de Karl-Otto Apel⁵⁰³, qu'au cœur même de la pratique scientifique se trouve « toujours déjà »⁵⁰⁴ pré-supposés des énoncés de nature prescriptive et non pas seulement descriptive. Mon objectif n'est pas de « découvrir les conditions éthiques de possibilité et de validité de l'argumentation humaine et par là même de la logique »⁵⁰⁵. Je reconnais, bien volontiers, que les normes éthiques jouent un rôle considérable dans l'instauration des pratiques scientifiques, et ce bien au-delà de la seule prise en compte des soi-disant « faits naturels », comme le soutient, en particulier, Jürgen Habermas lorsqu'il utilise l'expression de « communauté d'argumentation »⁵⁰⁶. Mais attention, le « déjà là » que je prends en charge n'est pas la traduction d'une présupposition, toujours déjà faite, paraît-il, lorsque je commence à argumenter que la vérité pourra être atteinte, sans violence, dans un consensus ultime et universel. Je ne recherche pas, « sur un mode performatif, la possibilité de

⁵⁰² ECO, Umberto. *Kant et l'ornithorynque*, traduit de l'italien par Julien Gayraud, Grasset & Fasquelle, Paris, 1999 [*Kant E L'Ornitorinco*, Bompiani, Milan, 1997], p. 77. Umberto Eco marque son insistance par l'usage de l'italique.

⁵⁰³ APEL, Karl-Otto. *L'Éthique à l'âge de la science*, traduction française de R. Lelouch, Presses Universitaires de Lille, 1986, p. 108.

⁵⁰⁴ Le fameux « immer-schon » de l'herméneutique.

⁵⁰⁵ APEL, Karl-Otto. *L'Éthique à l'âge de la science*, *op. cit.*, p. 108.

⁵⁰⁶ HABERMAS, Jürgen. *Connaissance et intérêt*, traduction française de G. Cléménçon, Gallimard, Paris, 1976.

satisfaire discursivement la validité intersubjective des prétentions subjectives à la vérité »⁵⁰⁷, bref je ne vise pas un « *a priori* communicationnel », ou « des présupposés d'entente mutuelle non pas historiques-contingents mais irréfutablement universels, qui en tant qu'ils fondent la possibilité du doute et de ses limites et constituent à ce titre la fondation ultime des prétentions à la validité, transcendent par principe les ressources relativisables des formes de vie historiques-contingentes et sont à ce titre transcendants. »⁵⁰⁸ Bref, je ne porterai pas mon attention essentiellement sur les règles immanentes d'une discussion entre chimistes, mais serai très attentif aux fréquentes réévaluations de leurs pratiques en fonction de l'écart des résultats empiriques par rapport à leurs attentes ; même si, reconnaissons-le, ces écarts stimuleront d'autres consensus, *a posteriori*. La question que je me pose et qui me guide n'est pas : « Si logique et science présupposent la morale, ne sommes-nous pas moraux qu'à la condition de vouloir être logiques ? Et pourquoi le vouloir ? »⁵⁰⁹ Le « déjà là » que j'évoque s'intègre dans une tentative de mise en relation du concept d'émergence avec la chimie et la chimie quantique : c'est l'incomplétude postulée de ce « déjà là » qui m'intéresse, et ce au plus haut point.

La définition de ce quelque chose reste ouverte comme c'était déjà le cas, je l'ai signalé, dans les écrits de certains émergentistes britanniques. Ouverte, dis-je, mais pourquoi ? Parce que nous rendons intelligible notre vécu en affirmant qu'une résistance *émerge* de nos actions et que ce bouleversement entraîne un redéploiement des processus sémiotiques⁵¹⁰ face à un phénomène inconnu et/ou inattendu dans un cadre d'expectatives donné. Comment faire face alors à cette modification liée à une résistance ? Comment lui donner du sens ? En faisant appel à une intuition platonicienne ? En considérant, avec les scolastiques, que l'entendement humain accueille la quiddité de cette chose ? En estimant, au contraire et avec les empiristes britanniques cette fois, que nous connaissons non des substances mais des sensations et que l'entendement construit cette chose par association d'idées simples, primaires ou secondaires ? En suivant Kant et en assignant une *fonction* synthétique-productive, et non pas seulement abstraite, au vieil intellect agent ? Ou bien en nous référant à une articulation des

⁵⁰⁷ APEL, Karl-Otto. *Le logos propre au langage humain*, traduction française de M. Charrière et J.-P. Cometti, Combas, Éditions de l'Eclat, Paris, 1994, p. 51.

⁵⁰⁸ APEL, Karl-Otto. *Philosopher avec Habermas contre Habermas*, traduction française de M. Charrière, Combas, Éditions de l'Eclat, Paris, 1989, p. 11.

⁵⁰⁹ THOMAS-FOGIEL, Isabelle. *Référence et autoréférence. Etude sur le thème de la mort de la philosophie dans la pensée contemporaine*, Vrin, Paris, 2005, p. 152.

⁵¹⁰ Dans son livre *Lector in fabula*, publié en italien 1985, puis en français en 1989 aux éditions Grasset (Biblio essais) avec pour sous-titre *Le rôle du lecteur*, Umberto Eco introduit l'adjectif « sémiotique » pour désigner le caractère du processus de la *sémiosis*. Sémiotique diffère de l'adjectif sémiotique en ce qu'il désigne un mouvement du signe et non pas, contrairement à ce dernier, un état du signe ou une appartenance à une théorie du signe.

notions et percepts antérieurs, comme le suggère Peirce, en parvenant, au fil d'une démarche abductive, à l'élaboration d'une nouvelle entité, ou, encore, à celle de nouvelles corrélations entre divers modes de production des signes, comme le propose Umberto Eco⁵¹¹ ?

Dans la *Critique de la Raison Pure*, Kant insiste sur l'indispensable co-présence des catégories et des intuitions sensibles. Nulle dérivation de lois à partir des catégories n'est possible sans expérience, de la même façon que nulle dérivation de ces mêmes lois ne le devient à partir de l'expérience sans faire appel aux catégories. Il faut, au contraire, envisager les dépendances mutuelles des unes et des autres en faisant appel au schème transcendantal comme *médiateur* ; le schème étant lui-même un produit de l'imagination⁵¹². Le divers est donné dans l'intuition sensible, mais l'unité du divers *en général* ne nous est accessible qu'en vertu d'un acte de synthèse de l'entendement⁵¹³. Deleuze insiste sur les aspects procéduraux et diagrammatiques du schème et affirme que ce dernier : « ne consiste pas en une image, mais en relations spatio-temporelles qui incarnent ou réalisent des relations proprement conceptuelles. »⁵¹⁴ Les anticipations de la perception supposent que la réalité dont nous faisons l'expérience est un *continuum* segmentable. Cette hypothèse n'est pas, selon Kant, un résultat d'une observation parmi d'autres mais un présupposé de la connaissance de la nature *en général* qui permet la construction des schèmes.

Cette continuité se retrouve, soit dit en passant, au cœur des principes qui permettent aux chimistes d'associer des *mécanismes* réactionnels aux transformations chimiques qu'ils mettent au point. Dans la théorie de l'état de transition, le postulat de Hammond précise que lorsque deux états, par exemple un état de transition et un intermédiaire instable, se succèdent dans un processus réactionnel et ont presque la même énergie, alors leur

⁵¹¹ ECO, Umberto. *La production des signes*, Librairie Générale Française, Paris, 1992 [1976].

⁵¹² Je ferai abstraction, dans un seul souci de focalisation sur la problématique de la thèse, de la discussion, fort intéressante au demeurant, à propos du statut de l'imagination en lien avec le schématisme kantien. Est-elle simple intermédiaire entre entendement et sensibilité (2^{ème} édition) ou bien leur source originaires (1^{er} édition) ? Je fais simplement remarquer que tout auteur peut évoluer sur son parcours singulier de réflexion et que la question de l'interprétation de son œuvre reste ouverte et fait appel à une stratégie d'étude, et à des choix d'analyse des liens entre un tout et ses parties. Devons-nous, en effet, considérer chaque production isolée du reste de l'œuvre ou, au contraire, étudier seulement l'ensemble ? « Tout », « parties », « études diachroniques ou synchroniques » : le sens de tous ces mots est lié à des choix qui dépendent eux-mêmes de l'objectif de l'étude menée, sachant, en outre, que ces mêmes choix reposent sur une hypothèse aisément discutable : l'auteur crée son œuvre de fond en comble ! Que dire, justement, si cette œuvre co-émerge avec son auteur ? Que dire, en somme, si elle n'était pas prévisible en tant que telle dès le départ, bref si elle est en procès, inanticipable sous sa forme publiée, voire *instaurée* au sens de Souriau ? Et si les questions d'herméneutique étaient liées à une théorie de la connaissance tout autant qu'à une œuvre à proprement parler ? La question des liens entre un tout, ses parties, et le milieu associé (cadres d'étude, linguistiques ou culturels ; objectifs assignés ; etc.) resurgit une nouvelle fois et engage des *choix méthodologiques* et la quête d'assignation d'un sens, bref d'une consistance, qui sont indissociables de leurs modes d'accès.

⁵¹³ KANT, Emmanuel. *Critique de la Raison Pure*, Traduit en français par A Tremesayges et B Pacaud, Presses Universitaires de France, Collection « Quadrige », 1993 [1781-1787].

⁵¹⁴ DELEUZE, Gilles. *La philosophie critique de Kant*, Presses Universitaires de France, Paris, 1963, p. 28.

interconversion ne nécessite qu'une faible réorganisation des structures moléculaires⁵¹⁵. Une fois cette continuité structurale supposée, il devient possible de construire des *topologies* énergétiques sous la forme de surfaces d'énergie qui permettent, à leur tour, d'expliquer la transformation moléculaire. Ce faisant, cette continuité permet une « schématisation » d'un genre nouveau qui articule un ensemble de points dans l'espace, des algorithmes de calcul, des concepts et des méthodes de la chimie quantique, des logiciels informatiques, et bien d'autres ressources empiriques *médiatrices*.

Que se passe-t-il, nous demande Umberto Eco, lorsque nous devons construire le schème d'un « objet » encore inconnu, comme un ornithorynque⁵¹⁶ ? Découvert à la fin du XVIII^e siècle en Australie, cet animal quadrupède paraît *inclassable* avec son bec, ses pattes palmées, sa fourrure, sa queue de castor, les œufs qu'il pond et les petits qu'il allaite ; véritable singularité parmi les singularités ! Que se passe-t-il, rajouterai-je, lorsque nous devons penser tous ces individus chimiques qui prolifèrent à mesure que nos moyens d'action investissent des espaces et des temporalités chaque jour plus réduits ? Comment penser cet individu nouveau lorsque apparaissent inconciliables les parties que nous lui attribuons ? Comment comprendre enfin les comportements inédits et les propriétés-caractérisations inattendues de ces individus déroutants ? En réduisant le problème à une question de relation entre un tout et ses parties ? En rangeant les qualités particulières sous un concept plus général ? En faisant appel à un problème d'articulation et à un milieu associé à cet individu ?

J'ai insisté dans mon essai préliminaire sur le haut degré d'hétérogénéité des nanocomposés, ornithorynques d'un genre nouveau, non-vivants bien évidemment, mais tellement singuliers et faisant coexister, en leur sein, et ce de façon totalement impensable, des corps qui étaient, il y a encore peu, jugés incompatibles entre eux par les chimistes les plus expérimentés. Coexister, dis-je ? Il s'agit souvent bien plus que d'une agrégation ou d'une somme de parties rendues coextensives, pour ainsi dire, dans un même corps, mais, au contraire, d'une transformation partielle ou totale de ces parties à l'intérieur d'un tout inédit *sous un rapport particulier avec le milieu associé*. Allons-nous, dans ce cas, appliquer une « structure » d'un matériau *en général* pour les décrire par différenciation ? La diversité de ces nanomatériaux impliquera-t-elle, en retour, la refonte des modèles structuraux, des procédures diagrammatiques et des concepts chimiques qui permettront de prolonger l'activité exploratoire de recherche ?

⁵¹⁵ HAMMOND, G. S. « A Correlation of Reaction Rates », *Journal of the American Chemical Society*, 77, 1955, pp. 334-338.

⁵¹⁶ ECO, Umberto. *Kant et l'ornithorynque*, op. cit.

Voici que les chimistes multiplient les détails aux interfaces, à la surface des grains, à l'intérieur d'un corps, ou sur une courbe en chimie quantique. Ils recherchent *le* corps dont la singularité permettra de répondre à *un* objectif précis comme celui de capturer tel ou tel polluant et donc de le différencier d'autres individus chimiques, parfois très semblables, dans un même mélange. C'est la *différence* qui importe et non plus la seule répétition d'une structure ou d'une forme, bref la seule stabilisation d'un composé dont le degré de pureté permet d'envisager une utilisation ou sa commercialisation. Cette capacité, inédite, d'hétérogénéisation des matières dont disposent les chimistes, consacre le particulier et son individuation tout en insistant sur leurs dépendances à un ou plusieurs milieux associés et un ou plusieurs types de procédés. Il ne s'agit plus de classer les corps selon des fonctions chimiques (alcools, aldéhydes, etc.) ou des « propriétés » (matériaux hydrophobes, fluorescents, etc.), mais aussi et surtout de créer des corps composites en vue de réaliser une tâche chaque fois plus sélective et spécifique ; bref d'agir et de faire agir autrement. A *ce* corps correspond *un* type de procédé qu'il convient d'affiner sans cesse dans une succession de modifications où procédé et corps se codéfinissent. La synthèse et l'analyse de ce corps visent à établir sa singularité, sa différence fondamentale par rapport aux autres membres de la classe de composés à laquelle il est dit appartenir par commodité d'usage. Les chimistes, en dépit de la nécessité de taxonomies, ne confondent pas cette différence individuante avec ce qui est identique, semblable, analogue ou opposé entre corps d'une même classe. Il s'agit de produire, de décrire, d'inventorier et de mettre à profit des détails individuels et de les identifier en caractérisant les *relations* que ce corps entretient avec d'autres corps selon les contextes utilisés. Bref, pour parler avec Deleuze, la différence ne devient pas un *objet de représentation* « par rapport à une identité conçue, à une analogie jugée, à une opposition imaginée, et à une similitude perçue »⁵¹⁷. Il ne s'agit pas exclusivement de reconnaître, de répartir, de reproduire, et de subsumer par ressemblances des corps particuliers sous des aspects plus généraux et unificateurs, mais de produire et de décrire une prolifération de détails tout en déterminant des modes d'action inédits, bref en particularisant la science chimique en autant de propriétés-caractérisations qu'il y a de modes d'accès explorés.

Les mêmes ingrédients, dans les mêmes proportions, peuvent, rappelons-le, se présenter sous des structures très différentes en fonction du milieu et du procédé utilisés. Par ailleurs, nous ne maîtrisons pas tout ! Une partie de nos actes nous échappe lorsque les corps manifestent des propriétés-caractérisations que nous n'avions pas prévues ou lorsque leurs

⁵¹⁷ DELEUZE, G. *Différence et répétition*, op. cit., p. 180.

effets sur la planète et nous-mêmes nous dépassent. En ce sens, la question du rapport entre le particulier et le général à laquelle nous sommes renvoyés, en tout cas en partie, par l'irruption d'un tout inédit, doit échapper à un discours de la maîtrise. Il me semble opportun de souligner que la mise en relation de la question de l'émergence à la chimie que je vais établir autorisera cette réflexion, tant éthique qu'épistémologique, qui ne se fait pas le vecteur de propagation d'un discours de la maîtrise de la technique et de nos productions. Ce faisant, cette approche ne considère pas que tout ce qui nous entoure relève du déploiement, linéaire et inévitable, de la raison ou de la réalisation, pleine et irrésistible, de nos seuls besoins et désirs.

Comment penser ce lien donc entre le particulier et le général alors que les modes d'accès, chaque jour plus sophistiqués, restent inéliminables et que le rapport au milieu devient déterminant ? En pensant la « catégorie de l'individu » ? « Quelle drôle d'idée ! », m'objecteriez-vous, et ce à juste titre. Kant pense la catégorie de l'unité, et non celle de l'individu ! Ce faisant, il s'intéresse, au moins en partie, à la possibilité de fonder la vérité de nos propositions sur les objets constitués par l'activité de la raison. Comme l'écrit Gérard Sondag dans l'introduction de sa traduction du livre *Le Principe d'Individuation* de Scot :

« Si l'humanité peut être individuée chez « cet homme-ci » et « cet homme-là », et si elle l'est *de facto*, le concept d'homme, quant à lui, ne le peut pas : l'humanité possède, en tant qu'espèce, une unité spécifique, tandis que l'homme, en tant qu'objet de l'esprit, a l'unité numérique d'un concept : une nature est indivisible et non-prédicable, un concept est prédicable et non-indivisible (il est seulement divisible en ses parties essentielles). »⁵¹⁸

Comment penser alors un ensemble de propriétés-caractérisations qui émergent chacune d'une interaction dans un milieu donné et selon un procédé particulier, sachant que ces caractérisations peuvent très bien se retrouver incompatibles entre elles dès lors que le mode d'accès varie ? En ayant recours au concept de « disposition » et en défendant un dualisme des « propriétés » entre les propositions dispositionnelles d'une part et leur base « catégoriale » de l'autre ?⁵¹⁹ Ce faisant, plusieurs problèmes surgiraient comme l'éclair. Sans prétendre à l'exhaustivité, j'en conçois aux moins trois. D'abord parce que la base, par

⁵¹⁸ SONDAG, Gérard. « Introduction », in *Le Principe d'Individuation* de Duns Scot, traduit en français par Gérard Sondag, Vrin, Paris, 2005, p. 33. La dernière partie de cette phrase est très intéressante car elle souligne la non-compatibilité, selon Sondag, d'un concept avec un individu. La référence à une « nature » indivisible et non-prédicable reste, à mon sens, très discutable.

⁵¹⁹ BROAD, Charlie Dunbar. *The Minds and its Place in Nature*, op. cit., p. 435. WEISSMAN, D. *Dispositional Properties*, Carbondale, Southern Illinois University Press, 1965. WEISSMAN, D. « Dispositions as Geometrical-Structural Properties », *Review of Metaphysics*, n°32, 1978, pp. 275-297. PRIOR, E. W. *Dispositions*, Aberdeen University Press, Aberdeen, 1985. THOMPSON, I. J. « Real Dispositions in the Physical Word », *British Journal for the Philosophy of Science*, 39, 1988, pp. 67-79. ARMSTRONG, D. M., PLACE, U. T., MARTIN, C. B. *Dispositions: A Debate*, Routledge, London, 1996.

exemple, la structure d'un nanocomposé donné, peut changer elle-même avec le contexte ! Ensuite car le sens du mot « propriété » à associer aussi bien aux dispositions qu'à la microstructure qui est censée en être la « cause » est problématique. Enfin car le type de causalité impliqué mériterait une réflexion de plus grande ampleur.

Comment faire alors ? En rendant intelligible cette structure en termes de dispositions des éléments qui la composent sans oublier le rôle du milieu qui intervient sur eux ? Et si l'individu auquel les chimistes ont affaire faisait voler en éclat les derniers vestiges d'un raisonnement analytique, asymétrique et à caractère ontologique, qui vise à disjoindre « propriétés dispositionnelles » et bases catégoriales pour penser le divers en faisant, au contraire, apparaître encore plus clairement leur dépendance mutuelle ?

Comment définir, concevoir et « travailler » avec cet individu décrit comme groupe de relations ou faisceau de performances, alors que sa définition dépend du procédé expérimental et du milieu associé ? Est-ce même toujours un « individu » dans la mesure où sa définition est ouverte, provisoire et contextuelle ? « Est »-il autre chose qu'une commodité langagière qui vise à accorder des propriétés-caractérisations, différentes voire incompatibles, en maintenant l'usage du couple sujet/prédicat dans le cadre performatif de traduction d'un type de vécu ? Quelle *généralité* pouvons-nous évoquer dans ce contexte précis de pratique ? La généralité d'une conjonction, d'une disjonction, ou d'une dépendance mutuelle entre un tout, ses parties, et le milieu associé ?

Cette dernière question renvoie à une généralité apportée par une traduction mathématique du problème et qui renvoie l'individu-objet à : (1) la limite d'une série de points de vue ou, selon l'approche, à une somme indéfinie d'attributs ; (2) une intersection à la recherche d'une référence commune perdue ; (3) un couplage qui articule des équations non linéaires qui traduisent sa présence intermédiaire entre macro-niveaux et micro-niveaux. Nous ne cessons d'inventer des outils mathématiques sur lesquels la pensée s'appuie pour réfléchir à la question de la nature des choses et du résultat de nos actions sur elles. De nombreux philosophes ont pris en charge ce problème, parmi lesquels, Platon, Descartes, Leibniz, Kant, Bolzano, Husserl, Frege, Gödel, ou, plus proche de nous, Anthony Wilden, Michel Bitbol et Isabelle Stengers.

Quelle *généralité* pouvons-nous évoquer dans ce cadre précis de pratique ?, dis-je. S'agit-il, au plus, d'un *degré* de généralité ? Ou bien, au contraire, des « contraintes formelles générales », existantes ou postulées en raison de leur utilité, auxquelles tous les phénomènes

seraient censés se soumettre⁵²⁰ ? Faut-il envisager une théorie *émergentiste* de la connaissance pour aborder ce type de questions ? Et si tel est bien le cas, la chimie peut-elle nous être d'un quelconque secours ?

Il est possible d'apporter des éléments de réponse à ces questions en se référant aux travaux de Peirce. Ce dernier suggère en effet de focaliser l'attention sur le résultat d'un *ensemble d'opérations* ou d'un *tissage de signes*. Il écrit dans cette perspective :

« Si l'on cherche la définition du lithium dans un ouvrage de chimie, on trouvera peut-être qu'il s'agit d'un élément dont le poids atomique est approximativement de 7. Mais si l'auteur est doué d'un esprit plus logique, il indiquera que si vous choisissez parmi les minéraux vitreux, translucides, gris ou blancs, très durs, cassants et insolubles, celui qui donne à une flamme incolore une coloration cramoisie ; si vous mélangez ce minéral avec de la chaux ou de la mort-aux-rats pilée et si vous pouvez dissoudre partiellement ce mélange dans de l'acide muriatique, puis une fois la solution évaporée, après avoir extrait le résidu avec de l'acide sulfurique et l'avoir dûment purifié, si vous pouvez le transformer en un chlorure par la méthode habituelle, obtenir ce chlorure à l'état solide, le fondre et l'électrolyser avec une demi-douzaine d'éléments puissants jusqu'à ce qu'il en sorte un globule de métal argenté et rosâtre qui flottera sur de l'essence, le matériau résultant de tout cela serait un spécimen de lithium »⁵²¹.

Cette approche du lithium permet d'échapper à un discours essentialiste et permet une définition, ouverte et provisoire, de ce corps qui inclut des actes à reproduire, des relations du lithium sur d'autres corps, et des degrés de généralité par classification. Selon cette définition, le mot « lithium » représente en effet, non pas une essence, mais l'origine ou le résultat d'une *action*. La définition met l'accent sur la séquence des actions à accomplir sur et avec le lithium ainsi que sur la série des contextes où tout chimiste a déjà travaillé avec du lithium et doit s'attendre à le retrouver une nouvelle fois. *Le mot lithium signifie donc l'ensemble des règles procédurales que tout chimiste, en tant qu'agent, doit suivre pour former ou identifier ce dernier*. Ces contextes et procédures laissent la définition d'un corps chimique ouverte et provisoire dans la mesure où, en utilisant le vocabulaire que j'ai précédemment proposé, de *nouvelles propriétés-caractérisations* viendront s'agglutiner aux précédentes, voire en permettront la réévaluation tout en ouvrant de nouvelles pistes d'exploration, bref en stimulant la mise en place de nouvelles pratiques de recherche. Ce faisant, Peirce ne suit

⁵²⁰ PETITOT, Jean. *Morphogénèse du sens*, Volume 1, Presses Universitaires de France, Paris, 1985 et « Modèles morphodynamiques pour la grammaire cognitive et sémiotique modale », *Recherches sémiotiques*, 9, 1-3, 1989, pp. 17-51.

⁵²¹ Cité par Umberto Eco dans son article « Peirce et la sémantique contemporaine », traduit en français par François Peraldi, in *Langages*, 14^{ème} année, n°58, 1980, pp. 75-91 [86]. La citation est extraite du deuxième volume de la série « Collected papers » consacrés à Peirce et publié, en huit volumes, par Harvard University Press entre 1931 et 1958. J'ai travaillé à la fois à partir du texte original et des travaux de Umberto Eco. J'ai également étudié l'ouvrage de Claudine Tiercelin, *Peirce et le pragmatisme*, publié par les Presses Universitaires de France en 1993, afin d'élargir mes vues.

absolument pas la devise d'Ockham ; il montre, bien au contraire, comment *un terme se substitue à la globalité de l'information qu'il transporte*, ce qui suppose, en outre, une approche dynamique, voire processuelle, du langage et de l'interprétation des signes.

Comme le souligne Umberto Eco, si le fait que le lithium soit vitreux ou dur semble relever d'une prédication en termes de *qualités générales*, qu'en est-il du fait qu'il soit mélangé avec de la chaux ? Etre dur correspond à une qualité ; réagir d'une certaine manière à une manipulation donnée est une sorte de comportement ou d'ensemble de faits qui confirment une hypothèse⁵²², mais aussi, rajouterai-je, et ce bien volontiers, de faits qui peuvent dépasser nos attentes et donc nous mettre en demeure de *penser*. A la logique évoquée au début de la citation et qui nous porte à penser *per generalia*, c'est-à-dire en réunissant *des* individus, ou des « spécimens » pour parler avec Peirce, sous des ensembles (durs, vitreux, blancs, etc.), se substitue une attention accordée au processus de transformation d'*un* individu en d'autres individus avant de repenser, même si Peirce ne le précise pas, de nouvelles classes de réactions chimiques, comme je l'ai montré dans mon essai préliminaire. Pour Peirce, la réalité est davantage un *résultat* qu'une simple donnée et l'idée de signification implique une référence à un but. Je rajouterai également que ce à quoi nous disons avoir affaire nous déborde et nous pousse à inventer des pratiques et des moyens de traduire notre expérience en ayant recours au concept de signe. « Comprendre un signe, c'est apprendre ce qu'il convient de faire pour produire une situation concrète où l'on pourra faire l'expérience perceptuelle de l'objet auquel ce signe réfère », nous rappelle en substance Umberto Eco⁵²³. Comme l'écrit Peirce lui-même :

« [L]a particularité de cette définition [du lithium] – ou plutôt de cette prescription qui est plus utile qu'une description – c'est de nous dire ce que dénote le mot « lithium » en prescrivant ce qu'il faut faire pour avoir de ce mot une connaissance perceptuelle. »⁵²⁴

L'argument d'utilité introduit par Peirce dans ce dernier passage est très intéressant dans la mesure où il indique le caractère non ontologique de sa démarche. Si la prescription est plus « utile » qu'une description, elle va toutefois de pair avec elle car Peirce fait également appel à l'analyse des qualités du spécimen lithium. Ce dont il est question est de comprendre comment notre recours à la généralité ne peut être dissocié de la manière dont une fonction-signe relie une expression donnée à un contenu particulier sous un *certain rapport* qu'il s'agit de mettre à jour. Par voie de conséquence et du point de vue de la signification d'un terme, la

⁵²² ECO, Umberto. « Peirce et la sémantique contemporaine », *op. cit.*

⁵²³ *Ibid.*, p. 90.

⁵²⁴ Cité par Umberto Eco, et traduit en français par François Peraldi, in « Peirce et la sémiotique contemporaine », *op. cit.*, p. 90.

qualité blanc ou gris du lithium n'est pas incompatible à la réponse procédurale à une hypothèse à propos des transformations possibles dans lesquelles le lithium se trouve engagé !

Comme le montre Umberto Eco, les expressions peuvent être utilisées pour se référer aux choses ou états du monde mais renvoient à la culture et spécialement aux contenus élaborés par une culture, en l'occurrence, tel ou tel domaine de pratiques chimiques dans notre cas d'étude. L'univers sémiotique n'est plus alors composé de signes mais *de fonctions sémiotiques et de modes de production de signes* dans un cadre prospectif particulier ce qui, rajouterai-je, laisse ouverte la possibilité d'inventer ou de proposer de nouvelles articulations. Sachant que, avec Umberto Eco toujours, l'invention est définie comme un « mode de production qui exige que le producteur de la fonction sémiotique choisisse un continuum matériel, non encore segmenté en fonction des intentions qu'il se propose, et suggère une nouvelle manière de le structurer pour y opérer les transformations des éléments pertinents d'un type de contenu »⁵²⁵. Sachant encore et enfin qu'« il n'y a jamais de signes en tant que tels, et beaucoup de soi-disant signes sont des textes ; et les signes et les textes sont le résultat de corrélations où entrent divers modes de production. »⁵²⁶

Le mot renvoie non plus à une référence unique mais à un réseau d'actions et de *prescriptions* où s'entremêlent des fonctions sémiotiques et des productions de signification en lien avec les « choses » qui nous font agir et communiquer et que nous faisons agir. Je rajoute toutefois une condition à ce propos qui est celle de bien garder en mémoire que nous sommes souvent pris au dépourvu car nos prescriptions et que nos actions dépassent bien souvent nos attentes par leurs conséquences inattendues et imprévisibles.

Comment aborder ce qui n'est pas encore un « spécimen » par rapport à une classe d'appartenance ? Comment évoquer ce tout, cet ornithorynque-ci, ce nanocomposé-là qui *sortent du divers* ? *Emergere*, ai-je rappelé, vient du latin et peut être traduit par « sortir de », expression qui requiert un sens bien particulier, nous l'avons vu, dans le cadre des pratiques chimiques. Peirce et Eco mettent en place une forme d'*articulation* en vue de répondre à ces questions. Le tout est d'abord analysé selon des qualités (il est dur, blanc, vitreux, etc.) ; bref il est segmenté, totalement ou selon quelques parties, afin d'être défini. Cet acte de division ou d'abstraction du tout en qualités participe à une stratégie de dématérialisation qui consiste à subsumer un tout par le biais de généralités qualitatives. Il s'agit d'une démarche de purification qui sépare, segmente, associe, identifie, et reconnaît. L'individu devient *équivalent* à une somme de qualités. Pour autant, cette démarche ne suffit pas, selon Peirce et

⁵²⁵ ECO, Umberto. *La production des signes*, op. cit., p. 95.

⁵²⁶ *Ibid.*, p. 111.

Eco, car elle conduirait à réifier quelques qualités en les substituant à l'individu, bref à nier la singularité à laquelle ils pensent avoir affaire. Ni Peirce ni Eco ne visent à effectuer cette réification qui conduirait à identifier des essences et, donc, à définir des propriétés intrinsèques d'un couple « tout-parties », considéré comme coupé du monde et qui serait pensé sans faire appel à la notion de temporalité. Ce faisant, ils se différencient d'un Scot affirmant : « il est impossible que la substance soit individuée par un quelconque accident, c'est-à-dire qu'elle soit divisée en parties subjectives par quelque chose qui lui viendrait de dehors, et par quoi elle serait « celle-ci » et ne pourrait pas ne pas être « celle-ci ». »⁵²⁷ Ils sortent par leur articulation de la position qui consiste à maintenir que la signification est indifférente à toute position d'existence.

Il faut alors envisager le même individu comme un tout agissant, selon certaines conditions prescrites et provisoirement stabilisées, sur d'autres individus dans un milieu précis. Voici donc qu'entre en scène, et ce de façon complémentaire, une approche holistique de l'individu qui prend en charge ses transformations. Il s'agit ici d'une démarche de médiation qui porte son attention sur le rôle constitutif des relations et des modes d'accès dans le *devenir* d'un corps-signé.

Ces deux démarches n'ont pas les mêmes objectifs et il serait *inutile* et *non anodin*, du point de vue de la pensée et de la représentation, de faire comme si elles étaient utilisables l'une sans l'autre. La première, qualitative, procède essentiellement par fragmentation de l'individu. Elle *abstrait* des qualités dans le but de viser la classe qui le subsume. La seconde, davantage quantitative, passe des prescriptions qui portent sur des types de relation, telle ou telle classe de réaction chimique en l'occurrence, au tout non fragmenté. Ce faisant, elle prend en charge des classes de propriétés-caractérisations, constitutivement définies par un mode de préparation donné, et ce en vue de revenir sur l'individu en tant qu'ensemble des informations que ses transformations véhiculent. Le premier raisonnement est analytique et *réduit* le tout à une somme de qualités et de parties. La seconde, davantage holistique et synthétique, focalise son attention sur un procès, bref sur la « transformativité » même de l'individu sous un rapport particulier au monde qui l'entoure. Ce raisonnement concerne le tout, son milieu associé, et certaines de ses parties qui sont définies comme dépendantes du contexte dans lequel ce tout est inclus, comme par exemple la microstructure ou la macrostructure d'un composé. Il vise, entre autres, des prédicats qui ne sont pas entièrement déterminés par le seul sujet-individu. Cette démarche tente de définir *un* individu par ses modes opératoires de

⁵²⁷ SCOT, Duns. *Le Principe d'Individuation*, traduction française de Gérard Sondag, Vrin, Paris, 2005, § 111, p. 153.

disparition ou de persistance dans un milieu donné. A l'instar de Lewes, Peirce et Eco, sans le dire de cette façon, *articulent* donc deux types de description et, ce faisant, relie le tout, ses parties, et le milieu associé en vue de produire une définition, ouverte et provisoire, d'un individu-signe interprété dans un cadre fonctionnel et, donc, non essentialiste. Un mouvement de réduction *per generalia* est associé à une *série* indéfinie de termes traduisant le devenir de l'individu et les conditions de sa persistance. Réductionnisme et holisme se trouvent dépassés par cette articulation qui tente de penser la définition mutuelle du tout, des parties, et du milieu. J'interrogerai la convergence ou la divergence de cette série, ou en tout cas l'intérêt de ces notions, lorsque, dans la dernière partie de cette thèse, des types de mise en relation du concept d'émergence avec les pratiques chimiques, quantiques ou non, seront proposés.

A l'acte d'abstraire des qualités est associé l'acte de conjoindre des propriétés-caractérisations afin de garantir la souplesse et l'ouverture d'une définition de ce à quoi nous pensons avoir affaire. Cette alliance, subtile, d'une description par réduction et fragmentation avec une conjonction ouverte de prescriptions permet de saisir ensemble un tout, ses parties, le milieu associé dans le cadre d'une description fonctionnelle. Il est intéressant de faire remarquer que l'individu disparaît et apparaît sans cesse dans cette articulation. Il disparaît quand il laisse place à certaines qualités, il réapparaît quand des opérations sont prescrites pour l'identifier, le purifier comme pour un corps chimique, et étudier sa persistance, et il disparaît à nouveau quand il se transforme en présence d'autres corps. Il se disperse, rajouterai-je, quand il correspond, en chimie, à un ensemble hétérogène de corps qui ont en commun les mêmes ingrédients dans les mêmes proportions, mais dont la structure et certaines propriétés-caractérisations dépendent du milieu associé et du procédé utilisé. Il est même préférable d'écrire que la *définition* de cet individu a besoin de recourir à la notion de dispersion pour pouvoir être rattachée au cadre des pratiques chimiques. Un problème de passage à la limite va se poser. L'individu deviendra t-il concevable à la manière d'un « pôle d'identité » pour reprendre une expression chère à Husserl. L'usage du mot identité devient troublant ici. Identité de quoi ? D'un corps comme s'il était indépendant du contexte ? C'est peu vraisemblable. D'un ensemble de prescriptions, bref de préparations expérimentales et perceptives stabilisées ? Peut-être. Toujours est-il que cette définition devra renoncer au principe du tiers-exclu et prévoir, au plus de façon fonctionnelle, l'idée d'une gradation-dispersion de ce à quoi nous affirmons avoir affaire afin de rendre intelligible notre vécu. Cette définition doit prendre en charge le procès d'individuation en tant que tel. Comme l'écrit Simondon à propos des individus vivants :

« Pour penser l'individuation, il faut considérer l'être non pas comme une substance, ou matière, ou forme, mais comme un système tendu, sursaturé, au-dessus du niveau de l'unité, ne consistant pas seulement en lui-même, et ne pouvant pas être adéquatement pensé au moyen du principe du tiers exclu ; l'unité et l'identité ne s'appliquent qu'à une phase de l'être, postérieure à l'opération d'individuation. »⁵²⁸

Je rajouterai, bien volontiers, pour adapter ce propos au cas de la chimie que l'identité serait plutôt celle d'une préparation stabilisée que celle d'un corps à part entière. J'insisterai bientôt sur ce fait lorsque j'expliquerai le sens que peut avoir la clause *ceteris paribus* en métrologie chimique. Quant à l'unité, son usage me semble problématique de par la dispersion des corps et la réactivité qui leur est associée pour rendre les pratiques chimiques intelligibles. Il me semble également que la notion de sursaturation au-delà de l'unité pourrait être associée au caractère ouvert et provisoire d'une définition de l'individu, telle qu'elle est envisageable à la suite des travaux des émergentistes britanniques. Je pense qu'une notion de sursaturation comme dépassement de l'unité peut s'avérer *utile* pour penser l'émergence en chimie. Elle pourrait même être rapprochée de la notion « d'ex-stance » que j'ai évoquée à propos des travaux de Bachelard. Gardons en mémoire également les propositions développées par Simondon et Scot à propos de l'impossibilité de définir un individu par la seule quantité, la seule forme, ou les seuls ingrédients. Je n'ai cessé de l'écrire moi-même à propos de la chimie dans mon essai préliminaire. Retenons également avec eux, mais aussi avec Bachelard et Dagognet, qu'un individu ajoute quelque chose à la nature commune qu'il n'épuise pas ; bref qu'un individu est à la fois plus et moins que l'espèce à laquelle il est dit appartenir. Ces phrases ne sont pas sont rappeler les très nombreux travaux contemporains à propos de l'émergence, même si curieusement ces auteurs ne sont que très peu, voire pas du tout, cités par les philosophes contemporains qui se réfèrent massivement, je l'ai signalé, à certains passages des travaux des émergentistes britanniques.

Je ne rejette pas enfin l'idée d'un *singulier défini comme acte*, approche qui peut être mise en relation, à mon sens et sous certaines conditions, avec les travaux de Peirce et Umberto Eco. Il sera nécessaire de confronter cette idée de singulier à celle de dispersion dans un milieu donné. J'avoue en revanche être très distant de cette notion de « nature commune » présentée par Scot, en particulier quand il souligne son indépendance par rapport aux modes d'accès. Je reviendrai sur ces questions à la fin de manuscrit. Pour l'heure, une question « survient », pardonnez-moi le jeu de mot, qui concerne l'analyse des mots par abstraction.

⁵²⁸ SIMONDON, Gilbert. *L'individuation psychique et collective*, Aubier, Paris, 1989, pp. 13-14.

Comment définir en effet le verbe « abstraire » dans ce cas ? Que signifie « abstraire des parties ou des qualités » dans le but d'articuler un tout, ses parties et le milieu associé ?

Avons-nous affaire à type d'abstraction au sens où le chimiste « abstrait » tel ou tel corps d'un milieu par une technique de séparation (chromatographie, distillation, précipitation sélective et filtration, etc.) pour le représenter et le penser comme point de départ de nouvelles transformations ? S'agit-il d'un « faire-sortir-de », d'un « tirer-de » à la manière des scolastiques ? Ou bien d'un « construire-au-moyen-de » en suivant, sur ce point, les empiristes britanniques ? Ce type d'abstraction renvoie-t-il, enfin, à un « pur considérer-séparément » en suivant la démarche proposée par Kant ?

La réponse à cette question ne va pas de soi et est rendue compliquée en raison des variations sémantiques attachées à des mots comme schème ou catégorie dans la littérature philosophique en général, et contemporaine en particulier. La définition se faisant par genre et différence spécifique chez Aristote, appliquer des catégories revient dans ce cas à établir la liste des prédicables alors que les catégories telles que les pensent Kant renvoient à des actions et des fonctions de l'entendement qui sont bien plus abstraites. D'où l'intérêt, je le répète, d'étudier attentivement les écrits des auteurs et de prendre la distance nécessaire pour éviter toute confusion liée à l'usage de mots semblables. La psychologie cognitive contemporaine ne désigne-t-elle pas par l'adjectif « pré-catégoriel » ce qu'Aristote appelait catégories ?

Mais revenons à notre propos, comment définir le fait d'abstraire ? Comme une démarche de purification qui permet de réduire un tout à ses parties et qui devra être complétée par une indispensable démarche de médiation, comme je l'ai montré à propos de la conceptualisation des structures des nanocomposés ? Une *nouvelle alliance* entre linguistique et sémiotique semble nécessaire pour répondre à ces questions. Sera-t-elle suffisante ? Quel lien ce propos entretient-il avec le concept d'émergence et la chimie ? Je m'appête à répondre plus précisément à cette question, mais je souhaite d'abord, pour les besoins liés à la cohérence de mon propos, développer davantage le raisonnement que je viens d'amorcer.

L'hétérogène se démultiplie, ai-je souligné. Les chimistes n'en continuent pas moins, pour autant, de classer et de répertorier, d'inférer et de subsumer, et de mettre au point des procédés, des méthodes d'analyse et des règles performatives à rayon d'action toujours plus local. Ils n'en utilisent pas moins certaines méthodes quantiques chimiques, bien plus générales car applicables à des corps différents, qu'ils articulent ensuite à un réseau de connaissances, de résultats d'expérience et de savoir-faire plus hétérogène encore ! Comment

se redéfinit, de nos jours, *le rapport* entre le général et le particulier, ou, pour parler avec les philosophes contemporains, entre le type et l'occurrence (« token ») ?

Les deux individus, le nanocomposé et l'ornithorynque, peuvent être définis en termes de *dispersion* en taille, en structure, en forme, et en composition. Cette dispersion constitue la clé de voute des pratiques chimiques en vue de répondre fidèlement à un cahier des charges. Ce constat est également partagé par les vétérinaires et le monde médical dans son ensemble. Vétérinaires et médecins savent, tout autant, qu'il n'est pas rare que les jambes d'un même individu n'aient pas exactement la même longueur, de la même façon qu'ils savent que les glandes parathyroïdes, généralement au nombre de quatre chez les humains, peuvent changer de localisation selon les patients, ce qui peut poser des problèmes dans le cadre d'une chirurgie d'un patient atteint d'une parathyroïdie⁵²⁹.

Aller chercher deux ornithorynques strictement identiques, et revenez me les montrez si vous les trouvez !

« Vieille question de la philosophie qui opposait déjà nominalistes et universalistes à l'époque médiévale », me diriez-vous. D'ailleurs, à ce propos, Mill, l'émergentiste, n'évoque-t-il pas lui-même, et ce largement, la question des universaux dans son traité *A System of Logic* lorsqu'il pense l'émergence ?

« Mais pourquoi insistez-vous sur le b.a.-ba du quotidien ? », me demanderiez-vous, en rajoutant : « Vous prenez ainsi, et c'est bien regrettable, le risque de sombrer dans le sens commun ? » Si tel était votre réaction, je vous répondrais probablement comme suit :

« Parce que, ivres de représentation, nous effaçons bien souvent la différence d'un individu derrière un exercice, supposé, de reconnaissance, là où les concepts de *rencontre fondamentale* ou d'*émergence* pourraient tout aussi bien être invoqués avec sérieux. Parce que nous ne cessons d'évoquer des individus et des objets comme s'ils étaient indépendants des contextes et comme s'ils pouvaient être rangés dans quelques tiroirs que signalent encore de rares étiquettes écrites à l'encre supposée indélébile. Parce que, ce faisant, nous agissons comme si notre connaissance du monde était d'une précision illimitée et comme si nous maîtrisions toute la situation. Parce que, toujours, nous continuons bien souvent, sur le plan métaphysique tout au moins, à mettre de côté le caractère approché de nos connaissances ou à mettre nos approximations sur le compte des seules « limites » de nos instruments, de nos techniques et de nos facultés, en oubliant le rôle constitutif, au demeurant si riche en implications philosophiques, des modes d'accès et des relations dans la définition même de l'*individu* auquel nous affirmons avoir affaire. Parce que, pour finir, avant même de le pouvoir

⁵²⁹ CONTE-DEVOLX, Bernard & HENRY, Jean-François. « Traitement de l'hyperparathyroïdie primitive », in *Médecine Thérapeutique Endocrinologie & Reproduction*, Volume 2, Numéro 4, Juillet-Août 2000, Thérapeutique, pp. 335-339. ANCELLE, Thierry. *Statistiques. Épidémiologie*, 3^{ème} édition, Maloine, Paris, 2011. BOUYER, Jean. *Méthodes statistiques. Médecine et biologie*, Estem, Paris, 1996.

connaître, nous avons effacé, au moins en partie, l'individu au profit d'une classe d'équivalence ou d'un concept trop général alors que le chimiste cherche à individuer chaque jour davantage les corps. »

Si « l'approximation, c'est l'objectivation inachevée », comme l'écrit Bachelard pour soutenir l'idée d'une dynamique profonde de la pensée⁵³⁰, il n'en reste pas moins que les chimistes réalisent des matrices de référence par mélange de corps qu'ils apprennent, avec l'expérience, à considérer comme « représentatifs » d'un contexte étudié. Il n'en reste pas moins, tout autant, qu'ils effectuent des contrôles aléatoires de la qualité des produits à toutes les étapes de leur production, et que les normes qui guident leur action reposent sur des tests statistiques strictement encadrés et nombreux. Il n'en reste pas moins, enfin, que leurs simulations et leurs calculs quantiques expriment des probabilités de réaction, des densités de probabilité des électrons dans une molécule, ou bien les chances que la transformation ait lieu d'une façon plutôt que d'une autre. Bref, le travail des chimistes utilise couramment ce faisceau d'outils statistiques et probabilistes afin de faire face à cette dispersion en nombre, masse, et structure, des individus qu'ils font agir au quotidien. Ils apprennent, non sans difficulté, l'usage des mathématiques n'ayant jamais été l'apanage des chimistes, à associer ces méthodes à leurs savoir-faire, afin de donner du sens à leur activité et de faire face à la transformation inévitable des collectifs de corps ou des individus qu'ils utilisent, selon l'échelle qu'ils explorent et les prérogatives qui sont les leurs.

Cette hétérogénéité des corps, cette diversité liée au contexte, cette dépendance mutuelle des relations et des *relata*, cette omniprésence des intervalles de confiance dans une mesure, cette habileté du chimiste à maintenir les corps dans un état de pureté acceptable suffisamment longtemps pour qu'une réaction ait lieu ; bref, tout ce qui fait le caractère approché et délicat de cette science est précisément ce qui est en jeu et que le philosophe devrait prendre en charge. Alors, oui, je reviens bien volontiers à ce soi disant b.a.ba afin de développer une épistémologie et une philosophie de la chimie à partir de et avec cette dernière.

Chimistes et médecins, dis-je donc, utilisent des *études statistiques* pour traduire cette notion *opératoire et heuristique* de dispersion. Cette statistique permet d'intégrer une forme de généralité à partir de grandeurs moyennes, d'indicateurs de dispersion et de tests de conformité ; sachant que ces grandeurs moyennes ne correspondent pas nécessairement à une grandeur mesurée et qu'elles permettent néanmoins de faire des comparaisons et de prendre des décisions sur la conformité de tel ou tel produit par rapport à un cahier des charges ou une

⁵³⁰ BACHELARD, Gaston. *Essai sur la connaissance approchée*, Vrin, Paris, 1986 (1927).

norme. Cette statistique utilisée dans le cadre des analyses chimiques ou les calculs de probabilité réalisés à l'aide d'ordinateurs sont les ciments qui permettent de relier entre eux le type de généralité d'un calcul, la puissance opératoire du concept de « réactivité chimique » et la particularité d'une situation. Il est bon par ailleurs de se rappeler que la signification d'une valeur moyenne peut être problématique, comme je l'ai souligné en évoquant le cas de l'absence de matrice de référence dans le dosage des pesticides contenus dans les laitues ou dans l'eau d'une rivière ; absence à laquelle tout chimiste qui fait des analyses environnementales est confronté.

De fait, la valeur moyenne introduite ; la généralité des calculs utilisés mais aussi leur particularité car certains tests statistiques sont plus adaptés que d'autres à une situation donnée ; le sens à donner à une articulation impliquant le résultat d'une transformation ou d'une mesure et l'usage de concepts opératoires ; tous ces éléments réunis prennent sens ensemble et se définissent mutuellement en intégrant, dès le départ, le rôle du milieu associé et des modes d'accès. Ce sont ces éléments que le chimiste fait tenir ensemble, et non les seuls outils statistiques ou quantiques.

Une science arrive, paraît-il, à maturité lorsqu'elle atteint un degré suffisant de mathématisation. Pas de science, sans généralité mathématique ; pas d'objectivité, sans l'usage de fonctions dérégifiées ; pas de général, sans symbolique. Ces affirmations supposent *une* représentation de la science, en l'occurrence celle d'une science qui traite du général pour reprendre la devise d'Aristote, et non celle d'une science qui a affaire au particulier ou à l'individu. Or nos instruments ont changé, de même que nos méthodes de travail. Notre faculté de produire des concepts suivra-t-elle ce changement ? Notre inventivité, notre pensée même, vont-elles changer dans ce nouveau contexte de production de savoir, de savoir-faire, et de vie ? Un nouveau type de savoir va-t-il *émerger* de ce nouveau groupe de relations, et ce en lien avec lui et relativement à lui ? Scot lui-même, soit dit en passant, se pose des questions semblables, avec une argumentation qui naturellement lui est propre, lorsque, dans son livre *L'Image*, il considère que la connaissance n'est ni le retrait, par abstraction, de la forme à la matière, ni l'ajout d'une intuition et d'un concept à cette matière, mais qu'elle est la co-production d'une espèce par l'action conjuguée de l'objet et de l'intellect agent⁵³¹. Nous parlons de nos jours de co-émergence des catégories de la pensée et des objets constitués, mais cette idée est bien plus ancienne qu'il n'y paraît...

⁵³¹ SCOT, Duns. *L'Image*, traduit en français par Gérard Sondag, Vrin, Paris, 1993.

Le modèle de science largement accepté que je viens de rappeler est le fruit d'une réflexion pluriséculaire menée à propos d'une science, la physique, et encore en portant une attention quasi exclusive et unanime à la mécanique de Newton, au travail de Galilée, ou aux différentes versions de la théorie de la relativité et de la physique quantique. L'ironie de l'histoire veut, comme l'a montré Cassirer dans *Substance et Fonction*⁵³², que la généralité d'une fonction et la prise en compte par cette dernière des relations plutôt que des substances ont contribué à contester la correspondance, supposée par Aristote, entre l'universalité du concept et la réalité ontologique qu'il traduit et subsume. Les mathématiques auraient un caractère synthétique qui permettrait, selon Kant, de déterminer *a priori* les objets par une dynamique de composition et d'unification qui se concrétise dans l'activité de *mise en accord* des éléments du divers selon une règle de construction *a priori*. Dans cette perspective, les mathématiques ne sauraient trouver de justification empirique étant donné le caractère universel et apodictique qui leur est assigné. Pas plus qu'elles ne résulteraient directement de la logique formelle car elles courraient alors le risque d'être tautologiques et vidées de tout contenu épistémique. Ce faisant, elles relèveraient des jugements synthétiques *a priori*. Kant justifie d'ailleurs le caractère synthétique de toutes les propositions de l'arithmétique en soulignant l'impossibilité d'explicitier le prédicat à partir de l'analyse du sujet. Ceci suppose, soit dit en passant, que le prédicat et le sujet sont saisis ensemble en rapport à la réussite ou à l'échec d'une réduction de l'un par l'autre. Que dire si le prédicat émerge de l'ensemble qui correspond au sujet et à son contexte, sans pour autant leur être réductible et encore moins être anticipable ? Rien d'autre, si ce n'est que les raisonnements synthétique et analytique sont implicitement associés à un type de méréologie qui elle-même engage une métaphysique particulière qui est tout sauf neutre au regard de la théorie de la connaissance impliquée, comme je le montrerai dans cette partie du manuscrit.

Cassirer adaptera ce kantisme en historicisant et en régionalisant, pour parler avec Bachelard, les catégories de l'entendement relativement aux activités de recherche qui sont localement engagées. Dans ce cas, chaque forme *a priori* consiste en une présupposition constitutive de ce mode d'activité, et doit être abandonnée dès que l'activité est redéfinie. Mais pour Kant comme pour Cassirer, les mathématiques construisent et organisent les concepts des sciences. Que dire de ce modèle quand *les* sciences contemporaines s'intéressent bien moins au général qu'au particulier et à l'individu ? Que dire à propos du rôle des mathématiques en chimie contemporaine, en sciences des matériaux, en physique

⁵³² CASSIRER, E. *Substance and function, and Einstein's theory of relativity*, op. cit.

« appliquée », en écologie, et en sciences du vivant ? Les *règles de construction* qui permettent d'associer un concept à l'intuition qui lui correspond, à supposer qu'elles existent, ne seraient-elles pas au moins bousculées par cette prolifération sans précédent des individus dans les sciences contemporaines ? Assistons-nous, sans en avoir pris toute la mesure, à une reconfiguration du rôle des mathématiques dans les sciences contemporaines et, avec elle, à l'évolution des critères de la scientificité et des objectifs des sciences ?

A la géométrie euclidienne et aux mathématiques mises en avant par Kant pour justifier la physique de Newton d'un point de vue transcendantal ; aux géométries non-euclidiennes intégrées à la méthode transcendantale par l'approche fonctionnaliste de Cassirer, se substituent, dans cet autre domaine qu'est celui de la chimie, d'autres règles de construction et d'autres types de véridiction, à redéfinir et dont l'aspect transcendantal est tout sauf évident et sera étudié dans la dernière partie de cette thèse. S'agit-il d'une autre forme de schématisation plus composite et dont l'efficacité resterait circonscrite à un champ étroit de pratiques performatives provisoirement stabilisées, incluant la dépendance constitutive aux modes d'accès et l'évaluant au moyen de tests statistiques de conformité dès le départ ?

La première Critique de Kant s'ouvre (Introduction vii) en déclarant que les concepts contenant en eux quelque chose d'empirique ne doivent pas apparaître dans la philosophie transcendantale : l'objet de la synthèse *a priori*, ne peut pas être la nature des choses, qui est « inépuisable ». Inépuisable car, pourrais-je rajouter, provisoire et ouverte, dans la mesure où elle dépend de modes d'accès multiples et sans cesse renouvelés. Inépuisable toujours car suspendue à de nouveaux types de relation, elles mêmes indéfinies et souvent imprévisibles. Dans la *Critique de la faculté de juger*⁵³³, Kant définit le jugement comme la faculté de penser le particulier comme *contenu dans* le général. Si le général est déjà connu, le jugement est qualifié de « déterminant », il reste alors à « spécifier » le concept universel en « ramenant le divers sous lui »⁵³⁴ ; si seul le particulier est connu, le général (règle, loi) restant à déterminer, le jugement s'en trouve « réfléchissant ». Sachant que, dans ce cadre, « réfléchir », c'est-à-dire « examiner par la réflexion », signifie : « comparer et *tenir ensemble* des représentations données, soit avec d'autres, soit avec son pouvoir de connaître, en relation avec un concept rendu par là possible. »⁵³⁵

Peut alors commencer une stratégie qui consiste à étudier la chose *comme si* elle était de telle ou telle façon en vue de mettre au point un nouveau cadre législatif général pour pouvoir

⁵³³ KANT, Emmanuel. *Critique de la faculté de juger*, traduction française de Alain Renaut, GF Flammarion, Paris, 1995 [1790].

⁵³⁴ *Ibid.*, p. 105.

⁵³⁵ *Ibid.*, p. 101. L'italique marque mon insistance.

expérimenter. Kant évoque le « pouvoir » de la faculté de juger à « rencontrer » « l'incommensurable diversité » des choses, ainsi qu'une « affinité » suffisante qui permette d'inscrire le particulier dans une forme de généralité. Cet accord générique des particuliers permet l'instauration de nouvelles classifications⁵³⁶. La faculté de juger suppose, dans ce cadre, un « système » de la nature également d'après les lois empiriques, et cela *a priori*. Ce faisant, la nature est pensée à l'aide d'un principe transcendantal et « possède les qualités nécessaires à la constitution d'un *système logique* de sa diversité sous des lois empiriques. »⁵³⁷ Kant rajoute : « Si la nature se spécifie elle-même dans ses lois empiriques, sur le mode requis pour une expérience possible capable de se représenter comme un système de connaissance empirique, une telle forme de la nature contient une finalité logique, à savoir celle de son accord avec les conditions subjectives de la faculté de juger du point de vue de la structuration possible des concepts empiriques dans le tout d'une expérience. »⁵³⁸

Comme le souligne Michel Bitbol⁵³⁹, c'est dans un texte moins connu, *Réponse à Eberhard*,⁵⁴⁰ que Kant réfute l'idée reçue selon laquelle les formes *a priori* précèderaient chronologiquement, et non seulement logiquement, l'expérience. Elles ne sont ni innées ni acquises à partir d'une expérience organisée mais sont le fruit d'une « acquisition originaire »⁵⁴¹. Ce qui suppose, insiste Michel Bitbol, ni priorité ni hiérarchie, mais plutôt « une parfaite concomitance et une stricte égalité entre l'émergence de l'expérience et l'« acquisition » de ces formes constitutives. »⁵⁴² Il rajoute :

« En extrapolant ces remarques de Kant, on est tenté d'admettre que, selon lui, la part formelle des phénomènes n'est ni antérieure à l'expérience ni tirée de l'expérience ; elle est *coproduite* avec l'expérience, et automatiquement coadéquante à elle. C'est en tout cas ce genre de variation sur le thème transcendantal qu'ont développé par la suite les philosophes de l'École de Marbourg. Je n'en veux pour preuve que cette critique du fondationnalisme asymétrique de la déduction transcendantale kantienne, où P. Natorp insiste pour se garder de vouloir « fonder l'être sur la pensée ». Bien au contraire, écrit-il, la méthode transcendantale arrivée à maturité, telle que la met par exemple en œuvre

⁵³⁶ J'utilise ici le vocabulaire proposé par Kant dans le chapitre *De la faculté de juger réfléchissante* de la *Critique de la faculté de juger*, *op. cit.*, pp. 101-107, essentiellement p. 105.

⁵³⁷ *Ibid.*, p. 104. Kant marque son insistance par l'usage des mots écrits en italique.

⁵³⁸ *Ibid.*, in « De la finalité des formes de la nature considérées comme autant de systèmes particuliers », p. 107.

⁵³⁹ BITBOL, Michel. « Arguments transcendantsaux en physique moderne », in *La querelle des arguments transcendantsaux*, Presses Universitaires de Caen, Cahiers de philosophie de l'Université de Caen, n°35, Caen, 2000, pp. 81-101.

⁵⁴⁰ KANT, Emmanuel. « Sur une découverte selon laquelle toute nouvelle critique de la raison pure serait rendue superflue par une plus ancienne », in *Œuvres philosophiques II*, Gallimard (Pléiade), Paris, 1985.

⁵⁴¹ *Ibid.*, p. 1351.

⁵⁴² BITBOL, Michel. « Arguments transcendantsaux en physique moderne », in *La querelle des arguments transcendantsaux*, *op. cit.*, p. 94.

H. Cohen consiste à « chercher la présentation d'une réciprocité contraignante, dans lequel il n'est ni *prius* ni *posterius* »⁵⁴³. »⁵⁴⁴

Nous retrouvons une nouvelle fois cette idée de « co-surgissement » et de co-émergence évoquée par Scot, Lewes, Cohen, et, entre autres, Michel Bitbol, dans des registres de pensée très différents. Bref, l'idée que les facultés d'abstraction *co-émergeraient* avec les « choses » du monde, *ex ipsorum actuum qualitate*.

Dans l'*Opus Postumum*⁵⁴⁵, Kant va envisager les lois particulières de la physique qui ne peuvent être *déduites* des seules catégories. Si le schème des concepts empiriques est *construit* dans un processus d'enquête à propos des objets de l'expérience, et si la synthèse des concepts empiriques est toujours incomplète dans la mesure où l'expérience rend possible l'instauration de nouveaux aspects du concept, alors les schèmes eux-mêmes deviennent à leur tour, dirions-nous aujourd'hui à la suite des penseurs de l'Ecole de Marbourg et avec Michel Bitbol, révisables et historicisables ! Ce qui en d'autres termes, comme l'indique Paci, peut revenir à considérer que les concepts empiriques sont fondés non pas sur la nécessité, mais sur la possibilité⁵⁴⁶. Dans cette perspective, l'étude du lien entre le particulier et le général et l'articulation du tout, des parties et du milieu associé, dépendent d'une contrainte mutuelle entre l'intellect agent et le monde. Les émergentistes britanniques ont proposé de rendre cohérent ce bouclage en invoquant une théorie du sentir et, selon le cas, une prise en compte des *capacités* de la nature (Mill, Broad). Il est tout aussi possible de proposer une théorie des facultés.

Face au risque du faillibilisme, le « transcendantal » même s'est historicisé et a été ancré, je l'ai signalé, dans le processus de consensus des communautés. Nous utilisons, de nos jours, l'expression « *assertabilité garantie* » pour évoquer une supposée « catégorie sociologique », et ce dans le cadre de *conceptions holistiques du savoir*⁵⁴⁷. Ce faisant, le débat pluriséculaire entre nominalistes et universalistes trouve un nouveau souffle en métaphysique contemporaine.

⁵⁴³ CASSIRER E., COHEN H., NATORP P., *L'Ecole de Marbourg*, Cerf, Paris, 1988, p. 55.

⁵⁴⁴ BITBOL, Michel. « Arguments transcendants en physique moderne », in *La querelle des arguments transcendants*, op. cit., pp. 94-95.

⁵⁴⁵ KANT, Emmanuel. *Opus Postumum*, traduit française de François Marty, Presses Universitaires de France, Collection Epiméthée, Paris, 1986 [1936-1938].

⁵⁴⁶ PACI, Enzo. « Relativismo e schematismo trascendentale », in *Dall' esistenza al relazionismo*, D'Anna, Biblioteca Di Cultura Contemporanea, Messina, 1957. Je remercie Madame Jeanne Fenant, professeure agrégée d'Italien, pour son aide et sans laquelle je n'aurais pu découvrir le travail de Paci qui est cité par Umberto Eco dans *De l'Arbre au Labyrinthe*, op. cit., p. 642.

⁵⁴⁷ ECO, Umberto. *De l'arbre au labyrinthe. Etudes historiques sur le signe et l'interprétation*, traduit de l'italien par Hélène Sauvage, Grasset, Paris, 2003, Chapitre 13 : « Sur le silence de Kant », pp 602-644.

Que signifie donc abstraire dans ce contexte de surgissement d'un ornithorynque ou d'un individu chimique ? Couper ou segmenter des parties d'un tout, à la manière de Kant ? Si n'est retenue de Kant que la *Critique de la Raison Pure*, ma réponse est négative et sans appel. Si nous envisageons la *Critique de la Faculté de Juger*, la *Réponse à Eberhard* et l'*Opus Postumum*, la question reste ouverte dans un cadre co-émergentiste d'un genre différent sans « *prius* » ni « *posterius* », en laissant, le cas échéant, une possibilité de collaboration avec une approche pragmaticiste et sémiotique inspirée, pourquoi pas, de Peirce et d'Umberto Eco, et qui allie abstraction *per generalia* et prescriptions opératoires. Non, abstraire ne revient pas à couper et à isoler un tout de façon purement mentale comme s'il était isolé du monde. Abstraire suppose également de penser ensemble le tout et ses parties dans un lien de co-surgissement et de contraintes mutuelles *sous un certain rapport* avec un milieu. En ce sens, la question de l'articulation entre un tout, ses parties et le milieu associé, peut être évoquée sans dissymétrie, de la même façon que devient pensable, la complémentarité, suggérée dans un autre cadre de pensée par Bruno Latour, entre étapes de purification et de médiation.

Il me semble qu'un concept d'émergence mis en relation avec la chimie ouvre d'autres perspectives et je vais m'attacher à le montrer dans la suite de ce manuscrit. Je montrerai comment certains types de mathématiques tiennent ensemble avec des éléments forts hétérogènes en métrologie chimique et en chimie quantique. Ce que je veux souligner à ce stade de mon raisonnement et je vais m'y employer davantage dans ce qui suit, c'est que la question du lien entre le tout et des parties, au cœur du débat contemporain à propos de l'émergence, doit laisser une place suffisante à d'autres questions non moins pertinentes qui évoquent, entre autres, le rapport du général au particulier, le rapport entre dénotation et connotation, la définition et le rôle d'un individu, la question du devenir et du procès d'individuation, l'intégration de la temporalité dans un cadre où le principe du tiers exclu n'est plus applicable, une réflexion sur les fonctions sémiotiques, le rôle des mathématiques dans les sciences du particulier, et les types de méréologie qui permettent de saisir comment un corps inédit est agi, pensé et représenté par les chimistes.

Le débat sur l'émergence, je l'ai souligné, fait essentiellement référence à certains auteurs et tournent quasi-exclusivement autour d'un affrontement entre réductionnistes, holistes et émergentistes à propos des liens entre un tout et « ses » parties. Les émergentistes « britanniques » avaient pourtant entamé cette exploration plus ouverte, en prenant en charge des questions qui font débat depuis très longtemps en philosophie comme celles à propos des universaux et du particulier ; des dispositions et d'une base catégoriale ; du statut des

relations et des *relata* ; du lien entretenu entre les mots, les concepts et les choses ; de la définition d'une chose ; du rôle des mathématiques et, surtout, de la logique dans l'étude d'un tout, de ses parties, et parfois de leur milieu ; et du choix, dirions-nous aujourd'hui, entre une sémantique extensionnelle et une sémantique intensionnelle. Pourquoi ne pas renouveler cette discussion et l'ouvrir en lien avec une philosophie et une épistémologie de la chimie ? Ces notions sont liées car d'elles dépendent justement les suppositions, choix et méthodes qui nous permettent d'étudier un tout, ses parties et le milieu associé. C'est le réseau qui entrelace ces notions qu'il faut explorer et non seulement un aspect du problème comme celui qui consiste à accepter l'idée que la seule prise en compte du tout et de ses parties est suffisante pour penser la question de l'émergence.

Et si, à l'heure où s'ouvre, chaque jour davantage, « une science des individus », et non plus une science du général, la généralité même, le fait d'abstraire, l'acte d'inférer, le concept de schématisation, les critères de scientificité, devaient être à leur tour repensés ? Les nouveaux individus ont à la fois une portée générique et qualitative. Nous inventons un nouveau cognitif procédural lié aux opérations, aux nouveaux instruments, et aux algorithmes. Ce nouveau savoir, en partie lié aux technosciences, dérange la pensée abstraite déclarative. Je vais à présent montrer comment la chimie permet d'aborder ces questions, et, ce faisant, d'apporter un nouvel argumentaire pour penser un concept d'émergence en lien avec des pratiques.

4.2 Contextes, émergence et types de bouclage

La *répartition* métaphysique classique à propos des modalités : le possible, l'impossible, le contingent et le nécessaire, ne devrait pas être considérée comme une « classification absolue », évidente et valable une fois pour toute. Elle a permis et permet toujours, le plus souvent, de donner un *sens acceptable* à notre situation dans le monde. Elle est une grille de lecture de ce que nous vivons, un moyen de relier nos vécus de façon intelligible en fonction des repères qui sont les nôtres à un moment donné dans un cadre de vie particulier. Ce carré des modalités signale un *type de relation cognitive* au monde : une découpe des *actions* à l'échelle humaine. Dans *Le mot et la chose*, Quine propose « de considérer nos inventions scientifiques comme des activités à l'intérieur du monde que nous inventons »⁵⁴⁸. La création de concepts et l'établissement des règles logiques n'échappent pas à ce constat comme l'a montré, entre autres, Wittgenstein dans *De la certitude*. Dès lors comment étudier la

⁵⁴⁸ QUINE, Willard Van Orman. *Le mot et la chose*, traduit de l'américain par Dopp Joseph et Gochet Paul, Editions Champ, Flammarion, Paris, 1977, p. 30. Titre original *Word and Object*, The MIT Press, Cambridge Massachusetts, 1960.

connaissance elle-même ? Avant *Le mot et la chose*, Quine avait déjà souligné que pour chercher ce qu'est la connaissance, il faut utiliser cette connaissance : nul ne peut abstraire cette connaissance de la situation dans laquelle elle est située. Bref, il ne nous est pas possible d'étudier la connaissance comme si elle était extérieure à nous-mêmes car, tôt ou tard, ce fameux « nous-mêmes » que nous cherchons à éliminer resurgit sous la forme d'un principe, d'un règle d'inférence ou d'un souvenir. Ce « principe d'immanence », que je qualifie bien volontiers de « principe d'immersion », et que Quine revendique, exclut tout fondamentalisme et vise à une « anthro-po-logisation » de la logique elle-même. Dans *Du point de vue logique*, conscient de cette incessante reconstruction de nos outils conceptuels et de leur interdépendance à l'intérieur d'un « réseau de croyances », Quine écrit :

« Nous pouvons le modifier [le schème conceptuel] morceau par morceau, planche par planche, quoiqu'en même temps rien d'autre que le schème conceptuel en évolution ne puisse nous porter. Neurath a raison de comparer la tâche du philosophe à celle d'un marin qui doit réparer son bateau en pleine mer (...) Nous pouvons améliorer morceau par morceau notre schème conceptuel, notre philosophie, tout en continuant d'en dépendre de manière vitale ; mais nous ne pouvons pas nous en détacher et le comparer objectivement avec une réalité non conceptualisée. »⁵⁴⁹

Je ne discuterai pas ici la signification de l'expression « schème conceptuel »⁵⁵⁰, je signale seulement qu'associer à la vie humaine *un* schème conceptuel global est audacieux et suppose, en l'occurrence, une unité *a priori* de la pensée humaine, ce qui, à mon sens, ne va pas de soi, en tout cas *a priori*. La notion de schème pourrait répondre elle-même à un besoin d'unification de l'expérience ou, aussi et entre autres, à un principe unificateur qui vise et rend possible la cohérence de nos vies et sa mise en perspective intersubjective. Comme l'écrivent Deleuze et Guattari : « La notion d'unité n'apparaît jamais que lorsque se produit dans une multiplicité une prise de pouvoir par le signifiant, ou un procès correspondant de subjectivation. »⁵⁵¹ Bref, elle n'est qu'un résultat, qu'une prise en masse d'une signification amorcée *a posteriori* en vue d'une « reterritorialisation ». Admettons toutefois l'existence d'un tel schème pour le besoin du propos qui va suivre, cette hypothèse n'étant en rien gênante pour mon propos.

A cette mobilité interne du « schème » face aux situations que nous vivons s'ajoute nos productions opératoires, nos actions sur la composition même du monde, bref la mobilité que

⁵⁴⁹ QUINE, Willard Van Orman. « Identité, ostension et hypostase », in *Du point de vue logique*, traduction française sous la direction de Laugier Sandra, Vrin, Paris, 2003, pp. 121-122. Titre original *From a logical point of view: nine logico-philosophical essays*, Harvard University Press, Cambridge Massachusetts, 1953.

⁵⁵⁰ Je renvoie le lecteur au travail de Davidson : DAVIDSON, Donald. « On the Very Idea of a Conceptual Scheme », in *Inquiries into Truth and Interpretation*, Clarendon Press, Oxford, 1984 ; traduction française de Pascal Engel, *Enquêtes sur la vérité et l'interprétation*, Éditions Chambon, Nîmes, 1993).

⁵⁵¹ DELEUZE, Gilles & GUATTARI, Félix. *Mille plateaux*, op. cit., p. 15.

nous provoquons par nos actes ! Or la chimie crée des corps qui changent le monde. L'émergence de ces corps inédits pose problème dans la mesure où elle n'est pas sans conséquence sur nos vies, les écosystèmes, les choses elles-mêmes et leurs définitions ! A la triple relativisation que défend Quine⁵⁵², par rapport à ce qu'affirment nos théories d'abord, par rapport à leur arrière-plan représentationnel ensuite, et par rapport à la traduction, forcément indéterminée, de la théorie « objet » dans la théorie « d'arrière-plan » enfin, devrait être ajoutée la relativisation de nos opérations et de nos productions elles-mêmes par rapport aux conséquences de nos actions sur le monde et nous-mêmes ; bref une quatrième relativisation qui intègre, de façon complémentaire, la notion d'émergence. Il ne devrait pas seulement être question d'une immanence, méthodologique voire même ontologique, par rapport aux seules connaissances exprimées par des langages, il devrait être question également de situer nos actions et leurs conséquences par rapport à nos objectifs et aux effets en retour de ces mêmes actions sur nous, les autres vivants, notre planète Terre et le *peu* d'univers à notre portée au moment où j'écris. Bref, notre *immersion est double* : à notre « embarquement » vis-à-vis des signes doit être ajouté notre « embarquement » par rapport à nos actions et à celles qu'ont sur nous les non-humains, vivants ou non. Quine n'a pas perçu cette seconde immersion qui va pourtant de paire avec celle qu'il défendait lui-même.

Le « bateau » n'est pas simplement un véhicule qui contient un collectif qui serait isolé du monde : il permet d'explorer le monde, d'habiter de nouvelles terres, de créer des liens qui métamorphosent le commerce, les civilisations, les vivants, les techniques et les langages ; il peut aussi polluer les eaux ou participer à des convois humanitaires ; il peut encore chavirer sous l'effet du vent, de la houle et des autres cataclysmes dits « naturels » ; il peut enfin participer à la disparition des baleines comme veiller à les protéger des contrebandiers attirés, tels des pies, par tout ce qui brille. Les voyages en bateau sont toujours risqués, leur réussite chaque fois incertaine ; nous ne sommes pas seuls dans ce périple, nous ne décidons pas de tout ! Sans la houle et la tempête, il ne peut y avoir de marins expérimentés, d'armateurs habiles, de techniciens ingénieux, de matériaux nouveaux, pas plus qu'il ne peut y avoir de collectifs compétents ! La compétence est consécutive à la performance du trinôme {bateau-équipage-mer} et ne lui est en rien préexistante. Michel Serres et Bruno Latour parlent de « quasi-sujets » et de « quasi-objets » pour insister sur cette co-émergence d'« êtres en relation », je vais y revenir, mais revenons pour le moment à la métaphore de Quine.

⁵⁵² QUINE, Willard Van Orman. « Relativité de l'ontologie », in *Relativité de l'ontologie et autres essais*, traduction française proposée par Jean Largeault et présentée par Laugier Sandra, Aubier Philosophie, Paris, édition de 2008 [1977], pp. 39-82. Titre original *Ontological Relativity and Others Essays*, Columbia University Press, New York, 1969.

Le « schème conceptuel » peut être *débordé* par un manque d'adéquation entre les prédictions qu'il suscite et le résultat d'une préparation expérimentale stabilisée, il peut être aussi pressé de se renouveler dès lors que nos actions mettent en danger l'avenir et le devenir des humains. Nous ne pouvons pas sortir de notre position de l'intérieur du monde alors que nous ne maîtrisons pas entièrement ce que nous faisons. Ne mettons pas de côté ce qui nous dépasse, ne nous abritons pas dans le confort, à la fois rassurant et partial, d'une réflexion uniquement centrée sur le langage et les questions d'herméneutique. Le rejet du fondamentalisme si criant de nos jours, et qui n'est peut-être que provisoire, est une remarquable avancée pour la pensée humaine. N'oublions pas toutefois la double dimension de notre immersion, à la fois symbolique et opératoire. Nous changeons les conditions dans lesquelles nous vivons et ce changement nous touche en retour, collectivement et individuellement. Comme l'écrit le physicien Werner Heisenberg :

« Dans le processus de ce développement [des sciences] au cours des deux siècles, la technique a toujours été la condition et la conséquence des sciences de la nature (p. 20). (...) Dans l'avenir, les nombreux appareils techniques seront peut-être aussi inséparables de l'homme que la coquille, de l'escargot ou la toile, de l'araignée (p. 22). (...) La science, cessant d'être le spectateur de la nature, se reconnaît elle-même comme partie des actions réciproques entre la nature et l'homme (p. 34). »⁵⁵³

Ce faisant, Heisenberg est-il vraiment « moderne » ? Polarise-t-il la description du monde entre les humains d'une part et la « nature » d'autre part ? La notion « d'actions réciproques » participe d'une démarche de purification mais laisse aussi entrevoir une interdépendance, c'est-à-dire l'amorce d'une démarche de médiation. La chimie se trouve précisément dans cette démarche double de purification et de médiation : elle illustre ces « actions réciproques », participe à leur élaboration et intervient dans la définition mutuelle des humains, des choses, des paysages, des êtres vivants, des roches et des gaz. En ce sens, l'émergence devient un problème ou fait partie d'un problème à résoudre : concilier l'agir, la pensée, la vie en commun, les symboles, le langage, les signes dans leur ensemble, l'exploration risquée du monde, nos conditions matérielles de survie, les valeurs de respect de la vie et de l'environnement, les autres formes de vie, la définition de ce que nous sommes et celle des « corps inertes », entre autres questions fondamentales. Bref cette question de l'émergence est en rapport avec la conciliation de tout un ensemble d'éléments hétérogènes qu'il s'agit de faire tenir ensemble, ni plus ni moins, à condition toutefois de laisser notre

⁵⁵³ HEISENBERG, Werner. *La nature dans la physique contemporaine*, traduction française de Karvélis U. et Leroy A.E., Collection « Idées », Gallimard, Paris, 1962, pp. 20, 22 et 34.

réflexion ouverte à ce qui nous dépasse, à ce qui est qualifié d'incertain, bref à la définition provisoire et ouverte de notre type d'existence.

L'émergence passe d'une situation où nous devons inventer une réponse, intelligible et acceptable, à l'absence de réduction logique ou nomologique d'un tout à ses parties à celle où nous sommes mis en demeure de trouver une articulation, à la fois nécessaire et menée *a posteriori*, de nos actions, de leurs conséquences sur la vie, de la définition même de l'humain à un moment donné dans un collectif particulier, et de nos exigences en termes de droits et de devoirs. Le mot « nécessaire » étant entendu dans ce cas comme ce qui est déterminant pour la survie de l'espèce humaine en lien avec le choix de valeurs, de cadres normatifs, d'une éthique, voire d'une esthétique, et n'est en aucun cas relié à une quelconque forme d'universalité supposée préétablie. Voilà une ouverture considérable que peut apporter la chimie à la philosophie en lien avec la question de l'émergence de nos productions ! La mobilité du « schème » est embarquée dans le faisceau de nos actions : tout bouge en même temps, parfois de façon perceptible ou, parfois, de façon plus subtile.

Les philosophes défendent souvent l'idée de « naturalisation » pour *saisir* la notion de « sujet percevant et connaissant » par le biais des sciences de la nature. Ce faisant, ils ne discutent plus, pour la plupart, la possibilité d'une future invalidation de la théorie de l'évolution, ni même n'envisagent ses possibles transformations. Perdre de vue le caractère *provisoire* et *inachevé* des connaissances scientifiques peut s'avérer non seulement dangereux pour la pensée mais peut aussi inhiber son déploiement, sa créativité. Comme l'écrit Canguilhem : « Le prestige du travail scientifique lui vient d'abord de son dynamisme interne. »⁵⁵⁴ Par ailleurs, comme le montre Philippe Descola, la conception que nous nous faisons de la nature et de ses lois est récente, elle pourrait très bien changer plus ou moins rapidement⁵⁵⁵. Par ailleurs toujours, et avec Bruno Latour cette fois, il devient possible d'interroger ce « projet » de naturalisation des « modernes » en suivant de près le développement des réseaux et la mise en place, à chaque fois *risquée* et *inachevée*, de nouvelles articulations. Et oui, l'idée de naturalisation ne doit pas devenir un nouveau dogme, et oui, toujours, il faut au moment même où nous affirmons cela, être conscient des limites du modèle de « l'acteur-réseau », afin de prendre le recul nécessaire et de ne pas soutenir, à notre insu, un autre type de dogmatisme.

⁵⁵⁴ CANGUIHEM, Georges. *La connaissance de la vie, op. cit.*, Partie III, Philosophie, Aspects du vitalisme, p. 119.

⁵⁵⁵ DESCOLA, Philippe. *L'écologie de l'autre. L'anthropologie et la question de la nature, op. cit.*

Souvenons-nous en effet qu'il devient possible d'évoquer des articulations entre « éléments hétérogènes », une fois que ces derniers ont été identifiés, et qu'une telle situation n'est pas toujours immédiatement possible, cette identification dépendant elle-même de « codes de reconnaissance » qui peuvent très bien, comme l'a montré Umberto Eco⁵⁵⁶, ne pas être disponibles au moment où est menée l'enquête anthropologique, épistémologique ou sémiotique : « on ne dispose de l'expression adéquate [sans laquelle nulle articulation ne devient possible] que lorsqu'on a différencié à un degré suffisant le système du contenu »⁵⁵⁷. Articuler suppose des codes culturels, des fonctions sémiotiques, des corrélations⁵⁵⁸, et nécessite, en outre, un apprentissage, comme l'a montré Gibson⁵⁵⁹. Je rajoute bien volontiers, et je vais le montrer dans un instant, qu'articuler suppose aussi un type de méréologie.

N'oublions pas, en outre, les « lignes de fuite » pour parler avec Deleuze et Guattari⁵⁶⁰, c'est-à-dire cette impossibilité de toute dimension supplémentaire (obtenue par le travail des biologistes par exemple), sans que la multiplicité (l'ensemble des agencements proposés par ces biologistes afin de concevoir et d'expérimenter le vivant) se transforme suivant cette ligne. La naturalisation est incluse dans une vision du monde qui engage une théorie de la connaissance et une théorie des signes qui, elles-mêmes, supposent le « sujet-collectif » visant, son projet, et l'objet qui en découle ou auquel le « schème » de ce sujet « correspond ». Cette naturalisation est à la fois polyglotte : elle peut évoquer des « lois du monde », des « régularités », des « dispositions », « l'actualisation d'une puissance ». Elle est aussi protéiforme : elle peut être réaliste ou idéaliste, à des degrés divers traduits par de multiples vocables. Et si le langage n'était pas qu'un simple *intermédiaire* mais un *médiateur* ? Et si la puissance laissait la place à l'« affordance », à la co-émergence jamais totalement contrôlable, c'est-à-dire « projectuelle », des « choses » du monde et de nous-mêmes ? Lewes ne nous met-il pas sur cette voie ?

Un autre point mériterait d'être signalé à ce stade de l'enquête : à la « naturalisation » des questions épistémologiques pourrait tout à fait être substituée la notion « d'opérationnalisation » ou de « technicisation » de ces mêmes questions comme n'a cessé de le rappeler Gilbert Hottois dans toute son œuvre. Tout est question de perspectives, et de théories de la connaissance impliquées. *Si* la nature est l'« extérieur » par excellence, *si* la science vise à en découvrir les « lois », *alors* la stabilisation, qui n'est certainement que

⁵⁵⁶ ECO, Umberto. *La production des signes*, Librairie Générale Française, 1992 [1976].

⁵⁵⁷ *Ibid.*, p. 30.

⁵⁵⁸ ECO, Umberto. *Les limites de l'interprétation*, Grasset & Fasquelle, 1992 [1990].

⁵⁵⁹ GIBSON, James J. *The senses considered as perceptual systems*, Allen & Unwin, London, 1966.

⁵⁶⁰ DELEUZE, Gilles & GUATTARI, Félix. *Mille plateaux, op. cit.*

provisoire, de la théorie de l'évolution sous sa forme actuelle, permet de prétendre à une « naturalisation » des questions épistémologiques, voire même de la conscience (extension que Husserl lui-même aurait vigoureusement condamné), tout autant que celle de la philosophie⁵⁶¹, de la métaphysique⁵⁶², et de tous les domaines de vie humaine en général ; expansion dont il devient, soit dit en passant, urgent de s'inquiéter et qu'il faudrait interroger, à nouveaux frais, en argumentant en faveur de la *diversité des types de véridiction*. Revendiquer une forme d'empirisme est une chose, sombrer dans une nouvelle forme de scientisme en est une autre : la vigilance reste plus que jamais de mise !

Comme le fait par ailleurs remarquer Sandra Laugier, il est possible d'invoquer d'autres types de naturalisme qui ne sont pas fondés uniquement sur les sciences de la nature, mais sur nos accords dans le langage et nos formes de vie, et sur les certitudes auxquelles nous tenons (anthropologisation de la nécessité)⁵⁶³. Il est tout aussi possible d'évoquer avec John McDowell un « naturalisme de la seconde nature »⁵⁶⁴ qui fonde notre connaissance du monde dans l'immanence de notre culture et sur notre capacité d'apprentissage, notre forme de vie et de nos usages du langage. Nous ne pouvons pas faire autrement, selon Mc Dowell, que d'être certains de telle ou telle proposition. S'agit-il dès lors d'exprimer une nécessité naturelle ? Bien sûr cette liste n'est pas exhaustive et je n'ambitionne pas de développer davantage ces considérations. Je souhaite simplement souligner ce qui est présent dans la plupart des formes de naturalisme, à savoir une réflexion sur la nature de la nécessité et sur la pertinence des

⁵⁶¹ WIMSATT, William C. *Re-Engineering Philosophy for Limited Beings. Piecewise approximations to reality*. Harvard University Press, Cambridge, Massachusetts, and London, 2007. PIHLSTRÖM, Sami. *Naturalizing the Transcendental. A Pragmatic View*. Humanity Books, New York, 2003. Wimsatt écrit par exemple : « And our bodies and minds are naturally engineered objects-evolved cognitive capabilities and all. Reason and rationality, traditional domains of the philosopher, are no less engineered than the rest. As Dennett suggests "Biology is not like engineering-biology is engineering." » WIMSATT, William C. *Re-Engineering Philosophy for Limited Beings. Piecewise approximations to reality, op. cit.*, chapitre « Engineering an Evolutionary View of Science », p. 313.

⁵⁶² Dans leur livre, *Every thing Must Go. Metaphysics Naturalized* (Oxford University Press, Oxford, 2007), James Ladyman, Don Ross, David Spurrett et John Collier écrivent (p.1) : « The aim of this book is to defend a radically naturalistic metaphysics. By this we mean a metaphysics that is motivated exclusively by attempts to unify hypotheses and theories that are taken seriously by contemporary science. » Ce faisant, ces chercheurs revendiquent comme motivation *exclusive* de la métaphysique « les tentatives faites pour unifier les hypothèses et les théories qui sont prises au sérieux par la science contemporaine ». Ce scientisme radical est logothéorique et ne retient des sciences que leurs hypothèses et leurs théories et non pas le réseau, plus vaste, fait de signes, d'institutions, d'actes et de pratiques, d'humains et de non-humains, qui permet, à un moment donné, d'instaurer une « co-hérence » provisoire et de lancer une persistance, de fait, risquée. J'écris bien « co-hérence » car il s'agit de faire tenir ensemble tous ces éléments hétérogènes tout en les *justifiant de façon interne*. Cette forme de naturalisme, à supposer après tout qu'il s'agisse bien d'un naturalisme comme le prétendent ces auteurs, est au moins doublement *inquiétante* : elle glorifie d'une part un type de véridiction au détriment de tous les autres et elle consolide enfin une théorie de la connaissance comme s'il n'en existait qu'une et une seule !

⁵⁶³ LAUGIER, Sandra. « Langage, scepticisme et argument transcendantal », in *La querelle des arguments transcendants*, Presses Universitaires de Caen, Cahiers de philosophie de l'Université de Caen, n°35, Caen, 2000, pp. 11-34.

⁵⁶⁴ MCDOWELL, John Henry. *Mind and World*, Harvard University Press, Cambridge, Massachusetts, 1994 ; traduction française de Christophe Asaleh, *L'esprit et le monde*, Vrin, Paris, 2007

raisonnements synthétiques *a priori*. Il s'agit en effet pour Quine de débarrasser la logique de son statut de vérité conventionnelle que lui ont accordé les philosophes empiristes afin de rejeter l'idée de synthétique *a priori* alors que Strawson ne cesse de souligner l'impossibilité de penser hors d'un cadre conceptuel, le pensable définissant ce qu'est le monde pour nous⁵⁶⁵. Face à ce débat, quelqu'un comme Stanley Cavell, affirme que le langage produit autant l'accord intersubjectif qu'il n'est construit par lui. Son évocation de cette co-construction du langage et de l'accord s'appuie sur la notion de nécessité naturelle et celle de formes de vie pas seulement sociales, culturelles ou linguistiques mais physiques et biologiques⁵⁶⁶. Quoi qu'il en soit, tous raisonnent *comme si* le monde était un objet d'observation, quelle que soit la définition qu'ils donnent au mot « objet ». Que dire du monde que nous transformons par nos opérations et nos produits chimiques et qui agit sur nous en retour ? Que nous subissons comme les autres le règne de l'évolution ? Certainement pas, la temporalité invoquée n'est pas la même. Nous transformons nos corps progressivement, nous procréons différemment, notre action chimique et biochimique sur nos capacités contribuent à nous redéfinir. La technoscience bouleverse le cadre de penser précédent qui était essentiellement théorique. Et si le cercle des invités autorisés s'ouvrait non pas aux seuls langages, accords intersubjectifs, sujets humains et objets non humains, mais aussi à nos productions, aux réseaux dans lesquels elles existent et qu'elles contribuent à façonner, et à leurs conséquences.

Changeons de cadre : *si* je considère, au contraire, que la science « co-construit » un monde par le biais des actions humaines, que la découverte est *de fait* une invention ou, mieux, le résultat d'une interaction ou d'une co-adaptation, *alors* il devient possible de prétendre à une « technicisation » des mêmes questions épistémologiques : vigilance, dis-je ! Que dire si je considère que la seule possibilité pour nous de rendre le monde intelligible est ancrée dans une co-définition du monde et de nous-mêmes ; bref dans ce que nous modélisons par le mot « interaction » ou des concepts comme ceux « d'interface », de « co-construction », d'« énaction », d'« instauration », de « pratiques », ou d'« acteur-réseau » qui nuancent et renouvèlent les perspectives ouvertes par l'ancien constructivisme.

« Naturalisation » et « technicisation » sont deux aspects différents d'un même problème qu'il s'agit de résoudre : penser nos vies dans le monde en lien avec une théorie de la connaissance sans pour autant nier, ou mépriser, notre vécu quotidien, les autres types de

⁵⁶⁵ STRAWSON, Peter Frederick. *Scepticism and Naturalism*. The Woodbridge Lectures 1983, Methuen, Londres, 1985. STRAWSON, Peter Frederick. *The Bounds of Sense. An Essay on Kant's "Critique of Pure Reason"*, Methuen, Londres, 1966.

⁵⁶⁶ CAVELL, Stanley. *The claim of Reason: Wittgenstein, Skepticism, Morality and Tragedy*, Oxford University Press, Oxford, New York, 1979).

vérédiction et les autres formes d'existence, dont il est urgent de reconnaître la présence en vue d'inventer de nouvelles éthiques appliquées. Il ne faut pas en rester à une étape de « purification » où ces deux notions, la naturalisation et « l'opérationnalisation-technicisation », sont séparées comme des corps chimiques le seraient à la suite d'une distillation fractionnée. Il faut penser également « l'étape de médiation » qui les relie d'une façon dynamique, sans oublier que toute médiation transforme ce dont il est question. La séparation entre naturalisation et technicisation est *utile* voire *efficace* pour penser le monde en favorisant le développement de théories de la connaissance différentes ainsi que leur dialogue, leur antagonisme voulu ou supposé, et leur dépassement : il s'agit là *tout au plus* de stratégie ou de la logique binaire de la dichotomie. La médiation permet, à son tour, d'étudier leurs évolutions mutuelles en lien avec d'autres activités humaines et les choses qui nous dépassent.

Purification et médiation sont deux étapes d'une même enquête, il est parfois bon d'insister sur ce point. A les séparer définitivement et de façon arbitraire, nous fermons le détroit de la compréhension de nos vies à la circulation de nos connaissances et de nos partages existentiels : Charybde et Scylla ne fermaient-elles pas le détroit de Messine en laissant aux marins le « choix » de leurs modes d'extinction ? A les penser ensemble, à « dédramatiser » leur utile et risquée séparation, nous rétablissons, ne serait-ce que partiellement, la circulation, l'interférence et la traduction de nos connaissances, vécus et savoir-faire. Il devient urgent de penser comment « naturalisation » et « technicisation », malgré leurs différences irréductibles, doivent être pensées ensemble dans un discours tant philosophique que sociétal, politique et éthique, car notre avenir dépend de cette *autre* articulation.

Il est tout aussi urgent de faire preuve de *lucidité* en constatant que ces deux notions dépendent d'une même vision et d'une même définition de notre « modernité ». N'oublions pas, en outre, ai-je besoin de le répéter, que nous ne décidons pas tout, que notre aventure, notre vie ne *correspond* pas à l'actualisation d'un « pro-jet », hypothèse à la source de l'idée de catégorie immuable du sujet connaissant, au même titre qu'elle ne correspond pas non plus à l'autoréalisation dialectique d'un esprit qui serait, en quelque sorte, sa propre cause. Ces *descriptions* ont eu un sens et une histoire, il faut les étudier, patiemment et dans le détail, afin de s'en détacher. C'est à l'aune de l'ensemble de nos activités humaines, qu'il nous faut à présent *apprendre à penser au milieu*, c'est-à-dire à penser l'interaction, la « coparticipation », bref l'*émergence* en tenant compte de modes d'accès et des milieux associés. Il n'est pas ici question d'un consensus mou, d'un partage « mi figue-mi raisin » ; ce

dont il est question, au contraire, est bien la création d'une *communicabilité* entre ces deux approches dans le cadre d'une « éco-logie » des pratiques. Une tension existe entre la démarche de médiation et celle de purification, il convient de les envisager comme deux ressources dont l'« écart » est une source de prospection pour le travail inventif de la pensée humaine, bref, un point de départ d'autres explorations épistémologiques possibles, et non seulement un point d'arrivée. Ce dont il est question n'est donc pas de proclamer une référence unique, en l'occurrence la Nature et ses lois universelles, en vue de naturaliser et de normaliser tous les savoirs humains, mais bien de « générer de l'intelligible », pour parler avec François Jullien, c'est-à-dire de construire une intelligence commune, en gardant bien présent à l'esprit que : « le commun n'est pas un état, un acquis – il est toujours à conquérir, à déployer. »⁵⁶⁷

Je formule l'hypothèse que la question de l'émergence doit être reliée à cette production de l'intelligible. Je pense également qu'une mise en relation de ce concept d'émergence avec la chimie peut nous aider à réussir à produire de nouvelles approches épistémologiques. Cette mise en relation ouvre cette perspective de médiation, sans que soit pour autant perdu de vue le fait que *nos actions nous échappent* et qu'il ne s'agit pas uniquement d'un bouclage ou d'un « projet » anthropologique : nos actes, nos signes, et nos symboles nous dépassent et sont eux-mêmes inachevés en ce sens que leurs conséquences et la signification qu'ils prennent dépendent des contextes. Ce faisant, ils impliquent d'autres formes de vie, nos « choses », les gaz, les liquides et les pierres. Leur existence dépend de ces « choses ». Comme l'écrit Canguilhem, ne perdons pas de vue : « l'immanence du mesurant au mesuré, et le contenu des protocoles d'observation relatif à l'acte même de l'observation. »⁵⁶⁸

Il ne faut pas perdre de vue non plus que nous ne maîtrisons pas toute la situation. Pas plus que nous ne devons oublier que nos sciences les plus robustes se sont maintes fois cassées les dents pour stabiliser un lopin de terre ou de cosmos un bref instant par rapport ne serait-ce qu'à l'histoire de l'humanité. Retenons bien ces cinq adjectifs : *ouvert*, *provisoire*, « *co-participatif* », *risqué* et *inachevé* car ils initient une *autre métaphysique* qui pourrait être associée au déploiement des sciences, comme je vais le montrer. Et si nos concepts de « remplissement » et « d'intentionnalité » étaient eux-mêmes à reconsidérer à l'aune de cette coparticipation d'un quasi-sujet et d'un quasi-objet ? Remplissement, dis-je ? Mais remplissement de quoi ? Serions-nous les seuls à décider de tout tels des réservoirs

⁵⁶⁷ JULLIEN, François. *De l'Universel. De l'uniforme, du commun, et du dialogue entre les cultures*, Fayard, 2008, p. 215.

⁵⁶⁸ CANGUIHEM, Georges. *La connaissance de la vie, op. cit.*, Partie III, Philosophie, Aspects du vitalisme, p. 122.

d'automobile qui actionneraient, de leur propre chef, la « pompe à essence » à la station service du supermarché métaphysique du coin ? Ces réservoirs eux-mêmes, à supposer qu'ils « soient » bien « là », ne résulteraient-ils pas aussi d'une coparticipation, ou d'une « éraction » pour parler avec Varela⁵⁶⁹, ou encore, dans un cadre très différent, d'une « instauration » pour reprendre le terme proposé par Souriau⁵⁷⁰ ?

J'emploie le verbe *résulter* mais en pensant à Lewes, peut-être serait-il pertinent d'utiliser le verbe *émerger* en fonction du contexte ? Ou, mieux, n'avons-nous pas besoin de tels concepts pour repenser notre rapport au monde du point de vue de l'émergence ? Nous arrivons probablement, sans en avoir pris toute la mesure, à un seuil à partir duquel s'amorce une nouvelle « ligne de fuite » pour la phénoménologie, ligne déjà en partie esquissée de façon théorique par Merleau-Ponty lorsqu'il écrit dans *La structure du comportement* :

« L'organisme, justement, ne peut être comparé à un clavier sur lequel joueraient les stimuli extérieurs et où ils dessineraient leur propre forme pour cette simple raison qu'il contribue à la constituer (...). Les propriétés de l'objet et les intentions du sujet (...) non seulement se mélangent, mais encore constituent *un tout nouveau* »⁵⁷¹ ?

Selon cette analyse, notre organisme donnerait sa forme à son « environnement » en même temps qu'il serait façonné par lui. Ce faisant, elle prolonge l'idée de « monde propre », « *Umwelt* », suggérée par Jacob von Uexküll. Un « tout nouveau » *sort de* cette coparticipation ; il ne correspond ni à une projection d'une partie, le sujet, sur une autre, l'environnement, ni à la copie de la partie environnement à l'intérieur de la partie sujet ! Le tout est *nouveau*, il ne résulte pas des parties, bref il émerge ! A ceci près qu'au mot « propriété » utilisé par Merleau-Ponty, il devient possible de substituer, dans un mouvement d'ouverture, celui d' « affordance » ou de « propriété-caractérisation ».

« Le remplissement de quoi », ai-je écrit ? Et si le signifié transcendantal n'était pas déjà donné, et s'il ne pouvait pas davantage être saisi grâce à une intuition eidétique ? Derrida⁵⁷² et Umberto Eco⁵⁷³ ont montré à quel point la phénoménologie de Peirce et celle de Husserl diffèrent, ouvrant ce faisant de nouvelles perspectives phénoménologiques à part entière. Selon eux, Peirce est plus proche du fondateur présumé du mot phénoménologie, à savoir

⁵⁶⁹ VARELA, Francisco, THOMPSON, Evan & ROSCH, Eleanor. *L'inscription corporelle de l'esprit*, op. cit.

⁵⁷⁰ Je renvoie ici le lecteur au texte intitulé « Le sphinx de l'œuvre » coécrit par Isabelle Stengers et Bruno Latour en guise de présentation de la réédition des livres d'Etienne Souriau, *Les différents modes d'existence*, suivi *Du mode d'existence de l'œuvre à faire*, Presses Universitaires de France, Paris, 2009.

⁵⁷¹ MERLEAU-PONTY, Maurice. *La structure du comportement*, Presses Universitaires de France, Paris, 1942, p. 11. L'italique marque mon insistance par rapport à la thématique de l'émergence.

⁵⁷² DERRIDA, Jacques. *De la grammatologie*, Editions de Minuit, Paris, 1967.

⁵⁷³ ECO, Umberto. *Les limites de l'interprétation*, op. cit.

Lambert⁵⁷⁴, lorsque ce dernier se propose d'identifier la théorie des choses à la théorie des signes dans le cadre d'une théorie des syllogismes probables. La manifestation, selon Peirce, ne révèle pas une présence, elle fait signe. Mais ce signe renvoie à une sémiotique triadique entre un signe, son objet et l'interprétant qui est potentiellement illimitée⁵⁷⁵. Comme l'écrit Umberto Eco à propos de la phénoménologie de Peirce : « Mais même si le signe ne manifeste pas la chose même, toutefois, à long terme, le processus de la sémiotique donne naissance à une notion socialement partagée de ce à quoi la communauté reconnaît la qualité d'être vrai. Le signifié transcendantal n'est pas à l'origine du processus mais il doit être postulé comme but possible et transitoire de tout processus. »⁵⁷⁶ Sachant que, rajouterai-je, ce processus d'assignation dynamique de sens et d'interprétation est ouvert à de multiples co-émergences, bref à l'enchevêtrement performatif des relations et des *relata*, lui-même parfois non prévisible et qui pousse, par ses effets, à redéfinir des codes, des corrélations et des règles.

Notre « finitude » inclut cette marge de créativité, serait-il même audacieux et impertinent d'oser ajouter qu'elle inclut une marge d'*émergence* ? Émergence dans le sillon de laquelle le tout, ses parties, et le milieu qui lui est associé (humain et non-humain) prennent sens ensemble sans qu'aucun type de purification ne puisse, à lui seul, réduire ce mode de *co-présence active* à une somme de sujets et d'objets préétablis ou à l'idée même de « pro-jet » ? Et si l'émergence, telle qu'elle devient concevable en chimie au fil de notre enquête, nous invitait à redéfinir notre finitude et la responsabilité qui lui est corrélative ? Ce renouvellement ne se ferait pas nécessairement en repensant notre « mort globale », comme le suggère Michel Serres dans *Retour sur le contrat naturel*⁵⁷⁷, mais par le biais d'une définition dynamique et positive de la chose et de la vie, par un redéploiement conceptuel des notions de co-constitution et d'instrumentation, bref par un appel à la vie, au provisoire, et à l'inachevé.

Pourquoi ne pas faire appel à l'enthousiasme d'une forme de liberté elle-même contrainte par les modes qui en offrent l'accès, voire à la redéfinition de la joie qui, d'abord entendue au sens où Spinoza utilise ce terme, recouvrerait un autre sens, inédit, qu'il s'agit d'inventer à l'aune de notre vécu contemporain ? « Fini » non pas car seulement mortel par rapport à ce qui est prétendument immuable, fini car également provisoire et ouvert, fini car dépendant des modes d'accès, bref *fini car ouvert, inachevé, risqué, co-construit*. « L'homme est grand en ce

⁵⁷⁴ LAMBERT, Jean-Henri. *Phénoménologie*, trad. Gilbert Fanfalone, Vrin, Paris, 2002, 5^{ème} section, pp. 109-191.

⁵⁷⁵ PEIRCE, Charles Saunders. *Écrits sur le signe*, Textes rassemblés, traduits et commentés par Gérard Deledalle, Seuil, L'ordre philosophique, Paris, 1978.

⁵⁷⁶ ECO, Umberto. *Les limites de l'interprétation*, op. cit., p. 382.

⁵⁷⁷ SERRES, Michel. *Retour au Contrat naturel*, Bibliothèque Nationale de France, Paris, 2000.

qu'il se connaît misérable » écrit Pascal⁵⁷⁸. L'*humain* deviendra grand car il se saura ontologiquement dépendant des modes d'accès, il le sera d'autant que sa propre définition lui échappe et reste ouverte aux circonstances, il le sera enfin par l'humilité et la responsabilité que cette situation impose sur sa pensée-agir et les autres domaines de son existence. « Travaillons donc à bien penser : voilà le principe de la morale » rajoutait Pascal⁵⁷⁹, et il ne trouvait pas si bien dire !

Il n'y a ici aucune recherche de correspondance d'un autre genre, et encore moins la moindre prétention à toucher du doigt une parcelle de réalité indépendante de notre action. Il s'agit, au contraire, de rechercher non seulement un autre cadre conceptuel ouvert à la fois à l'émergence de ce qui nous définit et nous dépasse, mais aussi un autre regard, respectueux des différences, porté sur les activités humaines en lien avec les non-humains, vivants ou non. Bien que mon présent travail s'inscrive dans le cadre d'une thèse en philosophie des sciences, il n'en reste pas moins, comme le laissent présager mes références aux travaux de Jankélévitch, en lien avec des éléments de philosophie morale auxquels conduit, inévitablement, me semble-t-il, une articulation de l'émergence avec la chimie. Je reviendrai sur ces notions en concluant ce travail de thèse.

Nous changeons le monde et nous ne maîtrisons pas les conséquences de nos transformations car elles restent en partie ouvertes aux interactions qui les instancient. Comment définir le lithium nous demande Peirce⁵⁸⁰ ? Par une somme indéfinie et ouverte de prescriptions couplée à une recherche *per generalia* des qualités.

Nous ne maîtrisons pas les effets des corps chimiques sur nos propres corps, pas plus que nous ne savons actuellement estimer, avec suffisamment de confiance, les effets de leur coprésence dans nos organismes. Nous sommes mis en demeure d'inventer les méthodes d'analyse chimique, les instruments et les coopérations entre experts qui le permettront. En ce sens, nos actions conditionnent nos actes présents et futurs ainsi que la perception de nos actes passés. Au bouclage tautologique de la logique formelle répond le bouclage rétroactif de nos actions dans le monde. *Nous changeons de type de bouclage afin de rendre nos vécus intelligibles et acceptables dans le contexte globalisant qui est le nôtre au niveau international.* Nos actions nous engagent en termes de responsabilité et redéfinissent notre rapport au monde et à nous-mêmes. Ou, mieux, comme l'écrit Gilbert Hottois : « les

⁵⁷⁸ PASCAL, Blaise. *Pensées, op. cit.*, § « La grandeur de l'homme ».

⁵⁷⁹ *Ibid.*

⁵⁸⁰ PEIRCE, Charles Saunders. *Collected papers, op. cit.*

technosciences excèdent l'anthropologique, ou plutôt le bouclage anthropologique suivant lequel l'animal symbolique se sublime au centre de la création et au sommet de l'évolution. »⁵⁸¹, ou, encore, comme l'écrivent Deleuze et Guattari: « il y a des Devenirs non humains de l'homme qui débordent de toutes parts les strates anthropomorphes. »⁵⁸²

La mise en relation de l'émergence à la chimie pose ce problème de notre rapport au monde. Comme l'a très finement signalé Gilbert Hottois, dire que la raison est anthropologique, c'est affirmer « qu'elle ne jouit pas d'un statut onto-théologique qui la sauverait de l'empiricité de la forme de vie humaine. »⁵⁸³ Et pourtant cette anthropologisation de la raison est insuffisante car nos actes nous dépassent et le « schème conceptuel » change sans cesse !

Les considérations qui vont suivre interrogent, en prolongeant mon essai préliminaire, cette mise en relation entre un concept d'émergence et ce que font les chimistes dans le quotidien de leur métier. L'« anthro-ologisation » de la logique passe par la prise en compte de nos actions qui nous dépassent et, non seulement, et ce malgré l'intérêt qu'elle présente dans une perspective à la fois épistémologique et cognitive, par une réflexion sur la relativisation de l'ontologie dans une perspective *logothéorique*. Pourquoi ? « Car c'est toujours en marge de la *physis* et à partir d'elle que l'on symbolise, et pas simplement en marge et à partir des symboles »⁵⁸⁴. « Qu'en sera-t-il de l'homme dans un million, cent millions d'années ? » demande Hottois. Aucune tradition, aucune herméneutique, aucune mémoire symbolique ne permet de répondre à cette question⁵⁸⁵. Pourquoi ? Parce que l'émergence est inéliminable pour penser le monde comme processus ; car il n'est pas possible de prévoir ce qui se produira aussi loin de nous, parce que l'univers change, se déploie ou se contracte, parce que les formes de vie changent ; parce que nous ne sommes pas seuls avec notre pensée comme unique compagne, les « choses » agissent sur nous comme nous agissons sur elles et parce que, ajouterais-je, les modes d'accès sont inéliminables de la définition de ces choses et de nous-mêmes. A ceci près que notre capacité d'anticipation est

⁵⁸¹ HOTTOIS, Gilbert. *Entre symboles et technosciences. Un itinéraire philosophique*, Collection Milieux Champ Vallon, Paris, 1996, p. 206.

⁵⁸² DELEUZE, Gilles & GUATTARI, Félix. *Mille plateaux*, *op. cit.*, p. 628.

⁵⁸³ HOTTOIS, Gilbert. *Entre symboles et technosciences. Un itinéraire philosophique*, *op. cit.*, p. 86.

⁵⁸⁴ *Id.*, p. 211.

⁵⁸⁵ HOTTOIS, Gilbert. « Some remarks on the origin, the scope and the evolution of the notion of "technoscience" », in *The Philosophy of chemistry : Practices, Methodologies, and Concepts*, Llored Jean-Pierre (Ed.), *op. cit.*, pp. 320-330.

limitée dans le temps et l'espace, et ce malgré l'ensemble de nouveaux instruments. Hottos rajoute :

« Le lointain futur est radicalement ouvert et opaque : il défie la conceptualisation et la compréhension. Il ne se livre à aucun regard ni à aucune parole. Il est symboliquement inanticipable. Le temps de la technoscience ne se symbolise pas : le symbole ne permet pas de faire l'économie de son développement. Il manifeste l'impuissance advenue du signe, la fin de son primat, de cette époque où le Verbe providentiel pouvait avec assurance guider l'action des hommes vers l'unique fin de l'histoire. La temporalité dans laquelle opèrent les technosciences opacifie le miroir de la spéculativité et brise la boucle de l'herméneutique. Ce temps-là n'est plus philosophique. D'abord parce qu'il est plus réel que toute éternité ou que toute vision (intuition, révélation) qui feindrait l'enjamber pour en saisir le sens et donc la fin, ensuite parce qu'il est processus, processus au pluriel. Le temps de la technoscience n'est pas symbolisable, ni historicisable, du moins anticipativement. Après coup, on peut symboliser, le raconter *diversement*, et cette diversité même de la symbolisation récitative *a posteriori*, la diversité des herméneutiques du passé, collaborera à la production du futur. (...) L'époque des eschatologies, des sotériologies, des utopies, des gnosés historiques et temporelle est révolue. Pour une part considérable, notre rapport au temps n'est plus fondamentalement symbolique, mais technique et opératoire. Nous produisons le futur, nous opérons l'avenir, nous faisons le processus. Et *ce que* nous faisons n'est compréhensible, jusqu'à un certain point, qu'à très court terme. Compréhensible, c'est-à-dire sensé en fonction de notre lecture du présent et du passé. »⁵⁸⁶

Nous avons intégré à notre vie quotidienne des centaines de milliers de molécules supplémentaires en seulement quelques années et nous ignorons presque tout de leurs modes d'action sur le monde. Des pesticides contenus dans nos salades ; des inhibiteurs endocriniens présents dans nos nappes aquifères et rivières ; des nanoparticules contenues dans nos ambres solaires, désinfectants et déodorants ; des polymères en tout genre qui composent nos vêtements, objets et organes artificiels ; des antioxydants ajoutés dans les aliments contenus dans les boîtes de conserve aux « alicaments » présents dans nos yaourts ; des multiples mélanges chimiques photosensibles concentrés dans la troposphère et la stratosphère, nous savons, en somme, très peu de choses ! Comment agissent sur nous un mélange d'inhibiteurs endocriniens, de bisphénol A (corps chimique entrant dans la composition des bouteilles en plastique qui permettent de commercialiser l'eau minérale), de pesticides en tout genre et de médicaments à l'intérieur des corps humains, végétaux ou animaux ? Comment agissent-ils même à l'intérieur de la pierre, de la terre et des milieux liquides ou gazeux ? Aucun écotoxicologue, aucun chimiste, aucun minéralogiste ne peut répondre dans le détail à cette question de nos jours ! Nous commençons seulement à mettre au point des instruments, des

⁵⁸⁶ *Id.*, pp. 211-212.

concepts et des méthodes qui pourraient nous permettre d'espérer pouvoir répondre à ces questions.

Il ne s'agit pas seulement d'une modification profonde de notre rapport au temps, mais aussi, je l'ai signalé, de celle relative au rapport à l'espace car nous pouvons agir à des échelles toujours plus réduites et faire proliférer l'hétérogène au cœur d'un volume de matière jadis pensé homogène. Tout change, notre rapport symbolique et opératoire au temps et à l'espace, nos corps, nos sociétés, ce que nous appelons « environnement » et « nature », nos instruments et nos techniques. La chimie contribue fortement à ce changement par le biais des corps qu'elle produit et transforme. Gilbert Hottois évoque, à juste titre, le rapport à un futur lointain qui supplante nos capacités anticipatives et appelle de ses vœux un dépassement des façons traditionnelles de philosopher.

Nous avons tout intérêt à intégrer cette mise en garde, cette conscience de notre finitude rationnelle et pas seulement de finitude existentielle. Force est de constater toutefois que nous ne pouvons même plus anticiper un futur « à notre portée » tant les mélanges que nous produisons sont devenus complexes et nombreux ! Une pensée de l'émergence mise en relation avec la chimie doit intégrer cette situation à des fins tant épistémologiques, philosophiques qu'éthiques ; et il y a urgence car nos actions ont des effets sur la planète terre à l'échelle globale. Il y a urgence, enfin, car nos actions impliquent des souffrances et des inégalités supplémentaires parmi les peuples.

Le tout global de notre planète change de même que les parties qui le composent. *La question méréologique se déplace à des échelles de temps, d'espace, d'action et de responsabilité inédites.* L'interdépendance du tout, de ses parties et du milieu associé, ici l'espace et le cosmos, change d'échelle dans les pratiques humaines. Un nouveau problème d'articulation se pose dans le but de penser ensemble nos vies, nos actions, notre monde immédiat et celui dont la durée et la taille nous dépassent. Il nous faut inventer de nouvelles méthodes scientifiques, de nouveaux concepts, des instruments, des normes, des règles éthiques, des modes de vie en commun, bref, il nous faut repenser tout ou presque tout en rapport avec nos techniques et nos valeurs. Voilà un des principaux défis auxquels la philosophie doit faire face en intégrant la chimie à sa réflexion.

Nous assistons donc, je le répète, à une transition entre formes de bouclage qui rendent possible le renouvellement de la pensée. Les bouclages logiques ou nomologiques de nos propositions cèdent le pas au *bouclage pragmatique* de nos actions sur nous-mêmes : la fermeture auto-cohérente du symbole sur lui-même est bousculée et est même concurrencée, dans l'ordre de la pensée, par une prise en compte des effets en retour de nos productions sur

nous-mêmes. Nous devons réinventer une façon de faire tenir ensemble le symbolique et l'opérateur, *nous devons renégocier leur coexistence* tout en interrogeant notre « modernité ». La mise en relation de la chimie avec le concept d'émergence participera, selon toute vraisemblance, à l'édification de nouveaux bouclages productifs de pensée. Attachons-nous à montrer comment cette transition peut être opérée.

4.3 Clause ceteris paribus, approche formelle de l'émergence et chimie

Un corps chimique fait partie d'un échantillon, c'est-à-dire d'un collectif *situé* dans le monde. Le vide peut n'être que partiel au-dessus du flacon, dès que ce dernier est ouvert le corps entre toujours davantage en relation avec d'autres corps. Selon la réactivité des corps en présence mais aussi selon la température, la pression, la quantité des produits et la cinétique des transformations chimiques, le corps se transforme plus ou moins rapidement et le flacon qui le contenait ne contient dès lors qu'un mélange de produits. Pis, un prélèvement peut ne pas être « homogène » car, quel que soit son état physique, solide ou liquide, la surface et le cœur de cet échantillon ne sont pas exposés de la même façon au milieu associé ; il n'existe que des « degrés d'homogénéité », eux-mêmes relatifs, je l'ai signalé, à des instrumentations. Pis encore, deux « mêmes » composés peuvent provenir de fournisseurs différents si bien que leur degré de pureté, leur compacité, leur texture, les « effets de matrice », et bien d'autres caractéristiques, peuvent différer. Pis toujours, les instruments, les méthodes, les savoir-faire et les procédés peuvent varier d'un collectif de chimistes à un autre, d'un lieu à un autre, d'un type de ressource à un autre, d'un expérimentateur à un autre, d'un objectif à un autre. Pis enfin, la taille d'un composé peut influencer sa structure en fonction du procédé et des solvants métastables utilisés. Bref, la chimie est un domaine où la clause *ceteris paribus* ne semble pas d'un grand secours, ce qui limite, dès le départ, la possibilité d'une approche *purement formelle* de l'émergence en lien avec ce secteur d'activité.

L'indispensable *supposition* « toutes choses étant égales par ailleurs », *ceteris paribus sic stantibus*, implique, *ex hypothesi*, la conception d'un monde *passif en attente d'être découvert* dans un contexte expérimental qu'il s'agit de figer. Bref, l'utilisation de cette « clause » consiste à fixer tous les paramètres dont dépend une expérimentation à l'exception d'un seul afin d'élucider le rôle de ce dernier toutes choses étant égales (identiques) par ailleurs. Il peut être supposé par exemple que l'*influence* de la *variation* d'une quantité (la variable explicative) sur une autre (la variable expliquée) peut être examinée à l'exclusion de tout autre facteur dans le cadre de l'application d'un modèle théorique. Ce type

de démarche permet en l'occurrence de mettre en place un cadre d'hypothèses restrictives à propos des évolutions de certaines variables. Il devient parfois possible, selon le contexte, de considérer que certains effets sont *négligeables* ou *trop compliqués à estimer*, et qu'il *convient*, dans ce cas, de les *exclure* du *modèle* : toutes les variables autres que celles étudiées sont *considérées* comme inchangées. Cette *approximation* devrait ensuite être systématiquement justifiée, en « toute rigueur », par une étude comparative qui permet de cerner le domaine où l'utilisation du modèle est pertinente.

La clause *ceteris paribus*, indispensable à la philosophie analytique, à la philosophie de la logique, à la philosophie des sciences, aussi bien qu'aux sciences elles-mêmes, fait partie d'une démarche de *modélisation du monde*. Elle est inscrite et prend seulement *tout* son sens dans une pratique d'élucidation du monde dont le but est de régler des problèmes, d'estimer des rapports entre termes et paramètres, de définir des priorités et de trouver des réponses à notre besoin de compréhension de ce qui se passe *autour* de nous. Pas de « si et seulement si » ou de « si...alors » sans la possibilité d'une variation d'un facteur lorsque tous les autres restent invariants, et ce quel que soit le type de raisonnement, scientifique ou pas.

Toute clôture logique, je vais y revenir, ou toute clôture nomologique, suppose, *stricto sensu*, la vérification de cette clause fondamentale, la présence d'un repère fixe lorsqu'un seul paramètre varie. Même lorsque rien n'est supposé être en lien avec les « lois » *du* monde, même quand seule l'application des règles qui gouvernent l'utilisation des « outils » logiques est dite en jeu, il suffit de changer plusieurs prédicats et quantificateurs en même temps pour que toute la structure globale du raisonnement s'en trouve altérée. Je peux raisonner en termes d'*extension* dans un raisonnement logique, bref, remplacer des mots par d'autres mots qui ont la même *fonction* à un endroit donné d'une phrase et d'un raisonnement dans lesquels ils sont inclus, si la structure globale du faisceau de phrases reste étroitement ficelée. Comme l'écrit Husserl dans *Recherches Logiques* :

« Des *lois analytiques* sont des propositions absolument générales (et par conséquent exemptes de toute position d'existence, explicite ou implicite, de l'individuel) qui ne contiennent pas d'autres concepts que des concepts formels, et, par conséquent si nous remontons aux concepts primitifs, pas d'autres catégories que des catégories formelles. (...) Nous pouvons donc définir des *propositions analytiquement nécessaires* comme étant celles qui comportent une vérité pleinement indépendante de la nature concrète particulière de leurs objectités (conçues comme déterminées ou dans une généralité indéterminée), ainsi que de la factualité éventuelle du cas donné et de la valeur de la position éventuelle d'existence. (...) Dans une proposition analytique, il doit être possible de remplacer chaque matière concrète, en maintenant intégralement la forme logique de la proposition, par la forme *vide quelque chose*, et d'éliminer toute position d'existence en passant à la forme de jugement

correspondante ayant « une généralité inconditionnée » ou le caractère d'une loi. (...) Et c'est là une loi analytique, elle s'édifie purement sur des catégories logiques formelles et des formes catégoriales. »⁵⁸⁷

Le point crucial est, par rapport à mon propos, de pouvoir, comme l'écrit Husserl, « maintenir intégralement la forme logique de la proposition ». Je change les mots ou, mieux, j'introduis un concept formel qui rend possible de futures substitutions parce qu'il ne correspond pas à un *réfèrent* « concret ». Ce faisant, il peut avoir « la forme vide » : « quelque chose » et se ramener à une catégorie « purement » formelle et générale. Nous retrouvons cette idée de pureté liée à une coupure et à la prééminence du général par rapport au particulier. Elle n'est pas sans lien avec une ancienne métaphysique exprimée, entre autres philosophes, par Aristote lui-même. Le formel comme charpente du langage libère ses usagers de l'ineffable diversité des choses qui nous entourent tout en permettant la capture. Il permet des opérations : classer, comparer, substituer, ajouter, soustraire, réduire, déduire, etc. Il fait partie d'une démarche qui présuppose que, pour exprimer ce que nous percevons du monde, il faut accorder un avantage aux éléments « purement » généraux, c'est-à-dire faire entrer les références hétérogènes dans des classes moins nombreuses qui les contiennent et sur lesquelles nos opérations logiques et linguistiques agissent efficacement. Ainsi l'adverbe « purement » et les idées de simplicité et de pureté qu'il capture se trouvent-ils associés à l'idée de catégorie logique formelle dès le départ. Leur agencement permet à toute une métaphysique de se déployer, à ceci près que cette association elle-même échappe à la logique qu'elle rend possible, au sens où elle lui est extérieure si on s'en tient à la définition de la logique proposée usuellement ! Cette pureté-simplicité est rendue possible par une articulation entre des règles logiques et des présuppositions métaphysiques. Bref et avec humour, cette pureté dépend d'un mélange fertile, d'une greffe d'une métaphysique sur une pousse logique, à moins que ce ne soit le contraire.

Dans le « toute chose égale par ailleurs », un invariant structurel est supposé, au moins, au niveau logique ou grammatical. Faisons l'hypothèse de remplacer des mots les uns par les autres tout en changeant la structure du raisonnement, le cafouillage sera immédiat ! S'il est possible de changer des mots dans une phrase à l'intérieur d'un raisonnement, leur fonction

⁵⁸⁷ HUSSERL, Edmund. « Recherche III : De la théorie des tous et des parties », in *Recherches Logiques, Tome II, Recherche pour la phénoménologie et la théorie de la connaissance*, Traduit de l'allemand par Elie Hubert, Kelkel Arion L. et Schérer René, Presses Universitaires de France, 3^{ème} édition, 1993 [1961], pp. 39-39. L'insistance est celle de l'auteur. Voici quelques exemples de concepts formels proposés par Husserl (*Ibid.*, pp. 35-36) : « quelque chose, ou une chose quelconque, qualité, relation, connexion, pluralité, nombre, ordre, nombre ordinal, tout, partie, grandeur. »

doit être identique pour un type de syntaxe donné afin qu'une inférence devienne acceptable ou que la phrase soit tout simplement comprise. Les phrases étant reliées les unes aux autres à l'aide de connecteurs, les degrés de liberté de cet acte de substitution deviennent minces. Que peut vouloir dire l'expression *ceteris paribus* dans ce contexte ? Un type de mobilité interne soumise à des contraintes définies dans le cadre d'une analyse holistique qui étudie les raisonnements en termes de fonction et de structure globale ? Un degré de liberté à noyau structuro-fonctionnel constant et corrélatif à un type particulier d'analyse du langage ?

Définir la « catégorie » grammaticale d'un mot selon sa fonction n'est pas une tâche simple mais dépend de l'articulation de plusieurs critères morphologiques, sémantiques, syntaxiques et, selon le cas, de critères distributifs, lorsque l'analyse du contexte linguistique est envisagée. Aucun de ces critères n'est suffisant en lui-même, seule la prise en compte de l'ensemble qu'ils forment permet d'obtenir une identification relative et acceptable des catégories grammaticales en jeu dans un type de discours donné. De plus, ces critères ne sont pas neutres mais engagent avec eux une vision du monde, des présuppositions quant à la nature même des mots. Le critère sémantique peut par exemple impliquer la supposition *réaliste* que chaque mot nomme un élément de la réalité extralinguistique perçu par l'esprit humain. Ce faisant, il devient possible et acceptable de distinguer des substances, désignées par les noms, des processus, décrits par les verbes, des qualités des objets, exprimées par les adjectifs, et ainsi de suite. Nous nous trompons lorsque nous pensons parfois qu'il est possible de changer plusieurs facteurs en même temps dans les raisonnements considérés comme « purement » logiques ou formels car nous raisonnons alors à fonction locale et structure globale constantes. Ce couple {fonction locale-structure globale} de l'ensemble de mots et phrases reliés entre eux à l'intérieur d'un raisonnement définit ce qu'il est *acceptable* d'entendre par clause *ceteris paribus* dans ce cadre d'activité humaine particulier, et ce dans le cas même où serait tenue pour pertinente l'hypothèse, souvent défendue par certains philosophes, d'une autonomie forte de la logique par rapport à nos vies et raisonnements quotidiens. Il est possible et acceptable de moduler le « facteur mot » sous réserve que le couple {fonction locale-structure globale} du raisonnement reste identique par ailleurs. La congruence lexicale dépend d'une forme logique fixe : telle est la traduction opératoire de la clause *ceteris paribus* pour ce type de logique si nous supposons, ce qui reste discutable, que les propositions logiques sont entièrement étudiables par une analyse structurale et fonctionnelle.

Le sens que peut avoir, à un moment donné, cette clause *ceteris paribus*, devrait être rattaché aux contextes de pratiques dans le cadre desquels elle est utilisée. Cette clause ne

devrait pas être considérée comme *un axiome métacontextuel* qui permet les raisonnements mais, peut-être, comme *une* condition de possibilité d'*une* forme de conclusion d'*un* certain type de raisonnement *inclus dans le cadre d'une activité de recherche singulière*. Elle fait partie d'un ensemble d'éléments hétérogènes, pouvant varier d'un domaine de recherche à un autre, qui stabilise et normalise ce qu'il est acceptable de conclure dans un cadre de recherche particulier. Je montrerai dans un moment, quel sens, en supposant qu'il y en ait un, la clause *ceteris paribus* peut avoir en métrologie chimique contemporaine. L'intérêt d'une étude de ce que font les grammairiens et les logiciens lorsqu'ils explorent les langages quotidiens ou formels pour en comprendre l'élaboration et la possibilité d'évolution, devient donc encore plus flagrant. La notion même de catégorie grammaticale change de temps à autre, elle n'est pas figée une fois pour toute mais répond, à un moment donné, à un besoin d'expliquer les mécanismes de la syntaxe de manière plus cohérente. Les logiques elles-mêmes changent en intégrant, par exemple, des modalités ou bien les contextes dans lesquelles elles opèrent. Cet ensemble de règles, de descripteurs, de mots, de phrases ne cesse d'évoluer, il faut veiller à ne pas le figer dans la glace, à ne pas l'hypostasier.

Ce n'est pas tout ! Car ces règles, ces critères engagent également des hypothèses métrologiques et les choix méthodologiques qui leur sont associés. Considérons, afin de le montrer, un des domaines des plus formels et des plus abstraits qui soient de nos jours : l'analyse des langages informatiques. Les spécialistes de ce domaine d'activité utilisent des « analyseurs syntaxiques » qui sont des programmes dont le but est de retracer le cheminement d'application des règles de syntaxe qui ont mené de l'axiome au texte analysé⁵⁸⁸. Comment s'y prennent-ils ? Ils proposent deux méthodes qui impliquent une conception des liens entre un tout et ses parties afin d'étudier les grammaires non-contextuelles (grammaires de « type 2 » dans la hiérarchie de Noam Chomsky⁵⁸⁹). L'analyse descendante retrace cette dérivation en partant de l'axiome et en essayant d'appliquer les règles pour retrouver le texte⁵⁹⁰. Cette analyse procède en morcelant la phrase en éléments de plus en plus réduits jusqu'à atteindre les « unités lexicales ». *A contrario*, une analyse ascendante retrouve ce cheminement en partant du texte, en tentant d'associer des lexèmes en syntagmes de plus en plus larges jusqu'à ce que soit retrouvé l'axiome. Bref, nous voici replongés à l'intérieur d'un engagement métrologique où l'articulation de ces deux stratégies, ascendante et descendante,

⁵⁸⁸ AUTEBERT, Jean-Michel & BOASSON, Luc. *Transductions rationnelles : Application aux Langages Algébriques*, Masson, Paris, 1988.

⁵⁸⁹ CHOMSKY, Noam. « Three Models for the description of a Language », *I.R.E. Transactions on Information Theory*, 2, (1956), pp. 113-124.

⁵⁹⁰ AHO, Alfred V., LAM, Monica S., SETHI, Ravi & ULLMANN Jeffrey D. *Compilers: Principles, Techniques, and Tools*, Second Edition, Prentice Hall, Englewood (New Jersey), 2007 [1986].

devient déterminante. En ce sens, l'analyse des programmes informatiques n'implique pas seulement des règles et leur rigoureuse application mais aussi des techniques et des méthodes propres à l'analyse des raisonnements, des phrases, des textes, des listes de symboles ainsi que les présuppositions relatives au tout et à ses parties qui orientent cette analyse. Par ailleurs, la division proposée par Noam Chomsky d'un énoncé en syntagme nominal et syntagme verbal ne suppose-t-elle pas une hypothèse non grammaticale d'ordre méréologique dès le départ ?

La situation précédente n'est pas singulière, elle reflète l'analyse, voire la production, des logiques elles-mêmes, c'est-à-dire le travail quotidien des logiciens sur lequel une enquête épistémologique devrait être menée dans le détail. Bref, dans le domaine, la logique, que beaucoup supposent, à l'instar d'Husserl, bien souvent *indépendant de l'empirie et des autres domaines de l'action humaine*, agissent, aussi, des méthodes qui dépendent de choix conceptuels et méréologiques. Sans même chercher midi à quatorze heures, lorsque nous écrivons simplement A implique B, que je noterai : « $A \rightarrow B$ », les *parties-relata* A, B, et la l'implication « \rightarrow », d'un côté, et le tout de la proposition « $A \rightarrow B$ » lié à *l'ordre de succession*, de l'autre, sont pensés ensemble. Le *modus ponens*, « A et $A \rightarrow B$ donc B », porte son attention sur le *relata* A et la relation d'implication afin de conclure, à propos de la proposition comprise comme un « tout », à la présence de B. Le *modus tollens*, « $A \rightarrow B \equiv$ (équivalent à) $\neg B \rightarrow \neg A$ », porte son attention sur le *relata* $\neg B$ et la relation de contraposition afin de conclure à propos de « l'entité propositionnelle » que la négation du conséquent B implique « automatiquement » la négation de l'antécédent A⁵⁹¹. La contraposition exprime le fait que B est une condition nécessaire de A au sens où l'instanciation de A ne peut être obtenue sans celle de B. Bref, ce type de logique fait tenir ensemble, des ingrédients A et B (prédicats simples ou ensemble de mots agencés), des relations (implication, contraposition), des stratégies d'inférence liées au choix d'un couple {*relata* (A ou B)-type de relation et/ou d'ordre de succession}, une proposition et une conclusion qui la concerne en tant que tout {*relata*-relation-ordre de succession}. Cela suppose en outre un type de méréologie : les parties du tout ne sont pas altérées lorsqu'elles sont séparées de ce tout (A reste A, B reste B), elles conservent leur intégrité en tant que « parties » monadiques schématiques à variable libre, sachant que la conclusion du raisonnement porte sur une proposition globale « $A \rightarrow B$ »

⁵⁹¹ « *tollens* » est le participe présent du verbe latin « *tollere* » qui est traduit par ôter ou enlever en langue française ».

et non sur A et B pris isolément⁵⁹². En ce sens, cette conclusion concerne la légitimité de l'implication.

Les tautologies « A est A ; B est B ; \rightarrow est \rightarrow » permettent d'évaluer la pertinence de la proposition « A implique B ». Sans tautologie, aucune inférence logique n'est possible. Sans clause d'identité « A est A », il n'est pas possible de penser A en rapport avec B, C, D, ou quoi que ce soit d'autre. De la même façon, il devient impossible, en l'absence d'une tautologie de définir le principe de non-contradiction : « Il est impossible qu'un même attribut appartienne et n'appartienne pas en même temps et sous le même rapport à une même chose » comme l'écrit Aristote⁵⁹³ ou bien le principe du tiers exclu : « Il n'est pas possible qu'il y ait aucun intermédiaire entre les énoncés contradictoires : il faut nécessairement ou affirmer ou nier un seul prédicat, quel qu'il soit. »⁵⁹⁴ Bref, la disjonction « A ou non A » est vraie si je pose « A est A ». Que devient ce *type d'articulation rationnelle* quand A dépend de B, C, D, et E ? Que dire de A lorsque son « identité » dépend constitutivement des modes d'accès, des procédés d'instanciation, du contexte ? Que dire de A enfin quand ce dernier se transforme avec le temps ? Que nous devons changer de type de logique ? Que la clause d'identité est *corrélative* à un type de métaphysique ? Que nous devons remplacer le principe de non-contradiction par le « principe de complémentarité contradictoire » comme le suggère Lupasco en intégrant la mécanique quantique⁵⁹⁵ ?

Nous ne prenons bien souvent pas au sérieux les lapalissades, vérités sans intérêt tant elles sont évidentes, immédiates et stériles. Ce faisant, nous oublions que sans lapalissade et sans tautologie, sans la chute d'une pierre dès lors que nous la lâchons, sans l'identité « une pierre est une pierre », il n'a pas de logique et de sciences de la nature qui puissent fonctionner. Lapalissades et tautologies sont le point de départ de l'exploration rationnelle du monde et impliquent avec elles, implicitement ou explicitement, la possibilité de disjoindre un « objet » de son mode d'accès, de penser une forme d'identité *comme si* l'objet existait par lui-même et pour lui-même. Ce n'est pas tout car lapalissades et tautologies supposent également des choix méréologiques. Qu'est-ce à dire ?

⁵⁹² CASATI, R. & VARZI, A. *Parts and Places: the structures of spatial representation*, MIT Press, Cambridge (Massachusetts), London, 1999. LESNIEWSKI, Stanislas. *Collected Works*, Surma, S.J., Szrednicki, J.T., Barnett, D.I., and Rickey, F.V., eds. and trans., Kluwer, 1992.

⁵⁹³ ARISTOTE. *Métaphysique*, livre Gamma, chap. 3, 1005 b 19-20. J'ai utilisé le livre « Aristote. Métaphysique Gamma : Edition, traduction, études », traduit par Myriam Hecquet-Devienne, Editions Peeters, Louvain-La-Neuve, 2008.

⁵⁹⁴ *Ibid.*, 1011 b 23.

⁵⁹⁵ LUPASCO, Stéphane. *L'expérience microscopique et la pensée humaine*, Presses Universitaires Françaises, 1941, p. 286.

Lorsque le sodium, après le lithium évoqué précédemment, devient un ingrédient d'un raisonnement en vue d'une inférence comme c'est le cas, par exemple, dans la proposition suivante : « si je place du sodium dans l'eau alors une réaction très violente se produit », je considère que « le sodium est le sodium » et que « l'eau est l'eau », avant de penser leur réaction. Bref, je pense une relation en partant des corps-*relata*. A aucun moment, je n'écris : « le sodium, noté « Na », est le métal pouvant être obtenu industriellement par électrolyse d'une solution de chlorure de sodium à partir d'un mélange (46 % de chlorure de baryum BaCl₂, 26 % de chlorure de calcium CaCl₂ et 28 % de chlorure de sodium NaCl fondant à 550 °C) permettant d'opérer vers 600 °C avec quatre électrodes en graphite, une électrode annulaire en acier, quatre diaphragmes en toiles métalliques situés entre les électrodes pour empêcher la recombinaison entre le sodium et le chlore, et un collecteur qui est une sorte de cloche portant les diaphragmes, placé au dessus des anodes et recueillant séparément le sodium et le chlore ». Pas plus que je n'indique que : « le sodium issu de l'électrolyse contient des « impuretés » insolubles qui sont éliminées par filtration sur un treillis métallique, c'est-à-dire contenant : (1) environ 6% de calcium, dont le chlorure est partiellement électrolysé ; (2) des oxydes de sodium formés par des contacts accidentels avec l'atmosphère ; (3) des chlorures du bain d'électrolyse entraînés par le flux de sodium. » L'éclipse de la définition opératoire au profit de la tautologie « le sodium est le sodium » est un raccourci pour penser, seulement un *raccourci formel et fonctionnel*. L'« identité » du sodium dépend des opérations d'électrolyse et de purification ; bref du procédé et du milieu associé. Ce deuxième « registre d'identité » est ouvert et provisoire, et peut-être exprimé de façon efficace par l'idée, je l'ai indiqué, de faisceau de performances. La logique suppose une identité formelle « l'élément Na est l'élément Na » ; les sciences façonnent une identité opératoire. *Le défi consiste à d'articuler ces deux formes d'identité pour inférer, inventer, répondre à des besoins, expliquer, prévoir, transmettre le savoir et le savoir-faire, et faire face à ce qui nous dépasse. Identités opératoire et formelle doivent être pensées ensemble : l'opératoire stimule l'écriture formelle qui stimule de nouvelles opérations.*

Dans l'essai préliminaire, j'ai souligné à quel point les structures empiriques sont en lien avec les structures formelles dans les pratiques des nanochimistes. A la purification heuristique et modélisatrice qui isole, avec efficacité, le symbole de l'acte doit être ajoutée une démarche de médiation ! Cette médiation devant être attentive à ce qui nous dépasse, aux effets inattendus, aux conséquences en retour de notre production. Ce faisant, elle passe par l'étude des pratiques et cette étude révèle des engagements méréologiques. En effet, lorsque j'écris : « Na est Na », j'engage un type de méréologie sans pour autant l'exprimer clairement.

L'affirmation « Na est Na » suppose implicitement que toutes les parties de l'échantillon de sodium « sont » du sodium, l'échantillon « Na » est la *somme uniforme* de tous les « Na » qu'il contient et seulement cette somme. Toute partie du sodium est semblable au tout auquel elle appartient ! Cette invariance par changement d'échelle traduit l'idée de pureté par régression homogène : en sondant la matière, je retrouve les mêmes parties partout, véritable composition « fractale ». Ce « principe de composition unique » exprime qu'il existe un unique « être » correspondant à la somme ou à la « fusion » d'une certaine collection d'êtres de même nature pour lequel ces êtres sont des parties, et qui ne peut contenir d'autres parties que celles-là⁵⁹⁶. Cette méréologie est transitive : si l'atome de sodium est contenu dans un grain de sodium et que le grain est contenu dans un échantillon plus grand, alors l'atome appartient à cet échantillon⁵⁹⁷. Rom Harré et moi-même avons qualifié de méréologie C (C pour classique) ce type d'analyse⁵⁹⁸. Lorsque j'écris « l'eau est l'eau » comme j'écris « le sodium est le sodium », implique ai-je, pour autant, le même discours méréologique ? L'océan peut être considéré comme une somme de grands volumes d'eau, eux-mêmes composés de molécules d'eau ! Que faire de l'entité moléculaire à ce point de la régression ? Le sodium est sodium, mais l'eau « contient » deux éléments : l'hydrogène et l'oxygène. Pour répondre à cette question, je passerai sous silence les différentes espèces moléculaires liées à la formation de liaisons de type hydrogène (H_3O^+ , H_5O_2^+ , H_7O_3^+ , H_9O_4^+ , etc.), bref ce que j'ai appelé une « dispersion » lorsque j'ai tenté de définir un « corps chimique » dans mon essai préliminaire. Leur prise en compte n'apporterait rien de plus à mon propos mais leur absence ne l'invalide pas.

Lewis propose une méréologie basée sur des ensembles, des sous-ensembles, et des « super-ensembles »⁵⁹⁹. La fusion de tous les chats est composée de *tous* les chats *qui existent*, et de rien d'autre, affirme-t-il⁶⁰⁰ en posant que : (1) une classe est une partie d'une autre classe si et seulement si elle est une sous-classe de cette dernière ; (2) nulle classe ne possède de partie qui n'est pas une classe ; (3) la réalité est divisée exhaustivement en classes et individus ; (4) nulle classe ne peut être une partie d'un individu ; et (5) toute fusion d'individus est un individu⁶⁰¹. Je passe aussi sous silence toute discussion à propos de la distinction possible entre fusion et somme. Dans la mesure où un membre d'un élément d'un

⁵⁹⁶ SIMONS, Peter. *Parts. A study in ontology*, op. cit., axiome MA3.

⁵⁹⁷ *Ibid.*, Axiome MA2.

⁵⁹⁸ HARRÉ, R. & LLORED, J.-P. « Mereologies as the Grammars of Chemical Discourses », op. cit. LLORED, J.-P & HARRÉ, Rom. « Developing mereology of chemistry », in *Mereology and the Sciences*, Claudio Calosi and Pierlugi Graziani (Ed.), Springer, à paraître en 2013.

⁵⁹⁹ LEWIS, D. *Parts of Classes*, Blackwell, Oxford, 1991. Lewis utilise les mots « sets, subsets, supersets ».

⁶⁰⁰ *Ibid.*, p. 1.

⁶⁰¹ *Ibid.*, p. 7.

ensemble n'appartient pas, en général, à cet ensemble, l'adhésion à un ensemble ne correspond pas au même type de relation que celle qui unie les parties au tout. Il s'ensuit des deux premiers principes posés par Lewis que les fusions des individus ne sont pas des classes pour lesquelles l'adhésion en tant que membre est extensionnellement équivalente aux individus qui composent cette fusion. Ce faisant, en utilisant le concept de fusion, Lewis étend et reconfigure la méréologie de Lesniewski par le biais d'une méréologie basée sur les ensembles et les sous-ensembles⁶⁰² que Rom Harré et moi-même désignons par le vocable « méréologie S » (S pour « set » (ensemble) en anglais)⁶⁰³. Lewis suppose que cette méréologie vérifie : (1) la transitivité ; (2) le principe de composition non limitée : dès lors qu'il existe des choses, il existe des fusions de ces choses ; et (3) le principe de composition unique reformulé en termes de fusion : il est impossible que des choses identiques donnent lieu à des fusions distinctes. Il introduit par ailleurs la classe « singleton », d'extension égale à un, pour stabiliser l'ensemble de ses hypothèses en un « tout » fonctionnel d'un point de vue méréologique.

A partir de là plusieurs questions « ontologiques » peuvent être posées à propos de l'entité moléculaire « eau » : Les constituants de l'eau sont-ils les membres de sous-ensembles singletons d'un ensemble moléculaire plus vaste ? Les atomes et ions de l'hydrogène et de l'oxygène sont-ils des sous-ensembles de l'ensemble des molécules d'eau ? Si tel est le cas, chaque molécule d'eau serait alors un sous-ensemble appartenant au super-ensemble de la matière eau. Cependant, quelle serait l'intension d'un ensemble duquel deux ensembles, les deux atomes d'hydrogène et l'atome singleton oxygène, sont des sous-ensembles ?

Les réponses à ces questions ne vont pas de soi. « L'eau est l'eau », disais-je ? Voici qu'apparaît un ensemble hétérogène de principes, de concept (somme, fusion), des types de méréologie, d'hypothèses ontologiques, d'écritures logiques, pour décrire et donner un sens à la tautologie. Lapalissades et tautologies sont prises pour évidentes, ai-je écrit ? Ce n'est pas le cas de la tautologie. « A est A » n'est pas uniquement un axiome qui permet au raisonnement bien huilé de tourner en roue libre. Nous avons besoin d'être performatifs, de décrire ce A, de lui donner une représentation, un sens, pour agir collectivement sur le monde en fonction de nos besoins et objectifs. Ainsi la tautologie n'est-elle pas seulement *posée* mais se retrouve aussi *embarquée* dans un ensemble bien plus vaste d'activités humaines. C'est cet ensemble articulé qui a un sens, et non seulement l'application d'une règle de logique reposant sur une tautologie « purement » formelle. C'est à cet ensemble que la clause *ceteris*

⁶⁰² *Ibid.*, p. 74.

⁶⁰³ HARRÉ, R. & LLORED, J.-P. « Mereologies as the Grammars of Chemical Discourses », *op. cit.*

paribus est rattachée et dans lequel elle prendra tout son sens. Son analyse suppose un décentrement sur d'autres dimensions et d'autres registres. Le sodium est le sodium, l'eau est l'eau : ces tautologies peuvent très bien faire coexister des types différents de méréologie à l'intérieur d'un même raisonnement. Certes, mais pouvons-nous affirmer le contraire sans prendre le risque d'ôter leurs gonds aux grammaires des chimistes ? Si l'eau est l'eau, il n'empêche que l'eau puisse réagir pour se transformer ou transformer un autre corps. Et si identité et processus n'étaient pas aussi inconciliables qu'il n'y paraît de prime abord ! Les chimistes théoriciens, je le montrerai, utilisent certains modèles qui conçoivent les molécules isolées afin de penser leur réactivité intermoléculaire ! Comment s'effectue cette articulation ? Comment rendre compte de sa performativité sans *étonnement* ?

Je citais Fink à propos de l'étonnement au commencement de cette troisième partie de ma thèse, il est très « étonnant » en effet qu'une telle articulation soit aussi performative, de la même façon qu'il est étonnant de pouvoir penser le changement, la transformation du monde en posant au préalable une tautologie et un principe d'identité. Étonnant enfin qu'il faille attendre les débats épistémologiques autour de la relativité et de la mécanique quantique pour que reparte de plus belle la réflexion à propos de la difficulté qui consiste à penser le monde en termes d'identité et de propriétés intrinsèques. Plusieurs philosophes nous avaient mis en garde bien avant ces développements scientifiques. Héraclite, Epicure et Hegel, entre autres, ont rejeté le principe de non-contradiction, alors que Kant en a montré les limites. Les chimistes ont pourtant toujours établi des interdépendances entre les relations et les *relata* et ont toujours souligné la non-exhaustivité des matières ainsi que la dépendance de la définition d'un corps au procédé et au milieu associé.

Étonnement, disais-je ? Oui, étonnement et mieux encore, car les deux types de méréologie (S et C) envisagés sont co-dépendants dans le cas de la chimie ! Si l'ion « H^+ » et l'ion « O_2^- » sont des sous-ensembles de l'ensemble des molécules d'eau, quelle est la propriété commune qui fait d'eux les membres de cet ensemble ? Celle d'appartenir en tant que constituants à cette molécule. Par conséquent, l'application de la méréologie de type S à l'entité chimique eau dépend, en dépit de la variété de ses ingrédients, d'une méréologie de type C qui permet de comprendre la relation entre les atomes et les ions d'une part et la molécule desquelles ils sont *des parties* d'autre part⁶⁰⁴.

Faisons le point : Les règles de logique impliquent des choix ontologiques, des représentations du monde, des types de méréologie, la fixité d'un couple {fonction locale-

⁶⁰⁴ LLORED, J.-P & HARRÉ, Rom. « Developing mereology of chemistry », *op. cit.*

structure globale}, des tautologies, des principes, des *relata*, des relations, des quantificateurs, des symboles, des régimes de signes différents, mais aussi des statuts d'états de choses, et des méthodes d'analyse qui sont très hétérogènes. Étonnement enfin de voir ainsi la tautologie si *solitaire* devenir si *solidaire* d'un corpus de pratiques très hétérogènes qui traduit une fluence, un mouvement, une dynamique, une succession de traductions. L'étonnement est cet ébranlement au sein d'une stabilité qui survient en particulier lorsque nous oublions le caractère local, ouvert et provisoire, de cette même stabilité. Fink utilise cette notion pour mieux saisir le sens de l'*epochè* ; je l'utilise pour ma part à propos du *passage* des axiomes de nos logiques et des principes de nos sciences d'une forme de stabilité dans des domaines « purifiés », c'est-à-dire isolés les uns des autres, à une stabilité qui implique de nombreuses machines logiques, nomologiques, ontologiques, méréologiques et plurinormatives.

C'est dans ce cadre qu'il faut interroger le sens de la clause *ceteris paribus*, pas à pas, domaine de recherche par domaine de recherche. Tous les ingrédients que je viens de signaler dépendent du domaine étudié, la nature et le contenu des principes peuvent varier selon les contextes, de même que les conditions de véridiction et le type de méréologie engagés, mais aussi les types de *relata*, de relations, de modèles, d'objectifs, etc. Bref, la clause « toute chose égale par ailleurs » peut très bien ne pas avoir le même sens et encore moins le même rôle si la combinaison de ces ingrédients change : ferions-nous l'erreur de « juger » de la véracité et de la légitimité d'un résultat en utilisant des conditions de véridiction, des normes, des prises de position ontologiques et des raisonnements qui ne s'appliquent pas au domaine de pratique envisagé ? Comme l'écrivent Deleuze et Guattari : « Un agencement est précisément cette croissance des dimensions dans une multiplicité qui change nécessairement de nature à mesure qu'elle augmente ses connexions. »⁶⁰⁵ La clause *ceteris paribus* peut très bien avoir un sens et un statut différents selon les agencements auxquels elle contribue. N'est-elle qu'un simple « principe » en chimie ? Je ne vais pas tarder à répondre à cette question.

Rom Harré et moi-même avons, par ailleurs, évoqué deux types d'erreurs méréologiques qu'il convient d'éviter. La première consiste à attribuer à une partie une propriété-caractérisation portant seulement sur un tout en oubliant le rôle des modes d'accès et des contextes. Il s'agirait en l'occurrence d'associer un prédicat à cette clause qui ne serait valable qu'à propos de l'agencement auquel elle est intégrée. La seconde consiste à inférer que les produits obtenus à partir d'un tout par réaction chimique ou toute analyse fractionnaire sont des parties de ce même tout, en omettant, ce faisant, la transformation qui a eu lieu afin de

⁶⁰⁵ DELEUZE, Gilles & GUATTARI, Félix. *Mille plateaux*, op. cit., p. 15.

former ces parties⁶⁰⁶. Il s'agirait alors d'associer à cette même clause un statut qu'elle n'a pas en supposant qu'elle reste inchangée, qu'elle soit ou non incluse dans l'agencement étudié. D'où l'intérêt d'étudier minutieusement les pratiques chimiques et non de transposer les résultats ou les présuppositions d'un domaine à un autre de l'activité humaine. Comme l'écrivent Deleuze et Guattari : « Le repérage ne dépend ici d'analyses théoriques impliquant des universaux, mais d'une pragmatique qui compose les multiplicités. »⁶⁰⁷

Sans clause *ceteris paribus*, nul ne peut appliquer avec rigueur les raisonnements « si et seulement si » et « si...alors », bref nul ne peut définir de façon formelle un concept d'émergence sans que soit remise en cause la légitimité de sa démarche. C'est tout l'enjeu de ce passage de mon travail : si l'objet est ici d'interroger la possibilité d'une approche formelle de l'émergence en lien avec la chimie, il faut *au moins* se poser la question qui est de savoir ce que peut signifier cette clause qui sous-tend la viabilité d'un tel projet dans le cadre d'activité de la chimie et, non, passer sous silence la possibilité de sa variation selon le contexte. Il faut ainsi définir ce à quoi autorisent les pratiques des chimistes. Il s'agit d'être attentif à des *traductions*, c'est-à-dire de dénouer, autant que faire se peut, les liens entre éléments hétérogènes au sein d'un ensemble provisoirement consistant et non pas de trancher, à l'instar d'Alexandre, le nœud Gordien qui les fait tenir ensemble d'un seul et même coup de glaive. Pour ce faire, il faudra prendre ombrage des deux types d'erreurs méréologiques que j'ai précédemment soulignés et articuler les démarches de purification et de médiation.

Ce n'est pas « tout » ! Cette approche de la proposition que nous avons rappelée dépend elle-même du *type* de logique impliqué. Les conséquences à tirer d'une contradiction diffèrent de la logique classique à la logique intuitionniste ou minimale et, avec elles, change également le statut des implications « $A \rightarrow B$ » et « $\neg B \rightarrow \neg A$ » dans la proposition⁶⁰⁸. Bref, l'ensemble ne se réduit pas à l'application routinière de quelques règles syntaxiques mais intègre de multiples méthodes, choix analytiques, principes qui, ensemble, atteignent une certaine stabilité en vue de normaliser l'acte d'inférer dans un contexte donné d'application (formel, sémantique, modal, temporel, etc.)⁶⁰⁹. C'est dans cet ensemble très hétérogène, je le répète, que la clause *ceteris paribus* prend tout son sens, bref qu'elle devient « anthropologisable ».

⁶⁰⁶ HARRÉ, Rom & LLORED, J.-P. « Molecules and Mereologies », *Foundations of Chemistry*, *op. cit.*

⁶⁰⁷ DELEUZE, Gilles & GUATTARI, Félix. *Mille plateaux*, *op. cit.*, p. 23.

⁶⁰⁸ QUINE, Willard Van Orman. « Référence et modalité », in *Du point de vue logique*, *op.cit.*

⁶⁰⁹ BLANCHE, Robert. *Introduction à la logique contemporaine*, Collection Armand Colin, Paris, 1957. BLANCHE, Robert. *Le raisonnement*, Presses Universitaires de France, Paris, 1973. GAMUT, L.T.F. *Logic, Language and Meaning. Volume 1: Introduction to Logic*, The University of Chicago Press, Chicago and London, 1990. GAMUT, L.T.F. *Logic, Language and Meaning. Volume 2: Intentional Logic and Logical Grammar*, The University of Chicago Press, Chicago and London, 1990.

Poser une tautologie ne dispense pas de l'articuler à l'édifice d'activités humaines dans lequel elle prend place : l'étape de médiation peut alors commencer. Comme l'écrit Michel Bitbol : « les clés d'une compréhension des sciences sont plus vraisemblablement à chercher dans l'analyse minutieuse du « commun » des pratiques que dans l'identification du rapport que sont susceptibles d'établir les théories avec quelque ailleurs que ce soit. »⁶¹⁰ Cette remarque n'en reste pas moins pertinente à propos de la logique elle-même. L'étude des pratiques des logiciens sera plus instructive que l'identification du rapport que les principes et les règles syntaxiques sont supposés entretenir avec la « réalité extralinguistique ».

Cette clause *ceteris paribus* est le plus souvent associée par les philosophes à certaines « lois » des sciences, ou, pour utiliser une expression chère à Nancy Cartwright, aux « machines nomologiques »⁶¹¹, mais peu ou prou, aux « machines logiques » elles-mêmes, si je puis me permettre de m'exprimer ainsi. Or, il me semble, que les contraintes qui pèsent sur la construction des raisonnements en termes de cohérence, de fiabilité et de rigueur imposent, d'un point de vue fonctionnel, la présence d'un noyau invariant *et* le changement d'un seul type de facteur à la fois. Une telle description reste toujours envisageable quel que soit le type de logique considéré. La logique suppose une fixité interne, *un ordre de succession* dont dépend la conclusion du raisonnement.

Si des choix apparaissent, je viens de le signaler, à propos des critères sémantiques quant à la nature du lien entretenu par les mots avec une « réalité extralinguistique », d'autres

⁶¹⁰ BITBOL, Michel. *L'Aveuglante proximité du réel. Anti-réalisme et quasi-réalisme en physique*, Champs Flammarion, Paris, 1998, p. 20.

⁶¹¹ CARTWRIGHT, Nancy. *The dappled World. A study of the boundaries of science*, Cambridge University Press, Cambridge, 1999. Se reporter en particulier au troisième chapitre de la première partie intitulé : « *Nomological machines and the laws they produce* », pp. 49-74. Cartwright écrit : « What is a nomological machine ? It is a fixed (enough) arrangement of components, or factors, with stable (enough) capacities that in the right sort of stable (enough) environment will, with repeated operation, give rise to the kind of regular behavior that we represent in our scientific laws. » (p. 50). Cette définition suppose l'efficacité d'un arrangement de dispositifs expérimentaux et doit recourir aux « capacités » de la nature pour trouver sa propre consistance. Ce faisant, Cartwright a besoin de faire appel à la notion de stabilisation des résultats (régularité) dans des *circonstances* données. Si je retiens ici, la notion de « machine nomologique », utile à mon propos, je préfère évoquer des « préparations » scientifiques (Bitbol, *Mécanique quantique. Une introduction philosophique*, Flammarion, Paris, 1996, chapitre 2) et faire appel aux notions d'« affordances » (Harré, 1986) ou à celle de « caractérisation-propriété », telle que je l'ai définie dans l'essai préliminaire, et ce afin d'insister davantage sur le rôle des modes d'accès dans la constitution même d'un phénomène. Je débattrai de ces notions dans la dernière partie de la thèse. Je signale simplement, à ce stade de ma démarche, que Nancy Cartwright, en dépit de son insistance à propos des circonstances, me paraît prendre position en faveur d'une indépendance, au moins partielle, de ces « capacités de la nature » par rapport aux modes d'accès. En ce sens, la stabilisation (suffisante) de l'arrangement expérimental renforce l'idée de capacités, prédéterminées ou préformées, qui serait « vraie » dans ce contexte expérimental circonstancié et non « vraie universellement » pour parler avec Cartwright. La notion d'« affordance » n'évoque, quant à elle, que le complexe {appareil-monde}. Par ailleurs, comme l'écrit Michel Bitbol : « Prédiquer des propriétés d'un objet, c'est au minimum considérer la possibilité de conjointre les contextes de prédication comme horizon du discours. » (Bitbol, 1996, *op. cit.*, p. 47). Or cette conjonction et la définition de l'objet étudié sont précisément en jeu et ne vont pas de soi, en particulier dans le débat à propos de l'émergence en lien avec la chimie, quantique ou non. Par ailleurs supposer que les capacités sont toujours déjà là n'est pas supposer qu'elles co-émergent avec le mode d'accès. A suivre...

discussions, aussi bien métaphysiques que méthodologiques, ont lieu entre les experts qui élaborent les logiques à propos, par exemple, de l'existence des universaux. La question de la référence qui a tant été discutée au XX^{ème} siècle implique avec elle une analyse et une conception du monde, elle n'est pas neutre vis-à-vis du monde qu'elle implique. Au-delà de l'application presque « mécanique » de règles en vue de garantir l'*acceptabilité en tant que raisonnement logique d'une production intellectuelle*, la logique, ou, mieux, les logiques, sont le lieu de débats ontologiques majeurs qui conditionnent des choix méthodologiques à propos de l'analyse quotidienne des langages menée par les *praticiens* de ces logiques. Ainsi, la clause *ceteris paribus* peut-elle avoir un sens, même limité, dans cet autre domaine d'activité soi-disant coupé des « lois » ou des « régularités » que les sciences étudient. A cette variété de l'acte de comprendre, *acceptio* en latin médiéval, s'ajoute la nécessité d'un tenir-ensemble, d'un *consistere*, à propos d'un sens acceptable qu'il s'agit de proposer pour pouvoir penser le monde dans lequel nous vivons et communiquer ce sens entre nous. C'est au cas par cas que la clause *ceteris paribus* prendra ou pas un sens dans un secteur de l'activité humaine.

Une épistémologie attentive à ce que font les logiciens et les scientifiques avec leurs symboles, leurs règles, leurs méthodes, leurs théories et leurs instruments, peut aborder cette diversité des situations avec sérénité et en toute rigueur. Cette élaboration de bouclages, provisoires et locaux, et de dispositifs efficaces d'intégration d'une structure opératoire dans le flux hétérogène de l'expérience rend possible notre compréhension du monde. Il n'y a pas de pensée sans bouclage ; pas de variation d'un seul paramètre sans fixité, même relative. Reste à donner ensuite un sens régional, voire « cantonal », à cette clause *ceteris paribus* et, non, à la supposer, de fait, une et indivise, universelle et absolue. De la métrologie chimique aux structures formelles et phénoménologiques des nanochimistes, de la macroéconomie à la microéconomie, de la mécanique classique à la physique du chaos, des mots aux phrases, des propositions du langage aux « faits » du monde, beaucoup de chercheurs, philosophes ou scientifiques, associent les mêmes questions ou bien, de façon plus modérée, des « airs de famille ». Toujours est-il que si la question du rapport du tout à ses parties semble participer à la construction du sens que nous donnons aux « phénomènes », elle ne répond pas à chaque fois aux mêmes enjeux et problèmes, pas plus qu'elle ne fait partie des mêmes pratiques et méthodes, qu'elle n'utilise les mêmes logiques ou types d'instrumentation, qu'elle ne court les mêmes risques, et qu'elle ne sert les mêmes objectifs et intérêts.

La recherche d'une unité sous-jacente aux phénomènes changeants est un guide pour la découverte et la dynamique des sciences. Permanence à travers la variation et airs de famille sont deux démarches intellectuelles distinctes qui permettent de penser et de parler du monde

dans lequel nous vivons. La première démarche suppose bien souvent une biunivocité de la chose et du mot alors que la seconde favorise le rapprochement des cas singuliers, voire envisage la multiplicité des modes d'existence. La première focalise son attention sur une référence et le rapport de « circonscription » du concept et de la chose qu'elle implique⁶¹² ; l'autre raisonne en utilisant des « concepts à bords flous », selon l'expression chère à Wittgenstein, afin de penser la chose comme un faisceau de ressemblances et d'interférences et non comme liée à une seule et même référence⁶¹³. Ces deux approches impliquent chacune un rapport différent entre un tout et les parties qui lui sont associées. La thèse de l'identité, de l'invariant par variation, défendue notamment par Frege, suppose une référence autour de laquelle gravitent des mots et des concepts, le tout qu'ils forment est circonscrit et est posé comme prémisses du raisonnement. La thèse des airs de famille rassemble des parties qui, par leur chevauchement et leurs ressemblances, conduisent à inférer un tout : le « concept-tout » *résulte*, voire *émerge*, des parties selon le cas envisagé.

Ces deux positions correspondent, au moins d'un point de vue fonctionnel dans le cadre d'une analyse du langage, à une étape de « purification » qui consiste à concevoir un type de rapport entre un tout (référence, concept, mot, raisonnement, etc.) à des parties (concept, mot, phrase, proposition, etc.). La fixité, point de départ rigide dans la thèse de la référence, devient un point d'arrivée, variable et provisoire, dans la thèse des airs de famille. Comment penser une médiation de ces deux approches ? Comment compléter cette purification ? Réponse : En étudiant les pratiques qui entrelacent les règles de syntaxe, la clause *ceteris paribus*, et les autres principes et prémisses qui conditionnent la production intellectuelle. La médiation passe par l'anthropologisation des règles et des principes à condition de garder en mémoire le caractère inachevé et évolutif de l'édifice logique étudié.

Les raisonnements dépendent d'une fixité relative, la *clause ceteris paribus* est associée à ce besoin de fixité, son statut et son sens dépendent des autres éléments (principes, règles de syntaxes, types de grammaires et de logiques, lois, instrumentations, méthodes d'analyse, type de méréologie, conceptions du monde, métaphysiques engagées, regard porté par la société) qui tiennent ensemble dans chaque domaine de l'activité humaine afin de trouver une solution à une situation particulière et qui tentent de se maintenir face à l'imprévu et aux fluctuations.

⁶¹² WITTGENSTEIN, Ludwig. « Le cahier brun », I, § 17, in *Le cahier brun et le cahier bleu*, traduit de l'allemand par M. Golberg et J. Sackur, Gallimard, Paris, 1996, p. 150.

⁶¹³ WITTGENSTEIN, Ludwig. *Recherches philosophiques*, traduit de l'allemand par Françoise Dastur, Maurice Elie, Jean-Luc Gautero, Dominique Janicaud, Elisabeth Rigal, La Nouvelle Revue Française, Gallimard, Paris, 2004, § 71, § 108.

C'est cet ensemble que je continue à appeler « machine nomologique » avec la nuance précédemment introduite.

Cette clause devient un « outil » qui permet de refermer sur eux-mêmes les raisonnements logiques d'abord et les raisonnements nomologiques en lien avec l'expérimentation ensuite. Il s'agit de *boucler* nos propositions langagières sur elles-mêmes *comme si* elles étaient indépendantes du monde avec lequel elles sont toutefois censées être en correspondance plus ou moins étroite. Une fois un rapport biunivoque établi entre les propositions et les « faits » du monde, il faut pouvoir abstraire ces mêmes propositions de ce rapport afin qu'elles deviennent fonctionnelles seulement en lien avec des règles de syntaxe. La clause *ceteris paribus* opère ce que les chimistes appellent bien volontiers une « réaction de cyclisation », à savoir une opération de fermeture d'un composé chimique précédemment non refermé sur lui-même.

L'application de cette clause absorbe le monde et nos contraintes existentielles et rationnelles à l'intérieur d'un raisonnement par l'intermédiaire d'une *condition de permanence* : « toutes choses étant égales par ailleurs » et cette condition met l'ensemble du dispositif intellectuel en roue libre. Cette égalité requise suppose une identité dans le temps et l'espace des arrangements expérimentaux mais elle suppose aussi des « choses » reliées entre elles ou repliables les unes sur les autres. « Égalité » au sens d'identité et « choses » sont les mots clés de cette clause. Ces deux mots ne peuvent être pensés séparément dans ce contexte, ils doivent être rappelés ensemble puisqu'il s'agit précisément de faire tenir ensemble les expérimentations et les raisonnements en vue de produire une *explication* et *d'inférer des prédictions* à l'aide d'analogies et de modèles efficaces. En ce sens, je rejoins complètement Nancy Cartwright, lorsque cette dernière insiste, dans son livre *How the laws of physics lie*, sur le caractère normatif de cette clause qui permet d'expliquer et de définir quel type d'explication est acceptable ou pas⁶¹⁴.

Il me semble que la chimie peut nous aider à ouvrir davantage la réflexion à propos de la clause *ceteris paribus*. Cette égalité-identité suppose souvent que l'instrument utilisé soit une fenêtre sur le monde, un *révélateur* des phénomènes *du* monde. Dans ce cas, cette clause n'est pas neutre, purement rattachée à une description formelle et autoréférentielle qui concerne uniquement des descripteurs logiques ; elle implique une conception du rôle des instruments et pose le statut épistémologique de nos dispositifs expérimentaux. Elle peut même impliquer

⁶¹⁴ CARTWRIGHT, Nancy. *How the laws of physics lie*, Clarendon Press, Oxford, and The Oxford University Press, New York, 2002 [1983], p. 48 : « One thing that *ceteris paribus* laws do is to express our explanatory commitments. They tell what kinds of explanations are permitted. »

une conception de l'empirisme en considérant, par exemple, une correspondance entre nos sensations et la formation de concepts comme l'a souligné Nancy Cartwright⁶¹⁵ en affirmant elle-même se placer dans le sillon creusé par Rom Harré⁶¹⁶. La clause *ceteris paribus* serait-elle, pour les raisons précédemment évoquées, dépendante d'une conception « métaphysique » qui fait des instruments que nous fabriquons des « miroirs » du monde et des structures du langage un reflet des « structures du monde » ? Si tel est bien le cas alors les propositions du langage, dès lors qu'elles sont censées refléter ce même monde, sont *repliables* sur les résultats des expérimentations *sous réserve d'une clause d'identité* : la « cyclisation » entre les propositions, les instruments-miroirs et les « faits » du monde est donc réalisée ! Le raisonnement auto-suffisant du « si et seulement si » va pouvoir commencer à tourner sur lui-même tel une porte autour de ses gonds ! Tout ce travail de mise en relation entre les propositions du langage et le monde dépend de la clause *ceteris paribus* afin de poser un « si et seulement si » ou un « si...alors ». La condition de bouclage ainsi réalisée devient opérationnelle et il devient alors *possible* et *acceptable* de porter son attention, essentiellement ou uniquement, sur l'analyse logique de la syntaxe. Comme l'écrit Carnap : « La philosophie doit être remplacée par la logique de la science, c'est-à-dire par l'analyse logique des concepts et des phrases des sciences, parce que la logique de la science n'est rien d'autre que la syntaxe du langage de la science. »⁶¹⁷ Ce dernier n'hésite pas à rajouter, en rejetant le rôle de la métaphysique, que :

« Selon cette perspective, les phrases de la métaphysique sont des pseudo-phrases dont l'analyse logique révèle la vacuité ou leur violation des règles de syntaxe. Des prétendus problèmes philosophiques, les seules questions qui ont un sens sont celles de la logique de la science. Le fait de partager cette vision implique de substituer la syntaxe logique à la philosophie (p. 8). (...) La fonction de l'analyse logique est d'analyser toute la connaissance, toutes les affirmations de la science et de la vie quotidienne, afin de clarifier le sens de chacune de ces affirmations et des connections qu'elles peuvent avoir entre elles. Une des principales tâches de l'analyse logique d'une proposition donnée est de découvrir la méthode qui permette de vérifier cette proposition (pp. 9-10). »⁶¹⁸

⁶¹⁵ CARTWRIGHT, Nancy. *The dappled World. A study of the boundaries of science, op. cit.*, p. 73 : « Once we have forsaken the impressions-and-ideas theory of concept formation defended by Hume and all forms of sense-data theories as well, how are we to draw a distinction between facts about occurrent properties and ones about capacities in the first place ? »

⁶¹⁶ HARRÉ, Rom. *Laws of Nature*, Duckworth, London, 1993. HARRÉ, Rom & MADDEN Edward H. *Causal Powers: Theory of Natural Necessity*, Blackwell, London, 1975.

⁶¹⁷ CARNAP, Rudolph. *The logical syntax of language*, Kegan Paul Trench, Trubner & Co, London, New York, 1937, phrase extraite de l'avant-propos : « Philosophy is to be replaced by the logic of science-that is to say, by the logical analysis of the concepts and sentences of the sciences, for the logic of science is nothing other than the logical syntax of the language of science. » (Ma traduction)

⁶¹⁸ *Id.*, p. 8 et pp. 9-10 : « According to this view, the sentences of metaphysics are pseudo-sentences which on logical analysis are proved to be either empty phrases or phrases which violate the rules of syntax. Of the so-

Permettez-moi de citer cet autre passage de Carnap tout aussi cinglant et sans appel à propos de la métaphysique :

« Je suis bien sûr d'accord avec Quine pour dire que le problème du « nominalisme », tel qu'il l'entend, est un problème sensé ; il s'agit de la question de savoir si la totalité de la science de la nature peut être exprimée dans un langage « nominaliste », c'est-à-dire ne contenant que des variables d'individu dont les valeurs sont des objets concrets, non des classes, des propriétés, et autres choses semblables. Je doute pourtant qu'il soit judicieux de transférer l'étiquette « nominaliste », héritière d'un vieux problème métaphysique, à ce nouveau problème, qui appartient à la logique ou à la sémantique. (...) Je préférerais éviter le mot « ontologie », s'agissant des entités qu'on reconnaît en introduisant des variables. Cette façon de parler me paraît pour le moins trompeuse ; car on pourrait la comprendre comme impliquant que la décision d'utiliser certains genres de variables doit être fondée sur des convictions ontologiques, métaphysiques. »⁶¹⁹

Il y a cependant un problème ! Ce qui est *nécessaire* dans cette approche n'est pas, contrairement à ce qui est admis, une « loi » du monde ou les règles de syntaxe elles-mêmes, mais seulement une *condition de production* d'une conclusion d'un raisonnement d'un certain type sans laquelle la conclusion du raisonnement perd sa pleine validité et légitimité. En ce sens, la clause *ceteris paribus* est *nécessaire* à toute approche formelle, elle est « toujours vraie » indépendamment de toute « donnée » de l'expérience. A ceci près que la définition de ce qui est *nécessaire devient pragmatique* et ne concerne plus une caractéristique qui aurait quelque chose à voir avec le monde tel qui serait en tant que tel, c'est-à-dire qui aurait quelque chose à voir avec les propositions *vérifiées* de la science elles-mêmes en rapport biunivoque avec le monde. La clause *ceteris paribus* est une condition de possibilité de l'efficacité et de la pertinence des productions logiques et nomologiques dont le statut et l'objet peuvent varier selon les contextes. Avec elle, les raisonnements peuvent tourner ; sans elle, la machine logique ou nomologique s'arrête en raison d'une « panne tautologique » ou d'un « panne inductive » quasi immédiate. Comme l'écrit Quine : « Les critères qui guident

called philosophical problems, the only questions which have any meaning are those of the logic of science. To share this view is to substitute logical syntax for philosophy. (...) The function of logical analysis is to analyse all knowledge, all assertions of science and of everyday life, in order to make clear the sense of each such assertion and the connections between them. One of the principal tasks of the logical analysis of a given proposition is to find out the method of verification for that proposition. » (Ma traduction)

⁶¹⁹ CARNAP, Rudolph. *Signification et nécessité*, traduction française de François Rivene et Philippe de Rouilhan, Gallimard, Bibliothèque de philosophie, Paris, 1977, pp. 101-102. Texte original : *Meaning and Necessity. A Study in Semantics and Modal Logic*, The University of Chicago Press, Chicago, 1947. La traduction est celle proposée par François Rivene et Philippe de Rouilhan. Je me suis référé au texte original pour apprécier les fluctuations liées à la traduction.

notre appréciation des modifications basiques du schème conceptuel ne doivent pas être des critères réalistes mais des critères pragmatiques. »⁶²⁰

Et si l'effectivité de nos raisonnements était liée, au contraire, à une métaphysique sous-jacente et non, seulement, à la logique elle-même supposée sans ancrage dans le monde « concret » ? Et si notre besoin de repérer des « choses » fixes dans un monde peuplé d' « objets » passifs en attente d'être découverts par des appareils-miroirs rendait acceptable et possible la circularité productive de nos raisonnements ? Et si la clause *ceteris paribus*, dont le sens est supposé indépendant de tout contexte⁶²¹, axiome parmi les axiomes, ne pouvait acquérir sa pleine acceptabilité et signification seulement à l'intérieur d'une vision du monde, bref d'une métaphysique qui implique des choses passives, des « faits » du monde, des instruments-miroirs, des modes d'accès éliminables, des normes, des règles de syntaxe, des propositions, des expérimentations, des principes, des choix méréologiques et méthodologiques, des hypothèses *ad-hoc* et une conception de la vérification en science, c'est-à-dire *une* conception de la vérité ? Et si c'était l'ensemble de ces éléments hétérogènes qui seul donnait un sens à la clause *ceteris paribus* dans un contexte de pratique donné et non son caractère « universel » ou le seul cadre supposé atemporel et transcendant des *règles* formelles ? Et si, encore, les « faits » n'étaient pas « donnés » mais « co-construits » par le biais de nos actions sur autre « chose » que nous-mêmes ? Et si, toujours, ces raisonnements étaient bien plus « ouverts » à notre vécu qu'il n'y paraît ? Et si, enfin, le « phénomène » ne désignait plus quelque chose d'indépendant des circonstances instrumentales de sa manifestation comme je l'ai montré dans mon essai préliminaire ?

« Le fait de partager cette vision implique », pour reprendre les termes de Carnap, d'autres visions du monde qui tiennent ensemble et, non, seulement, des règles à appliquer, « toutes choses égales par ailleurs ». Au moment même où Carnap exclut la métaphysique, il semble oublier que la production de règles de syntaxe et que l'instauration d'une biunivocité entre les faits et les propositions du langage dépendent de présuppositions, de certitudes au sens où Wittgenstein utilise ce terme, de choix et de méthodes qui auraient, peut-être, pu être tout à fait différents si notre parcours sur terre avait lui-même été différent. Bref, il oublie que notre idée de la nécessité dépend de l'idée que nous nous faisons de la contingence et que notre idée de la contingence dépend du *type* de nécessité qui est pensé, à un moment donné, pour résoudre un problème. Ce faisant, il oublie que les quatre sommets du carré des modalités

⁶²⁰ QUINE, Willard Van Orman. « Identité, extension et hypostase », in *Du point de vue logique*, op. cit., p. 122.

⁶²¹ En ce sens, l'expression « toutes choses étant égales par ailleurs » aurait le même sens dans tous les domaines. J'ai précisé un sens possible en logique, je montrerai bientôt qu'en chimie un autre sens peut être associé à cette clause, ou, plus exactement, à la fixité nécessaire à l'opérationnalisation de cette clause.

sont interdépendants et se définissent mutuellement et de façon holistique, et ce tant à propos de leur extension que du point de vue de leur intension. Comme l'écrit Husserl : « [D]es termes corrélatifs se postulent l'un l'autre réciproquement, ils ne peuvent être pensés ni exister l'un sans l'autre. »⁶²²

Ainsi Carnap raisonne-t-il à partir de modalités « purifiées » et non « médiées » ou « médiatrices ». Son raisonnement est incomplet car il n'envisage qu'un aspect du problème : étudier le bouclage syntaxique, abstraction faite des contextes dans lesquels ces règles sont utilisées et prennent sens. Le contexte compte cependant, il n'est pas un simple décor, un tableau posé au mur d'une salle de conférence. Le fond et la forme, le contexte et les règles sont liés : les séparer systématiquement reviendrait à défendre une hypothèse méréologique qui ne peut, au plus, qu'être localement pertinente et efficace, ni plus ni moins. Il importerait de compléter l'approche proposée par l'empirisme logique par l'étude des façons de faire des acteurs engagés dans l'utilisation et la production de ces mêmes règles et de montrer comment l'approche formelle peut *tenir avec* l'ensemble des réalisations humaines en proposant une approche épistémologique plus ouverte. Comme l'écrit Meyerson : « On ne peut faire de la science, ni parler science, sans inclure comme substrat un ensemble de suppositions sur l'être. »⁶²³ Meyerson n'hésite d'ailleurs pas à rajouter à titre d'exemple : « On ne peut, évidemment, concevoir une énergie calorifique, une entropie ou une accélération, sans penser aux *choses*. En d'autres termes ce que l'interprétation ajoute aux données mathématiques, c'est proprement de l'ontologie. »⁶²⁴ Pas plus, rajouterai-je bien volontiers, que nous ne pouvons concevoir une réaction chimique *sans supposer* que les corps chimiques *sont* actifs et *capables d'agir*, ne serait-ce qu'à titre d'hypothèse permettant aux explications chimiques d'être pertinentes et efficaces. Meyerson précise :

« Car, nous le savons, les lois, contrairement à ce qu'affirme le positivisme, ne contiennent pas que des rapports : elles contiennent ou, du moins, elles impliquent des supports, des suppositions sur l'être, et il est tout à fait chimérique de vouloir les dégager de cet élément inhérent. »⁶²⁵

Cette association du support et du rapport est particulièrement pertinente en chimie en raison de la codéfinition des relations et des *relata*. Avant l'idée de sous-détermination de la théorie par l'expérience défendue par Quine, Meyerson, auquel Quine se réfère bien

⁶²² HUSSERL, Edmund. « Recherche III : De la théorie des tous et des parties », in *Recherches Logiques*, Tome II, *Recherche pour la phénoménologie et la théorie de la connaissance*, op. cit., p. 36.

⁶²³ MEYERSON, Emile. *De l'explication dans les sciences*, op. cit., p. 632. Le chapitre 15 du livre IV intitulé « La science et les systèmes philosophiques » est particulièrement évocateur de l'inséparabilité de la science et de l'ontologie selon Meyerson.

⁶²⁴ *Id.*, p. 660. L'usage de l'italique marque l'insistance de l'auteur.

⁶²⁵ *Id.*, p. 677.

volontiers, avait écrit : « Incapable de fixer son choix entre les systèmes, la science, tout en ne pouvant pas se passer de métaphysique, se trouve cependant au fond, à l'égard de celle-ci, comme dans un état d'indifférence ou, si l'on veut, d'ataraxie. »⁶²⁶. Je pense qu'il en est également ainsi, au moins partiellement, en analyse formelle et en logique. Certains philosophes et scientifiques font *comme si*, et ce en étant de plus intimement persuadés, la métaphysique était totalement disjointe de la science et de la logique. Cette hypothèse vient de l'accord, chaque fois surprenant, de certaines de nos méthodes scientifiques avec ce que nous appelons les phénomènes *du monde* : « Incroyable à quel point les mathématiques collent à la réalité du monde dans lequel nous vivons ! » ; « Incroyable à quel point nos logiques sont efficaces pour penser le monde ! » ; nous entendons ou lisons tous de telles affirmations. Ces phrases sont des énoncés provenant d'une induction : nos raisonnements logiques conduisent *parfois* à des prédictions *efficaces*. La généralisation prend ensuite le relais. Ces allégations supposent une coupure entre nos facultés « internes » d'une part, et le monde « externe » d'autre part. Bref, il s'agit de penser l'établissement d'un lien entre le sujet et l'objet comme s'ils étaient préconstitués en accordant, ce faisant, toute primauté aux *relata* dans le cadre d'une métaphysique qui défend un type de correspondance entre le monde, nos sensations, nos expérimentations et nos concepts.

Cette réification conditionne le bon fonctionnement de notre langage et la pertinence de nos propos logiques et nomologiques. Dans *La poursuite de la vérité*, Quine ose même affirmer que : « la réification contribue aux connexions logiques entre l'observation et la théorie en resserrant le dispositif des fonctions de vérité. »⁶²⁷ L'épistémologie a pour objet d'étudier ces « conditions de vérité » et la façon avec laquelle une induction est généralisée, c'est ce que fait Nancy Cartwright par exemple en évoquant la notion de machine nomologique et la nécessité d'un recours aux capacités de la nature, c'est ce qu'a tenté, avant elle l'émergentiste britannique Mill en proposant une logique qu'il voulait centrée uniquement sur les faits. Une fois que la machine tourne, son rendement peut être élevé pour une activité donnée : l'accord intersubjectif en vue de produire un sens et de répondre à nos besoins existentiels fera le reste. Ce faisant, ces phrases qui célèbrent la surprenante adéquation de l'abstrait et du concret engagent une vision du monde et retrouvent, sous la forme d'une conclusion, ce qu'elles présupposaient dès le départ : le rapport d'un sujet et d'un objet indépendants l'un de l'autre. Elles sont donc tautologiques en raison de leur ontologie et

⁶²⁶ *Id.*, p. 683.

⁶²⁷ QUINE, Willard Van Orman. *La poursuite de la vérité*, traduit de l'anglais par Maurice Clavelin, Éditions du Seuil, L'ordre philosophique, Paris, 1993, p. 54. La version originale a été publiée sous le titre *Pursuit of Truth* par Harvard University Press en 1990.

de leur méréologie implicites ! Elles supposent le tout {sujet-objet} étudiable en parties séparées {sujet plus objet, isolés l'un de l'autre}. Or une propriété-caractérisation du tout n'est pas forcément une propriété-qualification des parties !⁶²⁸

La logique serait donc, à en croire Carnap et tant d'autres avant et après lui, affranchie de toute métaphysique une fois lavée, purifiée, bref une fois pimpante et prête à l'emploi. Le philosophe serait ainsi l'ouvrier méthodique d'une catharsis, un véritable agent de purification ! Cette horreur de la métaphysique, ce besoin d'un rationalisme sans borne répondent à des abus du passé, à des formes de despotisme, à un besoin d'affranchissement par rapport à l'occulte et au flou, à une exigence d'affirmer un type unique de véridiction afin de normaliser « l'Objectivité » et pour célébrer, à l'intérieur d'un type de société, la séparation des pouvoirs. Cette horreur de la métaphysique, ce besoin de rationalisme « sans faille », dis-je, ont des histoires comme vous et moi, et, à l'instar de Protée, prennent de multiples formes. Il est possible d'en rendre compte en échappant cependant à la démarcation hégémonique entre ce qui est « Scientifique » et ce qui ne l'est pas, démarcation qui place les Experts d'un côté, les « Amateurs » et les « Charlatans » de l'autre. Des abus, oui il y en a eus et il y en aura. Il y a toujours ceux qui exploitent la détresse et la souffrance des autres, il y a toujours des despotes et des gens malhonnêtes y compris aux royaumes des sciences et de la philosophie. Il faut être vigilant et résister à cette méchanceté et à cette malhonnêteté, peut-être est-ce même une des tâches des plus significatives de la philosophie ; toujours est-il qu'il est impossible de rendre compte des types de logique sans faire appel à des choix métaphysiques à un moment ou à un autre de leur analyse. La recherche de « la » vérité ne doit pas conduire au despotisme, à l'écrasement des types de véridiction par une seule et même Référence avec un grand R, devenue alors le seul véritable « étalon » d'une objectivité incontestable. Il s'agit, au contraire, comme je l'ai souligné dans mon avant-propos en me référant à Isabelle Stengers et Prigogine dans *La Nouvelle Alliance*, de « respecter », ou d'« apprendre à respecter », les autres formes de véridiction, de savoir et de vies tout autant. « Vérité du relatif », une fois de plus !

Je propose de prendre un dernier exemple, fort intéressant pour notre discussion à propos des approches formelles et de la régionalisation du statut de la clause *ceteris paribus*. Revenons en Grèce trois à quatre siècles avant Jésus Christ. Les stoïciens ne comparaient-ils pas leur système à un œuf dont la coquille était la logique, le blanc, la morale et le jaune, la

⁶²⁸ HARRÉ, Rom & LLORED, Jean-Pierre. *Molecules and mereology*, op. cit.

physique⁶²⁹ ; logique, morale et science dépendant toutes trois d'engagements métaphysiques aussi bien que de séquences normalisées de successions valides ? La métaphore holistique de l'œuf ne souligne-t-elle pas à quel point le couplage de la logique à la métaphysique est vital afin qu'éclore un organisme vivant ?

Dans son livre *Etudes de Philosophie Ancienne et de Philosophie Moderne*, Brochard a montré à quel point ces logiques stoïciennes différaient de la logique d'Aristote, entre autres points, en raison de leur nominalisme⁶³⁰. *Faut-il affirmer que l'attribut est compris dans le sujet, ou que le sujet est contenu dans la classe d'êtres représentés par l'attribut ?* Cette question n'a cessé d'être débattue par les logiciens d'époques diverses en particulier à propos de la traduction du syllogisme hypothétique en syllogisme catégorique⁶³¹. La réponse de Zénon de Citium et Chryssipe est claire : ni l'une ni l'autre de ces réponses n'est acceptable. Pourquoi ? Car la logique ne traite pas, selon eux, de genres qui contiennent des espèces ou des concepts définis par des différences spécifiques. Le raisonnement porte, au contraire, sur des *individus* et des *groupes de qualités* liés selon des lois nécessaires. Je ne peux m'empêcher ici, permettez-moi ce rapprochement plutôt inattendu, de relier cette notion de groupes de qualités à celle de « groupes de relations » proposée par l'émergentiste britannique Lewes dont le texte possède une tonalité résolument *nominaliste*. Les groupes de qualités dépendent des groupes de relations, bref des lois et de leurs combinaisons dans une « collocation » donnée. La logique des stoïciens repose, dès l'époque du Portique, sur l'hypothèse que si une chose présente toujours une certaine qualité ou un groupe de qualités, elle présentera aussi la qualité ou les qualités qui *coexistent* toujours avec les premières. Selon cette *perspective*, il n'est plus question de genre, ni d'espèce, ni d'essence. La définition d'un « être » devient une *énumération* des caractères propres à chaque être, en ce sens comparable aux prescriptions opératoires de Peirce. La logique du « et...et...et » peut alors prendre place. Comme l'écrivent Deleuze et Guattari : « Il y a dans cette conjonction assez de force pour secouer et déraciner le verbe être. »⁶³² Il y a assez de force en tout cas pour déloger toute généralité. Il n'y aurait pas de sciences que de général, mais seulement des individus : les taxonomies indispensables à la science viendraient après.

⁶²⁹ CHOURAKI, Pierre. *Philosophie gréco-latine*, Editions France Loisirs, Collection « Philosophies », Paris, 2000.

⁶³⁰ BROCHARD, Victor Charles Louis. *Etudes de Philosophie Ancienne et de Philosophie Moderne*, Édition Félix Alcan, Paris, 1912. J'ai travaillé à partir d'une version publiée par Nabu Press en 2011.

⁶³¹ CEVOLANI, J. *Notes sur diverses questions de logique formelle*, Revue néo-scholastique, 14^e année, N°53, 1907, pp. 65-80. J'ai travaillé à partir de la version consultable gratuitement sur la toile à l'adresse suivante : http://www.persee.fr/web/revues/home/prescript/article/phlou_0776-5541_1907_num_14_53_2088.

⁶³² DELEUZE, Gilles & GUATTARI, Félix. *Mille plateaux*, *op. cit.*, p. 36.

Cette énumération, selon Brochard, « n'indique pas la différence spécifique : elle compte les différences »⁶³³, et ce par le biais de propositions composées, voire composites, conditionnelles ou disjonctives. Dans cette perspective « comptable », les notions générales, si chères à Aristote, ne correspondent plus à rien de prééminent. Si seuls les individus sont réels, la proposition doit exprimer cette réalité et non un prétendu rapport de convenance ou de disconvenance entre deux idées, ou entre un individu et une idée. Lewes proposera plus tard une théorie du sentir pour penser le rapport de l'idéal et du réel et la différence, je l'ai signalée, entre *ce qui est* et *ce qui apparaît*. Toujours est-il que Zenon, Chryssipe et Lewes font tenir ensemble, dans des réseaux à chaque fois singuliers et avec des objectifs différents, une forme de réalisme, un type de nominalisme, et la prise en compte des « lois » nécessaires de la « nature ».

Si tel individu possède telle qualité, alors une autre est donnée en même temps. Il ne s'agit pas, dans ce cadre de pensée, de relations entre concepts, mais d'un ordre de succession entre choses concrètes exprimé par le biais de lois de la nature. Comme l'écrit Brochard : « Un rapport de succession constant ou de coexistence est substitué à cette existence substantielle, impliquant l'idée d'entités éternelles et immuables, admise par tous les socratiques. En d'autres termes, l'idée de loi remplace l'idée d'essence. »⁶³⁴ Les stoïciens gardent l'idée d'invariance d'un rapport de succession entre événements et celle de coexistence de qualités afin de penser le monde et la science. Cette succession, véritable pierre de voûte de ce type d'articulation, est supposée *nécessaire*. A l'idée de l'universel se substitue l'idée du nécessaire : il n'y a de science, non pas que du général, mais que du nécessaire ! Question : Comment justifier cette hypothèse ? Réponse : En sortant de la logique et en faisant encore plus des choix d'ordre métaphysique. Ce faisant, les stoïciens proposent graduellement une articulation entre l'affirmation que la nécessité est *dans* les choses et une définition du signe : entre le signe et la chose qu'il désigne, il y a un rapport de nécessité. Le signe n'est pas une copie de la chose, il en *révèle* la signification, il y a un rapport de *traduction* entre eux, ce rapport étant nécessaire. Signe et chose dépendent mutuellement l'un de l'autre, si la chose disparaît, le signe s'évanouit, il faut donc penser le couple {signe-chose} et non chaque partie séparément ; encore et toujours une forme de méréologie...

Comment justifier cette nécessité ? En supposant de façon circulaire que la raison est dans l'univers et qu'elle agit toujours en vue du meilleur : la raison est donc la nécessité, elle se

⁶³³ BROCHARD, Victor Charles Louis. *Etudes de Philosophie Ancienne et de Philosophie Moderne, op. cit.*, p. 223.

⁶³⁴ *Ibid.*, p. 226.

découvre elle-même par la science. Comment est-ce justifiable, dis-je ? En se référant à une *accumulation* d'expériences faites par tout le monde, bref à un « empirisme » incontesté, non réfléchi, qui n'est pas sans rappeler, en partie seulement, un type de certitude très wittgensteinien ! Cette justification repose sur une certitude incontestable, fondamentale, non d'abord rationalisée, non immédiatement soumise à ordre et méthode, qui fonde ensuite une induction *per enumerationem simplicem*. Ce fondement inébranlable du quotidien du collectif humain est associé à une méthode de découverte recourant à l'hypothèse, sachant que la vérité de cette dernière est confirmée par les conséquences qu'elle implique. Bref, les stoïciens ont construit une logique sur la base d'une métaphysique plutôt nominaliste, d'une certaine définition du rapport entre le signe et la chose, d'un recours à une évidence sensible, d'une théorie de la vérité centrée sur la vérification des hypothèses par la sensation ou l'expérience et dont l'évolution a largement dépendu de la farouche opposition des épicuriens en quête d'une méthode expérimentale plus sophistiquée, et enfin sur la base d'une supposition selon laquelle les lois de la nature sont immuables et nécessaires en vertu de la raison souveraine et parfaite. En découvrant les lois, notre raison se retrouverait elle-même dans la raison universelle. Nous sommes au cœur d'un réalisme nominaliste et d'un empirisme intégral : l'individu se donne tel qu'il est, il inscrit sa marque et sa vérité dans l'âme du sujet qui en propose une « représentation compréhensive ». Le monde et Dieu deviennent alors coextensifs, tout est régi par une rationalité universelle qui a pour nom le Destin, nœud de causes ne laissant rien au hasard, Providence en vue de l'harmonie du tout. Comme l'écrit Chouraki à propos de cette harmonie : « L'homme fait partie de ce tout. Son âme est une étincelle de l'âme divine. »⁶³⁵ La logique nominaliste et empirique se trouve associée à une physique panthéiste-immanentiste et est articulée à une morale : être libre, c'est adhérer volontairement à l'harmonie entre le cosmos et l'individu. Tout individu se réalisera lui-même s'il accepte cette nécessité et s'il participe lui-même à la bonne marche du Tout. La sagesse ne va pas de soi, elle devient ascèse et redressement auxquels seront graduellement associées une morale de la modération et de la précaution ainsi qu'une nouvelle conceptualisation par Marc Aurèle de l'égalité des hommes à l'intérieur d'une même communauté⁶³⁶. C'est l'œuf tout entier qu'il faut considérer et non sa coquille logique sans la physique qui compose le jaune et encore moins sans le blanc qui en exprime la morale. C'est même, les multiples entrelacs entre ces trois composants qu'il faut prendre au sérieux pour

⁶³⁵ CHOURAKI, P. Philosophie gréco-latine, op. cit., p. 215.

⁶³⁶ *Ibid.*, p. 222.

aborder l'étude des logiques stoïciennes, et non le seul type de syllogisme hypothétique qu'ils utilisent, bref la seule évocation de leurs formalismes.

Comment comprendre que pour ce type de logique, l'objet propre du raisonnement n'est pas d'affirmer une ressemblance, mais bien de passer de cette ressemblance à une autre qui lui fait suite dans le temps, sans prendre au sérieux la métaphysique qui lui est corrélative ? Comment comprendre encore que dans le syllogisme stoïcien, il n'y a pas de rapport d'inclusion ou d'exclusion entre des concepts, mais un rapport de concomitance ou de séquence entre qualités particulières, sans se référer à leur métaphysique, leur physique et leur morale ? Comment comprendre enfin que le signe n'est pas, comme dans le syllogisme classique, une identité mais une séquence nécessaire, sans penser le réseau global à l'intérieur duquel un type d'empirisme et de rationalisme se constituent mutuellement ? Comment faire sinon ? En étudiant les formalismes stoïciens du seul point de vue formel ? En évaluant ces mêmes formalismes à l'aune de la logique formelle contemporaine ou de toute autre époque ? Pis, en méprisant ces formes de logique et en leur refusant le droit d'être reconnues comme des logiques formelles, bref de véritables logiques à part entière ?

Ayons, au contraire, le sens du détail et gardons en mémoire que nous subsumons sous le nom de logique stoïcienne un ensemble bigarré de logiques qui partagent, dans le meilleur des cas, un certain air de famille. L'articulation que je viens de proposer ne reflète pas, comme le souligne Brochard, le Portique tout entier et encore moins le moyen stoïcisme ou le stoïcisme impérial. De la même façon que lorsque les philosophes contemporains parlent « d'émergentisme britannique », ils proposent toujours une reconstruction et des rapprochements menés *a posteriori*. A y regarder de plus près, les différences de styles, d'intérêts et d'hypothèses reprennent le dessus. D'où encore, à mon sens, la modestie, la rigueur, la prudence et le respect qu'impose une étude attentive des pratiques, quelle que puisse en être la difficulté et quelles qu'en soient les limites. Cette approche sera au moins complémentaire des autres approches, et sera comme libératrice et initiatrice d'autres projets de recherche. Mais là encore, nous retrouvons la complémentarité des deux raisonnements méréologiques différents. Dans le premier d'entre eux, les stoïciens ou les émergentistes britanniques prévalent comme un ensemble, un tout qui est le résultat d'un chevauchement, de rapprochements, et d'interférences ; dans l'autre, les différences entre individus sont au centre de l'enquête. Il manque l'étude des effets du tout sur les parties qui le composent, c'est-à-dire les effets du collectif et du monde sur les individus qui composent ce tout, les effets du mouvement intellectuel dans son ensemble sur un philosophe particulier ; bref l'étude des

émergences rendues possibles par un tout constitué en devenir et en prise avec ce qui le dépasse.

Que penser donc de la tentative de Carnap ? Certainement, qu'elle a rendu possible un travail important de purification, qui, en dépit de sa rigueur, de sa grande qualité et des perspectives philosophiques qu'elle a contribué à ouvrir, doit être réassociée à un travail de médiation en vue de penser, par exemple, le rapport entre l'idéal et le formel pour parler avec Lewes ou de réinvestir, à nouveaux frais, des partages entre types d'épistémologie, entre types de raisonnement (analytique, synthétique), entre objet et sujet préconstitués, et entre de nombreuses autres frontières qu'il devient urgent de repenser. Il ne s'agit pas de tout mélanger, la logique, la morale, la science, *et cetera* ; ou, pis, de tout niveler à l'eau tiède. Il ne s'agit pas de tout *déconstruire* ! Il s'agit d'explorer les réseaux, les fléchages, les maillages, les bouclages et d'interroger une type de consistance, les conditions d'une persistance, l'instauration d'un ensemble de « co-constitutions ». Comme l'écrit Brochard :

« Il est vrai que la question de l'origine des idées n'appartient pas en propre à la logique : elle lui est extérieure ou antérieure ; c'est le droit strict du logicien d'envisager les concepts une fois formés, de quelque manière qu'ils soient formés. Cependant, à y regarder de plus près, la logique n'est pas une science entièrement indépendante : il faut, pour qu'elle soit solidement établie, que la question de l'origine des idées soit résolue, au moins à titre de prolégomènes. En fait, tout logicien a une opinion sur cette question, fût-ce une pensée de derrière la tête, et de cette opinion dépend la conception qu'il se fait de la logique. Négliger cette question, prendre les idées toutes faites, telles qu'elles sont dans l'esprit, confondre celles qu'il construit entièrement *a priori* (s'il y en a de telles) et celles qui lui sont au moins suggérées par l'expérience, c'est se priver du moyen de distinguer sûrement celles qui sont bien formées de celles qui sont fausses ; les mettre toutes sur le même pied, sans se soucier de leur provenance, sans leur demander leurs titres, c'est-à-dire sans les confronter avec les faits, c'est s'enfermer dans un monde artificiel où l'esprit ne pourra que travailler à vide et se consumera en stériles efforts. C'est précisément parce qu'elle a coupé ses communications avec le monde réel et s'est confinée dans un orgueilleux isolement que l'ancienne logique a été convaincue d'impuissance et qu'elle est tombée dans un juste discrédit. La logique est bien libre de se constituer dans l'abstraction pure, et elle ne cesse pas pour cela, au point de vue formel, d'être rigoureuse ; mais elle est inutile, si elle n'a pas réglé ses concepts sur la réalité, et, comme une horloge sans balancier, elle joue follement. »⁶³⁷

Je resterai, une nouvelle fois, très distant par rapport à cette notion « d'abstraction pure » défendue ici par Brochard. Il n'en reste pas moins vrai qu'il souligne avec clarté cette dépendance de la logique et des faits. La distinction du vrai par rapport au faux nécessite un

⁶³⁷ BROCHARD, Victor Charles Louis. « La logique de J. Stuart Mill », in *Etudes de Philosophie Ancienne et de Philosophie Moderne*, op. cit., pp. 384-445, en particulier pour la citation pp. 420-421.

type de rapport entre les règles de logique, les faits du monde, les concepts et les mots : leur rapport instaure un type de vérité, dirions-nous de nos jours. C'est le tout qui prend sens dans un milieu associé, et non chaque partie individuelle coupée du reste. Ce faisant, Brochard met l'accent sur le contexte dans lequel la logique devient intelligible. Il montre par exemple que si la « Logique » de Port-Royal, mot qu'il écrit avec une majuscule, dit quelques mots rapides sur l'origine des idées, et si elle accepte de faire une place au sens, elle n'en privilégie pas moins les concepts que la pensée produit, selon elle, de façon *a priori*. Cette logique propose une théorie de la définition qui ne distingue pas les concepts mathématiques des idées générales dont l'origine sensible ne saurait pourtant, toujours selon Brochard, être contestée. Elle ne distingue pas davantage le syllogisme mathématique, dont les prémisses sont considérées comme *a priori*, du syllogisme empirique, dont les prémisses sont, nous rappelle Brochard, des propositions contingentes. La logique de Port Royal ne se préoccupait pas des rapports des idées avec la réalité, car elle considérait que la réalité était la somme des idées. Si ce type de réalisme serait aujourd'hui qualifié d'idéalisme, il n'empêche qu'il reflète une situation déjà ancrée à l'époque médiévale, à savoir, comme le souligne Brochard, la prévalence de l'idée. « Et pourtant » comme l'écrivait Lévinas, ce fameux « et pourtant » qui, soit dit au passage, a tellement rendu l'œuvre de Lévinas si pleine de subtilités⁶³⁸ ; « et pourtant », dis-je, à y regarder de plus près, comme le fait Brochard, la logique de Port Royal puise ses sources dans les faits. L'étude des textes situés à la fin de la seconde partie montre que les genres connus *a priori* sont « des souvenirs de faits ; une expérience vague les a formés ; le langage les a fixés ; le travail de plusieurs générations successives les a peu à peu rectifiés et mis en harmonie avec les choses, à mesure que l'observation en découvrait les inexactitudes. Une fois achevés, on oublie leur origine et on prend ces points d'arrivée de la pensée pour des points de départ ; mais la pensée n'est possible et en fin de compte n'a d'utilité que grâce au contenu des idées qui est emprunté aux faits. »⁶³⁹

Il ne faut en effet pas prendre « ces points d'arrivée de la pensée pour ces points de départ ». Oui !, en effet, il ne faut pas oublier la temporalité de ces cheminements, leur densité, bref le parcours. A ne regarder que les formalismes une fois institués, nous nous exposons aux pires aveuglements. De la même façon Brochard montre que Mill se contredit lui-même dans son *Système de Logique*. Voulant rebâtir la logique sur la base non plus des

⁶³⁸ LEVINAS, Emmanuel. *L'Éthique comme philosophie première*, Rivages, collection « Rivages poche », Paris, 1998 et *Autrement qu'être ou Au-delà de l'essence*, Librairie Générale Française, Le Livre de poche, collection « Biblio-essais », Paris, 1990.

⁶³⁹ BROCHARD, Victor Charles Louis. « La logique de J. Stuart Mill », in *Etudes de Philosophie Ancienne et de Philosophie Moderne*, op. cit., p. 424.

concepts, mais sur celles des individus et des faits, Mill fait intervenir, pour sauver son système, la considération de l'universel. Mill repasse du nominalisme au conceptualisme car la ressemblance entre faits n'est pas perçue, elle est pensée. Mill écrit : « Nous ne pouvons décrire un fait sans y mettre plus que le fait. La perception ne porte pas que sur une chose particulière : mais décrire cette chose, c'est affirmer une connexion entre elle et toutes les autres choses dénotées ou connotées par les termes employés. » A la suite de sa polémique avec Herbert Spencer à propos des raisonnements portant sur les choses et non sur les idées, Mill reconnaît que le nom exprime, non pas les individus, mais leur ressemblance, le type qui leur est commun, la référence qui permet l'articulation du divers qu'ils composent. Mill invoque un fait comme preuve, ce faisant il inclut ce fait dans la pensée. Ce fait n'a valeur de preuve que par l'acte de pensée qui l'envisage comme tel. Son nominalisme n'a pu proscrire la référence à l'universel. Si les concepts ne sont pas, selon Mill, des universaux indépendants des choses particulières, ils ne sont pas uniquement que des noms.

La logique de Port Royal, centrée sur les concepts et les règles, a besoin des faits ; la logique de Mill centrée sur les faits a besoin de l'universel. Logiques de la vérité et de la conséquence dépendent l'une de l'autre ainsi que de choix métaphysiques et méréologiques qui leur sont associés. Que penser de la position de Carnap ? Qu'elle permet l'étude des règles et qu'elle reste utile et efficace pour étudier une logique du point de vue formel et fonctionnel et qu'elle doit être respectée comme telle. Selon une autre perspective, plus historique ou épistémologique, il conviendra d'explorer cette même logique en détaillant ces choix méréologiques, sa conception du signe et de la définition, le rapport qu'elle entretient avec le « réel », en prenant ombrage de la mobilité de ce concept, le réel médiéval ressemblant, à grands traits, à un type d'idéal contemporain. Ces approches sont *complémentaires* et devraient être respectées comme telles. Logique et métaphysique sont deux activités humaines différentes mais reliées entre elles, elles dépendent l'une de l'autre, en particulier dans la perspective d'une étude globale d'un type de véridiction à l'intérieur d'un type de raisonnement scientifique, lui-même inclus dans *un* cadre lié à *une* activité de recherche dans *un* domaine donné.

Que deviennent donc toutes les questions précédentes à propos de types de logique que j'ai évoqués jusqu'à présent, si l'on considère le réseau des humains et des non-humains, provisoire et ouvert, dans lequel ces mathématiques, règles et analyses formelles sont construites et prennent leur sens en lien avec les autres activités humaines ? Que deviennent ces questions toujours si je considère non pas les *relata* séparés, le monde et nous, mais aussi et surtout leurs interrelations ? La réponse à ces questions implique une « médiation ». Je

n'assimile pas la logique, la science et l'ontologie en un même amas confus et indifférencié ; j'affirme seulement *la nécessité dans laquelle nous nous trouvons de les penser ensemble* malgré leurs différences (ou celles que nous sommes en mesure d'accepter) afin de faire face aux défis philosophiques, scientifiques et sociétaux qui sont actuellement les nôtres⁶⁴⁰. Ces différences évoluent d'ailleurs, elles dépendent d'accords intersubjectifs et de valeurs, et sont indispensables pour penser le monde à partir de *références* distinctes. Je reviendrai sous peu à ces considérations ; il est temps à présent de focaliser notre attention sur les approches formelles de l'émergence afin d'évaluer ce qu'elles deviendraient si elles devaient être transposées à la chimie : retournons donc à des questions de méthode.

Prenons trois exemples représentatifs des approches formelles du concept d'émergence ; un concept qui traverserait, paraît-il, les pratiques sans s'y arrêter. A l'instar de Broad et de Morgan, Ansgar Beckermann, Mark Bedau et Jaegwon Kim utilisent un nombre, n , d'ingrédients (C_1, \dots, C_n ou N_1, \dots, N_n) et un type de relation R entre ces ingrédients pour définir l'émergence. Ils préfèrent les termes « réalisateurs » ou « microstructure » à ceux de « collocation » ou de « constellation » que j'ai signalés dans les écrits des émergentistes britanniques. Ansgar Beckermann écrit par exemple:

« *Considérons que le système S possède la microstructure $[C_1, \dots, C_n ; R]$, alors F est une propriété émergente de S si et seulement si : (a) il existe une loi selon laquelle tous les systèmes possédant cette microstructure ont la propriété F , mais (b) F n'est pas micro-réductible à $[C_1, \dots, C_n ; R]$. »⁶⁴¹*

Dans un célèbre article à propos d'une version « faible » de l'émergence, Bedau propose la définition différente suivante :

« Un état macroscopique P d'un système S ayant une microdynamique D est faiblement émergent *si et seulement si* P peut être dérivé de D et de conditions extérieures à S seulement par voie de simulation informatique. »⁶⁴²

⁶⁴⁰ A cette fin, je renvoie en particulier aux travaux de Guattari, Stengers et Latour à propos du développement d'une écologie politique.

⁶⁴¹ BECKERMANN, Ansgar. « Supervenience, Emergence, and Reduction », in *Emergence or Reduction? Essays on the Prospects of Nonreductive Physicalism*, Beckermann Ansgar, Flohr Hans, Kim Jaegwon (Eds.), Walter de Gruyter, Berlin, New York, 1992, pp. 94-118 [115] : « Let S be a system having the microstructure $[C_1, \dots, C_n ; R]$, then F is an emergent property of S iff (a) there is a law to the effect that all systems with this microstructure have F , but (b) F is not microreducible to $[C_1, \dots, C_n ; R]$. » (Ma traduction, l'italique marque mon insistance).

⁶⁴² BEDAU, Mark A. « Weak Emergence », in *Philosophical perspectives: Mind, Causation, and World*, vol 11, Tomberlin J. (Ed.), Blackwell, Malden, Massachusetts, 1997, pp. 375-399 [378] : « Macrostate P of S with microdynamic D is weakly emergent iff P can be derived from D and S 's external conditions but only by simulation ». (Ma traduction, l'italique marque mon insistance).

Lorsque Kim propose sa non moins célèbre approche *fonctionnelle* de l'émergence, une des étapes de son raisonnement consiste à affirmer que :

« La propriété M est émergente à partir d'un ensemble de propriétés N_1, \dots, N_n , *seulement si* M n'est pas fonctionnellement réductible à l'ensemble des N qui sont ses réalisateurs. »⁶⁴³

Ces approches pensent la question de l'émergence en réfléchissant sur les types de réduction d'une théorie à une autre, ou des propriétés et des états du tout aux parties. Ces définitions sont basées sur la supposition que *toutes les choses restent égales par ailleurs*. Sans cette supposition, non exprimée dans les phrases qui précèdent, aucune conclusion ne serait possible en termes d'inférence. Prenons deux exemples issus des arguments de Kim afin de mieux comprendre comment il raisonne à propos de l'émergence au moyen de considérations d'ordre logique. Pour ce faire, il est bon de rappeler brièvement que fonctionnaliser une propriété E signifie, pour Kim, que « E doit être construite ou reconstruite comme une propriété définie par ses relations causales-nomiques avec les autres propriétés, en particulier celle de la base de réduction B. »⁶⁴⁴ Pour qu'une réduction fonctionnelle soit possible, il faut alors identifier des réalisateurs de E dans la base de réalisation B et rechercher une théorie appartenant au niveau B qui explique « comment les réalisateurs de E accomplissent la tâche constitutive de E »⁶⁴⁵.

Kim cherche à invalider une objection classique qui consiste à affirmer qu'il n'y a aucune raison d'identifier l'instance de E à l'instance d'un réalisateur Q en vertu de laquelle l'émergent E est réalisé à cette occasion. Il serait plus pertinent d'identifier E au fait que le système S possède telle ou telle propriété satisfaisant la « spécification causale » qui permet d'expliquer que Q puisse générer E. Il écrit :

« Si S a E en vertu d'un réalisateur Q de E, *il est difficile de voir comment* nous pourrions éviter de dire que les pouvoirs causaux de cette instance de E sont exactement les pouvoirs causaux de cette instance de Q. C'est ce que j'ai appelé le « principe de l'héritage causal » : Si une propriété fonctionnelle E est instanciée en une occasion donnée en vertu de l'un des réalisateurs, Q, qui est instancié, *alors* les pouvoirs causaux de cette instance de E sont identiques aux pouvoirs causaux de cette instance de Q. Si ce principe est accepté, l'instance de E et l'instance de Q ont des pouvoirs

⁶⁴³ KIM, Jaegwon. « L'émergence : Idées et problèmes fondamentaux », in *Trois essais sur l'Émergence*, traduits de l'américain et présentés par Mulcey Mathieu, Éditions Ithaque, Paris, 2006, p. 19. L'italique marque mon insistance.

⁶⁴⁴ KIM, Jaegwon. « Comprendre l'émergence », in *Trois essais sur l'Émergence*, traduits de l'américain et présentés par Mulcey Mathieu, Éditions Ithaque, Paris, 2006, p. 40. Originellement intitulé « Making sense of emergence » est publié dans le numéro n°95 de la revue *Philosophical Studies* en 1999 (pp. 3-36).

⁶⁴⁵ *Id.*, p. 42.

causaux identiques, *et cela nous pousse fortement à les identifier. Quel avantage y aurait-il à les tenir pour différentes ? Si différence il y avait, elle ne pourrait même pas être perçue.* »⁶⁴⁶

En premier lieu, il faut noter que le « principe de l'héritage causal » est extérieur aux règles syntaxiques dont l'usage correct permet des inférences. Il est une « prémisse », posée comme vraie, du raisonnement et fait partie des « propositions *explanans* » en vue d'expliquer la « proposition *explanandum* » pour parler avec Hempel dans le cadre du raisonnement déductif-nomologique⁶⁴⁷. Une fois ce cadre posé, il faudrait rajouter une condition implicite qui est que « toutes choses soient égales par ailleurs » pour pouvoir conclure à partir de cette prémisse et des règles. Cela implique au moins deux conséquences : soit Q génère E en disparaissant, cas de la fusion que j'ai déjà évoqué et que j'étudierai en lien avec la chimie quantique lorsque j'envisagerai la conception de l'émergence proposée par Paul Humphreys, mais alors la base de réalisation disparaît ; soit Q génère E et conserve son intégrité, cas d'un simple transfert de causalité d'un agent à un autre.

Dans le premier cas, qui peut être mis en relation avec la chimie, un ingrédient (un ion, une autre molécule, etc.) disparaît en formant la nouvelle entité mais cela n'implique pas du tout que cette entité ait les mêmes pouvoirs causaux que ses ingrédients. La s-tétrazine peut fixer des ions de taille requise sans pour autant que ses « réalisateurs » en soient *capables* par eux-mêmes ; bref il existe bien une différence et elle est perceptible pour retourner l'affirmation de Kim. Dans le deuxième cas, la conservation de l'intégrité de Q implique qu'il n'y ait pas de transformation chimique et donc pas de formation de E, en dehors du cas, inintéressant pour mon propos, d'un simple changement d'état physique qui ne correspond pas à une réaction chimique. Il est toujours possible de faire remarquer que Q pourrait bien être un catalyseur qui est régénéré en fin de transformation et donc que la clause *ceteris paribus* est finalement respectée. Ce serait oublier que d'autres corps ont été transformés par l'intervention de ce catalyseur. Ce serait aussi méconnaître les phénomènes de catalyse car le catalyseur est transformé pendant la réaction chimique, même s'il est régénéré à la fin. Il faut rappeler aussi que le catalyseur n'est plus régénéré après un certain nombre de cycles dans lesquels il intervient, il perd graduellement son activité avec le temps et l'usage. *Il est donc impossible de maintenir l'hypothèse de l'invariance stricte d'un seul facteur à la fois en chimie pendant toute la durée de l'expérience.* Pourquoi ? Car les corps agissent et les appareils utilisés participent de façon constitutive à l'émergence de ces transformations et de

⁶⁴⁶ *Id.*, pp. 48-49. L'italique marque mon insistance.

⁶⁴⁷ HEMPEL, Carl. *Éléments d'épistémologie*, Traduction de Bertrand de Saint-Sernin, Deuxième Édition, Armand Colin, Paris, 2004 [1972], pp. 78-79. Titre original : *Philosophy of Natural Science*, Prentice Hall, Englewood Cliffs (New Jersey), 1966.

ces corps. La surface d'une électrode d'un électrolyseur ne varie-t-elle pas tout au long de la transformation ? Que deviendraient le milieu associé et les procédés si ce « principe d'héritage causal » devait être appliqué à la chimie ? Certainement pas grand-chose car le principe est seulement « binaire », il ne tient compte que de E et de sa base de réalisation B et ignore le reste, bref, ce qui importe en chimie.

De deux choses l'une. Soit Q disparaît, cas de la fusion, et donc « toutes les choses ne sont pas égales par ailleurs » au sens strict car le réalisateur disparaît progressivement et un mélange se forme dans le milieu réactionnel alors que d'autres paramètres comme la composition d'une colonne échangeuse d'ions ou la surface d'une électrode varient également. Soit Q se conserve et alors E n'existe pas en tant qu'entité émergeant de la base B. Même le cas de l'équilibre chimique ne résiste pas à l'analyse. A une température donnée, le rapport des activités des corps concernés est constant mais pas les quantités des différents corps en présence, plusieurs facteurs changent donc en même temps ! Bref, les difficultés de mise en relation avec la chimie apparaissent immédiatement, sans chercher midi à quatorze heures, et elles deviendront vite insurmontables. La clause *ceteris paribus* est difficile à respecter en chimie, en tout cas au sens d'une variation d'un seul paramètre pour un obtenir un résultat particulier. Changer de prémisse, c'est-à-dire remplacer le principe d'héritage causal par un autre, ne changerait pas grand-chose à cette situation : avec des corps réactifs, fixer un seul paramètre dans une préparation expérimentale est au plus une démarche qui guide l'action mais jamais un « état de fait » complètement contrôlable.

La démonstration de Kim repose sur l'hypothèse, sous-jacente, de la clause *ceteris paribus*. Cette dernière est nécessaire, au sens d'indispensable, mais ne s'avère pas suffisante. Il faut aussi supposer des réalisateurs qui gardent leur intégrité tout en participant à une chaîne de transmission de causalité. Bref, telle une chaîne humaine visant à éteindre un incendie, il faut supposer que chacun s'active à passer un seau rempli d'eau d'une personne à une autre sans se mouiller les mains ni même se blesser ou être choqué par l'évènement ! En chimie, il ne s'agit pas seulement de définir une base de réalisateurs et d'identifier une relation R spécifique qui permet de penser leurs interrelations, il faut tenir compte de la réactivité des corps en question, de la taille de l'échantillon, du milieu associé et du protocole. Cet ensemble d'éléments hétérogènes *complique* la situation car la composition même du milieu change graduellement. Par ailleurs une réaction chimique peut produire ou consommer de l'énergie et donc le facteur température est également impliqué. Un réfrigérant peut bien entendu être utilisé pour stabiliser la température mais la stabilisation s'effectue à l'échelle de l'échantillon et non à l'échelle locale d'une partie du milieu réactionnel. La question des

échelles de description et d'action devient importante. La clause *ceteris paribus* devrait impliquer la notion d'échelle de temps et d'espace, elle ne devrait pas être tenue pour adimensionnelle. Or à l'échelle où travaillent les chimistes, celle de la mole, ou celle d'échantillons de taille nanométrique, le nombre d'entités et de facteurs engagés, l'accroissement de l'hétérogénéité évoquée dans l'essai préliminaire, notre impossibilité d'un contrôle total de ces collectifs, et, enfin, *l'inéliminable implication des instruments*, font que la clause *ceteris paribus* reste une modélisation utile dans des cas *simples* sous réserve d'approximations justifiables et vérifiées *a posteriori*. Elle n'est donc pas une prémisse indiscutée et indiscutable *mais ce vers quoi il faut tendre* pour s'accorder, intersubjectivement, à propos de l'acceptabilité d'un résultat expérimental en fonction de normes (environnementales ou institutionnelles), du cahier des charges, des objectifs technoscientifiques à atteindre, des financements disponibles, des opinions publiques, de ce qu'il est convenu d'appeler un « résultat expérimental acceptable » dans un domaine donné, et, bien sûr, de certaines décisions politiques. En ce sens, la clause *ceteris paribus* devient davantage un défi ou un guide qu'un fondement des raisonnements ; un point d'arrivée plus qu'un point de départ. Elle acquiert donc un *sens pragmatique* et devient une condition locale de possibilité d'une validation expérimentale incluse dans un contexte de production, sachant que les critères de normalisation sont relatifs à chaque domaine d'activité. Ce faisant, elle est « anthropo-logisée » et change de statut épistémologique : elle n'est plus uniquement le point de départ venu de nulle part ou bien le support des raisonnements déductifs et nomologiques, mais une condition à adapter au domaine d'activité où elle acquiert un rôle tant heuristique qu'opérateur ainsi bien qu'un sens bien particulier.

Je reviendrai dans un instant sur le rôle des instruments et des méthodes en métrologie chimique, ce que je souhaitais simplement mettre en évidence pour le moment est la difficulté de l'application de la clause *ceteris paribus* en chimie, en particulier quand il s'agit de définir l'émergence d'un point de vue formelle sans adapter cette clause à l'activité des chimistes. Il s'agit aussi de montrer en l'occurrence que la transposition d'une approche formelle de l'émergence du domaine de la philosophie de l'esprit à celui de la chimie est hautement problématique. Il faut toujours garder en mémoire qu'une traduction *transforme* ce qui est traduit et ne se contente pas de l'exprimer à « l'identique » dans un autre cadre. Il faut prendre ombrage de ceux qui appliquent une approche d'un domaine à un autre sans précaution, comme si de rien n'était !

Si le monde *est* peuplé de matière inerte, mue de l'extérieur par des forces, et en attente d'être révélée par un instrument-miroir, et si, après validation par confrontation avec

l'expérience, nous ne retenons dans le langage scientifique que les propositions qui sont mises en rapport *biunivoque* avec des « faits » du monde, *alors* il devient possible, dans ce cadre normatif « lexico-métaphysique », de comprendre les partisans de l'application stricte de la clause *ceteris paribus*, même si l'établissement de cette biunivocité reste problématique tant d'un point de vue pratique que conceptuel. Changez à présent de cadre, évoquez des corps actifs, des processus de transformation, des complexes {appareils-monde} et des « affordances », des modes d'accès inéliminables, une autre conception des « choses » définies en tant que faisceaux de performances, la définition mutuelle des *relata* et des relations, bref le contexte de la chimie, et tout doit être repensé !

L'épistémologie de la chimie appelle-t-elle une réévaluation du statut épistémologique de la clause *ceteris paribus* ? Il semblerait que la réponse à cette question soit positive. Les thèses de Kim à propos de l'émergence, en dépit de leur clarté et de leur rigueur, ne peuvent pas être mises en relation, en tout cas en l'état, avec la chimie. De nombreux philosophes ont cherché à débouter ces travaux de Kim dans son propre domaine d'application qu'est la philosophie de l'esprit, et ce à partir des mêmes outils formels et en utilisant la même méthodologie, là où une réflexion sur les pratiques et les présuppositions associées à l'utilisation de la clause *ceteris paribus* auraient mérité d'être développée et n'en susciterait pas moins d'intéressantes discussions. Ce faisant, ces philosophes adhèrent, sans forcément en avoir pris toute la mesure, au rejet de la métaphysique et à la coupure, voulue car probablement supposée garante d'une science à la fois noble et neutre, de la logique par rapport aux intérêts changeants des humains. Cette coupure n'est qu'une *hypothèse* parmi d'autres, seulement *une* hypothèse dont la valeur devrait être mesurée à l'aune de ses conséquences philosophiques, scientifiques et éthiques plutôt que par rapport à une conception *réaliste* du monde qui voudrait que la science soit désintéressée, « pure » et neutre et que le monde soit en attente d'être « révélé ». Il est question ici de *conception du monde et d'ontologie* et non seulement, je le répète, de règles de syntaxe et d'auto-consistance formelle.

J'ai par ailleurs souligné que cette analyse formelle dépend elle-même de choix qui sont extérieurs à la constitution et à l'application des règles syntaxiques. La clause *ceteris paribus* est un élément d'un réseau stabilisé autour de l'idée, tout à fait respectable et compréhensible par ailleurs, que la science *représente* le monde. Elle est intégrée et prend seulement tout son sens dans cette conception spéculaire du monde. Elle devient un des gonds qui font tourner un jeu de miroirs relativement les uns par rapport aux autres afin de capturer la signification du monde dont il est question. Tels Narcisse regardant son visage dans le miroir de l'eau, nos

instruments nous feraient miroiter le monde alors que notre langage en reflèterait les structures profondes, ultimes éléments réels selon des penseurs comme Ladyman.

Et si tout cela n'était qu'une « vision » du monde, ni plus ni moins ? La chimie fait apparaître la *fragilité* de cette conception soi-disant affranchie de toute trace métaphysique. Si seul un facteur change à chaque fois alors le raisonnement est faisable : il devient possible de conclure. Que faut-il faire dès lors que plusieurs facteurs changent en même temps de façon inévitable ? La méthode qui consiste à faire varier paramètre par paramètre a eu, et a toujours, des résultats très probants dans divers domaines de l'action humaine. Son application devient difficile pour les systèmes ouverts, la compréhension des phénomènes en science de la complexité, et le reste depuis toujours pour la compréhension des expériences chimiques. Cette *méthode* d'analyse suppose en outre que le « tout » expérimental est étudiable si seulement un élément de l'expérience, par exemple un facteur physique ou chimique, change lorsque les autres « parties » de l'expérimentation demeurent invariantes. Bref, la méthode engage une présupposition fondamentale : le tout est étudiable partie par partie. Question : Que se passe-t-il quand le mode d'accès devient inéliminable comme en chimie ou en mécanique quantique et qu'il contribue à la constitution du tout et de ses parties ? Que se passe-t-il quand le tout et les parties s'entre-définissent ? Réponse : Nous devons changer de méthode scientifique ou de raisonnement et probablement de métaphysique associée ! La simulation informatique et le couplage de méthodes chimiques d'analyse remplacent l'étude par variation d'un seul paramètre ; la métaphysique des propriétés intrinsèques est aussi remplacée par une métaphysique des dispositions ou par celle, davantage « phénoménotechnique », qui considère une chose comme un faisceau, ouvert et provisoire, de performances ou d'« affordances ». Il faut envisager le complexe {préparation technoscientifique-métaphysique(s) associée(s)} pour situer et comprendre l'origine des prémisses de nos raisonnements, et ne pas seulement s'occuper de bien huiler la machine logique ou nomologique *en faisant comme si* les règles ne dépendaient pas des conditions de leur production, bref en supposant qu'elles sont anhistoriques et autonomes par rapport à nos vies. Plusieurs cas de figure peuvent se présenter qui sont regroupés dans le tableau suivant :

Préparation technoscientifique (Instrumentations, théories, langages, raisonnements, logiques, procédés, etc.)	Remplacement	Remplacement	Rétention	Rétention
Présuppositions métaphysiques (Types d'ontologie ou de cosmologie, postulats, principes de correspondance, eschatologies, etc.)	Remplacement	Rétention	Remplacement	Rétention

Les quatre combinaisons précédentes seront confrontées à l'ensemble des connaissances du domaine étudié afin d'*estimer* quelle combinaison il *convient* d'intégrer au complexe, bref quel couple est *le plus acceptable*, non pas en termes de réfutation d'une théorie par l'expérience, mais en termes de cohérence globale d'une préparation avec un ensemble de présuppositions métaphysiques *dans un cadre de recherche donné à l'intérieur d'un collectif particulier en vue de résoudre un problème identifié ou en cours d'identification*. Il ne sera pas forcément question que de cohérence car les scientifiques sont guidés par d'autres « principes » comme celui de simplicité ou d'économie, de vraisemblance, d'élégance, etc. A chaque complexe {préparation technoscientifique-présuppositions métaphysiques} fixé correspond les quatre types de modifications possibles du tableau précédent. Le nombre de couples peut par ailleurs être élevé car leur contenu peut changer. Il y a donc beaucoup de cas *créatifs* et parfois plusieurs choix possibles : le contexte, les objectifs, les normes, les valeurs, les tabous d'une société, les intérêts collectifs et particuliers, les valeurs esthétiques et morales, le retour *inattendu* de nos actions sur nous-mêmes contribueront au choix provisoire d'une communauté de recherche ou d'un ensemble plus vaste dans lequel elle est incluse (une institution nationale, une société, une organisation internationale). A chaque fois, il s'agira de créer du sens et de recouper les informations, d'associer et d'étendre, bref de composer, de traduire, de bouger, de transformer.

Par ailleurs, les remplacements et les rétentions ne sont pas forcément stricts, des ajustements mutuels sont possibles afin que le couple formé soit *acceptable* et *efficace*, c'est-à-dire fonctionnel, collectif et opératoire. Il ne faut pas confondre une fois de plus « la relativité de la vérité et la vérité du relatif », comme nous le rappellent, je l'ai déjà signalé, Deleuze ou Isabelle Stengers. « Vérité du relatif » dans ce cas, car il est question de stabilisation, dans un cadre normalisé, de nouveaux modes de recherche par intégration,

ouverture, et adéquation du nouveau couple ou complexe {préparation technoscientifique-métaphysique(s) associée(s)} à un ensemble performatif d'éléments hétérogènes déjà constitué. Les chimistes, comme je vais l'établir, parlent volontiers « d'inter-comparaison » lorsqu'ils établissent des résultats en métrologie chimique à partir de méthodes diverses. *A l'idée de représentation succède celles de dépendance aux modes d'accès et d'articulation.* La métaphysique associée change et stimule des nouvelles expérimentations qui suscitent de nouvelles méthodes qui appellent de nouvelles métaphysiques et de nouvelles ontologies, et ainsi de suite, à condition que les effets de nos productions ne viennent pas briser *toute* la chaîne et continuent à permettre la survie de l'espèce humaine. La relation entre les membres du complexe {préparation technoscientifique-métaphysique(s) associée(s)} est ouverte, productive et provisoire. Une nouvelle fois, *relata* et relations s'entre-définissent ; le tout, les parties, le milieu associé et le procédé sont pensés et agis ensemble. Les modes d'accès sont inéliminables.

Le tableau précédent paraît « purifié », il y aurait les préparations technoscientifiques d'un côté, la métaphysique de l'autre. Non ! C'est l'ensemble, le « complexe », qu'il s'agit de penser en identifiant des parties qui « co-évoient » et dont il s'agit d'étudier les évolutions mutuelles lorsque le complexe peut tenir ces éléments ensemble dans un environnement donné. Cette méthodologie intègre la notion de codépendance du tout et des parties, bref suppose une autre méréologie dès le départ tout en étudiant les conditions de persistance de ce tout. Ce faisant, je me dois d'être lucide : je propose progressivement une approche qui cherche à mettre le concept d'émergence en relation avec la chimie sachant que la méthodologie qui s'esquisse progressivement contient, à ce stade du raisonnement, une définition de l'objet comme faisceau de performances, une conception de l'instrumentation comme inéliminable par rapport au phénomène étudié, et un type de méréologie qui vont de pair avec mon objectif. Il sera difficile, dans le cadre de cette approche, de réduire un tout à ses parties, que ce soit d'un point de vue formel ou non. Avec une définition ouverte d'une chose, une dépendance au mode d'accès, un langage et des représentations des chimistes associés aux matières actives, il sera difficile de considérer les transformations et les corps chimiques comme des épiphénomènes qui surviennent sur la base des particules fondamentales. Puis-je conclure ce que je suppose ? Cette mise en relation ne conduira-t-elle pas à une nouvelle tautologie ? Le bouclage ne sera peut-être pas si simple si j'intègre aux symboles les conséquences de nos actes et si j'envisage ce qui nous dépasse ! Il n'en reste pas moins que la méthodologie utilisée et le choix d'un complexe {préparation technoscientifique-métaphysique(s) associée(s)} ne sont pas neutres et impliquent à leur tour

une conception de la connaissance. Il s'agira dès lors de prendre une *posture* pragmatique ou de penser un autre type de coalition entre épistémologies réputées incompatibles ; bref il faudra créer d'autres courbes de pensée, d'autres articulations pour finir ce manuscrit. Rom Harré a montré à quel point la notion de « lois » de la nature peut-être remplacée par une explication utilisant des pouvoirs causaux de la « nature »⁶⁴⁸ : les deux approches sont aussi fonctionnelles l'une que l'autre. Comme l'écrit Nancy Cartwright : « Le savoir à propos des capacités est plus fondamental, en particulier quand il associe ces capacités à telle ou telle caractéristique [d'un corps ou d'un arrangement expérimental]. (...) 'Plus fondamental' n'est pas à comprendre ici en un sens épistémique ou ontologique. (...) Il s'agit plutôt de comprendre que ce savoir à propos des capacités est plus fondamental au sens où il est à la fois plus large et bien plus utile [en philosophie des sciences et peut-être pour les sciences elles-mêmes] que le savoir reposant sur des régularités. »⁶⁴⁹ S'agira-t-il seulement de changer de cadre métaphysique ? Les deux couples {préparation technoscientifique-métaphysique} sont-ils équivalents et de quel point de vue ? La question est ouverte, je prendrai position le moment venu quand des mises en relation seront tentées entre un concept d'émergence, la chimie et la chimie quantique.

Si nous appliquons les méthodes utilisées pour décrire séparément un tout et des parties à des situations où les relations entre le tout et les parties s'entre-définissent, nous serons confrontés aux pires difficultés : il peut, par exemple, devenir impossible de comprendre la réactivité moléculaire en raisonnant à partir des seuls ingrédients d'une entité et en supposant une rétention des propriétés de ces derniers à l'intérieur du tout. Par ailleurs, pour une même méthode engagée, les présuppositions peuvent conduire à des conclusions très différentes, voire antagoniques. Vous aurez affaire, dans un cadre métaphysique particulier, aux propriétés intrinsèques des « substances » alors que dans un autre cadre, seules des « affordances » seront accessibles. Le « problème de la mesure » a consisté à concevoir le résultat de méthodes scientifiques différentes d'un même point de vue ontologique dans le cadre d'un type de logique précis. Changez de forme de logique et d'approche philosophique en passant par exemple d'une forme de réalisme à une forme pragmatique de néo-

⁶⁴⁸ HARRÉ, Rom. *Laws of Nature*, *op. cit.*

⁶⁴⁹ CARTWRIGHT, Nancy. *The dappled world. A Study of the Boundary of Science*, *op. cit.*, p. 77 : « More basic is knowledge about capacities, in particular about what capacities are associated with what features. (...) 'More basic' here is meant neither in an epistemic nor in an ontological sense. (...) Rather knowledge of capacities is more basic in that it is both more embracing and more widely useful than knowledge of regularities. » (Ma traduction libre)

transcendantalisme est ce problème est résolu, comme l'a très clairement montré Michel Bitbol⁶⁵⁰. Par ailleurs ce que j'ai appelé « préparation technoscientifique » regroupe des instruments, des types de raisonnements, des procédés, des algèbres (booléennes ou des « orthoalgèbres »), des types de logique (distributifs ou non), des types de méréologie (extensionnels ou pas), des théories de probabilités, des dispositifs de calcul, des laboratoires, des modèles classiques et quantiques, des sous-traitants de matières premières et d'analyses chimiques, bref cette « préparation » fait tenir ensemble un ensemble disparate et coordonné d'éléments hétérogènes. C'est seulement l'efficacité, la cohérence et la pertinence du complexe {préparation technoscientifique-métaphysique} qui pourront conduire à des accords intersubjectifs temporaires en fonction des objectifs, des conséquences acceptables et des contraintes scientifiques, éthiques, budgétaires, esthétiques, politiques, philosophiques, techniques et sociales.

Il est question de *consistance* et non de seulement de faillibilité des théories, sachant que cette consistance nous échappe au moins en partie et apparaît à mesure que sont articulés les éléments hétérogènes ; rien n'était prévu, en l'état, dès le départ. Comme l'écrivent Deleuze et Guattari : « Procédant par consolidation, la consistance agit nécessairement au milieu, par le milieu, et s'oppose à tout plan de principe ou de finalité. »⁶⁵¹ Nous verrons bientôt comment la philosophie de la « voie moyenne » proposée récemment par Michel Bitbol⁶⁵² permet de développer ce point en lien avec la question de l'émergence.

Comme nous l'a rappelé Wittgenstein, nous prenons parfois pour des problèmes philosophiques des complications liées au fonctionnement de notre langage⁶⁵³. De la même façon, pouvons-nous rajouter en épistémologie, nous prenons parfois au sérieux des conclusions qui sont seulement dépendantes d'une méthodologie. La difficulté et l'embarras auxquels nous sommes souvent confrontés à propos des inférences des raisonnements qui ont été développés indiquent, seulement, qu'il faut changer de préparation technoscientifique ou/et de métaphysique ! *C'est leur association qui n'est pas adaptée à l'étude d'une situation* : à la classique erreur de « catégorie » vient se greffer, en guise d'ouverture, celle de la pertinence d'une association entre une préparation technoscientifique d'une part et d'un type ou un mélange de types de métaphysique d'autre part. Les approches formelles de l'émergence ont principalement considéré jusqu'à présent un *type de relation* entre un tout et

⁶⁵⁰ BITBOL, Michel. *Mécanique quantique. Une introduction philosophique*, op. cit.

⁶⁵¹ DELEUZE, Gilles & GUATTARI, Félix. *Mille plateaux*, op. cit., p. 633.

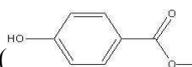
⁶⁵² BITBOL, Michel. *De l'intérieur du monde. Pour une philosophie et une science des relations*, op. cit.

⁶⁵³ WITTGENSTEIN, Ludwig. *Recherches philosophiques*, traduit de l'allemand par Françoise Dastur, Maurice Elie, Jean-Luc Gautero, Dominique Janicaud, Elisabeth Rigal, La Nouvelle Revue Française, Gallimard, Paris, 2004.

ses parties supposées *intrinsèques*, entre une molécule et ses atomes, ou entre une molécule, les noyaux et les électrons, *et cetera*. Ce raisonnement a donné la priorité au tout ou aux parties dans une discussion sans fin entre partisans de l'holisme et du réductionnisme, sans entrevoir la dépendance mutuelle du tout et des parties par rapport au milieu associé ou aux protocoles expérimentaux, bref aux modes d'accès. Or cette dépendance est inéliminable en chimie et je montrerai bientôt que cela n'en reste pas moins « vrai » en chimie quantique. Il serait dommage de compter pour « réel » ou « vrai absolument », le contenu d'une conclusion hâtive liée à une préparation technoscientifique ou à une métaphysique ou bien encore à une association des deux qui ne serait pas appropriée au problème en cours de formulation ou de résolution. Il serait tout aussi dommageable de prendre pour « réel », le contenu d'une inférence d'une association temporairement plus heureuse. Il est question de fonctionnalité en lien avec une ou plusieurs consistances, mais pas seulement !

Il est question aussi bien de ce qui nous échappe, de la chute d'un météore à la temporalité non-anticipable évoquée par Gilbert Hottois, et des effets, à plus courts termes, de nos actes sur le monde et nous-mêmes. La thèse de la vérification des théories par l'expérience est « transformée silencieusement » par celle, à la fois pragmatique et éthique, qui porte son attention sur les consistances d'humains et de non-humains, leurs conditions de possibilité et de persistance. Une nouvelle théorie de la connaissance se profile, elle devra articuler les temporalités que nous attribuons au cosmos, l'effet sur la santé des molécules comme les parabènes⁶⁵⁴, la transformation des corps humains et non-humains par voie chimique ; bref elle devra intégrer la question de l'émergence comme problème d'articulation d'un genre nouveau.

Il ne faut par ailleurs pas oublier que nous exprimons ce que nous savons de ce complexe {préparation technoscientifique-métaphysique(s) associée(s)} par l'intermédiaire de langages. Ces derniers peuvent être spécialisés lorsqu'ils sont développés et utilisés dans le cadre de démarches scientifiques et techniques particulières ou dans ceux relatifs à des types de logique, de mathématiques ou de programmes informatiques. Ils peuvent tout aussi bien être plus « communs », s'il s'agit de notre langue officielle ou de dialectes plus locaux ou de styles de langage liés à une génération ou un milieu socioprofessionnel. Ces langages eux-

⁶⁵⁴ Les parabènes sont des molécules d'ester phénolique () utilisés comme conservateur dans les cosmétiques, les médicaments, les dentifrices et les aliments en raison de leurs propriétés antibactériennes et antifongiques. En 2010, leur utilisation a fait l'objet d'une controverse à propos de leur effets sur les récepteurs des œstrogènes, la fertilité humaine et la multiplication de tumeurs œstrogéno-dépendantes, comme le cancer du sein. Le 3 mai 2011, l'Assemblée nationale a adopté une proposition de loi interdisant l'utilisation du parabène en France. Ils sont encore utilisés dans d'autres pays.

mêmes peuvent ne pas refléter les mêmes présuppositions métaphysiques et se retrouver en conflit les uns avec les autres : Michel Bitbol a établi à quel point les confusions linguistiques ont favorisé la multiplication des interprétations de la mécanique quantique et ont contribué, parmi d'autres facteurs, à les rendre incompatibles⁶⁵⁵. Ces incompatibilités ne concernent pas la physique quantique « en tant que telle », à supposer que cette expression ait un sens ; elles sont relatives, au contraire, à l'ensemble {préparation technoscientifique-métaphysique(s)-langage(s)} impliqué. Le problème qui consiste à faire tenir toutes ces hétérogénéités ensemble afin de donner du sens à nos vies et à nos productions est tout sauf simple, même si notre besoin de simplicité tend bien souvent à nous faire conclure le contraire. Le rasoir d'Ockham est un principe de raisonnement, rien de plus qu'un principe, parmi d'autres !

D'où l'intérêt, une fois de plus, d'une étude attentive à ce que font et disent les scientifiques qui viendrait en complément des études uniquement focalisées sur des formalismes et des théories. D'où l'intérêt aussi d'étudier également les philosophies et métaphysiques qui agissent à l'intérieur du couple-complexe {préparation technoscientifique-métaphysique(s) associée(s)}. A la segmentation purificatrice doit être ajoutée la médiation reconfiguratrice. C'est leur articulation qui pourrait permettre d'évaluer la consistance d'un complexe {préparation technoscientifique-métaphysique} et non, uniquement, la validation ou le rejet d'une hypothèse par l'expérience. Cette dernière coupe la science de ses racines, de ses rhizomes et de ses feuilles nourricières. A n'envisager *que* la tige en sa pleine verticalité, nous perdons la signification que peut avoir pour nous une science qui transforme *et* représente le monde !

Il est temps de prendre un deuxième et dernier exemple issu du travail de Kim pour conforter notre propos. Je vais m'intéresser à sa réfutation de la notion de « rétrocausalité ». Rappelons simplement que Kim signale trois types de causalité dans une description liée à la notion de « niveau » d'organisation : (1) la causalité de même niveau ; (2) la causalité ascendante de la base B à l'émergent E ; et (3) la causalité descendante où le tout formé agit en retour sur la base qui contient ses réalisateurs. Il distingue alors deux formes de causalité descendante, synchronique ou diachronique. Cet exemple est très intéressant car il est représentatif du type d'approches formelles de l'émergence. Par ailleurs, la causalité descendante est défendue par Alexander qui refuse l'épiphénoménalisme, et semble bien être « cruciale » pour certains émergentistes, pour parler avec Kim lui-même.

⁶⁵⁵ BITBOL, Michel. *Mécanique. Une introduction philosophique, op. cit.*

Kim suppose qu'à un certain temps t , un tout T a une propriété émergente M et que T possède une « décomposition complète » en parties « a_1, \dots, a_n », chacune d'entre elles possédant la propriété P_i . Ce faisant, il envisage la relation R entre toutes ces parties. Il traduit ensuite la causalité descendante synchronique en les termes suivants : « Pour un quelconque a_j , le fait que T possède M à t cause le fait que a_j possède P_j à t . »⁶⁵⁶ Kim fait appel au « principe d'effectivité du pouvoir causal » pour mettre à mal la forme synchronique de causalité descendante, il écrit :

« Pourquoi un tel cas de figure semble-t-il d'une certaine façon circulaire et incohérent ? De plus, que se passe-t-il avec la circularité causale, pour qu'elle soit inacceptable ? Une explication possible, que je trouve moi-même plausible, c'est que nous souscrivons tacitement à un principe métaphysique du genre suivant : Pour qu'un objet x exerce à un temps t les pouvoirs causaux ou déterminants qu'il possède en vertu du fait d'avoir la propriété P , x doit déjà posséder P à t . Quand x est causé à acquérir P à t , il ne possède pas encore P à t et il n'est donc pas capable d'exercer les pouvoirs causaux ou déterminants inhérents à P . »⁶⁵⁷

Une fois ce principe posé, voici le raisonnement « logique » développé par Kim à propos de la version synchronique :

« [L']hypothèse selon laquelle T ayant M à t cause a_j à avoir P_j à t implique, conformément au principe d'effectivité du pouvoir causal, que a_j n'a pas encore P_j à t . Cela signifie, toujours en vertu du même principe, que a_j ne peut pas exercer, à l'instant t , son pouvoir causal ou déterminant en vertu du fait d'avoir P_j . Ce qui à son tour implique que la base d'émergence admise pour que T ait M à t s'est évanouie et que T ne peut pas avoir M à t . Le cas 1 [hypothèse d'une causalité descendante synchronique], par conséquent, s'effondre. »⁶⁵⁸

Voici un exemple d'utilisation conjointe d'un « principe métaphysique », de règles syntaxiques, d'un type de méréologie (le tout et décomposable en parties) qui permet de tirer une conclusion qui invalide, ou en tout cas qui souhaite invalider, la causalité descendante synchronique. Ce raisonnement nécessite, sans la nommer explicitement, la clause *ceteris paribus* pour pouvoir acquérir sa *légitimité*. Kim mobilise des éléments hétérogènes afin de conclure. Ce n'est pas tout car, sans la nommer explicitement, il engage aussi une conception des parties. Qu'est-ce à dire ? D'abord qu'il n'y a que le tout et une décomposition complète en parties qui sont pris en compte, il n'y a pas de milieu associé ; bref le tout et ses parties sont isolés du monde, ils sont considérés comme autonomes et auto-suffisants. A aucun

⁶⁵⁶ KIM, Jaegwon. « Comprendre l'émergence », in *Trois essais sur l'Émergence*, op. cit., p. 67. L'italique est celle de l'auteur.

⁶⁵⁷ *Ibid.*, p. 67.

⁶⁵⁸ *Ibid.*, p. 68.

moment Kim ne suppose que les parties peuvent dépendre de façon constitutive d'un mode d'accès, même partiellement. Il n'y a pas trente-six solutions dans ce cas : admettons donc que ces parties soient intrinsèques à ce tout dans la mesure où aucune relation du tout n'est envisagée avec ce qui lui est extérieur. Il s'agit là d'un raisonnement purement analytique qui isole, par la pensée, le tout et ses parties et qui décompose « complètement » ce tout en parties. Il s'agit bien d'une décomposition faite « mentalement ». A partir de là, Kim envisage une relation R qui relie toutes ces parties dans le tout T. Et bien sûr, il conclut qu'il n'est pas possible que, en vertu du principe d'effectivité du pouvoir causal, T ait M à t car a_j ne peut avoir P_j à t, *ceteris paribus*, me permets-je de rajouter.

Que s'est-il passé pendant la décomposition ? Soit tous les a_j ont R, ils sont donc déjà dans le tout (car R est une propriété holistique), et ont donc P_j à t car sinon le tout n'existerait pas. Dans ce cas, le problème de la rétrocausalité ne se pose pas, même s'il conviendrait d'identifier ce qui importe le plus pour Kim, à savoir la relation R ou l'ensemble des propriétés P_j ; distinction qui, au demeurant, est d'autant moins évidente que l'émergence est définie comme un type R (a_1, \dots, a_n) « non réductible fonctionnellement ». Envisageons à présent une seconde possibilité : les parties a_j ont implicitement changé de statut pendant la recombinaison, elles sont passées du stade, virtuel, d'isolement les unes par rapport aux autres à celui d'interdépendance en vertu de la relation R dans le tout T. Dans ce cas de figure, Kim supposerait, *grosso modo*, que les parties conservent une bonne part de leur intégrité lorsqu'elles passent de l'état d'isolement à l'état de relation dans le tout. Ce faisant, Kim se placerait dans une perspective *réductionniste* sans l'avouer. Si tel est bien le cas, il ne serait pas étonnant que la propriété émergente soit considérée comme non-existante car elle a été réduite avant même d'avoir existé. *Ceteris paribus* donc ? Je crains que non car la nature des parties a changé, au moins partiellement. Contrairement à ce que pense Kim, il n'aurait alors pas invalidé la possibilité d'une forme synchronique de causalité descendante, mais aurait seulement retrouvé en conclusion ce qu'il avait présupposé dès le départ : un type de réduction analytique rendu possible en raison des propriétés intrinsèques des parties (ontologie des *relata*). Cette hypothèse se confirme quand Kim aborde la variété diachronique de la causalité descendante. Il suppose que l'effet causal de T « ayant M à t cause a_j à avoir Q à $t + \Delta t$ »⁶⁵⁹. Il affirme quelques lignes plus loin, en utilisant la notion de « tranche temporelle », notée entre crochets selon le schéma [chose concernée, instant choisi], que « [a_j ,

⁶⁵⁹ *Ibid.*, p. 69.

$t + \Delta t$] n'est pas un constituant de $[T, t]$, et c'est ce qui dissipe le soupçon de réflexivité présent dans le cas 2 [cas de la causalité descendante diachronique]. »⁶⁶⁰

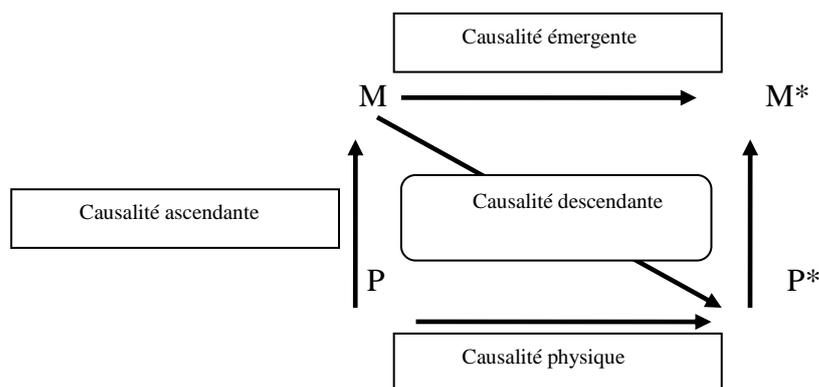
Si M existe à $t + \Delta t$, a_j peut encore posséder la propriété P_j à t tout en restant en lien R avec les autres parties car c'est précisément $R(a_1, \dots, a_n)$ qui réalise M . Une propriété de a_j a changé du fait de T ayant M mais cela ne change pas la relation $R(a_1, \dots, a_n)$, car rien ne dit que Q_j soit en lien avec toutes les parties a_j et qu'elle participe effectivement à l'émergence de M . *Ceteris paribus* donc ? Pas certain car seul Q_j change mais les termes Q_j sont nombreux à changer entre l'instant t et l'instant $t + \Delta t$, il y a donc autant de paramètres Q_j qu'il y a de parties a_j et rien n'impose que ces propriétés soient identiques ou semblables. La discussion reste ouverte !

Ce que je voulais montrer ici c'est que Kim se met en difficulté quand il fige le décor en ne considérant que le tout et sa décomposition complète en parties en isolant ce couple {tout-parties} par rapport au reste du monde ; hypothèse qui, au demeurant, fait que son raisonnement n'est pas transposable à la chimie. Il utilise aussi, comme je l'ai signalé, un mélange savant de principes métaphysiques, de règles logiques, et de présuppositions sur la nature du tout et des parties qui lui permet de conclure. Mais dans un cas comme dans l'autre, synchronique ou diachronique, l'utilisation de la clause *ceteris paribus* qui contraint la forme logique de son discours n'est pas forcément respectée. Qu'en serait-il si les parties dépendaient d'un mode d'accès, d'un milieu associé ou d'un protocole ? Bref, si le scénario articulait le tout, les parties et le milieu qui leur est associé ? Que fait vraiment Kim ? Il nous affirme sans l'écrire, et pour revenir à la chimie, que l'atome de carbone de la molécule CH_4 est le même que celui de la molécule $HCOOH$, tout en pensant ces molécules « isolées » dans le monde. Or un chimiste traite de collectifs : chaque molécule CH_4 et $HCOOH$ est entourée de molécules semblables ou différentes et les échanges d'énergie entre ces molécules, bref leurs interactions, permettent aux spécialistes de chimie quantique, de déterminer des structures qui fluctuent à l'intérieur de certains intervalles. Les distances des liaisons et leurs angles doivent rester compris dans certaines limites pour que le corps puisse persister dans le temps. Au-delà, il y a transformation chimique. Le raisonnement de Kim transposé à la chimie reviendrait à faire de la valence de l'atome une propriété qui lui serait intrinsèque. Or un tel raisonnement conduit bien souvent à réduire les molécules à des agrégats d'atomes et c'est précisément ce que Pauling fera, comme nous le verrons dans la partie relative aux pratiques chimiques quantiques.

⁶⁶⁰ *Ibid.*

Il me semble que certaines conclusions auxquelles Kim aboutit peuvent être rapprochées de certaines conclusions tirées par Lavoisier lui-même à partir d'un raisonnement majoritairement analytique : je peux toujours connaître le tout en le réduisant à des parties par le biais d'instruments. Je suspecte les raisonnements de Kim et de Lavoisier d'être en partie réductionnistes, et ce dès le départ. Si cette hypothèse devait être confirmée, il ne faudrait pas s'étonner des conclusions que tire Kim car elles exprimeraient son hypothèse de départ : il n'y a pas de causalité descendante et donc pas de propriétés émergentes au sens ontologique du terme. Si tel est le cas, son raisonnement serait circulaire sans pour autant que soit assuré le respect de la clause *ceteris paribus* : la situation serait donc compliquée, quelle qu'elle puisse être, alors que reste possible, à chaque instant, la possibilité des deux types d'erreurs d'inférence méréologique.

Pour finir lorsque Kim suppose qu'il existe le niveau « L » (où sont définies deux propriétés émergentes M et M*) et le niveau « L-1 » qui possède les bases de réalisateurs (P pour M et P* pour M*), il suppose en outre que les éléments de deux niveaux ne sont pas du même type afin de penser l'émergence. Les corps émergents devraient avoir, s'ils existent, des propriétés, des modes d'organisation et des pouvoirs causaux inédits. Pour Kim, et ce en philosophie de l'esprit, il y aurait des propriétés physiques P et P* au niveau « L-1 » et des propriétés mentales émergentes M et M* au niveau « L ». D'où le schéma suivant :



A l'issue du raisonnement, Kim affirme que trois options restent possibles : (1) soit l'instanciation de M et P cause l'instanciation de P* (cas de surdétermination causale) ; (2) soit M est disqualifiée et l'instanciation de P cause l'instanciation de P* (cas de clôture causale du monde physique et exclusion de M) ; soit (3) P est disqualifiée et l'instanciation de M cause l'instanciation de P* (cas du rejet, selon Kim, de la clôture causale du monde physique et donc préséance de la causalité émergente). Je ne discuterai pas de l'applicabilité

de la clause *ceteris paribus* au cas des « propriétés » mentales et les « états » neuraux pour trois raisons essentielles : tout d'abord, ce n'est pas mon propos ; ensuite, parce que je ne comprends pas vraiment le sens des termes « propriétés » et « états » dans ce contexte ; enfin, car je ne connais pas les pratiques expérimentales qui tentent de faire tenir ensemble des caractérisations mentales et neurales en fonction des appareils et contextes utilisés. En revanche, je peux poser la question qui est de savoir si ce schéma est transposable à la chimie dans le cadre d'une étude formelle de l'émergence.

En chimie, trois niveaux interviennent : les électrons et les noyaux au niveau « L-2 », les atomes au niveau « L-1 », et les molécules au niveau « L ». Problème ! La moindre des transformations chimiques met en danger le schéma de Kim. En chimie, M, M*, P et P* sont d'abord pensés ensemble, les relations et les *relata* sont co-définies. Les réactions chimiques qui génèrent des corps nouveaux aux propriétés inédites, comme la s-tétrazine, impliquent, nous l'avons vu, des molécules et parfois des atomes (si des conditions très particulières sont respectées). Les chimistes peuvent donc utiliser des éléments des niveaux « L-1 » et « L » en même temps, et parfois des électrons du niveau « L-2 » par le biais d'électrodes ou d'autres appareils ou procédés spécifiques. Bref, les chimistes peuvent utiliser les trois niveaux en même temps dans le cadre d'une même synthèse ou d'une même analyse. Je montrerai qu'ils utilisent aussi tous ces niveaux pour conceptualiser l'énergie des électrons dans une molécule et trouver ainsi des structures moléculaires à partir de calculs quantiques *faits sur mesure* pour étudier un type de réaction donné. Le modèle de Kim n'est donc pas du tout transposable à la chimie, pas plus que ne le sont les modèles formels de l'émergence en raison de la difficulté à appliquer la clause *ceteris paribus* à la chimie en lui conservant un sens identique à celui utilisé dans d'autres domaines de la physique. Cette situation est également liée au travail particulier des chimistes eux-mêmes qui pensent et agissent ensemble le tout, ses parties, et le milieu associé.

Les modèles différents, les préparations technoscientifiques (au sens élargi que j'ai défini précédemment) changent, les métaphysiques engagées ne sont pas les mêmes. Les complexes {préparation technoscientifique-métaphysique(s) associée(s)} impliqués ne sont donc pas utilisables en même temps, pas seulement parce qu'ils font intervenir des préparations expérimentales qui s'excluent les unes des autres à un instant donné (au sens de la complémentarité de Bohr), un dispositif permettant d'obtenir majoritairement un produit chimique par voie thermique quand un autre permet d'obtenir un composé très différent par voie photochimique, mais aussi parce que ces couples font intervenir des « méta-physiques »

différentes aux présupposés distincts, si bien qu'à langages semblables, les chants sémantiques, les objectifs, les représentations, et les attentes des collectifs au travail diffèrent.

En dépit des variations lexicales (état, propriété, réalisateur ; microdynamique, microstructure) et bien que ces approches de l'émergence diffèrent entre elles, les termes choisis par Beckermann, Bedau et Kim ont des fonctions identiques dans ces phrases, *salva veritate*. Ces changements locaux conservent le même couple {structure globale-fonction locale}. Ces trois définitions de l'émergence reposent sur un « si et seulement si » ou un « seulement si » qui repose lui-même, même si cela n'est pas exprimé explicitement car probablement considéré comme trivial, sur le respect de la clause *ceteris paribus*. Or ce respect est loin d'aller de soi et dépend lui-même du couple {préparation technoscientifique-métaphysique(s) associée(s)} engagé. Il est toujours possible de discuter les notions de « réduction à une simulation » et celles de « conditions extérieures » utilisées par Bedau et d'interroger de la même façon la notion de micro-réductibilité défendue par Beckermann, toujours est-il que ces trois chercheurs utilisent une approche formelle de l'émergence sans pour autant réfléchir sur la *faisabilité* d'une telle mise en relation de l'émergence avec une approche logique ou nomologique. La clause *ceteris paribus* est inéliminable dans ce cadre supposé « purement » formel, nous ne pouvons pas nous en affranchir car si plusieurs paramètres varient en même temps, sans pour autant que leur covariation soit évaluable de façon fiable, il n'est pas possible de conclure, en tout cas rigoureusement. Il faut au moins préciser ce que peut signifier, dans chaque contexte, l'expression « toutes choses étant égales par ailleurs ».

C'est ici qu'une réflexion prenant pour appui les actes des chimistes devient indispensable pour penser la mise en relation de l'émergence avec la chimie. Tout expérimentateur en chimie, dès la période de sa formation, sait à quel point la situation à laquelle il fait face est plus complexe. Tous les étudiants de chimie qui fabriquent un produit ont un jour posé la question suivante aux professeurs qui encadrent les travaux pratiques : « Je n'ai pas mon produit et pourtant j'ai appliqué le protocole à la lettre, est-ce normal ? ». Il n'est pas acceptable d'éluder cette question tant sur les plans pédagogique qu'épistémologique. Elle est inévitable, il faut lui faire face, penser sa pertinence et inventer des réponses acceptables.

Le mot « normal » renvoie à une attente « normative » et une recherche de compréhension de la situation. « Je ne comprends pas, j'ai bien appliqué le mode opératoire mais je n'ai pas le produit », cette phrase accompagne les chimistes pendant toute leur vie. Certains

philosophes⁶⁶¹, et il faut s'en réjouir, développent de nos jours une épistémologie de la mesure en interrogeant les notions d'incertitudes expérimentales et *le sens qu'il convient de donner aux résultats expérimentaux en lien avec une précision requise dans un contexte donné*. Ce faisant, ils réfléchissent à propos des « propriétés de fiabilité de nos protocoles d'expérience », en vue d'« évaluer », s'ils nous permettent ou non de nous prononcer sur l'« objectivité de nos théories scientifiques ». La réponse à ce type de question ne va pas de soi en chimie ! Je ne souhaiterais pas toutefois que s'installe ici un malheureux malentendu. Mon objectif n'est pas de nier la pertinence ou l'utilité de la notion d'objectivité en chimie en limitant la portée de la clause *ceteris paribus* dans ce domaine : il me semble que sans cette notion d'objectivité aucune science ne peut être établie et ne peut évoluer ou, en tout cas, ne peut être pensée avec les références qui sont actuellement les nôtres. Si l'objectivité reste une condition de possibilité pour penser la « science », il faut toutefois bien comprendre que ce que nous appelons « la science » est un vocable qui subsume des pratiques scientifiques et des univers d'action très différents, situés dans une société, et qui sont en devenir. Les sciences sont des complexes d'activités humaines qui ne sont liées entre elles que par des relations de parenté proches ou lointaines et qui ont évolué historiquement de façon significative, tout en conservant, malgré tout et dans le cadre d'une réflexion menée d'abord *a posteriori* à propos de la science, une certaine communauté d'orientation (il s'agit d'expliquer le monde ou d'agir sur lui), mais probablement rien de plus que tout cela et, par voie de conséquence, même pas nécessairement une *même* communauté d'objets et de problèmes. Je souhaite simplement souligner, au contraire, que la façon avec laquelle l'objectivité est constituée en chimie est particulière aux façons de faire des chimistes eux-mêmes, ni plus ni moins.

La constitution d'objectivité passe par la construction d'invariants, de points fixes. *La fixité en chimie est relative et opératoire* : un corps est défini par un ensemble de réactions et d'opérations qu'il contribue à son tour à redéfinir. Il importe alors d'identifier certains ensembles regroupant des corps chimiques *estimés* « globalement invariants » *par rapport* à des instruments, des opérations chimiques, d'autres réactions chimiques, des conditions de mise en œuvre et des procédés. Cette invariance est un horizon de recherche extensible, un défi à relever, un enjeu auquel il faut faire face à un moment donné, un réseau à étendre tout en assurant une cohérence d'ensemble. Cette invariance est provisoire et relative à des modes d'accès, elle n'est jamais donnée, elle ne va pas de soi ! Ainsi la clause *ceteris paribus* est-elle difficile, si ce n'est impossible, à appliquer, sans discernement, en chimie.

⁶⁶¹ BOUVERESSE, Jacques & WAGNER, Pierre (Dir.) *Mathématiques et expérience : L'empirisme logique à l'épreuve (1918-1940)*, Odile Jacob, Collection Collège de France, 2008.

Il est toujours possible de faire remarquer cependant que cette clause est au moins possible *en principe* et qu'elle perd une partie de sa consistance du fait des imprécisions liées à toute mesure ou à toute intervention de la part d'un expérimentateur. Il y aurait d'un côté un « savoir absolu » possible, en principe, et de l'autre la réalité des limites instrumentales et humaines. Cette vision de la mesure et cette façon de penser ne sont pas neutres, est-il encore nécessaire de le rappeler ?, mais engageant des conceptions du monde, de la science, de la connaissance, de l'action humaine, des instruments et de la matière. Le célèbre « problème de la mesure » aurait pu ne pas attendre la physique quantique pour être posé et résolu car les chimistes n'ont jamais cessé de nous montrer à quel point les circonstances et les procédés sont inéliminables pour penser les corps chimiques qu'ils produisent ou purifient. A l'instar du concept de « pureté », la clause *ceteris paribus* s'apparente, par ses effets, à un principe unificateur qui permet de comparer des résultats d'expérience et d'en inférer les conséquences, sachant que ces comparaisons ne sont jamais *complètement* réalisables. Cette clause est un défi qui n'est jamais complètement tenu, il n'empêche que les chimistes n'en continuent pas moins d'avancer sur leur route, voire de tracer leur propre route en lien avec les autres activités humaines. Cela n'empêche pas non plus les chimistes de proposer un savoir *robuste et objectif* qui permet d'innover, de transformer le monde, d'expliquer, et de prévoir.

Faisons le point. J'ai d'abord montré comment les sciences du particulier qui se déploient de nos jours nous poussent à repenser le particulier et le général et nous invitent, ce faisant, à créer un nouveau concept d'émergence. J'ai ensuite proposé une définition opératoire des corps chimiques qui n'est pas sans rappeler la chimie de Rouelle au XVIII^{ème} siècle. Il a été nécessaire de resituer la logique dans le cadre anthropologique qui est le sien en insistant, en particulier, sur le rôle constitutif et fonctionnel d'éléments « extérieurs » à la logique formelle. J'ai ainsi insisté sur le nouveau type de bouclage, à la fois (nomo)logique et pragmatique, qui permet de rendre consistant le complexe {préparation technoscientifique-métaphysique(s) associée(s)} qui guide l'action des chimistes. La clause *ceteris paribus* rend possibles tous ces bouclages, sa signification et sa portée doivent être prises au sérieux, domaine d'activité par domaine d'activité, car les complexes {préparation technoscientifique-métaphysique(s) associée(s)} changent. Il est grand temps d'étudier le sens que peut avoir cette clause en chimie. Cette étude permettra de discuter plus rigoureusement la pertinence d'une capture formelle du concept d'émergence dès lors qu'une mise en relation avec la chimie est tentée.

4.4 Clause ceteris paribus du point de vue des pratiques chimiques : médiation

Les chimistes savent bien qu'un flacon correctement fermé d'acide sulfurique concentré à 98% se conserve relativement bien dans le temps en fonction, bien sûr, de la température utilisée et de l'étanchéité du flacon alors que des pastilles de soude (hydroxyde de sodium de formule « NaOH ») réagiront plus rapidement avec le dioxyde de carbone contenu dans l'air situé au dessus de l'échantillon durant la même période. La soude se carbonate facilement en présence d'air. Ce faisant sa concentration diminue avec le temps, ce qui fausse les dosages chimiques si nul n'y prend garde. Dans « les mêmes conditions », l'acide sulfurique concentré à 98% se conserve mieux que la soude ! Avant même qu'un paramètre soit modifié tout en maintenant les autres constants, le corps évolue en contact des autres corps ambiants. Nous changeons donc de contexte d'application de la clause *ceteris paribus* dès le départ : la notion même de fixité se trouve remise en question et doit changer.

Dans ces conditions toujours, les chimistes peuvent comparer la réactivité relative d'un composé dans un milieu associé par rapport à celle d'un autre composé dans le même milieu. L'acide sulfurique et la soude ne réagissent pas de la même façon à ce milieu associé (l'air de la salle de travaux pratiques à température et pression supposées constantes). Il n'est pas possible de dissocier « l'objet étudié » et les conditions opératoires qui lui sont appliquées. Bref la clause *ceteris paribus*, si elle doit avoir un sens en chimie, concerne non pas les corps chimiques mais l'indissociable couple {corps chimique-milieu associé}. Un seul paramètre doit varier afin de pouvoir étudier les propriétés-caractérisations de ce couple, toutes choses étant égales par ailleurs. En ce sens, l'utilisation de cette clause ne permet pas d'inférer une quelconque implication nomologique à propos des propriétés intrinsèques des corps : la conclusion d'un raisonnement chimique porte sur le couple {corps chimique-milieu associé}.

Prenons l'exemple d'une séance de travaux pratiques d'une durée de cinq heures. Si les étudiants ne placent pas les pastilles de soude dans un dessiccateur⁶⁶² entre le moment où ils

⁶⁶² Un dessiccateur est un équipement servant à protéger des substances de l'humidité de l'air ambiant. Il est constitué d'une cuve circulaire surmontée d'un couvercle ; l'ensemble est en verre épais ou en polycarbonate. La liaison des deux parties peut être réalisée par un rodage en verre ou un joint torique en élastomère et sera graissé. Certains modèles sont équipés d'une prise de vide avec robinet en vue d'établir le vide par l'intermédiaire d'un raccordement à une pompe. Les techniques de réalisation du « vide » peuvent varier selon le « degré de vide » requis. Le corps à protéger est placé directement ou non sur un disque perforé. Au préalable, une quantité suffisante de desséchant (tel le gel de silice) souvent bleu (présence d'indicateur coloré) est disposée au fond du dessiccateur dessous le disque perforé. Lorsque le « dessiccant » (desséchant) change de couleur (virant souvent au rose), il faut le régénérer par étuvage (chauffage à l'étuve). Le sel de silice a préférentiellement capté les traces d'eau contenue dans l'air car son « affinité » pour l'eau est plus élevée que la plupart des composés qui sont stockés dans le dessiccateur. Ce dispositif fait donc tenir ensemble plusieurs éléments très hétérogènes (parties en verre, rodages, plateaux, dessiccant, indicateurs colorés), des concepts scientifiques (affinité, vide,

les sortent de l'étuve *convenablement* utilisée et celui où ils pèsent ces pastilles avant de les dissoudre dans une fiole, et s'ils ne replacent pas les pastilles restantes dans le dessiccateur après pesée avant de les replacer à l'étuve, une *dispersion* importante des résultats des dosages sera observée en fonction du moment où le dosage de l'acide sulfurique a lieu durant la séance. Les étudiants qui ont effectué leur dosage en début de séance obtiendront des résultats qui peuvent être très différents de ceux obtenus par d'autres étudiants qui auront réalisé ce même dosage vers la fin de la séance. J'ai déjà évoqué cette notion de « dispersion » à propos de la définition d'un corps chimique, voici qu'elle apparaît dans le cadre des analyses quotidiennes des chimistes. Tous les étudiants présenteront leurs résultats en précisant la valeur de la concentration molaire volumique « C » trouvée, l'incertitude qui lui est associée, notée ΔC , et l'unité (mol.L^{-1}), selon la forme :

$$(C \pm \Delta C) \text{ mol.L}^{-1}$$

Les chimistes savent par ailleurs comment déterminer cette incertitude ΔC . Ils savent, par expérience, que le résultat d'un dosage sera considéré comme acceptable si la grandeur déterminée présente au plus un écart de 0.5% en plus ou en moins par rapport à la valeur attendue pour ce type de dosage acido-basique. Ils savent également que le même dosage effectué par conductimétrie⁶⁶³ (autre méthode d'analyse) peut bénéficier d'une marge qui peut être étendue le plus souvent de 0.5 à 0.8%. Ils savent enfin que les dosages impliquant d'autres corps et d'autres méthodes d'analyse (électrochimiques, spectrophotométriques, émission de flamme, complexométriques, etc.) auront des marges différentes pouvant aller généralement de 1 à 3% selon le cas. Comment parviennent-ils à déterminer ces marges et à

hydroscopie, acido-basicité, etc.), d'autres appareils (étuves, pompes à vide). La photographie numérique ci-dessous montre un dessiccateur usuel utilisé en laboratoire :



⁶⁶³ Le dosage conductimétrique consiste, par exemple, à mesurer l'évolution de la conductance électrique d'une portion de volume du milieu réactionnel comprise entre deux électrodes alimentées en courant alternatif en fonction du volume d'un réactif versé dans le bécher (flacon) qui contient l'espèce chimique à doser. Cette conductance est l'inverse de la résistance électrique de la portion de volume étudiée et est proportionnelle à la quantité (concentration molaire volumique) du corps à doser. Ainsi le suivi d'une grandeur électrique associée au dosage permet-il de déterminer, avec une certaine précision, une quantité de corps chimique : voici un exemple simple de *traduction*.

obtenir un résultat fiable ? En comparant, je vais le montrer, les résultats et en les stabilisant par rapport à un réseau vaste d'instruments, d'algorithmes, de savoir-faire et d'outils statistiques.

Je viens d'évoquer le couple {corps chimique-milieu associé} *pour définir ce sur quoi porte une inférence en chimie*, je dois à présent l'adapter aux pratiques d'analyse chimique en évoquant le complexe {appareil-méthode d'analyse-corps chimique(s)-milieu associé}. Le pourcentage de tolérance et donc l'intervalle dans lequel un résultat est acceptable dépendent de ce complexe et non du corps étudié comme s'il était indépendant du reste. Il ne dépend pas davantage de l'appareil comme si ce dernier était indépendant du type de corps étudié, pas plus qu'il ne concerne uniquement la méthode choisie et les procédés qui permettent de la définir. A ce propos, je fais le choix d'inclure le procédé dans la définition même d'une méthode chimique d'analyse afin de simplifier mon propos ; sachant que le milieu associé peut être un mélange de plusieurs solvants. Si la clause *ceteris paribus* peut avoir un sens dans ce cadre d'activité, elle concernera ce complexe {appareil-méthode-corps-milieu associé} et non le corps étudié avec lequel il s'agirait d'établir une correspondance stricte, à supposer que cette expression ait un sens en dehors du complexe {préparation technoscientifique-métaphysique(s) associée(s)} qui la rend intelligible.

Les chimistes savent bien que l'étude par chromatographie en phase vapeur d'un mélange d'antibiotiques varie selon le milieu contenant le mélange (solvant et matrice d'origine), les antibiotiques présents dans le mélange, mais aussi les éléments internes à la méthode : nature et débit du gaz vecteur ; nature chimique et caractéristiques de la colonne séparatrice (longueur, porosité, surface spécifique, diamètre, colonne remplie ou pleine, colonne creuse ou à tubes capillaires) ; température de l'injecteur et du four ; type de capteurs ; facteurs d'atténuation choisis. Par ailleurs, la paramétrisation et l'utilisation de cet appareil peut conduire à définir plusieurs méthodes quantitatives pour relier l'aire des pics obtenus à une quantité de produit (méthode de normalisation interne, méthode de l'étalon interne, méthodes dites des aires, etc.) en fonction des corps étudiés et des milieux associés. Elle implique par ailleurs le choix de méthodes et tests statistiques. Bref, la résolution des signaux, la précision des mesures et les inférences possibles sont *relatives* à ce complexe {appareil-méthodes-corps-milieu associé}, c'est-à-dire à une « machine nomologique » d'un autre type que les épistémologues de la chimie se doivent d'investiguer. Le même appareil n'est pas préparé de la même façon selon la nature et la quantité du corps étudié, la méthode d'analyse n'est pas utilisée de la même façon pour un autre appareil, l'association de l'appareil et de la méthode

dépend aussi du milieu associé dont dépendent les propriétés-caractérisations du corps lui-même. Les quatre éléments de ce complexe sont adaptés les uns aux autres.

J'écrirai à partir de maintenant le terme méthode au pluriel afin de souligner le fait que sont articulées ensemble des méthodes de préparation de l'appareil et de l'échantillon relatives à un type de milieu associé, des méthodes statistiques, des méthodes d'analyse chimique et des méthodes de validation prévues par des normes, des méthodes probabilistes et informatiques, et les savoir-faire des techniciens, des chercheurs et des ingénieurs, ces fameuses « astuces » nées avec le métier. Cet ensemble de méthodes hétérogènes, de discontinuités en coprésence, permet d'établir un résultat pour un appareil, un type de corps chimique (ou une famille de corps apparentés) et un type de milieu utilisé. La force du câble dépend de l'entrelacement de ces multiples fibres : elles sont saisies ensemble ; bref elles sont co-stabilisées et se répondent mutuellement. C'est précisément la nécessité de prise en charge de ce complexe qui change le cadre dans lequel doit être pensée la clause *ceteris paribus*. Les philosophes qui « formalisent » le concept d'émergence *pensent comme si* la clause *ceteris paribus*, qui conditionne la légitimité de cette formalisation, ne faisait que se déplacer d'un domaine du savoir à un autre, tel un livre passant d'une étagère à une autre dans une bibliothèque. Et si cette clause était elle-même *transformée* au sens où son contenu et son statut diffèreraient dans le domaine de la chimie ?

Le déplacement pas plus que la traduction ne sont des généralités opératoires, ils sont au plus des modes d'activité humaine localement pertinents dans un régime d'action particulier. Il faut donc vérifier, au cas par cas ce qui s'est produit, avant de conclure ou de formaliser un concept, bref avant de le conditionner pour le mettre en relation avec des pratiques, sachant que la conclusion de l'enquête qui s'engage est incertaine : le simple déplacement sera peut-être avéré. « Si tel est le cas, vous avez perdu votre temps », me diriez-vous. « Non », vous répondrais-je, en précisant que « l'étude des détails et du cheminement aura au moins conduit à compléter la purification par une démarche de médiation, sachant que l'ensemble de ces deux démarches apporte une compréhension plus large de ce à quoi nous avons affaire ». Ce type de détachement fait partie d'une démarche préliminaire indispensable à tout travail de recherche. L'élimination de cette étape est une prise de risque considérable pour la pensée elle-même et est, me semble-t-il, symptomatique d'une approche particulière du rapport entre non seulement la philosophie et les sciences, mais aussi entre le sujet connaissant (j'envisage ici un collectif) et l'objet connu. Cette situation me fait penser au jeu des sept différences que nous avons tous pratiqué dans notre enfance. La première image concernerait la clause *ceteris*

paribus et l'objet chimique purifiés alors que la seconde nous les présenterait médiés : je vous propose de trouver certaines de ces différences ensemble.

« L'intervalle de confiance » dont parlent les chimistes est relatif à une précision qui est intersubjectivement décidée. Voici ce qu'indique à son propos un document proposé par l'industrie ERASTEEL qui est représentatif de ce domaine d'activité :

« L'intervalle de confiance caractérise la confiance ou la crédibilité que nous pouvons accorder au résultat de mesure obtenu. Cet intervalle a une probabilité donnée, généralement 95 % ou 99 %, de contenir la valeur vraie cherchée. Il se calcule à partir de l'écart type caractérisant la dispersion du processus opératoire utilisé. Cette dispersion doit obligatoirement prendre en compte les différentes conditions d'analyse de routine observables dans la pratique courante du laboratoire. »⁶⁶⁴

Nous voici, en quelques mots, plongés dans le quotidien du chimiste. Les valeurs de probabilité égales à 95 % ou 99 % sont utilisées dans l'ensemble des méthodes statistiques à sa disposition, il est question « d'accorder » une confiance à un résultat de mesure si ce dernier appartient à un intervalle déterminé à partir d'un écart type⁶⁶⁵ qui mesure une *dispersion*. Le calcul de cet écart type intègre le contexte de l'analyse, bref les conditions d'une « pratique courante de laboratoire ». Il dépend en outre de l'appareil choisi et de la méthode utilisée ainsi que des corps étudiés et du milieu associé. Ce faisant, il intègre le « processus opératoire utilisé ». L'évaluation d'une dispersion prend en compte des résultats qui dépendent des modes d'accès de façon constitutive. Si la clause *ceteris paribus* doit avoir un sens en chimie, elle se trouvera rattachée, inexorablement, à cette démarche d'évaluation d'une probabilité et au « niveau » de confiance associé à la crédibilité d'un ensemble de résultats obtenus. La dispersion mesurée exprime la fluctuation d'une mesure qui dépend de la coadaptation constitutive de l'appareil, des méthodes utilisées, du corps étudié et d'un milieu associé, à travers une relation performative. Les facteurs fluctuants sont nombreux mais le résultat final doit appartenir à un intervalle donné pour que la valeur soit *certifiée conforme* aux attentes du chimiste. C'est cette coadaptation et la stabilisation des résultats à l'intérieur

⁶⁶⁴ BOIS, Julien. *Détermination de la fidélité d'une procédure analytique au laboratoire de chimie ERASTEEL* Commentry, rapport interne, avril-mai 2002.

⁶⁶⁵ L'écart type, $S_{(n)}$, se calcule à partir de la formule suivante : $S_{(n)} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\bar{x} - x_i)^2}{n-1}}$ où n correspond au nombre de mesures, x_i aux mesures individuelles, et \bar{x} à la moyenne arithmétique d'une série de mesures

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}.$$

d'un intervalle qu'il s'agit de mettre en évidence afin de réfléchir sur le sens que pourrait avoir la clause *ceteris paribus* en chimie et sur la nature de « l'objet » sur lequel elle pourrait porter.

Prenons un autre exemple issu de la formation d'un chimiste. La précision attendue pour une mesure faite par un étudiant lorsqu'il dose une solution d'acide sulfurique à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium par pH-métrie est liée à une marge de 0.5 % d'erreur tolérée. Ce pourcentage d'erreur résulte d'une étude portant sur un *grand nombre* d'essais, bref de statistiques que nos inspecteurs de l'éducation nationale, réalisent, à l'échelle du pays, avant de proposer les résultats définitifs des épreuves d'examen. Cette marge de tolérance (0.5%, 1%, etc.), qui fait qu'un étudiant aura la note maximale si son résultat expérimental est inclus dans l'intervalle qui lui correspond, est le résultat *pratique* d'une étude statistique, menée sur plusieurs années et qui porte sur l'ensemble des résultats *acceptables* pour un type de complexe {appareil-méthodes-corps-milieu associé} particulier en fonction des critères qui définissent ce que « bien manipuler » signifie dans ce cas. Il est intéressant de s'arrêter brièvement sur cette méthode statistique utilisée dans le cadre scolaire.

Un cours de métrologie en physique commence par le calcul des différents types d'incertitude et des règles d'ajout des différentes incertitudes afin d'optimiser l'incertitude globale. Il faut ajouter l'incertitude propre à l'appareil utilisé (spectrophotomètre, conductimètre, laser, voltmètre, etc.) à celle correspondant à chaque ustensile emprunté (type de pipette ou de burette, résistor, capacités, etc.), tout en tenant compte des incertitudes liées à l'expérimentateur lui-même. Bref, le « tout » de la préparation expérimentale est scindé en « parties » sur lesquelles portent des évaluations relatives au calcul d'incertitude. Il s'agit d'une approche analytique qui considère le tout comme séparable en parties distinctes et relativement indépendantes. Cette démarche utilise une technique de calcul passant par une différentielle d'expressions logarithmiques. Les cas les plus défavorables sont toujours envisagés de façon à rendre la somme de toutes les sources d'incertitude la plus large possible. Cette démarche, il est bon d'y insister, n'est pas neutre : elle implique des présuppositions sur la nature de la relation qui lie une chose à son mode d'accès, un tout à ses parties, notre science au monde.

L'évaluation chimique, scolaire ou industrielle, repose, quant à elle, le plus souvent, sur des statistiques qui portent sur un appareil, une méthode (type d'analyse, outils statistiques, procédés, etc.), un type de corps (un échantillon aqueux d'arsenic, un morceau de molybdène solide, du monoxyde de carbone dans l'air, etc.) et un milieu associé (une matrice minérale ou organique, un solvant ou un mélange de solvants, un gaz vecteur, la présence d'un étalon

ajouté au mélange, d'un catalyseur, etc.). Elle est holistique et procède par répétition de la préparation technoscientifique afin de déterminer son domaine d'utilisation exploitable car stabilisé. Elle établit si le travail effectué correspond à des résultats acceptables du point de vue des compétences exigibles définies par un programme d'enseignement ou bien du point de vue d'un ensemble de normes à respecter. *Bref, elle concerne de fait un complexe {appareil-méthodes-corps chimique-milieu associé} et le type de vérification qu'il contribue à définir.*

Cette étude statistique définit, par essais successifs, les conditions à respecter pour obtenir une stabilisation de résultats utilisables car conformes aux marges acceptables exigées par une norme et un cahier des charges. Ainsi les calculs d'incertitude en métrologie physique et en métrologie chimique n'engagent-ils pas forcément les mêmes présuppositions métrologiques et ne sont pas systématiquement conduits de la même façon d'un point de vue pratique. Ils ne sont d'ailleurs pas toujours compris de la même façon par les praticiens dont les objectifs, les modèles et les langages peuvent différer. A la segmentation du tout en parties souvent utilisée en métrologie physique classique correspondent, en métrologie chimique, la recherche d'une stabilisation des résultats portant sur le complexe {appareil-méthodes-corps-milieu associé} pris comme un tout et la définition d'une *compétence* dont la reconnaissance s'évalue en termes d'inclusion d'un résultat dans un intervalle de confiance donné. Parfois même, certaines pratiques métrologiques mélangent ces deux approches à l'intérieur d'une même étude, c'est en particulier le cas dans l'analyse de la pollution de la stratosphère où des méthodes chimiques et d'autres méthodes davantage physiques faisant appel, en particulier, à l'optique sont utilisées pour déterminer la quantité d'un polluant en fonction de l'altitude. Les chercheurs déterminent cette quantité à l'aide d'instruments variés et de méthodes différentes. La concordance des résultats obtenus devient alors l'enjeu de leurs travaux⁶⁶⁶. Un réseau de mesures mutuellement stabilisées est alors tissé progressivement en faisant appel à moult sciences de la nature, théories indépendantes, outils mathématiques et informatiques disparates, concepts et types de représentation. Bref, les chercheurs tissent un vrai manteau d'arlequin qui donne corps à une analyse de polluants de l'air. Si nous déterminons la quantité d'un corps dans un certain volume d'air, par exemple un oxyde d'azote particulier, par des couples {appareil-méthodes} différents, alors les mesures ne prendront un sens que relativement les unes par rapport aux autres.

⁶⁶⁶ RENARD, Jean-Baptiste *et al.* « Validation of GOMOS-Envisat vertical profiles of O₃, NO₂, NO₃, and aerosol extinction using balloon-borne instruments and analysis of the retrievals », *Journal of Geophysical Research*, 113, A02302, doi: 10.1029/2007JA012345, 2008.

Si la clause *ceteris paribus* doit acquérir un sens par rapport au couple {préparation technoscientifique-métaphysique(s) associée(s)} de la chimie contemporaine, elle devra intégrer les changements majeurs que je viens de souligner : la « non-séparabilité » des modes accès par rapport aux corps engagés et obtenus ; la validation statistique et holistique, voire hybride, des résultats d'analyse ; une métaphysique des matières actives et non celle de la « matière géométrisée et inerte ». Le tout formé par une méthode, un appareil et un ensemble de corps fait apparaître des propriétés-caractérisations qu'aucun élément, la méthode, l'appareil et l'ensemble des corps, n'a indépendamment des autres. *La métrologie chimique inclut, en ce sens, la question de l'émergence dans sa façon même de raisonner et de travailler!*

Il est estimé que bien manipuler dans les conditions précises revient à obtenir un résultat contenu dans cet intervalle d'acceptabilité $[C - \Delta C ; C + \Delta C]$. Toutes les « choses » sont-elles égales par ailleurs, et si oui, en quel sens ? Le résultat d'un raisonnement étant relatif, en chimie, au complexe évoqué précédemment, il ne permet pas de prévoir *exactement* le résultat du même dosage (même réaction chimique) effectué par une autre méthode, par exemple en utilisant un conductimètre plutôt qu'un pH-mètre ou un indicateur coloré acido-basique. Les chimistes s'attendent seulement à des valeurs proches et font des calculs pour estimer la *concordance* des résultats qui tiennent compte de la précision de chaque méthode. Bref, ils cherchent à stabiliser un résultat par ce qu'ils appellent de plus en plus souvent une « procédure d'inter-comparaisons »⁶⁶⁷. Ce faisant, les chimistes comparent les résultats relatifs à différents complexes {appareil-méthodes-corps-milieu associé} et parviennent, après un travail délicat qui nécessite beaucoup d'efforts et de métier, à co-stabiliser l'ensemble des résultats qui se répondent mutuellement. Bref, les chimistes instaurent, à grands frais, une correspondance, limitée, non pas entre le langage et le monde, mais entre les complexes qu'ils utilisent. C'est le réseau qui relie cet ensemble d'activités qui est stabilisé, c'est de ce *type de correspondance-là* qu'il s'agit. Bref, c'est dans cette recherche de correspondance entre synthèses et analyses chimiques issues de complexes différents que la clause *ceteris paribus* devrait prendre son sens.

Cette clause concerne une articulation de complexes {appareil-méthodes-corps-milieu associé} qui nous permet de rendre intelligibles les interactions que nous invoquons entre nos réseaux d'action et le monde afin d'expliquer notre vécu. La clause *ceteris paribus* doit donc être adaptée à cette double relativité. La relativité du corps par rapport au milieu associé ; et la

⁶⁶⁷ « Cross-comparison » en anglais.

relativité de cet ensemble {corps-milieu associé} au couple {appareil-méthode} choisi. Un même appareil paramétré différemment peut donner des réponses divergentes lors de l'analyse d'un corps dans un milieu associé. Les démarches routinières de certification⁶⁶⁸ d'un appareil et d'accréditation⁶⁶⁹ d'une méthode en chimie analytique sont adaptées à cette double relativité. Si un facteur doit être changé, toutes choses étant égales par ailleurs, il le sera dans le cadre de pratiques qui intègrent cette double relativité. La clause *ceteris paribus* doit par ailleurs être comprise dans le cadre d'une évaluation scolaire, d'un audit dans l'industrie ou d'un contrôle qualité au laboratoire. Tout chimiste doit apprendre à manipuler correctement dans des circonstances bien particulières et doit savoir utiliser correctement les appareils et interpréter leurs couplages, tout en étant conscient de leurs conditions d'utilisation et de leurs limites. C'est la précision du résultat obtenu, sa fiabilité, et la stabilité obtenue par répétition qui sont garantes d'une compétence technique, du respect d'une norme, de la validation d'une méthode, et d'une accréditation lors d'un audit.

L'essai préliminaire a montré, en soulignant les problèmes liés aux effets de matrice, à quel point l'articulation de méthodes analytiques hétérogènes est délicate et cruciale afin de rendre les résultats expérimentaux intelligibles, c'est-à-dire « exploitables » pour parler avec les scientifiques. Ce travail nécessite de nombreuses co-stabilisations et de multiples recoupements. La robustesse des résultats du complexe est un enjeu, elle n'est en rien une « donnée initiale » pour un ingénieur, un technicien ou un chercheur. Par ailleurs, les groupes industriels ne cessent de développer des méthodes statistiques afin d'améliorer le contrôle qualité et l'utilisation de couplages entre couples {appareil-méthodes} différents pour un même ensemble {corps-milieu associé}. Le couplage d'un spectromètre de masse avec une chromatographie liquide sous haute pression, HPLC, nécessite de nombreux ajustements mutuels avant qu'un type de chromatogramme soit stabilisé pour un type de produit dans des conditions particulières. Pour évaluer la reproductibilité, la répétabilité, bref les formes de fiabilité de leurs résultats sur de nombreux échantillons, ingénieurs, techniciens, chercheurs, statisticiens et informaticiens mutualisent leurs compétences au cas par cas, complexe par complexe, audit après audit. L'évaluation de la dispersion des résultats est un enjeu majeur à l'heure où les normes concernent des quantités chaque fois plus infimes de produits

⁶⁶⁸ La certification est une attestation réalisée par une tierce partie relative à des produits, des processus, des systèmes, ou un service, et stipulant que ces derniers sont conformes aux exigences spécifiées (Guide ISO 2, 1996).

⁶⁶⁹ Une accréditation est une attestation délivrée par une tierce partie, ayant rapport à un organisme d'évaluation de la conformité, constituant une reconnaissance formelle de la *compétence* de ce dernier à réaliser des activités spécifiques d'évaluation de la conformité (Guide ISO 2, 1996). Se référer au site internet de la COFRAC : <http://www.cofrac.fr/fr/accreditation/distinction.php>.

chimiques. La validation des méthodes d'analyse qui, soit dit en passant, mériterait toute l'attention des épistémologues afin de comprendre ce qui est en jeu dans les mesures chimiques et le contrôle qualité, est une étape clé qui conditionne la qualité du travail et son évaluation. Elle ne cesse en outre d'évoluer. Une nouvelle norme stimule l'invention de nouveaux instruments et initie donc de nouveaux couplages entre complexes {appareil-méthodes-corps-milieu associé} qui, à leur tour, suscitent la transformation des normes en rendant possible l'accès à de nouvelles échelles d'action et d'exploration.

L'appréciation de la qualité du travail mené est relative à un cadre de pratiques et à des objectifs à atteindre, et ne correspond pas à une situation où l'expérimentation reflèterait le monde tel qu'il serait indépendamment de nos actions. Le résultat d'une analyse doit être acceptable ou rejeté, validé ou non validé, alors qu'un appareil sera, dans le meilleur des cas, certifié. Pour ce faire, il faut mettre au point une machine nomologique, ou mieux une préparation technoscientifique stabilisée et adaptée à la double relativité à laquelle font face les chimistes. Ainsi l'expression « Toute chose égale par ailleurs » a-t-elle, au plus, un sens *pragmatique* dans ce contexte. Les chimistes savent que les corps qu'ils utilisent réagissent et tout leur savoir-faire dépend de cette prise en compte de la transformation continue de ce à quoi ils ont affaire. La « chose » dont il est question est considérée comme un corps réactif et exposé au monde dans le cadre d'un processus opératoire. Les propriétés-caractérisations de cette chose dépendent de façon constitutive des modes accès instrumentaux, bref, d'interactions. Les mélanges que les chimistes utilisent sont en devenir et les instruments qu'ils mettent au point agissent sur ces corps pour les transformer ou les quantifier. Il faut ainsi préparer, c'est-à-dire étalonner ou calibrer, l'appareil en faisant le choix de méthodes adaptées à ce type de réaction chimique ou d'analyse. Par ailleurs, la « chose » qui est étudiée peut persister pendant l'analyse et cette analyse sera alors qualifiée de non-destructrice, comme par exemple l'étude par RMN ou par le biais d'une chromatographie en phase liquide, mais elle peut tout aussi bien être transformée en autre « chose » comme lors d'une analyse par spectrométrie de masse ou un dosage électrochimique. Bref, les chimistes doivent étudier les conditions de persistance de ce à quoi ils ont affaire tout en étant capables de relier cette persistance ou cette transformation de la chose à l'ensemble des éléments hétérogènes du complexe {préparation technoscientifique-métaphysique(s) associée(s)} qu'ils mettent en œuvre. Comme l'a très justement souligné Rom Harré, la question : « Dans quel état le sodium métallique se trouve-t-il dans la nature ? » est totalement illégitime car l'électrolyseur

produit le sodium à l'état métallique⁶⁷⁰, ce dernier ne préexiste pas à cette action, en tout cas dans les conditions terrestres de température, de pression, et de réactivité des sels de sodium (composés contenant l'ion Na⁺). Le sodium Na est une « affordance », il est le résultat du « complexe appareil-monde » pour utiliser l'expression chère à Rom Harré⁶⁷¹. Je ne discuterai à ce point de ma thèse les implications de ce concept d'« affordance », je réserve cette étude à la dernière partie de mon travail dans laquelle il s'agira de proposer des concepts possibles d'émergence pour la chimie et la chimie quantique qui respectent les réquisits que j'aborde depuis le début de ce travail et ceux que j'identifierai par la suite. Je me contente pour l'instant de souligner qu'avec Rom Harré, je pense qu'il appartient aux philosophes de développer une nouvelle métaphysique des instruments afin de penser notre rapport au monde⁶⁷². La chimie peut les aider dans cette démarche. Mais revenons à nos considérations sur l'évaluation des dispersions en vue d'interroger l'utilisation de la clause *ceteris paribus* dont dépendent, il est bon de le répéter une nouvelle fois, toutes les approches formelles et nomologiques de l'émergence. De telles approches ne peuvent pas faire l'économie de cette condition sous peine de perdre leur auto-consistance.

La validation des méthodes d'analyse dépend de normes : la norme ISO 5725⁶⁷³ parue en 1994 qui définit l'« exactitude » et la « fidélité » d'une méthode de mesure ; la norme 17025 parue en 2005 qui précise un ensemble de prescriptions générales concernant la *compétence* des laboratoires d'essai et d'étalonnage (compétences « management » de la qualité et compétences techniques). Voici un extrait très intéressant de ce type de document :

« Le but de l'ISO 5725 est : a) de donner les grandes lignes des principes généraux à comprendre lors de l'estimation de l'exactitude (justesse et fidélité) des méthodes et des résultats de mesure, et dans des applications, et d'établir des estimations pratiques des différentes mesures par l'expérience (ISO 5725-1) ; b) de fournir une méthode de base pour l'estimation des deux mesures extrêmes de la fidélité des méthodes de mesure par l'expérience (ISO 5725-2) ; c) de fournir une procédure pour l'obtention des mesures intermédiaires de fidélité donnant les circonstances dans lesquelles elles s'appliquent, et des méthodes pour les estimer (ISO 5725-3) ; d) de fournir des méthodes de base pour la détermination de la justesse d'une méthode de mesure (ISO 5725-4) ; e) de fournir des alternatives aux méthodes de

⁶⁷⁰ HARRÉ, ROM. *Varieties of realism*, op. cit. HARRÉ, Rom. « The Materiality of Instruments in a Metaphysics for Experiment », in *The Philosophy of Scientific Experimentation*, H. Radder (Ed.), University of Pittsburg Press, Pittsburg, 2003.

⁶⁷¹ *Ibid.* Rom Harré évoque dans la plupart de ses ouvrages le « apparatus/world complex ».

⁶⁷² HARRÉ, Rom. « The Materiality of Instruments in a Metaphysics for Experiment », op. cit. HARRÉ, Rom. *Modeling: Gateway to the Unknown*, Daniel Rothbart (Ed.), Elsevier, 2004.

⁶⁷³ Le sigle ISO signifie « International Standard Organization » qui signifie : Organisation Internationale de Standardisation. Se référer au site internet accessible librement : www.iso.org.

base données dans l'ISO 5725-2 et l'ISO 5725-4, pour la détermination de la justesse et de la fidélité des méthodes de mesure pour utilisation dans certaines circonstances (ISO 5725-5). »⁶⁷⁴

La dépendance des protocoles aux circonstances saute immédiatement aux yeux dans cette phrase. Tout est évalué au cas par cas en fonction de normes précises et adaptées à ces cas d'étude. La stabilisation des résultats d'analyse est un travail d'orfèvre hautement normalisé et multiplement évalué. Chaque terme, chaque acte fait l'objet de définitions et de protocoles opératoires. Bref, il s'agit d'un réseau de pratiques hautement ramifié en vue d'une co-stabilisation des résultats. C'est dans ce contexte d'articulation qu'il faut explorer ce que font les chimistes afin de se donner toutes les chances, en tant qu'épistémologue, de saisir le sens que peut avoir la clause *ceteris paribus* dans le cadre étudié. C'est aussi à partir de ce sens qu'il conviendrait d'interroger la possibilité d'une approche formelle de l'émergence en lien avec la chimie et non seulement à partir de critères formels soi-disant transversaux.

Permettons-nous d'être précis à propos du vocabulaire utilisé et des démarches mises en œuvre par les chimistes. Je vais proposer quelques définitions et présenter certaines étapes d'une validation d'une méthode d'analyse chimique afin de prolonger mon enquête. Pour mener ce travail à bien, j'indiquerai entre guillemets certains termes empruntés aux chimistes qui me paraissent importants pour ma discussion et qui reflètent les représentations sous-jacentes à propos des *matières actives* ainsi que la *définition opératoire* des corps et procédures chimiques dont il a été question jusqu'à présent.

La qualité des résultats d'analyse, outre la formation et l'expérience des chimistes dédiés à ce travail, repose pour l'essentiel sur la validité des méthodes d'analyse et la fiabilité de l'appareillage. La qualification d'un appareil a pour but d'établir qu'il est adapté à son usage et qu'il est maintenu et étalonné de façon appropriée pour continuer à assurer cette fonction durant toute la période où il sera utilisé au laboratoire. Une fois l'appareil qualifié, la validation de la méthode retenue consiste à étudier ses « performances » au travers de certains critères (spécificité/sélectivité, exactitude, fidélité, linéarité, limites de détection et quantification, intervalle d'application, robustesse). La validation est « l'ensemble des opérations nécessaires » pour établir que le protocole est « suffisamment exact et fiable pour avoir confiance dans les résultats fournis et ceci pour un usage déterminé ». Par la suite, il faudra s'assurer que ces performances soient maintenues lors de l'application de la méthode en routine en utilisant des « tests de conformité » relatifs au couple {appareil-méthodes} et aux des échantillons de contrôle de qualité (corps de référence et milieu associé). Bref, ces tests

⁶⁷⁴ Se référer au site internet accessible librement : www.iso.org.

ont pour but de démontrer que le complexe {appareil-méthodes-corps de référence-milieu associé} correspond bien aux exigences fixées pour effectuer la mesure. Ces tests font intervenir de nombreux essais successifs dont l'étude statistique permet d'étudier la dérive des résultats, bref l'évolution des dispersions. Dans l'industrie pharmaceutique, les tests de conformité sont en général réservés aux analyses chimiques et relèvent de ce qu'il est convenu d'appeler des « Bonnes Pratiques de Fabrication ou BPF », tandis que les échantillons de contrôle de qualité sont la règle en bioanalyse qui relève des « Bonnes Pratiques de Laboratoire ou BPL ».

Ce contrôle qualité assure la « performance du processus ». Ils ne trouvent pas si bien dire ! « Performance d'un processus » : il y a des interactions en devenir entre les corps, le milieu associé et le couple {appareil-méthodes}. Ce processus permet de décrire une performance du complexe {appareil-méthodes-corps-milieu}. Le mot performance renvoie d'abord à une ou plusieurs propriétés-caractérisations exploitables de ce complexe pour signifier ensuite la capacité de l'appareil qualifié et de la méthode validée à reproduire cette première performance en vue de quantifier un corps, bref en vue de mener à bien une analyse chimique. Ce complexe est donc doublement performatif, il génère des propriétés-caractérisations mesurables d'abord, il est conditionné ensuite pour permettre leur stabilisation et quantifier le même corps dans des proportions semblables.

Changez un détail, le corps (nature et/ou quantité), le milieu (matrice ou solvant(s)), la méthode (d'analyse, de préparation d'un échantillon, etc.), l'appareil, bref un seul facteur (une température, une pression, une longueur d'onde, un débit, une colonne, un capteur, un corps, etc.) et tout change ! Il faut tout refaire, requalifier l'appareil, revalider la méthode, refaire des tests de conformité sur les échantillons et sur le couple {appareil-méthodes} afin de stabiliser un domaine de mesure pour lequel l'usage du complexe {appareil-méthodes-corps-milieu associé} conduit à des résultats fiables et interprétables. Une fois le complexe stabilisé, bref une fois les résultats validés, que peut bien signifier l'expression « Toutes choses étant égales par ailleurs » ? Pour le comprendre, attachons-nous à montrer comment se fait cette stabilisation en prenant l'exemple d'un dosage de certains xénobiotiques⁶⁷⁵ contenus dans

⁶⁷⁵ Les xénobiotiques, corps chimiques étrangers aux organismes vivants, proviennent des utilisations humaines et vétérinaires, et sont présents dans les eaux de différentes origines. Les rejets des industries chimiques et pharmaceutiques ainsi que ceux des établissements de soins, les eaux usées collectées par les égouts mais aussi les rejets d'élevages industriels, contiennent des xénobiotiques d'origine médicamenteuse [LANGFORD, K.H. & THOMAS K.V. « Determination of pharmaceutical compounds in hospital effluents and their contribution to wastewater treatment works », *Environment International* 35, 2009, pp. 766-770]. Bien souvent non totalement éliminés dans les stations d'épuration [PIRAM, A. *et al.* « Development and optimisation of a single extraction procedure for the LC/MS analysis of two pharmaceutical classes residues in sewage treatment plant3 », *TALANTA*, Vol 74/5, 2008, pp. 1463-1475], ces corps sont rejetés dans le milieu naturel qu'ils perturbent avant de se

l'eau du robinet. Les chimistes cherchent à décomposer ces corps par l'action de radiations spécifiques, ils parlent de dégradation par voie photochimique. Ils mettent au point un complexe {appareil-méthodes-corps-milieu} qui leur permet d'étudier la diminution de la quantité de xénobiotiques dans le volume liquide irradié⁶⁷⁶.



Figure 49 : Réacteur de dégradation photochimique. Laboratoire IRMCP, Université Paul Sabatier.

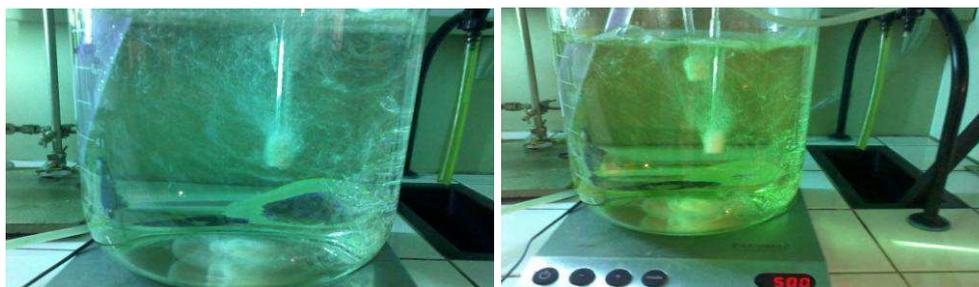


Figure 50 : Mélange avant dégradation photochimique (à gauche) et après dégradation (à droite). Laboratoire IRMCP, Université Paul Sabatier.

Il s'agit pour eux de pouvoir évaluer l'efficacité de leur travail en dosant les xénobiotiques par chromatographie liquide. Un mélange d'antibiotiques est choisi pour effectuer cette étude. Le choix porte sur trois composés le plus souvent rencontrés dans l'eau du robinet, à savoir

retrouver à nouveau dans le circuit d'alimentation et de distribution d'eau potable [MOMPELAT, S., LE BOT, B., et THOMAS, O. « Occurrence and fate of pharmaceutical products and by-products, from resource to drinking water », *Environment International* 35, 2009, pp. 803-814]. Leurs impacts sur la santé humaine sont encore mal connus mais leurs conséquences à d'infimes concentrations (de l'ordre du nanogramme par litre) sur le comportement et la biologie de la faune piscicole ont déjà été mises en évidence [LANGE, A. *et al.* « Altered sexual development in roach (*Rutilus rutilus*) exposed to environmental concentrations of the pharmaceutical 17alpha-ethinylestradiol and associated expression dynamics of aromatases and estrogen receptors », *Toxicol Sci*, 106 (1), 2009, pp. 113-123].

⁶⁷⁶ Je fais référence en particulier aux travaux de thèse que Madame Marion Martignac effectue au sein de l'équipe MAPES (Molécules bioActives ou Photoactivables pour l'Environnement et la Santé) du laboratoire des IMRCP, Laboratoire des Interactions Moléculaires et Réactivité Chimique et Photochimique, qui est une unité mixte de recherche entre le CNRS et l'université Paul Sabatier (Toulouse). Le sujet de thèse porte sur la dégradation photochimique de médicaments antibiotiques présents dans l'eau.

des pénicillines (pénicilline G, amoxicilline, et cloxacilline). A partir d'échantillon venant d'un même fournisseur et dans la qualité a été précédemment vérifiée à l'aide de tests aléatoires, ils préparent une gamme de dilution de 10 en 10 qui couvre le domaine de concentration allant de 1.10^{-4} mol.L⁻¹ à 1.10^{-8} mol.L⁻¹ dans de l'eau purifiée par une résine échangeuse d'ions (action d'un corps sur un autre). Afin de choisir le capteur approprié en chromatographie liquide qui permettra de quantifier les corps résiduels après irradiation, les chimistes réalisent le spectre d'absorption UV-VISIBLE de chaque pénicilline séparément et superposent les courbes obtenues à l'écran :

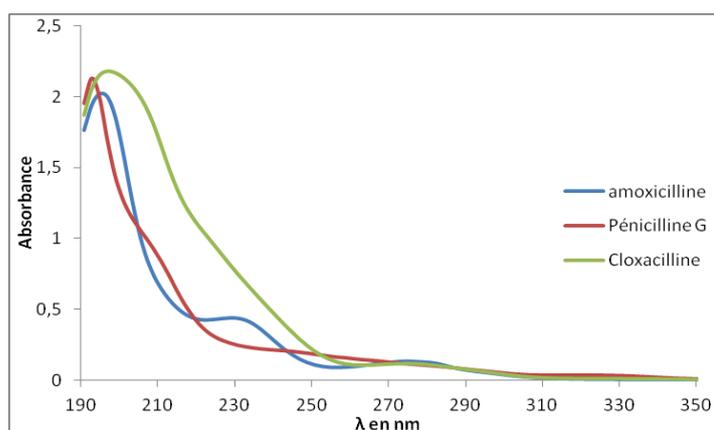


Figure 51 : Détermination des longueurs d'onde d'absorption maximale.

L'absorbance est une grandeur additive définie par un logarithme⁶⁷⁷, elle permet donc de justifier, sous certaines conditions opératoires, que le « mélange-tout » ait été séparé en trois parties contenant chacune une solution aqueuse de pénicilline différente. La détermination des longueurs d'onde d'absorption de chaque composé aurait été plus difficile à réaliser directement à partir du mélange, étant donné que chaque antibiotique absorbe dans la même zone de longueur d'onde. *Un impératif technique et pratique justifie ici une hypothèse méréologique.* Voici les résultats obtenus :

⁶⁷⁷ L'absorbance A est définie par le rapport : $A(\lambda) = \text{Log} \frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)}$ où $I_0(\lambda)$ représente l'intensité de la radiation incidente à la longueur d'onde λ , et $I(\lambda)$ l'intensité de cette même radiation après la traversée de la solution de corps qui absorbe.

Pénicilline	λ_{max} (mesurée) en nanomètre
Amoxicilline	228.82
Pénicilline G	192.82
Cloxacilline	198.82

Ils *décident* de programmer le capteur à la longueur d'onde de 200 nm, afin que tous les composés soient proches de la longueur d'onde où l'absorbance est la plus grande, et ce en vue de réaliser une analyse qui soit la plus précise possible pour quantifier les corps. Ce choix est guidé par les études déjà réalisées auparavant sur *ce type* de corps dans *ce type* de milieu (eau traitée par *cette* résine échangeuse d'ions) pour *ce* spectrophotomètre UV-VISIBLE. Chaque solution est préparée dans une eau purifiée par la résine échangeuse d'ions afin que d'autres corps ne viennent pas modifier la dégradation photochimique et la mesure. Sachant qu'un échantillon d'eau potable n'est pas purifié de cette façon. Ils utilisent ensuite un appareil de chromatographie de type UPLC⁶⁷⁸.

Le mélange à analyser est injecté puis transporté au travers du système chromatographique par un mélange de solvants (le milieu associé). Les composés en solution se répartissent alors suivant leur affinité entre la phase mobile et la phase stationnaire. En sortie de colonne, grâce à un détecteur approprié, les différents solutés sont caractérisés par un pic représentant chacun des composés. L'ensemble des pics enregistrés est appelé chromatogramme. L'aire comprise entre le pic et la ligne de base renseigne, après stabilisation de cette préparation technoscientifique, sur la quantité de produits détectés par unité de volume. Un certain nombre de paramètres sont fixés pour permettre d'avoir la meilleure séparation des pics en sortie de colonne (type colonne, type de filtre pour arrêter les matières en suspension, programmation des pompes, nature du mélange liquide (éluant) qui entraîne les produits, mode d'injection, pression, débit, etc.). Il est possible d'injecter en mode

⁶⁷⁸ Le sigle UPLC signifie « Ultra Performance Liquid Chromatography », chromatographie liquide ultra performante. Dans cette dernière technique, les dimensions de la colonne utilisée en chromatographie (phase stationnaire) sont très réduites (les colonnes utilisées ont une granulométrie inférieure à 2 μm) par rapport à celles utilisées en HPLC (« High Performance Liquid Chromatography » pour chromatographie liquide à haute performance). Cette diminution des dimensions de la colonne permet d'améliorer la résolution chromatographique, la vitesse d'analyse et la sensibilité, ce qui a pour avantage d'améliorer des performances de séparation (en limitant les volumes morts) tout en restant une méthode compatible avec les pressions générées (de l'ordre de 550 à 1000 Bar, à comparer avec 170 à 400 Bar en HPLC). La consommation de solvant est en outre jusqu'à 95% inférieure par rapport à la HPLC et cette technique consomme moins d'énergie.

isocratique, si les quantités d'éluant restent les mêmes tout au long de l'analyse ou en mode gradient, c'est-à-dire avec une variation de la concentration des constituants du mélange d'éluants.

C'est à ce moment que commence le travail de stabilisation mutuelle. Je vais décrire rapidement ces démarches et détailler simplement deux étapes pour comprendre la notion de complexe {appareil-méthodes-corps-milieu associé} et le sens que nous pouvons attribuer à la clause *ceteris paribus* dans ce contexte d'activité humaine. Ce faisant, je reviens à un type d'épistémologie à l'affût des pratiques en définissant des mots importants en métrologie chimique⁶⁷⁹.

Une méthode associée à l'appareil est définie par le choix des paramètres et le type de détermination de l'aire. Le couple {appareil-méthodes} doit d'abord être spécifique au couple {corps-milieu associé}. La spécificité est la « capacité » de la méthode à permettre une évaluation non équivoque de l'analyte en présence de composants qui sont susceptibles d'être présents (effet de matrice, solvants, autres composés d'une formulation). Il faut donc préparer un complexe spécifique, il n'y a rien de général dans ce propos, c'est la raison pour laquelle ici un mélange de trois antibiotiques est placé dans l'eau purifiée.

Il faut ensuite établir la linéarité de la méthode qui est la « capacité », *dans un intervalle donné*, d'obtenir des résultats de dosage directement proportionnels à la concentration ou à la quantité d'analyte dans l'échantillon. Cette linéarité est valable dans un intervalle précis de quantités de produit, elle n'est pas valable dans tous les cas. Elle résulte donc d'une préparation et est le résultat d'une identification d'un domaine qui rend cette proportionnalité possible. Le choix du capteur et de la longueur d'onde est déterminant, ce qui explique l'étude spectrale préliminaire.

Il convient ensuite de définir l'exactitude qui, selon la norme ISO 5725, correspond à comme « l'étroitesse d'accord entre le résultat d'essai et la valeur de référence acceptée » tandis que la justesse est définie par la même norme comme l'étroitesse d'accord entre la valeur moyenne obtenue *à partir de larges séries d'essais et une valeur de référence acceptée*. L'exactitude cherche à évaluer l'erreur systématique d'une valeur obtenue par rapport à une valeur considérée « exacte ». Cette étape nécessite des comparaisons (méthode de référence, préparation d'échantillons reconstitués (matrices, étalons, quantité connue d'analytes) et un

⁶⁷⁹ Notes prises lors de la conférence intitulée « Validation des méthodes d'analyse » proposée par Marie-Dominique Blanchin aux *Journées Qualité et Chimie 2010. Une démarche qualité au service de la chimie*, Institut des Biomolécules Max Mousseron, Autrans, 14 octobre 2010. De façon complémentaire, l'ouvrage très documenté suivant pourra intéresser l'épistémologue et le philosophe de la chimie et des sciences : BLANCHIN Marie-Dominique, FABRE Huguette & PERRIN Catherine. *Qualification de l'Appareillage Analytique*, Éditions des Techniques de l'Ingénieur, Paris, 2008.

nombre suffisant d'analytes de concentrations différentes. Des droites sont tracées, des écarts relatifs mesurés (les chimistes parlent de « taux de recouvrement »), des ajustements produits, jusqu'à obtenir une stabilisation acceptable en fonction des normes et du cahier des charges. Rien d'évident en somme. Le corps, le milieu associé, la méthode et l'appareil sont de plus en plus adaptés les uns aux autres.

Vient ensuite l'étude de la fidélité qui est définie comme l'étroitesse d'accord entre une série de mesures obtenues dans des conditions prescrites à partir de prises d'essais multiples provenant d'un même échantillon homogène et homogénéisé. Les chimistes parlent de « degrés de dispersion » et « d'écart aléatoire » de valeurs par rapport à une valeur moyenne dont il s'agit d'interroger la signification. Cette étude des erreurs aléatoires suppose une étude de la répétabilité, de la fidélité intermédiaire et de la reproductibilité.

La répétabilité exprime la fidélité évaluée dans des conditions opératoires *identiques* (même analyste, même équipement, même laboratoire, le fameux *ceteris paribus* des philosophes logiciens mais enchâssé cette fois dans un réseau de procédures beaucoup plus complexe et bien souvent *non séparables*) et dans un court intervalle de temps. Il faudra répéter la mesure (un minimum de six mesures est requis pour un même échantillon) et la méthode (6 répétitions ou 3 séquences de 3 vérifications séparées au minimum sont nécessaires). La démarche de stabilisation du complexe s'accroît. Il faut définir une fidélité intermédiaire qui exprime la « variabilité intra-laboratoire » : jours différents, analystes différents, équipements différents, etc. De la même façon, il convient d'établir la reproductibilité qui exprime la « variabilité inter-laboratoires » (études collaboratives) habituellement appliquées à la standardisation de la méthodologie. Les déterminations sont toutes faites avec un échantillon provenant du même fournisseur et préparé de la même façon. Les étapes se précisent et le réseau se tisse peu à peu. Simple clause *ceteris paribus* ou vaste réseau de constitution de robustesse ?

Il faut ensuite définir un intervalle de validité qui est l'intervalle compris entre la concentration (quantité) la plus élevée et la plus faible de l'échantillon dans lequel il a été démontré que la méthode d'analyse présente une fidélité, une exactitude et une linéarité « satisfaisantes ». Dans ces conditions, il faut également définir : (1) une limite de détection de la méthode d'analyse (LDM), exprimée en nanogramme ou microgramme, qui est la plus petite quantité d'analyte « qui peut être détectée mais pas nécessairement quantifiée comme une valeur exacte » ; et (2) une limite de quantification de la méthode (LQM), elle aussi exprimée en nanogramme ou microgramme, et qui correspond à la quantité la plus faible d'analyte dans un échantillon qui peut être déterminée quantitativement avec une fidélité et

une exactitude « appropriée ». Chaque démarche implique des étapes d'évaluation qui font appel à des techniques et savoir-faire variés comme l'étude du rapport signal sur bruit ou celle du lien entre la pente d'une portion de droite et la valeur d'un écart type. Rien de trivial à l'horizon mais une calibration d'un appareil selon une méthode faite sur mesure pour un type de corps, dans un type de milieu donné, *ceteris paribus* ? Développons un peu ce travail de tissage.

Pour établir ces limites, une gamme de dilution est préparée de façon à couvrir l'intervalle de concentrations allant de 1.10^{-4} mol.L⁻¹ à 1.10^{-8} mol.L⁻¹ qui correspond aux quantités qui avaient été utilisées pour établir les spectres d'absorption moléculaire. Cette gamme est injectée 3 fois dans la colonne. La moyenne de l'aire obtenue est calculée afin de tracer la courbe qui représente le logarithme de l'aire moyenne en fonction de la concentration de la gamme utilisée. Les résultats obtenus pour la pénicilline G sont :

C_F (mol.L⁻¹)	$1,18 \times 10^{-4}$	$1,18 \times 10^{-5}$	$1,18 \times 10^{-6}$
Aire 1 (μV.s)	1726682	192078	17419
Aire 2 (μV.s)	1734790	192339	17219
Aire 3 (μV.s)	1734345	192413	18020
Aire moyenne (μV.s)	1731939	192277	17553
S : écart type de l'aire	4558,12933	175,9839008	416,8936715

La courbe obtenue est présentée avec sa modélisation :

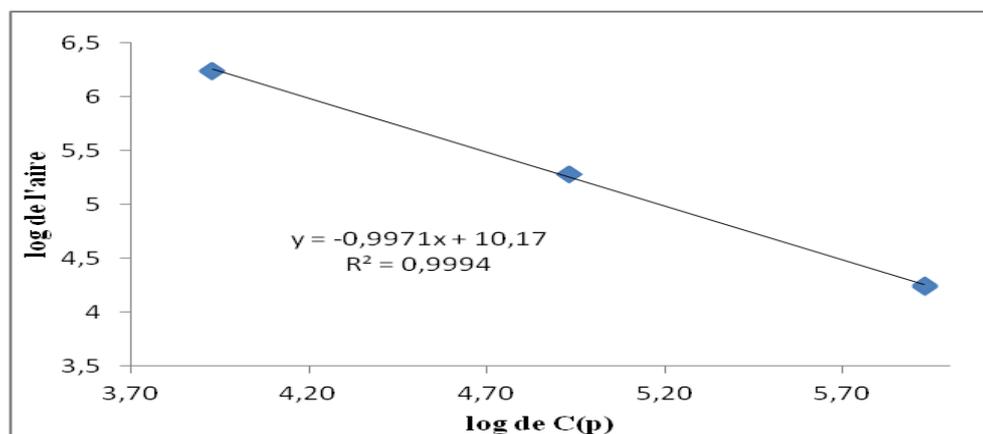


Figure 52 : Représentation du logarithme decimal de l'aire obtenue en chromatographie en fonction du logarithme décimal de la concentration molaire volumique en pénicilline G.

Les chimistes remarquent que certains points ne sont plus alignés (non représentés sur la courbe ci-dessus). Ils savent, en fonction de leur savoir-faire, que dans ce cas la concentration est proche de la limite de quantification LQM. Ils réalisent donc une autre gamme de dilution encadrant la concentration où a été observé le commencement de détachement à la droite. Cette gamme faite, ils réinjectent chacune des concentrations obtenues six fois pour obtenir une plus grande précision. Le maillage de proche en proche continue. Un même corps utilisé dans des proportions différentes ne permettra pas de qualifier le dispositif, s'il est analysé avec le même appareil, la même méthode et le même milieu associé. Ces quatre éléments ne peuvent pas coexister de n'importe quelle façon étant donné l'objectif à atteindre. Leur co-adaptation progressive permet d'instaurer le complexe {appareil-méthodes-corps-milieu} performant pour doser une quantité qui appartiendra à la gamme préparée avec un certain risque d'erreur.

Il faut ensuite déterminer des grandeurs qui expriment des variations, comme le coefficient de variation CV qui se calcule à partir de l'écart type $S_{(n)}$ et de la concentration x de la solution préparée, selon la formule :

$$CV (\%) = \frac{S_{(N)}}{x} \times 100$$

Ce coefficient est un indicateur sans dimension qui permet d'établir des comparaisons en mesurant la dispersion des « données ». De la même façon, l'aire moyenne obtenue à partir de chacune des dilutions est déterminée ainsi que la déviation standard, notée SD en anglais et dans le tableau ci-après, qui correspond aux écarts types de chacune des aires des différentes concentrations. Rien d'évident à tout cela. Il s'agit de se doter de coefficients qui permettent d'évaluer des variations en vue de stabiliser le complexe {appareil-méthodes-corps-milieu

associé}. Dans le cas de la pénicille G, les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau suivant :

C (mol/L)	1,07E-04	8,00E-05	5,33E-05	2,67E-05	1,07E-05	8,00E-06	5,33E-06	2,67E-06	1,07E-06	8,00E-07	5,33E-07	2,67E-07	1,07E-07
Aires injections	835331	639008	381290	130271	57889	39510	24133	9696	3424	4189	2220	1552	597
	836077	638324	380750	130056	58057	39405	24234	9709	3528	4167	2168	1524	549
	834624	639286	381999	130034	57934	39319	24166	9814	3380	4159	2187	1449	505
	835880	638741	381308	129819	58014	39682	24188	9707	3433	4268	2172	1583	541
	836260	640046	382113	130027	58310	39907	24280	9955	3455	4195	2220	1528	515
	835141	638084	380979	130200	58323	39903	24499	9778	3455	4184	2183	1494	535
Aire moyenne	835552,17	638914,83	381406,50	130067,83	58087,83	39621,00	24250,00	9776,50	3445,83	4193,67	2191,67	1521,67	540,33
SD	626,645	706,480	545,385	157,235	186,688	251,086	132,473	99,134	48,775	38,872	23,019	46,418	32,266
CV %	0,075	0,111	0,143	0,121	0,321	0,634	0,546	1,014	1,415	0,927	1,050	3,050	5,971

Figure 53 : Paramètres mesurant la variation.

Le nombre de répétitions devient important, et j'ai résolument choisi un exemple relativement « simple » afin de souligner la densité du travail de maillage réalisé au quotidien par les chimistes. Que peut signifier « toute chose égale par ailleurs » quand plusieurs paramètres et grandeurs ne cessent de changer simultanément en présence de corps qui passent à travers un couple {appareil-méthode} mis au point pour « répondre », les chimistes parlent de « coefficients de réponse » d'un tel couple, à cette traversée de corps présents sous l'effet d'un milieu associé donné ? La métaphysique des matières actives dotées de capacité agir est requise pour traduire ces résultats. Le complexe plus global constitué de cette métaphysique et de la préparation technoscientifique dont il est question depuis le début peut tourner en roue libre, il devient performatif et son pouvoir explicatif et heuristique est important dans ce cadre.

A partir du tableau précédent, il devient possible de tracer une courbe dont la modélisation permet de déterminer la limite de quantification de la méthode.

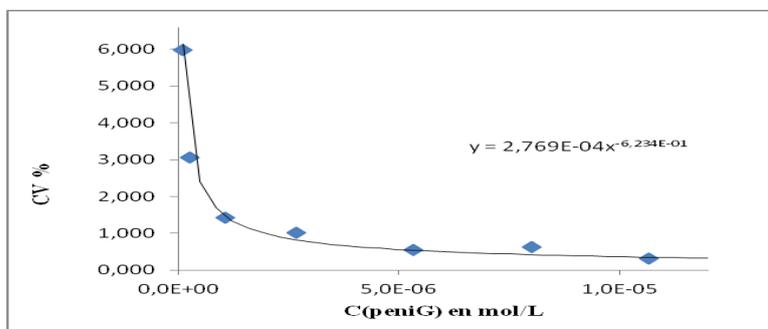


Figure 54 : Modélisation et maillage du complexe.

Pour une valeur du coefficient de variation de 1.5%, les chimistes trouvent une limite de quantification égale à $1,02 \times 10^{-6}$ mol.L⁻¹ alors que pour une valeur égale à 3%, la limite de détection devient 3.37×10^{-7} mol.L⁻¹. Ces valeurs du coefficient de variation sont prises de façon arbitraire afin de qualifier ces limites de détection et de quantification. Elles dépendent du savoir-faire relatif à ce type de complexe. Je ne rentrerai pas dans les détails calculatoires, ce n'est pas mon objectif, même si une étude attentive de ces méthodes de calcul serait intéressante pour montrer l'hétérogénéité des hypothèses appliquées en vue de stabiliser la performance du complexe {appareil-méthodes-corps-milieu} étudié. Une étude similaire est bien entendu menée pour les deux autres antibiotiques du mélange et les grandeurs obtenues ne sont pas les mêmes car le corps change, ce qui n'empêche pas le mélange d'être étudiable de façon fiable par ce complexe pour une gamme de concentration donnée avec un pourcentage de risque donné.

L'ensemble de ces démarches conduit à l'établissement d'une robustesse qui est définie comme la *stabilité* du protocole par rapport à des variations faibles délibérément introduites dans les paramètres de la méthode. La robustesse fournit une *indication* sur la *fiabilité* du protocole *dans des conditions normales d'utilisation*.

Les chimistes procèdent-ils à tous les tests possibles en vue de stabiliser le complexe ? La réponse à cette question est négative pour des raisons à la fois financières et d'organisation. Leurs expériences accumulées et la circulation de certaines informations par le biais des publications permettent de gagner un temps précieux. Ils utilisent en outre des « plans d'expérience » pour identifier les paramètres clés qu'il s'agira ensuite de coadapter afin de d'obtenir un complexe global efficace et fiable. Toutes les combinaisons ne sont pas explorées, toutes les propriétés-caractérisations relatives aux modes d'accès ne sont ainsi pas utilisées, voire mêmes connues.

Le chimiste qui commence une étude de plan d'expériences s'intéresse à une grandeur, appelée réponse, dont il détermine la valeur à chaque essai. Cette dernière dépend de plusieurs variables, appelés facteurs. La réponse dépend donc d'un ou de plusieurs facteurs : la valeur donnée à un facteur pour réaliser un essai est appelée niveau. Lorsqu'il étudie l'influence d'un facteur, en général, le chimiste limite ses variations entre deux bornes. La borne inférieure est le niveau bas (appelé -1) et la borne supérieure est le niveau haut (appelé +1)⁶⁸⁰. Il détermine alors une matrice d'expériences qui est le tableau qui récapitule l'ensemble des essais en code

⁶⁸⁰ TRIBOULET, Philippe. Eduscol-éducation disponible sur : http://eduscol.education.fr/rnchimie/math/triboulet/plans_experiences.pdf

+1 et -1, ces codes seront les niveaux +1 et -1. Pour améliorer la résolution des chromatogrammes obtenus par la chaîne UPLC précédente, il est possible de faire varier plusieurs facteurs présentés dans les tableaux qui suivent :

	Facteurs	niveau -1	niveau +1
X₁	Type de colonne	HSS T3	BEH C18
X₂	Température du four (°C)	30	45
X₃	Solvant organique	Méthanol MeOH	Acétonitrile ACN
X₄	% d'acide formique dans la phase aqueuse	0,1	0,01
X₅	Débit (mL.min ⁻¹)	0,3	0,6

	Réponse
Y₁	Facteur de rétention k de l'amicilline sur la colonne

Le chimiste sait, par expérience, que la variable Y₁, définie dans le tableau ci-dessus, peut s'écrire sous la forme :

$$Y_1 = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_4X_4 + b_5X_5 + b_{2-4}X_2 X_4 + b_{3-4}X_3 X_4 + b_{3-5}X_3 X_5$$

Les termes qui font intervenir un produit de deux facteurs tentent d'évaluer leurs interférences mutuelles. Les différents coefficients « b_i » peuvent être déterminés à partir des valeurs de X_i et des Y_i mais les valeurs des paramètres X_i étant des variables aléatoires, les chimistes déterminent à chaque fois les valeurs des coefficients « b_i » et trouvent ainsi des dispersions pour chacune d'entre elle. Afin de valider statistiquement le modèle généré, un test statistique adapté est utilisé, appelé test de F-Snedecor, avec un pourcentage de risque accepté, 1% en l'occurrence dans ce cas. Le principe est de comparer les variances⁶⁸¹ liées à la régression et les résidus (déterminée *via* la répétition d'une expérience) avec la valeur

⁶⁸¹ La variance correspond au carré de l'écart type. C'est un indicateur de dispersion d'un échantillon.

tabulée en fonction des degrés de liberté⁶⁸². La détermination est validée avec les valeurs suivantes avec 1% de risque d'erreur :

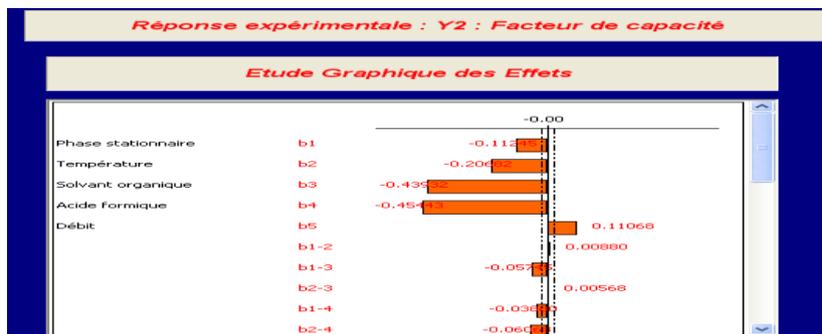


Figure 55 : Détermination des coefficients du modèle.

Le diagramme ci-dessus permet d'établir les coefficients qui l'emportent dans le modèle et d'envisager ensuite les diagrammes à deux facteurs suivants :

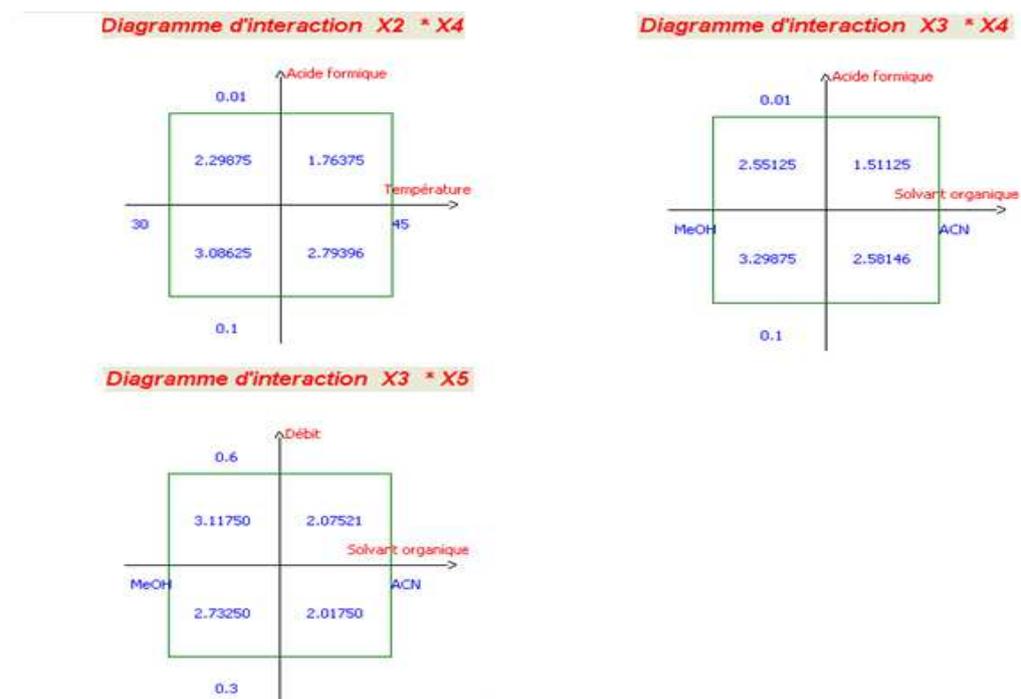


Figure 56 : Etude ciblée des conditions optimales par modèles utilisant chacun deux facteurs à la fois.

⁶⁸² Le degré de liberté des résidus correspond au nombre de répétitions moins un et le degré de liberté de la régression correspond au nombre d'expériences au total auquel est retranché le degré de liberté des résidus.

Par comparaison avec plusieurs diagrammes d'interactions à deux facteurs, le chimiste déduit une meilleure interaction entre les facteurs méthanol et acide formique 0.1% avec la colonne de type HSS T3 à une température de 30°C pour un débit de 0.600 mL.min⁻¹. Il va pouvoir ainsi réaliser moins d'expériences et stabiliser le complexe {appareil-méthodes-corps-milieu associé} le plus performant par rapport à ce choix. Ces inférences utilisent des batteries entières de tests statistiques parfois sophistiqués pour certifier un appareil. Certaines méthodes sont holistiques lorsqu'elles font intervenir l'ensemble du complexe, d'autres sont plus réductionnistes lorsqu'elles tentent d'étudier le rôle prépondérant d'un ou plusieurs facteurs. L'ensemble des démarches consistent à articuler des méthodes aux hypothèses très hétérogènes en vue de trouver une consistance performative. Ce dispositif permettra d'étudier la cinétique de dégradation photochimique d'antibiotiques comme le montre la superposition de courbes qui suit :

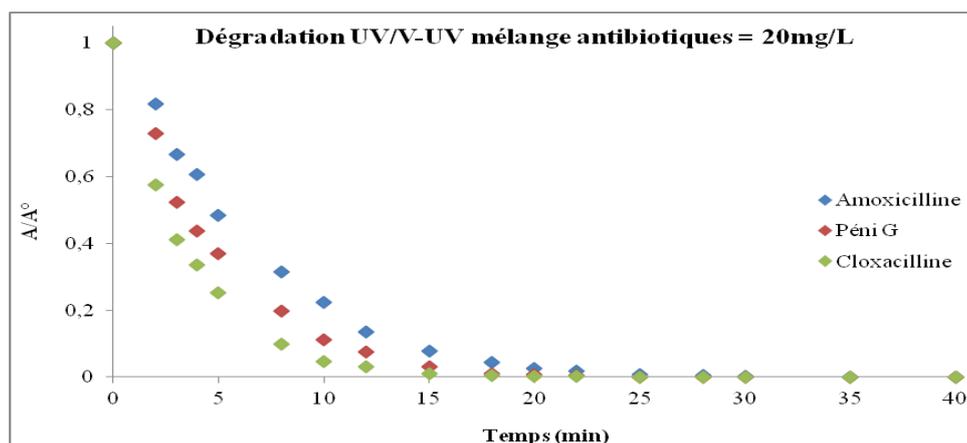


Figure 57 : Evolution en fonction du temps du rapport de l'absorbance A sur l'absorbance A₀ avant irradiation.

Nous pouvons noter qu'en moins d'une demi-heure les trois composés sont éliminés de l'eau. Il faudra ensuite adapter ce complexe à l'eau non purifiée afin d'intégrer les effets liés à la présence de tant d'autres corps. Le chimiste se livre à un véritable travail d'orfèvre pour atteindre un lopin de stabilité et de fiabilité d'action alors que tant de variations interviennent.

Reprenons notre réflexion à propos de la place, du statut et de l'objet de la clause *ceteris paribus* dans ce cadre. Le corps est introduit dans l'appareil, généralement avec un milieu associé (solvant ou mélange de solvants, gaz vecteur ou liquide sous pression, autres éléments matriciels, etc.) dans des quantités différentes. Si l'étude porte par exemple sur la teneur en antibiotiques d'une eau issue d'une station de traitement des eaux usées, les chimistes s'attendent à une certaine quantité de produit en se basant sur les analyses précédentes et des

statistiques développées sur un grand nombre d'échantillons répartis sur une période temporelle d'amplitude suffisamment élevée. Quoiqu'il en soit, ils ne peuvent cependant pas prévoir la quantité précise qui sera mesurée tel jour à telle heure dans tel échantillon en provenance de tel endroit du site (amont et aval de la station de traitement, étape de la chaîne de traitement de l'eau, etc.). Cette quantité est imprévisible, bref elle fluctue au gré de la météorologie, des pollutions, des périodes de forte consommation d'antibiotiques, etc. Lorsque que le complexe {appareil-méthodes-corps-milieu associé} est stabilisé, *le facteur changeant est la quantité à déterminer*. Pourtant rien ne permet d'affirmer que le débit du gaz ou du liquide vecteur ait été strictement constant tout au long de la durée de l'expérience et qu'il sera semblable dans sept jours, rien ne permet d'affirmer que les quantités des matières n'ont pas localement et temporairement été modifiées lors de la traversée d'une colonne séparatrice en chromatographie, d'une réaction à la surface d'une électrode, ou d'une désinfection à l'aide d'un ozonateur, etc. Les corps sont actifs et réactifs mais c'est le complexe dans son ensemble qui est stabilisé au prix d'une articulation d'un ensemble fort bigarré de pratiques. Ainsi, en dépit de la présence des matières, c'est-à-dire de l'absence d'une « Matière » avec un grand M, inerte et mué de l'extérieur par des forces ; ainsi, dis-je, devient-il possible d'évoquer le changement d'un seul facteur à la fois même si plusieurs termes changent à la fois à différents moments du parcours de traitement des eaux ou de l'analyse elle-même. Ainsi l'expression « Toutes choses égales par ailleurs » concerne un complexe stabilisé et des matières en vue d'une validation impliquant des performances, des compétences, des normes et des décisions à prendre en cas de non-validité.

La situation est très différente du cas d'un appareil, par exemple un voltmètre, qu'il suffit de relier à n'importe quelle source de tension électrique sous réserve, bien entendu, que cette tension soit mesurable par le voltmètre utilisé. Il s'agit, au contraire, de trouver un agencement *fait sur mesure* et souvent très sophistiqué, afin de quantifier un corps chimique dans un milieu associé bien particulier par rapport à un type d'instrumentation et une méthode d'analyse. Ce complexe n'est pas en correspondance biunivoque avec le monde, pas plus que le langage utilisé pour le décrire, il *traduit* une double performance et établit une corrélation entre une valeur indiquée à l'écran et la quantité de matières actives introduite. La stabilisation du complexe préparé, la fiabilité de cette stabilisation et de la détermination de la quantité inconnue sont en jeu, elles correspondent à ce à quoi les chimistes doivent aboutir, elles ne sont pas « données », ou, mieux, ce ne sont pas « des données ».

La clause *ceteris paribus* n'est pas utilisée ici dans un contexte « purement » logique, ni « purement » nomologique, à supposer que l'adverbe purement ait un sens dans ces cas,

puisqu'il s'agit de stabiliser un résultat par création d'une performance (propriété-caractérisation), sachant que cette performance peut faire concourir plusieurs types de régularités à la fois. Il s'agit bien d'une « collocation » de régularités mais cette coprésence ne laisse rien inférer à propos d'un corps dont l'instrument serait le miroir. Cette collocation génère une « affordance » qui est située par rapport à un ensemble de valeurs reliées entre elles sur un spectre, une courbe, un chromatogramme. Le complexe est préparé à un type de situation, l'échantillon de concentration inconnue est préparé pour être introduit dans ce complexe en vue d'être analysé. Cette co-adaptation du complexe et de l'échantillon implique une co-réponse du produit à doser et de ce complexe de mesure. Ce sur quoi porte la clause a changé, bref son contenu a changé, et avec lui sa signification. La clause a une signification pragmatique et porte sur le résultat d'une analyse issue d'un complexe préparé. Comme je l'ai montré dans l'essai préliminaire, il n'y a pas de signal RMN sans coprésence d'un corps, d'un champ magnétique extérieur et d'une onde radio ; pas plus qu'il n'y aura le moindre phénomène de fluorescence sans la coprésence de corps et de photons incidents de longueur d'onde requise. De la même façon, il ne peut y avoir de mesure sans appareil préparé et méthode validée. Il ne s'agit pas de changer un facteur en fixant le reste afin d'assurer la légitimité d'une inférence. Il s'agit de créer une propriété-caractérisation à l'aide d'une articulation de méthodes, concepts et arguments afin d'assurer la fiabilité de cette chaîne de mesure pour des matières actives spécifiquement préparées. Par ailleurs, ce complexe est taillé sur mesure pour une gamme de quantités du corps à analyser. Prenez le même corps dans d'autres proportions et tout sera à refaire. Changer l'état physique du corps est tout sera à recommencer. En nanochimie, changer la taille et la structure du corps en modulant le procédé d'obtention, et tout devra être réadapté et revalidé !

Le changement de couple {préparation technoscientifique-métaphysique(s) associée(s)} implique une *transformation* (traduction), au moins partielle, de ce sur quoi porte la *clause ceteris paribus* et, par voie de conséquence, de son statut épistémologique dans ce nouveau contexte de véridiction et d'inférence. Du statut de postulat applicable quelle que soit la situation *in abstracto*, la clause *ceteris paribus* acquiert le statut de *résultat* d'une démarche d'articulation et de stabilisation qui passe par une « rematérialisation » pour parler avec Dagonnet, c'est-à-dire par le biais *des matières*. Résultat qui, une fois obtenu, permet de valider ou de ne pas valider une mesure lorsque seule la quantité du corps étudié peut varier alors que les autres variations sont *canalisées* par la stabilisation (rapport signal sur bruit fixé, modélisations avec indice de corrélations requis, normalisation d'une courbe statistique en vue d'appliquer la loi normale, etc.). Tout est ficelé ! Ce faisant, il devient possible de donner

un sens à une *circonstance* analytique, à un cas particulier ou à une évaluation, à condition que le complexe duquel ce sens « émerge » soit maintenu performant au double sens du terme que j'ai signalé.

Le relationnisme impliqué par ce complexe {appareil-méthodes-corps-milieu associé} modifie le type de véridiction et donc ne peut que modifier le contenu et le statut d'une clause prétendument principielle dans un autre couple {préparation technoscientifique-métaphysique(s) associée(s)}. La clause devient utilisable même en présence de plusieurs fluctuations pour peu que le tout en devenir soit stabilisé. Elle devient le *résultat* de pratiques de stabilisation et ensuite seulement une *condition de correspondance* entre l'analyse et une norme, une réglementation, une loi, bref, un choix humain ! Valider signifie dans ce cas correspondre à une attente liée à une expérience antérieure et à des normes dès lors que la réponse mutuelle du couple {appareil-méthodes} et du couple {corps-milieu associé} est devenue suffisante, pour qu'ils forment le complexe qui les englobe et par rapport auquel la mesure est intelligible et acceptable à un pourcentage de risque près. *Dans ce cadre, la clause ceteris paribus n'est plus un principe de logique mais une conséquence de l'apparition d'un complexe* : sans stabilisation, sans « co-adaptation », sans *maintenance* d'une double performance, aucun facteur ne peut varier lorsque les autres restent constants ! Le verbe varier prend ici tout son sens par rapport à la stabilisation de la « réponse » du complexe car, dans ce contexte de matières actives, plusieurs changements ont inévitablement lieu simultanément le long d'une chaîne de transformation. La clause *ceteris paribus* peut donc avoir un sens en métrologie chimique, mais ce sens a *varié* par rapport à celui utilisé en logique ou dans le cadre déductif et nomologique proposé par Hempel, il a été *transformé et non pas simplement transposé d'un domaine d'activité à un autre*.

Pourquoi ? Parce que les types de véridiction ont changé et sont passés d'un couple {préparation technoscientifique-métaphysique(s) associée(s)} à un autre. Nous affirmons bien souvent que les types de véridiction changent lorsque nous passons du religieux aux sciences de la nature et aux sciences humaines. Il n'en reste pas moins « vrai » d'affirmer que les types de véridiction se transforment en fonction et à l'intérieur des sciences elles-mêmes. Pourquoi encore ? Parce que justement il n'est pas seulement question de préparation technoscientifique mais aussi de choix métaphysiques et ontologiques, d'accords intersubjectifs, de croisements entre types de langage différents, de types d'activité de normalisation, d'intérêts et de valeurs différentes, et de décisions parfois très divergentes. Pourquoi toujours ? Parce que la préparation technoscientifique est elle-même incluse dans des réseaux plus vastes qui participent à la compréhension qu'une société se fait, à un moment donné, du monde et d'elle-

même. Le XX^{ème} siècle nous a permis d'intégrer dans nos pratiques le passage de la Logique aux logiques différentes. Ce passage a été rendu intelligible en termes de présuppositions, d'orientation à propos de la non-contradiction, d'inclusion de modalités, etc. Bref, il est lié au contenu des logiques : les structures, les hypothèses, les axiomes, les quantificateurs, etc. Peut-être le moment viendra également où nous serons en mesure de nous accorder à propos de la *traduction même d'un type de logique* d'un domaine d'activité à un autre ? Un même type de logique peut être en effet traduit différemment selon le « canton » scientifique étudié dans la mesure où les principes, les hypothèses, les axiomes, voire certaines structures, et les pratiques qu'il inclut, sont eux-mêmes transformés, prennent eux-mêmes un autre sens sémantique, opératoire et technique en fonction de ce à quoi les scientifiques ont localement affaire.

La métaphysique de la Matière et la métaphysique des matières n'ont pas les mêmes *effets* sur les mots et les sens que nous leur attribuons lorsque nous nous accordons à propos de nos préparations technoscientifiques, de la même façon qu'elles n'ont pas les mêmes effets sur les inférences liées aux résultats stabilisés qu'elles produisent. Il n'est pas aberrant, à mon sens, de supposer que ces complexes {préparation technoscientifique-métaphysique(s) associée(s)} n'ont pas les mêmes effets sur nos *facultés à inventer des solutions*, de nouveaux concepts, de nouveaux instruments, et de nouveaux imaginaires productifs. Il est clair, ne serait-ce que d'un point de vue technique, qu'en tant qu'ingénieur, je ne construirais pas le même dispositif expérimental si je conçois la matière inerte dans un contexte ou si je la conçois réactive dans ce même contexte ou dans un autre. Je ne prendrai pas les mêmes décisions pour stocker des flacons d'acide sulfurique concentré à 98% ou des thermomètres ! De la même façon que je n'élaborerais pas le même protocole expérimental si j'utilise un composé chimique sensible à l'humidité ou un composé relativement inerte dans la même situation. C'est le b.a.-ba de toute élaboration technique, le quotidien de tout inventeur ! D'où l'intérêt de la notion de « canton » proposée par Bachelard, car il peut y avoir des variations à l'intérieur même d'une science. C'est la raison pour laquelle, à mon sens toujours, il n'y a aucune raison de supposer que « l'espace logique » est forcément homogène et indépendant du cadre de pratiques dans lequel il est intégré. Il ne faut pas oublier que ce que nous appelons « chimie », à un moment donné, dépend d'une façon de subsumer un ensemble bariolé de pratiques hétérogènes, plus ou moins reliées entre elles, et dont l'air de famille participe à créer un sens ainsi qu'une image collective. Bref, cette chimie dépend d'un acte de subsomption, ou, pour l'exprimer autrement, d'une hypothèse de nature méréologique ! La variation de sens et de statut de la clause *ceteris paribus* en chimie est subtile et doit être relevée.

« Relativisme ! », me direz-vous ? A moins que vous ne préféreriez utiliser les mots tombés comme un couperet :

« Ce que vous affirmez est inacceptable, c'est tout de même le bouquet ! Comment osez-vous niveler de la sorte la pureté formelle des fonctionnements logiques ? Avez-vous, ne serait-ce qu'un instant, compris que la logique, ou, mieux, et vous avez raison de le signaler, les logiques, ne concernent *que* l'espace formel des descriptions et les règles d'agencement puisque vous semblez affectionner l'usage de ce mot ? L'exclusivité de cette pureté, vous-aurez-t-elle échappée ? Vous participez de surcroît, et il est bon de le faire remarquer, à cor et à cri, à un mouvement relativiste qui contribue à la désagrégation de la valeur de Vérité. Monsieur, je vous le dis sans ambages, vous ressaisir vous devriez, c'est dans votre intérêt ! ».

Si tels devaient être les mots choisis par cet interlocuteur fictif, ma réponse serait alors probablement :

« Qu'entendez-vous par l'adjectif « formel » ? Ne pensez-vous pas qu'il reste possible d'aborder cette notion et de la *décrire* de façon elle-même non formelle en lien avec les autres activités humaines ? Nos points de vue diffèrent mais ne ménagent pas la chèvre et le chou. Comme l'écrit Deleuze dans *Le pli. Leibniz et le baroque* : « Tel est le fondement du perspectivisme. Celui-ci ne signifie pas une dépendance à l'égard d'un sujet défini au préalable : au contraire, sera sujet ce qui vient au point de vue, ou plutôt ce qui demeure au point de vue. (...) Ce n'est pas la variation de la vérité avec le sujet, mais la condition sous laquelle apparaît au sujet la vérité d'une variation. »⁶⁸³ Laissez-moi, s'il vous plaît, vous signaler que c'est exactement ce que j'ai voulu montrer en parlant de la costabilisation du couple {appareil-méthode} avec le couple {corps-milieu associé} en métrologie chimique. »

Le complexe {appareil-méthodes-corps-milieu associé} ainsi mis au point et le collectif chargé de statuer sur la validation du résultat à propos de l'échantillon à analyser résultent, si ce n'est *émergent*, si nous tenons compte de la distinction faite par Lewes, de la démarche de stabilisation sous laquelle apparaît au collectif de chimistes la vérité de *cette* variation. Le complexe devenu performant, la mesure elle-même, le collectif guidé par des normes, ses savoirs et savoir-faire ne peuvent être définis et décrits *qu'ensemble*. Tant et si bien que le collectif de chimistes métrologues en passe d'inférer et le complexe qui rend cette inférence possible surgissent ensemble et se constituent mutuellement, et ce malgré la présence, dès le début, de normes et règles formelles qui guident l'action plutôt rigidement : c'est l'ensemble qui bouge et qui devient une condition de possibilité de l'étude d'une future variation ! Une fois la stabilisation atteinte, la vérité de la variation étudiée est instituée, la condition est vérifiée pour que le collectif infère une conclusion avec un certain degré de confiance. Ce faisant, les conditions sont réunies pour qu'il « joue » pleinement son rôle de « sujet ».

⁶⁸³ DELEUZE, Gilles. *Le pli. Leibniz et le baroque*, Éditions de Minuit, Paris, 1988, p. 27.

L'ensemble des « résistances et des accommodations » pour parler une nouvelle fois avec Andrew Pickering permet d'atteindre la vérité d'une variation et non de dissoudre la vérité en autant de collectifs qu'il est possible d'en imaginer. Il s'agit non pas d'une « désagrégation » de la vérité mais d'une « co-constitution » du pôle sujet/objet qui n'enlève rien au sérieux et à la profondeur des sciences car il n'est pas possible de dire et d'inférer tout et n'importe quoi à propos d'un complexe {appareil-méthodes-corps-milieu associé}. Une fois stabilisé, cet ensemble d'éléments hétérogènes permet une inférence dans des conditions scientifiques tout à fait respectables mais aussi d'instaurer un régime de véridiction, d'expliquer, de prévoir et d'anticiper, de répondre à des objectifs, de prendre des décisions, de cerner des différences, de poursuivre l'aventure scientifique, sociétale et humaine.

Bien sûr, une fois stabilisé, tout se passe *comme si* les étapes « intermédiaires » étaient gommables, les modes d'accès éliminables, mais assurons-nous toutefois à ne pas mettre la charrue devant les bœufs ! Dès qu'une quantité ne correspondra pas à la préparation du complexe, elle ne sera pas validée et il faudra prendre une décision, refaire une manipulation, diluer le produit, mettre au point un autre complexe et procéder à une étude par inter-comparaisons successives ou bien dépolluer, prévenir la préfecture, bref agir, décider, modifier son savoir et savoir-faire au fil des expériences. Dissocier le complexe, la mesure, le corps, le collectif qui les étudie est le résultat d'une démarche de purification. Cette fragmentation n'est qu'une étape d'une démarche analytique qui répond en échos à une hypothèse méréologique qui considère que l'information liée à un tout n'est pas perdue quand ce dernier est segmenté en parties. Les relier au contraire fait partie d'une démarche de médiation, elle-même synthétique et suivant une autre pente méréologique. J'affirme, avec d'autant plus de conviction, que nous avons besoin des deux démarches pour rendre intelligible ce que font ces chimistes. A ne retenir que sujet et objet purifiés, nous échappons peut-être au relativisme, ce qui reste toutefois à vérifier précisément, toujours est-il que, ce faisant, nous cloisonnons un domaine de recherche par un intérieur et un extérieur et lui attribuons un type de correspondance supposée entre le monde et les mots. Ce cloisonnement correspond à une conception des sciences, un type de rapport entre le langage scientifique et le monde, une « Matière » vidée de son contenu, une conception du rôle des instruments, une forme de méréologie, une forme de logique, un ensemble d'institutions sociales, et une répartition qui depuis Auguste Comte ne cesse de structurer l'espace universitaire des savoirs ! Le réseau qui tient ensemble ces divers éléments a du plomb dans l'aile en particulier depuis le « tournant pratique » en philosophie et en sociologie des sciences, mais aussi en raison des mutations des domaines du savoir elles-mêmes liées aux innovations technologiques. Malgré cela, ce réseau

n'en reste pas moins très présent et *solidement institué*. Peut-être même pourra-t-il bientôt s'étendre à nouveau et se fortifier en se renouvelant par l'inclusion de nouvelles formes de réalisme et de matérialisme ? Quoi qu'il en soit, le temps est à l'enquête épistémologique attentive, comme l'écrit Andrew Pickering :

« La réponse classique proposée en philosophie et en sociologie des sciences était que pour comprendre la notion de fermeture il était nécessaire d'invoquer quelque chose de fixe et d'invariant de façon à couper l'herbe sous les pieds à toute forme d'ouverture [dans l'expansion d'un domaine scientifique] (...) L'idée que chaque communauté scientifique possède un grand paradigme sert à ériger une frontière autour de la science, il devient alors possible de penser la science en tant qu'entité se suffisant à elle-même et indépendante. (...) La question qui est de savoir où se situe la frontière entre l'intérieur et l'extérieur de toute science est plus une question d'enquête historique qu'une détermination philosophique *a priori* »⁶⁸⁴

« Vérité du relatif », disais-je, en pensant à Deleuze et Isabelle Stengers, et en reliant cette expression à la stabilité d'un complexe et à la traduction de la clause *ceteris paribus*. La robustesse de ce complexe donne une idée des variations des mesures possibles entre les jours et les laboratoires. Son établissement est une étape préliminaire avant le transfert des méthodes en vue d'études collaboratives entre laboratoires. Tout sera vérifié : les étalons, les échantillons, leur préparation, les temps de réponse des appareils ; bref, le maillage se poursuit et sa densité impose l'humilité d'une clause *ceteris paribus* d'un genre nouveau qui fait tenir ensemble des protocoles très divers en vue d'établir une validation initiale. Pour ce faire, il n'y a pas de règles générales, seules quelques recommandations sont disponibles, il n'y a pas non plus de protocole figé mais des adaptations liées à l'usage et aux exigences. La routine des chimistes correspondra alors à une validation *in situ* lorsque la validation initiale devient applicable. *Toutes ces démarches font correspondre des tests statistiques de conformité, des paramètres et des critères d'acceptation*. L'appareil est conditionné pour étudier un type particulier de composé dans des conditions comprises dans certains intervalles acceptables. La calibration et la qualification d'un appareil sont des étapes initiales et fondamentales d'une analyse chimique.

Faisons le point. Le complexe {appareil-méthodes-corps chimiques-milieu associé} étudié est indissociable car il est constitutivement préparé en utilisant ces quatre éléments, en

⁶⁸⁴ Pickering, Andrew. « Reading the Structure », *Perspectives on Science*, vol 9, n°4, 2001, 499-510 : « The standard answer in philosophy and sociology of science was that to understand closure it was necessary to invoke something fixed and unchanging to cut down the space of openness. (...) [T]he idea that each scientific community has one big paradigm serves to conjure up a boundary around science – it makes it possible to think about science as a self-sufficient and self-contained entity. (...) [J]ust where the boundary lies between the inside and the outside of any given science becomes a matter for historical enquiry rather than a priori philosophical resolution. », pp. 504 et 506. (Ma traduction libre).

les adaptant les uns aux autres. Les conditions de fonctionnement de l'appareil et les méthodes que nous pouvons lui associer dépendent du produit dont le conditionnement, la texture, la granulométrie ou la concentration, selon son état physique, dépendent, en retour, de cet appareil pour un milieu associé bien particulier. Ce n'est pas tout car les parties d'un échantillon, ce qu'il contient, dépendent aussi de cette codéfinition de l'appareil et du corps en vue de valider une méthode. Une fois de plus, il n'est pas possible d'envisager l'appareil (le mode d'accès est soumis à une évaluation quantitative), l'entité chimique et ses parties, comme s'ils étaient indépendants les uns des autres et du milieu associé.

Voilà pourquoi se contenter d'évoquer une clause *ceteris paribus* toujours valable en principe est hautement suspect dans ce cadre de travail. Le sens très particulier, très humble et toujours provisoire que cette clause peut avoir en chimie, est lié à une élaboration continue de la robustesse d'un réseau d'une densité à couper le souffle. L'expression « Toutes choses étant égales par ailleurs » désigne l'inclusion d'un résultat de mesure dans un intervalle avec un pourcentage de risque d'erreur donné. L'intervalle est lui-même le résultat de la codéfinition des éléments qui forment le complexe, sachant que la portée des validations est toujours limitée et soumise à de nombreuses contraintes, sachant encore que les parties du corps peuvent dépendre de l'interaction avec l'appareil et le milieu associé *sous un rapport que détermine une méthode ou un ensemble de méthodes donné*.

Une approche purement formelle d'un concept d'émergence ne pourra pas être mise en relation avec la chimie, ne serait-ce qu'en raison du sens différent que prend la clause *ceteris paribus* dans ce contexte de pratiques. L'expression « Toutes choses étant égales par ailleurs » signifie, dans ce cadre, que le complexe plus global {appareil-méthodes-entité-parties-milieu associé} est stabilisé temporairement pour fonctionner à l'intérieur d'un domaine de validité aux marges précises en réponse à des tests, des paramètres et des critères d'acceptation. Le « purement » nomologique ou logique devient en partie *pragmatique* : le changement épistémologique du rôle et du statut de cette clause fondationnelle est net, toute approche nomologique et déductive est vouée à rencontrer les pires difficultés dès lors qu'elle tentera de soumettre les actes chimiques à sa contrainte. Il n'est plus question de se référer à un calculateur de Laplace dont l'intelligence et les capacités de calcul seraient sans limites assignables et qui déduirait le monde à partir des ingrédients initiaux et des conditions initiales. Il s'agit seulement de construire des réseaux sans extension assignables *a priori* pour atteindre des objectifs d'action.

Lorsque certains philosophes comme Hempel et Oppenheim, pour ne citer qu'eux, évoquent une émergence purement nomologique et mettent à mal toute forme d'émergence

ontologique, ils se prêtent à un exercice qui consiste à situer le problème de l'émergence dans un contexte purement discursif où la clause *ceteris paribus* devient indispensable pour générer des déductions nomologiques. Faut-il être étonné de la négation de toute émergence ontologique dans ce contexte ? Faut-il s'étonner qu'ils soutiennent souvent une démarche de réduction du tout à ses parties ? Non, pas du tout, car ces positions expriment, à mon sens, un ensemble de présuppositions qui permettent justement à ces auteurs de proclamer soit la réduction, quel que soit le moyen qui permet de l'atteindre, soit, au contraire, l'absence de réduction. Ce faisant, ils polarisent le débat entre une émergence d'un tout par rapport à ses parties ou la réduction de ce tout par rapport à ces mêmes parties comme si le monde était neutre vis-à-vis du couple {tout-parties}. Ce faisant, ils se font l'écho, même s'ils le refusent explicitement, d'une métaphysique qui n'est pas adaptée aux préparations technoscientifiques des chimistes. Bref, ils « parlent » de tout autre « chose ».

Dans le contexte de travail qui est le leur, la clause *ceteris paribus* reflète, entre autres, une conception du monde où la matière est inerte et agie. La conclusion qui consiste à nier l'émergence ou à la cantonner dans le domaine relatif des théories est la conclusion inévitable d'un raisonnement dont une prémisse inavouée est l'inertie de la matière ou l'existence de propriétés monadiques, ce qui n'est qu'une représentation du monde. L'émergence n'existe pas dans l'univers, pas plus que la nouveauté, tout est explicable à condition d'avoir la connaissance requise ! Comment voulez-vous que quelque chose émerge si la matière est inerte ? Voilà que resurgit le problème du monisme et du pluralisme qui a tant occupé les philosophes. Supposons avec les philosophes logiciens que la seule hypothèse plausible soit celle du monisme physicaliste, tout découle de la matière sans l'intervention de Dieu ou d'une force vitale ou de tout dualisme quel qu'il soit. Supposons cette matière inerte, les problèmes arrivent alors au galop. Il n'y a plus d'émergence possible ! Bref, la conclusion du raisonnement permet de retrouver une des hypothèses de départ : la matière est inerte ou l'existence de monades pures. Cette conclusion est une tautologie : elle « prouve » une de ses hypothèses !

Si je considère maintenant la matière comme active et que l'appareil n'est pas un miroir du monde, mais que ce à quoi les chimistes accèdent est une propriété-caractérisation du complexe précédent, tout change alors. Je discuterai le statut dispositionnel, réel ou fonctionnel, de cette caractérisation dans la dernière partie de ma thèse. Pour le moment, je souhaite simplement établir que si j'accepte que la définition des corps est ouverte et provisoire et qu'elle dépend des modes d'accès, non seulement la clause *ceteris paribus* prend un tout autre sens, mais les problèmes ne se posent plus de la même façon. L'émergence

devient plausible dans le cadre d'une *phénoménotechne*. La singularité d'une interaction, la possibilité d'un évènement permet de penser alors l'émergence comme un problème d'articulation entre un tout, ses parties et le milieu associé. Toute approche logique ou nomologique du concept d'émergence en chimie, devrait, au moins, intégrer le nouveau sens que prend la clause dans ce cadre de pratiques. Ne pas en tenir compte soulève de nombreuses difficultés que je me suis attaché à mettre en évidence, pour certaines d'entre elles pour le moins, dans ce chapitre.

Ce que je voulais montrer dans cette partie est que tous ces discours sur l'émergence qui polarisent le débat autour des relations entre un tout et sa base de survenance, en particulier ceux qui se veulent entièrement analytiques ou nomologiques, embarquent avec eux des présuppositions sur la matière, l'instrumentation, la connaissance, la science, le monde, le langage et sa structure. Bref, ils sont moins épurés ou purs qu'ils ne le prétendent, ils sont des éléments d'un réseau qui pense le monde comme connaissable en tant que tel. Il n'est pas simplement question de logique dans ces travaux mais aussi de représentation du monde. Mais attention toutefois à ne pas attribuer à un discours une portée qu'il refuse. Mon but n'est pas de déconstruire les approches déductives-nomologiques ou de couper l'herbe sous les pieds des philosophes analytiques et du langage. D'abord mon travail ne le permet pas pour plusieurs raisons évidentes, par ailleurs mon seul objectif est d'établir, en revanche, que le contexte de la chimie et aussi celui de la chimie quantique, comme je vais le montrer, ne permettent pas de mettre en relation ce type de concept d'émergence « purement formel » avec ce que font les chimistes.

Avant de dresser un troisième bilan de mon enquête, je souhaite faire une dernière remarque. Elle concerne le corps chimique. J'ai commencé cette partie en évoquant l'acide sulfurique et la soude. Or l'acide sulfurique concentré est en fait un mélange d'acide sulfurique et d'eau, les chimistes parlent d'« azéotropes »⁶⁸⁵. C'est à la concentration de

⁶⁸⁵ Un mélange azéotrope ou azéotropique (*a* privatif, du grec *zêin* bouillir et *tropos* action de tourner) est un mélange liquide qui bout à température fixe en gardant une composition fixe et qui ne peut être séparé ou modifié par distillation. Un mélange azéotropique est donc un mélange qui présente, pour une composition particulière, une phase vapeur ayant la même composition que la phase liquide avec laquelle elle est en équilibre. Pour comprendre les enjeux liés à l'utilisation de ces azéotropes en chimie de laboratoire, le lecteur pourra se référer à l'excellent ouvrage : LUYBEN, William L. & CHIEN, I-Lung. *Design and Control of Distillation Systems for Separating Azeotropes*, Wiley-Blackwell, 2010. Le philosophe qui s'intéresse à la chimie pourra trouver dans ce livre une illustration de ce que font les chimistes au quotidien pour régler des problèmes énergétiques et environnementaux ainsi que des éléments qui peuvent consolider sa réflexion en philosophie et métaphysique : corps purs et mélanges, définition opératoire de la matière, dispositions et propriétés relationnelles, individus et azéotropes, etc. Si la chimie est à l'heure actuelle utilisée par la plupart des philosophes comme une illustration de leur pensée, tôt ou tard, une étude attentive des procédés chimiques,

l'azéotrope qu'il est le plus stable, et c'est entre 95 et 98 % que l'acide sulfurique dit « concentré » est distribué commercialement. Les individus dont parlent les chimistes sont parfois des mélanges et leur purification est un défi. Je parlais dans mon essai de distributions en masse, en structure, en taille, et en nombre des corps chimiques. Le corps chimique n'est pas un et unique sur terre, il le devient relativement après des opérations de séparation. Ne perdons pas de vue cette *multiplicité de l'un* en chimie, elle est cruciale pour penser la spécificité des circonstances qui permettent de définir un « objet chimique » par rapport à des modes d'accès. La constitution d'objectivité en chimie passe par la pluralisation de cet objet en lien avec les milieux associés, les procédés, et les protocoles. Son analyse suppose de plus la robustesse d'un complexe {appareil-méthodes-corps-milieu associé}. Il est temps à présent de dresser un nouveau bilan de notre travail.

4.5 Troisième bilan de notre enquête : émergere et chimie

La question de la clause *ceteris paribus* doit être prise au sérieux et son caractère indispensable doit être analysé et pensé secteur d'activité par secteur d'activité. Ce qui est en jeu n'est ni plus ni moins que la possibilité de définir le concept d'émergence logiquement ou monologiquement, ce à quoi se consacre une grande majorité des philosophes qui pensent l'émergence. La description et l'analyse du travail de normalisation, de calibrage, et de stabilisation, donnent un sens pragmatique et local à la clause et permet d'établir à quel point les travaux de Kim ou de Bedau ne sont pas adaptés à une mise en relation de la chimie à la question de l'émergence, en tout cas en l'état. Par ailleurs, ce travail indique un sens possible pour adapter les travaux de formalisation de l'émergence proposés par Broad à la chimie. L'ensemble $R(A, B, C)$ qui permet à Broad de penser la relation R entre les ingrédients A, B, C qui conditionne l'émergence d'une propriété nouvelle, mériterait d'être pensé en termes de « propriétés-caractérisations » relatives aux modes d'accès, et ce dans le cadre de la stabilisation du complexe {préparation technoscientifique-méthodes-corps-milieux associés}. Une nouvelle fois, mon intention était de montrer la richesse des problèmes qui adviennent et de confronter ces travaux, en particulier ceux de Kim, au quotidien des chimistes. Il s'agissait d'ouvrir la réflexion à des questions qui me semblent importantes pour penser l'émergence en pleine période d'essor *des sciences de l'individu*. Les renvois à la sémiotique ou à d'autres notions sont simplement des pistes évoquées pour redonner à l'émergence une consistance qui

induirait des changements profonds dans notre conception du monde. Il reste à souhaiter que les circonstances d'un tel changement seront réunies.

lui permette d'échapper à un simple débat entre partisans de la réduction et de l'holisme. Il me semble que l'étude des liens entre le tout et les parties mériterait d'être développée dans le cadre d'une approche prescriptive et non seulement descriptive du monde, des milieux associés et de nos actions sur eux. D'où l'intérêt également de rattacher la question de l'émergence à celle des valeurs en tenant compte des conséquences de nos productions sur le monde et nous-mêmes. La chimie est un domaine d'activité qui permet de penser ensemble des valeurs et la question de l'émergence telle qu'elle se pose en lien avec notre transformation du monde.

Je souhaite pour terminer cette discussion interroger un scénario bien connu qui consiste à expliquer l'effondrement de l'émergentisme britannique en se référant aux applications de la physique quantique au domaine de la chimie. Ce travail me servira de transition pour aborder les pratiques chimiques quantiques.

L'étude du dihydrogène proposée par Heitler et London en 1927⁶⁸⁶ permettrait, paraît-il, de rendre compte de la formation du « tout » dihydrogène à partir des deux « parties » que sont les atomes d'hydrogène isolés. De là est née l'idée, et ce malgré la simplicité du cas du dihydrogène par rapport à des molécules plus importantes, d'une possible *déduction* des « propriétés » moléculaires à partir des « propriétés » atomiques, bref de la chimie à partir de la physique quantique⁶⁸⁷. Cette situation a contribué à remettre en question les hypothèses de non-déductibilité et d'imprévisibilité faites par les émergentistes britanniques⁶⁸⁸. Ce coup dur a été renforcé par l'avènement de la biologie moléculaire et de la chimie prébiotique⁶⁸⁹. A titre d'exemple, l'année 1953 sera marquée par la publication, dans la revue *Nature*, d'un article fondamental de Watson et Crick à propos de la structure de l'ADN⁶⁹⁰ et par celle, dans la revue *Science*, d'un article écrit par Miller concernant la synthèse abiotique d'acides aminés⁶⁹¹. Le premier article ouvre la voie à une explication du fonctionnement des organismes vivants et de leur reproduction en termes moléculaires. Le second établit, dans la

⁶⁸⁶ HEITLER, Walter & LONDON, Fritz. « Wechselwirkung neutraler Atome und homoopolare Bindung nach der Quantenmechanik », *Zeitschrift für Physik*, 44, 1927, pp. 455-472.

⁶⁸⁷ GAVROGLU, Kostas & SIMÕES, Ana. « The Americans, the Germans and the beginnings of Quantum Chemistry », *Historical Studies in the Physical and Biological Sciences*, 25, 1994, pp 47-100.

⁶⁸⁸ MCLAUGHLIN, Brian. « The Rise and the Fall of British Emergentism », in *Emergence or Reduction. Essays on the Prospects of Nonreductive Physicalism*, BECKERMAN, A., FLOHR, H., and KIM, J. (Eds.), de Gruyter, Berlin, New York, 1992, pp. 49-93.

⁶⁸⁹ MALATERRE, Christophe. *Les origines de la vie : émergence ou explication réductive ?*, Thèse de doctorat en philosophie, 700 pages, Université Paris 1-Panthéon Sorbonne, 2008.

⁶⁹⁰ WATSON, James & CRICK, Francis H.C. « A Structure for Desoxyribose Nucleic Acid », *Nature*, 171, 1953, pp. 737-738.

⁶⁹¹ MILLER, Stanley. « A Production of Amino Acids Under Possible Primitive Earth Conditions », *Science*, 117, 1953, pp. 528-529.

lignée des travaux Wölher, de Boutlerov et d'autres nombreux chimistes organiciens du XIX^{ème}, que des réactions chimiques « simples » peuvent, dans des conditions abiotiques, être à l'origine de molécules organiques relativement élaborées ; bref que les molécules du vivant pouvaient être reproduites par la chimie sous certaines conditions.

A la perspective d'une réduction de la chimie à la physique et à celle d'ancrage de la vie dans des « phénomènes physico-chimiques » s'ajoute un contexte philosophique qui amplifie cette discréditation de la pensée émergentiste. Hempel et Oppenheim proposent, nous l'avons vu, une lecture uniquement épistémique de la notion d'émergence en soulignant la relativité de cette notion à une théorie à un moment donné de l'histoire de la connaissance humaine⁶⁹². De la même façon, Nagel affirme qu'une propriété est émergente s'il n'est pas possible de *déduire logiquement* les énoncés qui concernent l'occurrence de cette propriété à partir des énoncés théoriques qui portent sur les composants de l'entité étudiée⁶⁹³. Selon cette approche, l'émergence concerne des relations logiques entre certaines propositions du langage des sciences et non des « propriétés du monde ». La convergence de l'ensemble de ces contrecoups scientifiques et philosophiques aurait eu pour effet d'affaiblir la pensée émergentiste.

Toujours, selon le même scénario, cette pensée trouvera un nouvel élan en philosophie de l'esprit avec des chercheurs comme Davidson⁶⁹⁴, Putnam⁶⁹⁵, Sperry⁶⁹⁶, Bunge⁶⁹⁷ ou encore Popper et Eccles⁶⁹⁸. Cette nouvelle forme d'émergentisme s'accompagne d'une critique des fondements du positivisme logique. Quine remet en question la faisabilité de la vérification par une approche holistique de la connaissance⁶⁹⁹ tandis que Popper n'admet pas que la scientificité d'une théorie puisse être uniquement établie à partir de l'étude de ses énoncés et préfère mettre en avant le critère de « falsifiabilité »⁷⁰⁰. Le renouveau de la pensée émergentiste est également lié au rejet du réductionnisme qui se traduit principalement par une remise en question du bien-fondé des lois de correspondance proposées par Nagel⁷⁰¹. Fodor souligne leur impossibilité pratique en sciences humaines, en particulier en

⁶⁹² HEMPEL, Carl & OPPENHEIM, Paul. « Studies in the Logic of Explanation », *op. cit.*

⁶⁹³ NAGEL, Ernest. *The Structure of Science. Problems in the Logic of Scientific Explanation*, Hackett Publishing Company, Indianapolis, Cambridge, 1979 [1961].

⁶⁹⁴ DAVIDSON, Donald. « Mental events », in *Experience and Theory*, FOSTER, L. & SWANSON, J. W. (Eds.), University of Massachusetts Press, Amherst, 1970, pp. 79-101.

⁶⁹⁵ PUTNAM, Hilary. « Psychological Predicates », in *Art, Mind, and Religion*, CAPITAN, W. H. & MERRILL, D. D. (Eds.), University of Pittsburgh Press, Pittsburgh, 1967, pp. 37-48.

⁶⁹⁶ SPERRY, Roger W. « Macro- Versus Micro-Determinism », *Philosophy of Science*, 53, 1986, pp. 265-270.

⁶⁹⁷ BUNGE, Mario. « Emergence and the Mind », *Neuroscience*, vol. 2, 1977, pp. 501-509.

⁶⁹⁸ POPPER, Karl R. & ECCLES, J. C. *The Self and Its Brain*. Springer, New York, 1977.

⁶⁹⁹ QUINE, Willard V. *From a Logical Point of View*, *op. cit.*

⁷⁰⁰ POPPER, Karl R. *The Logic of Scientific Discovery*, Basic Books, New York, 1957.

⁷⁰¹ MALATERRE, Christophe. « Les origines de la vie : émergence ou explication réductive ? », *op. cit.*

économie⁷⁰², tandis que Hull insiste sur le manque de pertinence du modèle de réduction inter-théorique à propos de la biologie dès lors qu'il s'agit de la réduire à la physique et à la chimie⁷⁰³.

La pensée émergentiste fera un retour remarqué avec les sciences de la complexité⁷⁰⁴ dans le dernier quart du XX^{ème} siècle aussi bien parmi les scientifiques que parmi les philosophes⁷⁰⁵. En physique, l'émergence sera par exemple associée aux phénomènes de transition de phase⁷⁰⁶, à la non-linéarité, aux systèmes chaotiques⁷⁰⁷, et aux attracteurs⁷⁰⁸. Des exemples sont issus de la chimie comme les structures dissipatives étudiées par Prigogine⁷⁰⁹, la célèbre réaction de Belousov-Zhabotinsky⁷¹⁰, ou la notion d'auto-organisation⁷¹¹; mais, pour l'essentiel, ces « illustrations chimiques » sont rattachées à un concept d'émergence mis en relation avec la physique. En sciences de la vie, l'émergence est associée, par exemple, à la complexité des « lois génétiques »⁷¹². Bref, voici que pour penser l'émergence, il faut faire appel aux notions de « système » ouvert, d'information, d'organisation, d'auto-organisation, mais aussi à celles de complexité, d'ordre, de désordre, ou d'« organisation »⁷¹³. J'ai souligné dans mon essai préliminaire comment la notion d'auto-organisation était utilisée en chimie en me référant aux travaux de Jean-Marie Lehn. L'ensemble de ces termes tente

⁷⁰² FODOR, Jerry. « Special Sciences, or the Disunity of Science as a Working Hypothesis », *Synthese*, 28, 1974, pp. 97-115.

⁷⁰³ HULL, David. « Reduction in Genetics – Biology or Philosophy? », *Philosophy of Science*, 39, 1972, pp. 491-499.

⁷⁰⁴ LE MOIGNE, Jean-Louis. *La théorie du système général. Théorie de la modélisation*, Presses Universitaires de France, 1977.

⁷⁰⁵ CUNNINGHAM, B. « The Reemergence of 'Emergence' », *Philosophy of Science*, 68, 2001, pp. S62-S75.

⁷⁰⁶ KAUFFMAN, Stuart A. *The Origins of Order: Self-Organization and Selection in Evolution*, Oxford University Press, New York, 1993.

⁷⁰⁷ HOLLAND, John. *Emergence: From Chaos to Order*, Perseus Books, Cambridge, Massachusetts, 1998.

⁷⁰⁸ NEWMAN, David V. « Emergence and strange attractors », *Philosophy of Science*, 63 (2), 1996, pp. 245-261.

⁷⁰⁹ PRIGOGINE, Ilya. « Chemicals Kinetics and Dynamics », in *Chemical Explanation: Characteristics, Development, Autonomy*, Joseph Earley, Sr. (Ed.), Annals of the New York Academy of Sciences, New York, 2003, pp. 128-132. PRIGOGINE, Ilya & STENGERS, Isabelle. *La Nouvelle alliance*, op. cit.

⁷¹⁰ PECHENKIN, Alexander A. « Understanding of the History of the Belousov-Zhabotinsky Reaction », *Studia Philosophica IV*, 40, Proceedings of the 7th summer symposium of the international society for the philosophy of chemistry, VIHALEMM Rein, EARLEY, Joseph, Sr., and HALLAP, Tiiu (Eds.), Tartu University Press, 2004, pp. 106-130.

⁷¹¹ NÄPINEN, Leo. « Understanding of the World and the Scientific Paradigm of Self-Organization », *Studia Philosophica IV*, 40, Proceedings of the 7th summer symposium of the international society for the philosophy of chemistry, op.cit., pp. 156-177.

⁷¹² MORANGE, Michel. *Les secrets du vivant. Contre la pensée unique en biologie*, La Découverte, Paris, 2005.

⁷¹³ MORIN, Edgar. *La Méthode, Volume 1, La Nature de la Nature*, Editions du Seuil, Paris, 1977. Ce terme signifie une organisation active. Edgar Morin rajoute (p. 156) : « Cela signifie que l'action a créé de l'organisation qui crée de l'action. Cela signifie que des interactions, transformations se font dans l'organisation, par organisation et constituent cette organisation. Cela signifie que *les procès sauvages de génèse se transforment en procès organisationnels de production.* » (L'italique marque l'insistance de l'auteur).

d'articuler la transformation et la production des matières, la notion d'émergence et celle de contraintes⁷¹⁴, avec les idées de générativité et d'immanence.

Les arguments liés à la non-prédictibilité ou à la non-réductibilité des émergentistes britanniques demeurent mais sont de nos jours associés aux sophistications de nos sciences et à cette idée de processus de formation du tout et de transformation des parties. Un exemple, certainement « réducteur », pardonnez-moi ce jeu de mot, mais tellement évocateur, est celui d'Edgar Morin lorsqu'il écrit avec une forte résonance ontologique :

« Le système est à la fois plus, moins, autre que la somme des parties. Les parties elles-mêmes sont moins, éventuellement plus, de toute façon autres que ce qu'elles étaient ou seraient hors système. (...) Cette formulation paradoxale nous montre en même temps qu'*un système est un tout qui prend forme en même temps que ses éléments se transforment*. L'idée d'émergence est inséparable de la morphogénèse systémique, c'est-à-dire de la création d'une forme nouvelle qui constitue un tout : l'unité complexe organisée. Il s'agit bien de morphogénèse, puisque le système constitue une réalité topologiquement, structurellement, qualitativement nouvelle dans l'espace et le temps. L'organisation transforme une diversité discontinue d'éléments en une forme globale. Les émergences sont les propriétés, globales et particulières, issues de cette formation, inséparables de la transformation des éléments. Les acquisitions et les pertes qualitatives nous indiquent que les éléments qui participent à un système sont transformés, *et d'abord en parties d'un tout*. Nous débouchons sur un principe systémique clé : la liaison entre formation et transformation. Tout ce qui forme transforme. Ce principe deviendra actif et dialectique à l'échelle de l'organisation vivante, où transformation et formation constituent un circuit récursif ininterrompu. »⁷¹⁵

Ce type d'hylémorphisme systémique centré sur la notion d'« organisation » ne fait pas explicitement référence au rôle du milieu associé sans lequel le concept d'émergence ne peut, à mon sens, être relié à la chimie. Toujours est-il que le renouveau de l'émergence passe par cette définition mutuelle du tout et des parties dans l'acte de formation-transformation. Une forme de continuité s'établit, *étonnamment*, dirions-nous une nouvelle fois avec Fink, entre les travaux des émergentistes britanniques et ceux issus de la pensée « complexe », au sens où le discours est focalisé sur une forme ontologique de nouveauté qui concerne un tout par rapport à ses ingrédients ou ses parties. Le contexte scientifique a changé, les connaissances également, le tout n'est pas seulement *plus* que les parties, il devient aussi *moins* ou *autre* qu'elles. Malgré ce changement, l'idée de propriétés nouvelles, relatives à une opération de

⁷¹⁴ ASHBY, W. R. « Principles of the self-organizing system », in *Principles of self-organization*, von FOERSTER, H. & ZOPF, G. W. (Eds.), Pergamon Press, New York, 1962. Ashby soutient l'idée que la présence d'une organisation entre variables est équivalente à l'existence de contraintes sur la production de possibilités. C'est lorsque les composants ne peuvent adopter tous leurs états possibles qu'il forme un système. En ce sens, le tout est *moins* que les parties !

⁷¹⁵ MORIN, Edgar. *La Méthode, Volume 1, La Nature de la Nature, op. cit.*, p. 115. L'italique marque l'insistance de l'auteur.

formation-transformation qui constitue le tout et les parties en même temps, demeure. Vous pourriez m'objecter que la biologie a modifié ce schéma en soulignant le rôle du milieu sur l'évolution des espèces. Je rajouterais alors bien volontiers que certains chercheurs, comme Campbell en biologie et Edelman dans le domaine des neurosciences, ont tenté de donner un contenu empirique au concept de causalité descendante par l'intermédiaire de l'immersion d'un système complexe (un organisme vivant, la conscience) dans une logique sélectionniste faisant intervenir l'environnement⁷¹⁶. Dans ce cas, l'action causale descendante qu'exerce l'environnement du système sur sa base de survenance peut être saisie dans le cadre d'une analyse par réduction invoquant les interactions causales *de même niveau* entre cette base de survenance et celle du milieu associé.

Je maintiens toutefois que la chimie apporte un élément qui fera la différence. Elle amène en effet à penser l'interdépendance des relations et des *relata* ainsi que la nature relationnelle des propriétés-caractérisations du tout qui sont constituées par des modes d'accès, particuliers et inéliminables, pouvant intégrer le milieu associé. Il faut faire intervenir une propriété-caractérisation « systémique », c'est-à-dire se situant à l'échelle du tout, pour penser les parties en lien avec le milieu associé. Je reviendrai sur ce point dans la dernière partie de la thèse en me référant aux travaux de Michel Bitbol à propos d'un type d'émergence relationnelle et du type de causalité qui peut lui être associé dans la perspective d'une mise en relation éventuelle avec la chimie. Pour l'heure, retenons que la chimie comme la biologie peuvent apporter un troisième acteur à ce débat : le milieu associé comme agent de coconstitution du tout et des parties.

Mon intention n'est pas de remettre en question la totalité de ce scénario. Je souhaite, en revanche, insister sur deux points qui me semblent importants dans mon enquête afin de bien situer la place que la chimie et la chimie quantique peuvent prendre dans la réflexion à propos de l'émergence.

Il me semble tout d'abord que la question de l'émergence n'a pas attendu l'émergentisme britannique pour être posée, se développer, être ensuite mise entre parenthèses, et enfin rejaillir plus étincelante que jamais. Si les travaux contemporains à propos de l'émergence se réfèrent abondamment aux mêmes passages des écrits des émergentistes britanniques, ils oublient pour l'essentiel que la question de l'émergence avait déjà été posée *autrement* dans

⁷¹⁶ CAMPBELL, Donald T. « Downward Causation in Hierarchically Organised Biological Systems », in *Studies in the Philosophy of Biology*, AYALA, F. J. & DOY, T. (Eds.), University of California Press, 1974. EDELMAN, Gerald M. *Biologie de la conscience*, traduction française de GERSCHENFELD Ana, Odile Jacob, Paris, 2000.

d'autres cadres de l'activité humaine à d'autres époques. Comme l'écrit Bernadette Bensaude-Vincent :

« Un concept ne tient pas tout entier dans sa définition. Il faut voir aussi comment il opère dans un réseau conceptuel et l'utilisation qui en est faite dans un contexte historique précis. Le concept n'est pas seulement un mot abstrait et général qui recouvre une collection d'éléments, c'est aussi un opérateur dans un ensemble théorique, un outil permettant de façonner un projet intellectuel. »⁷¹⁷

Dans cette perspective, Bernadette Bensaude-Vincent a souligné que la question de l'émergence est, au contraire, bien plus ancienne si l'attention est cette fois portée sur la *chimie*. Elle correspondait dans ce cadre à d'autres projets intellectuels comme, en l'occurrence, celui qui consiste à répondre à l'énigme du « mixte »⁷¹⁸.

Ce problème se pose dès lors qu'il s'agit d'expliquer certains types de mélanges de corps, en particulier des mélanges solides homogènes. Dans son livre *De la génération et de la corruption*⁷¹⁹, Aristote fait une distinction entre un « mixte pour les yeux » dans lequel les ingrédients se conservent dans le mélange, toutes les parties juxtaposées pour former le tout étant identiques entre elles, et le mixte véritable (« mixis ») pour lequel la nature du tout formé est différente des ingrédients qui ont disparu lors de sa formation-transformation, pourrions-nous écrire en utilisant le vocabulaire proposé par Edgar Morin. Il y a donc eu « génération » d'un nouveau corps qui est homogène, et « corruption » des ingrédients, sachant en outre que chaque portion de ce tout est faite de ce même individu « tout » et de lui uniquement. Si les ingrédients sont mis en présence en quantité à peu près égales, bref si aucun n'est largement prépondérant par rapport aux autres, et s'il est possible de reformer les ingrédients par le biais d'opérations spécifiques, alors le tout est bel et bien un « mixte » et n'a rien à voir avec une agrégation apparaissant homogène relativement à notre vision. Par ailleurs, contrairement à une juxtaposition qui « résulte » de la somme de parties prises isolément et qui, au final, leur correspond, le mixte en « émerge », pour parler une nouvelle fois avec Lewes.

⁷¹⁷ BENSAUDE-VINCENT, Bernadette. « Le Mixte, ou l'affirmation d'une identité de la chimie », in *La Chimie et l'Encyclopédie*, LEHMAN, Christine et PÉPIN, François (Dir.), Corpus des Œuvres de Philosophie en Langue Française, n°56, Presses de l'Université Paris Ouest Nanterre La Défense, 2009, pp. 117-142 : p. 119.

⁷¹⁸ BENSAUDE-VINCENT, Bernadette. « Le mixte : un défi au tout comme somme des parties », in *Le tout et les parties dans les systèmes naturels*, MARTIN Thierry (Dir.), Vuibert, Collection Philosophie des sciences, Paris, 2007, pp. 157-165. BENSAUDE-VINCENT, Bernadette. « Le Mixte, ou l'affirmation d'une identité de la chimie », in *La Chimie et l'Encyclopédie*, op. cit.

⁷¹⁹ ARISTOTE. *De la génération et de la corruption*, op. cit.

Cette distinction proposée par Aristote prend place dans une réflexion à propos des théories atomistes de son époque qu'il souhaitait « réfuter », dirions-nous de nos jours. Toute la difficulté consiste à comprendre comment il est possible de « re-générer » deux ingrédients qui ont préalablement disparu en formant un composé inédit dont les propriétés ne sont pas celles qu'ils peuvent eux-mêmes manifester. Pour échapper à cette aporie, Aristote propose la distinction entre la puissance et l'acte : les ingrédients ont cessé d'exister en acte dans le mixte mais se conservent en puissance.

Il me semble pertinent de faire remarquer à quel point ce type d'interrogation à propos du devenir des ingrédients et de leur restauration est reconduit, d'une certaine façon qui leur est propre, par les émergentistes britanniques. J'ai indiqué (p. 217) que Lewes évoque non seulement la disparition de l'oxygène lors de la formation du dioxygène, mais aussi les conditions de sa restauration. Bien sûr le vocabulaire et le cadre de pensée ont changé. Les problèmes à résoudre ne sont pas les mêmes pour Aristote et Lewes. J'ai en particulier montré comment la distinction entre l'Idéal et le Réel-Actuel est abordée par ce dernier, mais ce n'est pas ce qui importe ici. La question reste la même, seule l'explication change. Lewes explique le fait que les ingrédients soient retrouvés lorsque le « groupe de relations » qui les définit est restitué, là où Aristote utilise la notion de puissance. Lewes invoque par ailleurs l'impossibilité de prévoir, sur la base de considérations tant mécanistes que vitalistes, les propriétés inédites du tout formé à partir des propriétés des ingrédients.

Bernadette Bensaude-Vincent et Christine Lecornu-Lehman⁷²⁰ ont montré que de nombreux chimistes ont pris en charge ces questions vers la fin du XVII^{ème} siècle et surtout pendant le XVIII^{ème} siècle ; soit, pour revenir à mon propos, à peu près un siècle avant les travaux de Lewes et des autres émergentistes britanniques.

Contrairement à Aristote, le chimiste Stahl rejette l'idée d'homéométrie et soutient la thèse de l'hétérogénéité du mixte. Il postule la présence, en acte, de chacun des constituants dans le mixte⁷²¹ et critique ouvertement l'hylémorphisme en rejetant l'idée de forme informant la matière et changeant sa nature⁷²².

Cette notion sera réinvestie afin de rejeter les travaux qui, sur la base du mécanisme cartésien, tentaient d'expliquer les propriétés corrosives, aigres ou douces de certaines

⁷²⁰ LECORNU LEHMAN, Christine. « Gabriel François Venel : sa place dans la chimie française du XVIII^e siècle », *op. cit.*

⁷²¹ BENSAUDE-VINCENT, Bernadette. « Le Mixte, ou l'affirmation d'une identité de la chimie », in *La Chimie et l'Encyclopédie*, *op. cit.*, p. 127.

⁷²² SMETS, Alexis. « The Controversy Between Leibniz and Stahl on the Theory of Chemistry », in *Neighbours and Territories: The Evolving Identity of Chemistry*, BERTOMEU-SÁNCHEZ, J.R., BURNS, D.T., VAN TIGGELEN, B., Memosciences, Louvain, 2008, pp. 291-305.

substances à l'aide des petits corps aux formes bien particulières et en mouvement, comme je l'ai signalé dans le cadre de mon essai préliminaire. Dans cette perspective, Venel, reprenant cette distinction proposée par Stahl, écrit dans l'*Encyclopédie* :

« [C]es corps [les mixtes] ne peuvent être résolus en leurs principes, (...) on n'en peut séparer un de leurs matériaux, sans que leur être propre spécifique périsse, au lieu que l'aggrégé étant divisé dans ses parties intégrantes & primitives, chacune de ces parties est encore un corps pareil à la masse dont elle est détachée. C'est dans ce dernier sens que la plus petite partie d'or est toujours de l'or ; mais nul des principes chimiques de la plus petite partie d'or, de l'or individu, du mixte appelé or, n'est de l'or ; de même que nulle unité, concourant à la formation du nombre six, n'est six ; ni nulle somme de ces unités, moins une, ou moins plusieurs n'est six. »⁷²³

Intéressante occurrence du mot « individu » dans ce passage, mot qui est à comprendre au sens de l'entité appelée « mixte ». Il y a l'expression d'un type de holisme, dirions-nous aujourd'hui, dans cette phrase de Venel. Le mixte n'est pas résoluble, sa nouveauté n'est pas négociable, elle est une et indivise. Le tout dépasse les parties, il n'en est guère la somme. Soit dit en passant, la dernière phrase n'est pas sans rappeler, *étonnamment*, ce qu'écrira Kant, quelques années plus tard, dans la *Critique de la Raison Pure*, à propos de la nature synthétique et *a priori* du jugement « $7 + 5 = 12$ » : « Le concept de 12 n'est en aucune manière déjà pensé du fait que je pense simplement cette réunion de 7 et de 5, et je peux bien décomposer analytiquement aussi loin qu'on voudra mon concept d'une telle somme possible : je n'y rencontrerai pourtant pas le nombre 12. »⁷²⁴ Ce troublant rapprochement est à rattacher à la définition d'un jugement analytique qui « n'ajoute rien » au concept du sujet mais le décompose seulement par analyse en concepts partiels qui étaient déjà pensés en lui alors qu'au contraire les jugements synthétiques, insiste Kant, « ajoutent au concept du sujet un prédicat qui n'était nullement pensé en lui et *n'aurait pu en être tiré par aucune analyse.* »⁷²⁵

Fondé sur l'expérience, le concept d'émergence « résulte » toutefois d'un jugement synthétique *a posteriori* contrairement aux jugements mathématiques qui, pour Kant, sont synthétiques et *a priori*. Ce que je souhaite souligner ici, c'est que la notion de mixte définie par Venel fait appel à différents types de jugements qu'elle tente d'articuler. L'échec de l'application d'un jugement analytique dans le cas du mixte et sa réussite dans celui d'un agrégat d'abord. La présence, en second lieu, d'un jugement synthétique *a posteriori*

⁷²³ VENEL, Gabriel-François. « Mixte », in *Encyclopédie*, tome III, 1753, pp. 585 b-586 a.

⁷²⁴ KANT, Emmanuel. *Critique de la Raison Pure*, op. cit., p. 104.

⁷²⁵ *Ibid.*, « De la différence des jugements analytiques et jugements synthétiques », p. 100. L'italique marque mon insistance en lien avec la non-prévisibilité et la non-réductibilité rattachées, par les émergentistes britanniques, au concept d'émergence.

traduisant le nécessaire recours à l'expérience pour déterminer les « qualités » inédites du tout par rapport à celles des ingrédients.

Or ce qui fait précisément la nouveauté du mixte, pour le chimiste Venel, est liée à la qualité, mieux à la différence de qualités, entre les ingrédients et le mixte formé. Cette différence étant non explicable et non déductible à partir de la mécanique cartésienne ou newtonienne, essentiellement analytiques. Venel doit penser l'entité, sa nouveauté, les ingrédients, leurs quantités et leurs qualités en même temps. « L'esprit de chymie » semble donc bien plus élaboré que Fontenelle et les réductionnistes de l'époque de Venel semblent le supposer. Mais ne nous y trompons pas, car comme l'a fait remarquer Bernadette Bensaude-Vincent, c'est toute la démarcation entre la chimie et la physique qui est en jeu dans cet article et celui intitulé « Chymie » de l'*Encyclopédie*⁷²⁶. Selon Venel, la chimie a affaire aux « mixtes » tandis que les variantes des théories mécanistes de son époque ont affaire aux « agrégés », bref aux « résultants », selon la terminologie de Lewes. La mécanique de Newton renvoie aux propriétés générales des masses et des mouvements alors que la « mixtion » a affaire à la diversité qualitative, à « l'or individu », aux individus ingrédients et à leurs proportions bien déterminées, et nécessite, en outre, le recours à la théorie des affinités. C'est ainsi que l'émergence se trouvait déjà reliée à la problématique du mixte à laquelle certains chimistes tentaient d'apporter une réponse. Cet autre passage écrit par Venel est, ce me semble, fort évocateur :

« Un caractère essentiel de la *mixtion* chimique, du-moins la plus parfaite, c'est que les propriétés particulières de chaque principe qui concourt à la formation du mixte, périssent, ou du-moins qu'elles soient totalement masquées, suspendues, *sopitae*, qu'elles soient comme si elles n'étoient point, & que le *mixte* soit une substance vraiment nouvelle, spécifiée par des qualités propres & diverses de celles de ses principes. C'est ainsi que le nitre formé par l'union d'un certain acide, & d'un certain alkali, n'a plus ni les propriétés essentielles de cet acide, ni celles de cet alkali, mais des propriétés nouvelles et spéciales. C'est ainsi que plusieurs sels métalliques qui conservent la corrosivité de l'un de leurs principes, de l'acide, ne retiennent cette propriété, que parce que cet acide est contenu surabondamment dans ces sels, c'est-à-dire dans un état de mixtion très-imparfaite, très-improprement dite. »⁷²⁷

Les « propriétés nouvelles et spéciales » de ce mixte seront qualifiées d'émergentes un siècle plus tard. La notion de non-réductibilité est implicite ou explicite, selon le cas, dans le rejet du mécanisme exprimé dans les articles « Chymie » et « Mixte » de l'*Encyclopédie*. La

⁷²⁶ BENSAUDE-VINCENT, Bernadette. « Le mixte : un défi au tout comme somme des parties », *op. cit.*, p. 137.

⁷²⁷ VENEL, Gabriel-François. « Mixte », in *Encyclopédie*, *op. cit.*, pp. 586 b-587 a.

notion de non-prévisibilité quant à elle n'est pas abordée, mais faut-il s'en étonner dans la mesure où les « tables de rapports ou d'affinités » sont en pleine phase d'élaboration ? Par ailleurs, la notion de proportion devient cruciale et complémentaire à celle d'affinité. Le mixte se fait selon des proportions bien déterminées que les « faiseurs de table » répertorient grâce à l'étude des opérations de déplacements chimiques qu'ils mettent au point. Venel et les faiseurs de table insisteront graduellement sur le rôle des *circonstances* de l'opération de synthèse du mixte (température, état physique, vitesse d'ajout, etc.) en complément de la notion de rapports entre corps. Pour Venel, quatre critères doivent être remplis pour former un mixte : (1) l'union intime *per minima*, (2) la réaction chimique doit être instantanée, (3) le tout formé doit être indissoluble, et (4) les proportions des ingrédients doivent être bien définies⁷²⁸. Selon lui, c'est la mixtion et ses modalités qui définissent le mixte. C'est « l'acte chimique », pour parler avec Daumas⁷²⁹, qui définit le corps mixte. C'est par l'acte chimique que les chimistes articulent, de façon constitutive, un « mixte », ses parties, et le milieu associé.

Berthollet établira au XIX^{ème} siècle que ces réactions peuvent être incomplètes et qu'elles dépendent aussi de la température, de l'état des réactifs dans le milieu associé, et des proportions engagées. L'opposition entre Proust et Berthollet a contribué, pour une bonne part, au choix du mot « mélange » pour désigner les composés sans proportions fixes et à celui de « combinaisons » pour qualifier les composés formés en proportions définies. Toujours est-il qu'en raison de cette controverse et des choix de vocabulaire qu'elle a impliqués, l'énigme du « mixte » a été simplement reléguée au second plan⁷³⁰. Si nous tenons par ailleurs compte de la réforme de la nomenclature proposée en 1787 par Guyton de Morveau, Lavoisier, Berthollet et Fourcroy, selon laquelle le nom d'un composé est formé par la juxtaposition des mots désignant les composants, comme par exemple « chlorure » de « sodium », nous pouvons comprendre pourquoi l'énigme du « mixte » est passée sous silence lorsque, un siècle plus tard, les émergentistes britanniques élaborent leurs approches. Seules la nature et la proportion des ingrédients comptent dans cette nouvelle nomenclature résolument *analytique* et non l'acte chimique qui les unit. Les corps précédemment désignés

⁷²⁸ BENSUADE-VINCENT, Bernadette. « Le mixte, ou l'affirmation d'une identité de la chimie », *op. cit.*, p. 139.

⁷²⁹ DAUMAS, Maurice. *L'acte chimique. Essai sur l'histoire de la philosophie chimique*, Editions du Sablon, Bruxelles-Paris, 1946.

⁷³⁰ BENSUADE-VINCENT, Bernadette. « Le mixte : un défi au tout comme somme des parties », *op. cit.*, p. 159.

selon le nom de leur inventeur, l'origine géographique, l'aspect physique, ou leurs propriétés thérapeutiques, se retrouvent être qualifiés par une conjonction de noms d'ingrédients. Tout se passe comme si les chimistes oubliaient que ces ingrédients ont disparu dans le nouvel individu qu'ils ont fabriqué. Nous mesurons ainsi, soit dit en passant, l'effet que peut avoir un choix contingent de nomenclature sur la façon dont les questions de recherche peuvent être orientées, et sur la façon dont la chimie et la métaphysique qui lui est associée peuvent être ébranlées.

Si la question de l'émergence était bien posée en chimie avant que n'apparaissent les travaux des « émergentistes britanniques », beaucoup de chimistes et bien plus de philosophes avaient oublié, et continuent toujours de le faire, à quel point ce type de question avait été important à diverses époques pour certains chimistes. Il faut attendre le printemps de la chimie contemporaine et les « sciences du particulier ou de l'individu » pour que jaillissent, dès la rosée du matin, toute cette hétérogénéité luxuriante, ces individus bigarrés, ces milieux associés métastables, et bien d'autres facteurs de fluctuation à diverses échelles d'action, pour que la question des « berthollides » et celle de l'émergence reflleurissent les champs de la réflexion. L'acte reprend le dessus sur la nomenclature, la propriété-caractérisation sur l'essence, et la prescription sur la description. Jugements synthétiques et analytiques, purification et médiation, clause *ceteris paribus* et types de logique, individus et dispersions changent de rôle et de statut dans cet élan nouveau d'articulation que stimulent, avec force, les sciences du particulier. Assistons-nous, sans le savoir encore, à une réorientation du concept de corps et de composés chimiques à l'aune des instrumentations et des concepts technoscientifiques contemporains ? Si, comme l'écrit Bachelard dans le *Matérialisme Rationnel*, « [t]oute perspective vers l'unité de la matière est immédiatement retournée en un programme de créations de matières »⁷³¹, il semblerait que jamais auparavant nous n'avions été capables d'explorer et de produire une telle profusion de matières et d'individus. Saurons-nous sauvegarder la perspective d'unité ou la renouveler ? Dans l'hypothèse d'une réponse positive à cette question, comment parviendrons-nous à réussir ce défi ? La question reste complètement ouverte. Comme le rajoute Bachelard : « le problème de l'unité de la matière qui a tant préoccupé les philosophes ne peut plus être posé comme un problème *initial*. Il est exactement *terminal*. »⁷³² Là encore, il s'agira d'articuler, « canton » par « canton », le concept de matière et la profusion des matières en interrogeant le sens que peut prendre le mot

⁷³¹ BACHELARD, Gaston (1953). *Le Matérialisme Rationnel*, Deuxième édition, Presses Universitaires de France, Paris, 1963, p. 36.

⁷³² *Ibid.*, p. 35.

« matière » dans chaque contexte local de pratiques lié à une science du particulier (sciences des matériaux, physique appliquée, nanochimie, chimie pour le développement durable, etc.). Là toujours, la philosophie devra apprendre à penser ces nouveaux individus qui sont à la fois particuliers et génériques.

Bref, le scénario propose un récit à grands traits : la question de l'émergence remonte à des époques bien plus anciennes que l'Angleterre du XIX^{ème} siècle. Ce n'est pas tout ! Je voudrais à présent insister sur le fait qu'au moment où, toujours selon ce même scénario, la physique quantique semble porter un coup fatal à l'idée d'émergence, d'autres philosophes, auxquels la littérature contemporaine sur l'émergence fait très peu référence, pensent néanmoins l'émergence, et ce en pleine connaissance des arguments scientifiques de leur époque ! C'est le cas en particulier de Bachelard. Non pas le Bachelard des notions de rupture et d'obstacle épistémologiques si abondamment et diversement commentées, mais le Bachelard qui évoque une épistémologie « fragmentée » et la notion de « phénoménotechnique ». Je vous propose de nous arrêter sur ce point, l'espace d'un bref instant, avec le souci d'une prise de recul par rapport à la littérature contemporaine et le même souhait de garder ma liberté d'enquêter à propos d'une mise en relation du concept d'émergence avec la chimie et la chimie quantique.

Je m'étonne que les philosophes qui défendent une version, ne serait-ce qu'épistémique, de l'émergence, ne fassent pas du tout ou très peu référence à Bachelard, malgré sa notoriété et la traduction de son œuvre en maintes langues différentes. Bachelard écrit à propos de l'épistémologie de Meyerson qu'il qualifie de « statique » :

« Par les progrès techniques, la « réalité » étudiée par le savant change d'aspect, perdant ainsi ce caractère de permanence qui fonde le réalisme philosophique. Par exemple « la réalité électrique » au XIX^{ème} siècle est bien différente de « la réalité électrique » au XVIII^{ème} siècle. D'un autre côté, une réduction à l'identique est à peine opérée, que les recherches de diversification recommencent. Sur l'identique, il faudra donc sans cesse raviver la dialectique de l'identifié et du diversifié. Sur la réalité aussi se multiplieront les dialectiques d'analyse et de synthèse, d'élagage et de construction, de sélection et de réalisation. Une science sans cesse rectifiée, dans ses principes et ses matières, ne peut recevoir de désignation philosophique unitaire. Elle est dialectique, non seulement dans la minutie de ses démarches, mais encore dans le double idéal de sa cohérence théorique et de sa précision expérimentale. (...) Elle [l'histoire des sciences] ne restitue presque jamais les obscurités de la pensée. Elle ne peut donc bien saisir la rationalité en train de se faire. (...) Pour *comprendre*, il faut ici participer à une *émergence*. C'est précisément d'une semblable émergence qu'il s'agit dans les sciences physiques contemporaines. De tout autres valeurs que la constatation, la convention, la mesure, la description, la classification, viennent d'apparaître dans les sciences de la nature. Autant

dire que l'empirisme est une philosophie périmée. Le philosophe qui voudra suivre en détail la vie de la pensée scientifique connaîtra les extraordinaires couplages de la Nécessité et de la Dialectique. »⁷³³

Ce passage annonce, étonnamment, le tournant pratique de la philosophie des années soixante-dix et quatre-vingt. Il s'agit d'étudier une science *en train de se faire*, et des articulations entre ce qui est de l'ordre du normatif et ce qui relève de la contingence. Cette forme « épistémologie historicisée », pour parler avec Hans-Jörg Rheinberger⁷³⁴, focalise son attention sur la *dynamique* des rationalités et la diversité des « cantons » scientifiques. Il s'agit d'une philosophie « dispersée ou distribuée »⁷³⁵ qui tente de faire face à la spécificité des savoirs locaux et qui étudie, dans le détail, leur *émergence* et leur coévolution avec les autres domaines du savoir. Ce « rationalisme fonctionnel »⁷³⁶, relatif à un corps de notions, tient compte des résistances de la matière et des accommodations successives que ces dernières suscitent. Ce faisant, Bachelard remet en question une phénoménologie de la « visée » et écrit :

« La spécificité de la phénoménologie matérialiste en découle. En effet, comme la matière doit se dévoiler dans des propriétés inter-matérielles, comme l'action inter-matérialiste n'est jamais finie, qu'elle est toujours renouvelable dans de nouveaux rapports inter-matérialistes, il semble que tout *complément* de connaissances se répercute en *rectifications* principielles sans fin. Ainsi la conscience synthétisante qui s'exerce dans les processus de la synthèse chimique commence dans d'essentiels recommencements. (...) Elle [la bonne démarche d'exploration des sciences] demande une rectification dans plusieurs directions. Dans les grandes occasions du progrès scientifique, c'est tout un système qui doit se rectifier à la lumière d'une expérience scientifique. La conscience de la rationalité s'éduque dans le changement même des systèmes de rationalité ! »⁷³⁷

Nous retrouvons dans ce passage la notion de relationnalité et de relativité des corps chimiques dont la définition est ouverte et provisoire car liée aux modes d'accès. A l'ouverture de cet « inter-matérialisme s'instruisant dans des réactions mutuelles de diverses substances »⁷³⁸ répond une « phénoménotechnique » créant sans cesse de nouvelles

⁷³³ BACHELARD, Gaston. *Le Rationalisme Appliqué*, Presses Universitaires de France, Paris, 1949, pp. 9-11. L'usage de l'italique est celui de l'auteur.

⁷³⁴ RHEINBERGER, Hans-Jörg. *On historicizing epistemology. An essay*, Translated by FERNBACH David, Stanford University Press, Stanford, California, 2010. Ce livre a d'abord été publié en allemand en 2007 par Junius Verlag GmbH sous le titre *Historische Epistemologie zur Einführung*.

⁷³⁵ BACHELARD, Gaston. *La philosophie du non*, *op. cit.*

⁷³⁶ *Ibid.*, p. 32 : « Le rationalisme en se multipliant devient conditionnel. Il est touché par la relativité : une organisation est rationnelle relativement à un corps de notions. Il n'y a pas de raison absolue. Le rationalisme est fonctionnel. Il est divers et vivant. »

⁷³⁷ BACHELARD, Gaston. *Le Matérialisme Rationnel*, *op. cit.*, p. 24. L'italique est celle de l'auteur.

⁷³⁸ *Ibid.*, p. 17.

matières⁷³⁹. Le corps défini par les opérations et les transformations auxquelles il est rattaché (la notion d' « ex-stance »⁷⁴⁰ à laquelle j'ai fait référence dans mon essai préliminaire) est saisi dans un « réseau de relations qui ne se présentent pas dans la nature ». ⁷⁴¹ Ainsi « un vrai chimiste voit précisément des *transformations* là où notre pensée paresseuse voit des *extractions*. »⁷⁴²

A cette ouverture de la définition d'un corps chimique répond l'ouverture de l'épistémologie dispersée et de la « philosophie du non », il faut ainsi « prendre cet intermatérialisme à son commencement : l'expérience de la réaction de deux matières différentes et ne pas surcharger cette expérience par des commentaires impressionnistes. »⁷⁴³ L'émergence d'une nouvelle forme de rationalité est ainsi liée de manière *constitutive* à l'émergence de nouveaux corps, elle-même liée aux modes d'accès desquels elle dépend. Bachelard rajoute : « Ce n'est pas, comme le voudrait l'esprit philosophique traditionnel, du côté de l'unité de la matière que sont les sources de la cohérence des doctrines. C'est du côté de la complexité ordonnée. »⁷⁴⁴ Quelle phrase étonnante, qui aurait très bien pu être écrite, à quelques nuances près, par des gens comme Edgar Morin ! L'articulation provisoire de savoirs locaux est une réponse à la résistance des matières. Il y a donc une double émergence : celle des corps dans le cadre d'un processus technoscientifique de transformation du monde et celle du savoir qui tente de la capturer et qui évolue dialectiquement avec elle. C'est l'ensemble qu'il faut penser et non les deux pôles simplement isolés l'un de l'autre. Bachelard rajoute : « Plus simplement, un processus de *réduction* ne saurait donner un programme suffisant pour une étude philosophique de la connaissance. Si une philosophie se complaît dans une tâche de réduction, elle devient fatalement involutive. »⁷⁴⁵ Bachelard propose la solution alternative d'un « rationalisme intégrant » et précise sa pensée en reliant ce type de rationalisme à la question de l'émergence :

« Ce rationalisme intégral ou intégrant devrait être institué *a posteriori*, après qu'on a étudié des rationalismes régionaux divers, aussi organisés que possible, contemporains de la mise en relation des phénomènes obéissant à des types d'expérience bien définis. (...) Il y a désormais des noyaux d'apodicticité dans la science physique, dans la science chimique. Ne pas reconnaître cette nuance nouvelle, c'est ignorer précisément les émergences des sciences contemporaines. La culture est une

⁷³⁹ RHEINBERGER, Hans-Jörg. « Gaston Bachelard and the Notion of “Phenomenotechnique” », *Perspectives on Science*, vol. 13, n°3, 2005, pp. 313-328.

⁷⁴⁰ BACHELARD, Gaston. *La philosophie du non*, op. cit., p. 82.

⁷⁴¹ BACHELARD, Gaston. *Le Matérialisme Rationnel*, op. cit., p. 22.

⁷⁴² *Ibid.*, p. 34.

⁷⁴³ *Ibid.*, p. 29.

⁷⁴⁴ *Ibid.*, p. 35.

⁷⁴⁵ BACHELARD, Gaston. *Le Rationalisme Appliqué*, op. cit., p. 132.

accession à une émergence ; dans le domaine scientifique, ces émergences sont effectivement constituées socialement. Il existe dans la cité mécanistique un *canton relativiste*. C'est une éminente émergence de culture et on ne peut en juger qu'en y adhérant. (...) En résumé, le consensus qui définit socialement un rationalisme régional est plus qu'un fait, c'est le signe d'une structure. »⁷⁴⁶

Les « noyaux d'apodicticité » évoqués par Bachelard renvoient à la relativité et l'historicité des types de rationalités « régionales ». A l' « inter-matérialisme » concerné par l'émergence des corps par transformation chimique répond le « rationalisme intégrant » qui prend en charge l'émergence de nouvelles formes de rationalité et de savoir-faire. L'assertorique et l'apodictique deviennent régionaux et nécessitent d'être étudiés dans le détail afin de comprendre comment des îlots de connaissance se stabilisent provisoirement par rapport à des modes d'accès particuliers et comment ils se transforment mutuellement, ensuite. La dynamique de leur évolution et l'intensité de leur articulation avec d'autres types de véridiction deviennent alors les points de mire de l'enquête de Bachelard. Cela suppose des changements. D'abord une redéfinition des concepts scientifiques antérieurs lorsque émerge le nouveau phénomène, Bachelard précise :

« Pour englober des preuves expérimentales nouvelles, il faudra alors *déformer* les concepts primitifs, étudier les conditions de l'application de ces concepts et surtout incorporer *les conditions d'application d'un concept dans le sens même du concept*. C'est dans cette dernière nécessité que réside, d'après nous, le caractère dominant du nouveau rationalisme, correspond à une forte union de l'expérience et de la raison. La division classique qui séparait la théorie de son application ignorait cette nécessité d'incorporer les conditions d'application dans l'essence même de la théorie. »⁷⁴⁷

La signification du concept intègre les conditions de ses applications qui dépendent elles-mêmes des modes d'accès expérimentaux. La science est aussi et avant tout définie par ses applications qui changent le monde et les corps. En ce sens, elle est intégrée à une société et est pensée comme telle. La science « réalise » donc ses objets, « sans jamais les trouver tout faits »⁷⁴⁸. Un concept devient scientifique dans la mesure où il devient technique, bref où il est « accompagné d'une technique de réalisation »⁷⁴⁹. Théorie et pratique doivent donc être pensées ensemble par l'intermédiaire d'une approche dialectique, même s'il faut garder à l'esprit qu'un instrument « est une théorie réalisée, concrétisée, d'essence rationnelle »⁷⁵⁰, hypothèse sur laquelle je ne peux suivre Bachelard, mais ceci est un autre sujet. La double

⁷⁴⁶ *Ibid.*, pp. 132-133. L'italique est celle de l'auteur.

⁷⁴⁷ BACHELARD, Gaston. *La formation de l'esprit scientifique*, Vrin, Paris, 1938, p. 61. L'italique marque l'insistance de l'auteur.

⁷⁴⁸ *Ibid.*

⁷⁴⁹ *Ibid.*

⁷⁵⁰ BACHELARD, Gaston. *La philosophie du non, op. cit.*, p. 26.

émergence du phénomène par transformation des corps et d'une culture scientifique régionale appropriée par accommodations successives est pensée par le biais des notions de *structure* et d'*articulation*. Bachelard précise :

« Il s'agit tout au contraire de multiplier et d'affiner les structures, ce qui du point de vue rationaliste doit s'exprimer comme une activité de structuration, comme une détermination de la possibilité de multiples axiomatiques pour faire face à la multiplication des expériences. Un des caractères les plus nouveaux de l'épistémologie contemporaine, c'est que les différentes approximations expérimentales du réel se révèlent solidaires d'une modification axiomatique des organisations théoriques. Le rationalisme intégral ne pourra donc être qu'une domination des différentes axiomatiques de base. Et il désignera le rationalisme comme une activité de dialectique, puisque les axiomatiques diverses s'articulent entre elles dialectiquement. »⁷⁵¹

Il s'agira donc d'articuler et d'identifier les nœuds provisoires d'un réseau lui-même en procès. Bachelard parle de « mixtes de théories »⁷⁵² pour désigner la chimie moléculaire et le pluralisme des représentations qu'elle intègre au début de XX^{ème} siècle. L'unité provisoirement atteinte par ces « mixtes » est le *résultat* d'une démarche de comparaison d'ensemble, « d'inter-comparaisons globales » comme le disent les chimistes contemporains ; bref d'une « extension » de la connaissance par coordination intégrative. Il s'agit bel et bien de coordonner des ensembles théoriques hétérogènes et non de faire appel à une correspondance de nos théories avec le réel ou à une harmonie préétablie entre le monde et l'entendement. Par ailleurs, il s'agit de faire face à « différentes approximations expérimentales du réel » et non au réel lui-même. Bachelard va plus loin et relie la définition d'un corps obtenue par conjonction de « propriétés » relationnelles à l'idée d'un « empirisme actif »⁷⁵³ : « l'expérience [scientifique] n'est pas un point de départ, elle n'est même plus un guide ; elle est un *but* »⁷⁵⁴. Bref, il faut adjoindre à ces connaissances chimiques un problème ou une perspective de recherche qui sera le cadre d'une extension dialectique des réseaux liant les matières qui résistent à nos « réalisations » en quête de performativité. « Qu'importe que la connaissance commence par l'aperception du divers ou par la constitution de l'identique puisque la connaissance ne s'arrête ni dans le divers ni dans l'identique ! », écrit-il en substance⁷⁵⁵.

⁷⁵¹ BACHELARD, Gaston. *Le Rationalisme Appliqué*, op. cit., p. 133.

⁷⁵² BACHELARD, Gaston. *Le Matérialisme Rationnel*, op. cit., p. 133.

⁷⁵³ BACHELARD, Gaston (1932). *Le Pluralisme Cohérent de la Chimie Moderne*, 2^{ème} édition, Vrin, Paris, 1973, p. 229.

⁷⁵⁴ *Ibid.* Bachelard utilise les italiques dans son texte.

⁷⁵⁵ *Ibid.*, p. 13.

Il devient bien plus approprié de s'intéresser au devenir de cette connaissance inachevée. L'émergence d'une culture répond à l'émergence des produits de nos actions : la ligne de mire est la relation productive qui s'instaure entre le faire et le savoir. Les effets l'emportent sur les faits, l'action sur la contemplation, la phénoménotechnique sur la phénoménologie, tandis que la « métachimie »⁷⁵⁶ prend le pas enfin sur la « métaphysique ». Il ne s'agit pas d'une connaissance à propos du monde mais d'une connaissance opérative⁷⁵⁷ qui est spécifiquement acquise pour faire fonctionner des dispositifs ou des choses et qui est exposée et validée par les œuvres (d'art, de technique, de science) qu'elle contribue à produire⁷⁵⁸. Selon cette perspective « toutes les propriétés chimiques sont relatives. Dégager le caractère corrélatif des notions de la chimie, voilà donc la véritable tâche d'une philosophie chimique »⁷⁵⁹. Le corps chimique n'est pas un « quelque chose » défini en soi, ni un « pur » substrat qui persiste au cours du temps. Il faudrait donc dire que « métachimiquement » conçu, le corps est à chaque instant pleinement « réalisé » comme étant seulement ce qu'il paraît être *du point de vue du mode d'accès engagé*. De façon simultanée, ce corps n'est toutefois jamais le même, il est sans cesse transformé par les processus de sa constitution, de sa reconstitution, et de l'apprentissage de ses voies de constitution par un collectif de scientifiques. Il émerge des modes d'accès et, avec lui, co-émerge une culture scientifique, un savoir-faire. Ce corps n'est rien de plus et rien de moins que ce à quoi nos modes d'exploration permettent d'accéder. Bachelard conclut :

« En effet, alors que la subordination des attributs aux substances peut rester l'idéal d'une science ontologique qui croit à la fois à la puissance productive de la substance et à la puissance déductive de la connaissance, il faut en venir à la coordination des attributs entre eux, puis à la coordination des substances entre elles, quand on veut saisir l'expérience chimique dans ce qu'elle a d'essentiellement corrélatif, de même que la pensée théorique dans ce qu'elle a d'essentiellement inductif. »⁷⁶⁰

En plein règne de la physique quantique et durant la période d'élaboration de la chimie quantique, Bachelard pense une double émergence des corps et des cultures scientifiques en mettant en avant des concepts comme ceux de « phénoménotechnique » et de « métachimie » qui ouvrent des perspectives qui seront explorées par d'autres auteurs comme Bruno Latour, Bernadette Bensaude-Vincent, ou Alfred Normann, non pas à propos de la chimie mais de la

⁷⁵⁶ Néologisme proposé par Bachelard, essentiellement dans *La philosophie du non*, afin de développer une ontologie du procès capable de tirer de la chimie des leçons valables pour l'ensemble des sciences.

⁷⁵⁷ Cette notion rappelle celle de « working knowledge » proposée par le philosophe contemporain Davis Baird : BAIRD, Davis. *Thing knowledge*, University of California Press, Berkeley, 2004.

⁷⁵⁸ NORMANN, Alfred. « Metachemistry », in *The Philosophy of Chemistry: Practices, Methodologies, and Concepts*, LLORED J.-P (Ed.), *op. cit.*

⁷⁵⁹ BACHELARD, Gaston. *Le Pluralisme Cohérent de la Chimie Moderne*, *op. cit.*, p. 26.

⁷⁶⁰ *Ibid.*, p. 25.

technoscience, et avec tous les changements profonds par rapport à Bachelard que cette orientation implique. Toujours est-il qu'alors que le scénario généralement admis à propos de l'évolution du concept d'émergence invoque une extinction provisoire de ce concept, force est de constater, que des auteurs comme Bachelard, et plus tard François Dagognet, auquel je me suis référé dans mon essai préliminaire, ont contribué à mettre ce concept en relation avec la chimie, bref à le penser.

Avec l'ensemble de ces nuances ainsi précisées, le temps est enfin venu de souligner que malgré l'impact, incontestable, de la « chimie quantique » en termes d'acceptation de l'idée de réduction de la chimie à la physique quantique, cette spécialité n'a jamais rendu cette opération possible, voire même permis de l'envisager sérieusement. Je le démontrerai en deux temps. D'abord en revenant aux premières heures de l'élaboration des méthodes chimiques quantiques. Ensuite en explorant ce que font les chimistes qui travaillent dans ce domaine au quotidien. Ce faisant, j'étudierai un exemple précis de calculs quantiques de routine en vue d'établir comment les chimistes théoriciens enchevêtrent le tout, ses parties et le milieu associé de façon constitutive. Pour l'heure, faisons le point sur les mises en relation établies par les philosophes entre la chimie quantique et la question de l'émergence.

V. Chimie quantique et émergence

Je choisis de regrouper ces travaux selon quatre sous-chapitres en faisant des rapprochements parfois *étonnants*. Je vais ainsi montrer comment Bachelard, Rom Harré et Hans Primas pensent l'émergence en lien avec la notion de complémentarité introduite par Bohr. J'évoquerai ensuite le concept d'émergence contextuelle introduit sur la base des travaux de Primas avant de faire référence à des recherches qui renouvèlent la notion de réduction et qui permettent indirectement d'ouvrir la réflexion concernant l'émergence. Il sera alors temps d'évoquer un débat qui oppose certains philosophes contemporains de la chimie à propos d'une forme ontologique d'émergence pensée à partir de la chimie quantique. Pour finir, je présenterai la notion de fusion telle que la développe Paul Humphreys en lien avec la notion de liaison chimique dans un cadre qui se veut résolument quantique. Je reprends dans ce chapitre, en les développant, certains points que j'ai abordés récemment dans mon article « Emergence and Quantum Chemistry »⁷⁶¹ ainsi que dans mon autre article « Mereology and quantum chemistry: the approximation of molecular orbital ».⁷⁶²

5.1 Les philosophes, la chimie quantique et l'émergence

5.1.1 Emergence, chimie quantique et complémentarité

Pour commencer, je vais prolonger brièvement mon étude des travaux de Bachelard auxquels aucun des philosophes que j'étudierai par la suite ne fait référence. Cette étude me permettra de mieux préciser mon cadre de pensée. Comment donc Bachelard peut-il concilier son approche qui dialectise deux types d'émergence avec l'avènement de la chimie quantique, spécialité réputée expliquer la molécule à partir des atomes qu'elle « contient » pris isolément ?

➤ *Les cantons quantiques et la pluralité de conditions*

Dans *Le Matérialisme Rationnel*, Bachelard se préoccupe de la notion de valence qui fera couler beaucoup d'encre, nous le verrons, en l'occurrence dans le débat qui oppose les

⁷⁶¹ LLORED, Jean-Pierre. « Emergence and Quantum chemistry », *Foundations of Chemistry*, 14 (3), 2012, pp. 245-274.

⁷⁶² LLORED, Jean-Pierre. « Mereology and quantum chemistry: the approximation of molecular orbital », *Foundations of Chemistry*, 12, 2010, pp. 203-221.

partisans de Mulliken aux défenseurs des travaux de Pauling. La bivalence du carbone à l'état fondamental ne permet pas de rendre compte des structures connues dans lequel il se trouve être au centre d'un tétraèdre ! Voici donc que l'atome de carbone serait tantôt bivalent, tantôt quadrivalent, quelle zizanie ! Bachelard précise :

« On peut seulement dire que l'atome de carbone *devient* le centre de constructions moléculaires dans certaines conditions. Il déroge à cette structure dans d'autres conditions. Rien ne s'oppose, en particulier, à ce qu'on réalise des conditions où apparaisse le caractère *bivalent* de l'atome de carbone *normal*, obéissant à la formule électronique de la couche externe $2s^2 2p^2$; avant toute excitation. »⁷⁶³

Selon les conditions opératoires, la valence du carbone change. La notion de valence est conditionnelle, bref relationnelle et non intrinsèque. Si l'action du milieu associé sur l'atome est suffisante, le carbone passe de l'état fondamental à l'état excité et « devient » tétravalent après absorption d'un photon qui provoque passage de la configuration électronique « $2s^2 2p^2$ » à celle « $2s^1 2p^3$ ». En revanche, dans les conditions « normales » de relation avec le milieu associé, les électrons sont massivement statistiquement situés dans les niveaux d'énergie les plus bas, cette situation correspond à l'état d'énergie fondamental. Le passage de Bachelard renvoie à la dynamique d'échange énergétique entre l'atome, ses parties, et son milieu associé. Cette situation implique une dépendance des caractéristiques internes de l'atome de carbone en fonction des relations avec le milieu qui l'entoure. Nous retrouvons la définition du corps en termes de « groupes de relations », telle que la propose l'émergentiste britannique Lewes ! Les conditions pouvant être différentes et incompatibles, c'est-à-dire les groupes de relations pouvant s'avérer différents et inconciliables au même moment, la valence de l'atome peut varier avec le contexte. Elle est distribuée, réalisée, constituée par le mode d'accès, situation qui permet à Bachelard de rajouter :

« En somme, la mécanique quantique avait raison dès le début quand elle évoquait un carbone *bivalent* et c'est un triomphe de plus, pour la mécanique quantique, d'englober dans le même système d'explication les nombreux phénomènes de la quadrivalence du carbone et ceux, plus rares, de la bivalence du carbone. »⁷⁶⁴

L'acte de coordination que rend possible la physique quantique permet de conjointre des cas que les explications qui lui étaient antérieures n'ont cessé de disjointre. Cette célébration de la mécanique quantique ne doit pas pour autant laisser entendre que Bachelard cède au réductionnisme ambiant car il n'évoque pas un atome isolé du monde, un « corps en soi ». Ce dernier rajoute en effet :

⁷⁶³ BACHELARD, Gaston. *Le Matérialisme Rationnel*, op. cit., p. 148. L'italique est celle de l'auteur.

⁷⁶⁴ *Ibid.*, p. 148. L'italique est celle de l'auteur.

« Sous leur forme substantive les expressions : la carbone est quadrivalent – le carbone est divalent sont *contradictaires*. Sous leur forme modale, une fois indiquées les conditions de déploiement des valences dans la *composition*, les deux formes sont valables, les deux formes contribuent à une explication profonde des phénomènes. »⁷⁶⁵

Le principe de non-contradiction n'est pas exploitable dans ce cadre car il ne s'agit pas de deux attributs incompatibles (bivalent *versus* quadrivalent) associés à un même individu-sujet au même moment. La définition de l'individu-sujet ne peut être dissociée du milieu associé (modes d'accès) qui prend part à sa constitution. Si un raisonnement substantialiste est voué à l'échec, un raisonnement modal devient pertinent car il inclut, au contraire, le contexte et les conditions de réalisation dans la définition de ce à quoi les chimistes organiciens disent avoir affaire. Ce recours à la modalité n'est pas sans rappeler, dans le domaine de la microphysique, la complémentarité bohrienne ! Par ailleurs, lorsque Bachelard évoque les liaisons métalliques, il souligne à quel point la chimie quantique devient indispensable, notamment les travaux faisant intervenir la notion « d'orbitale » ; notion que j'aurai l'occasion d'explicitier ultérieurement. « La chimie, traditionnelle science concrète, devient alors éminemment une science abstraite-concrète. (...) Soudain apparaissent des raisons où il n'y avait que des faits »⁷⁶⁶. L'approche dialectique de Bachelard le prémunit de toute tentation de réduction. Il s'agit bien sûr d'un rationalisme, le mot ne cesse d'être répété dans toute son œuvre, mais d'un rationalisme du « non », bref d'un rationalisme qui se veut ouvert, non dogmatique, lui-même inscrit dans un procès de réévaluations continues. Ce faisant, Bachelard affirme :

« Ainsi les faits sont mis en ordre par l'application d'un principe rationnel, compte tenu des longues réformes théoriques instituant une rationalité régionale : la rationalité de la chimie quantique. Bien entendu, cette nouvelle intelligibilité n'éclaire pas tout. Et surtout elle n'explique pas tout *définitivement* car les problèmes foisonnent et leur solution conduit souvent à réformer la théorie. (...) Nous donnerions d'ailleurs une fausse idée de ces *calculs* si nous les détachions des théories qui les soutiennent. Ces théories sont nombreuses ; elles sont diverses. (...) Selon les circonstances, selon les effets particuliers que nous voulons discuter, nous devons donc choisir l'une ou l'autre de ces deux théories [l'approche de Pauling et de Bloch]. »⁷⁶⁷

Les énergétistes, qu'ils soient britanniques ou pas, insistent beaucoup sur les notions de non-prédictibilité et de non-déductibilité du tout à partir de la connaissance des parties. Ces termes sont absents du texte de Bachelard. Pourquoi en est-il ainsi ? Parce qu'il s'agit de métachimie et non de métaphysique, ai-je écrit. Qu'est ce que cela signifie ? Tout d'abord que

⁷⁶⁵ *Ibid.* L'italique est celle de l'auteur.

⁷⁶⁶ BACHELARD, Gaston. *Le Matérialisme Rationnel*, op. cit., p. 152.

⁷⁶⁷ *Ibid.*, p. 153.

la chose désignée et la connaissance qui lui est associée sont ouvertes et provisoires par définition. La première dépend des contextes et des modes d'accès ; la seconde de l'articulation de rationalités régionales ou de mixtes de « théorie-pratique » cantonales. Dans cette perspective où l'objet s'affine en même temps que la connaissance, bref dans une « métachimie » du faire-savoir, la réduction est, au plus, utile dans le cadre d'une démarche de résolution d'un problème posé et circonscrit. Le couple {préparation technoscientifique-métachimie} nuance fortement la portée d'une démarche de réduction tant en épistémologie qu'en philosophie des sciences. Par ailleurs, le tout et ses parties ne peuvent être dissociés des instruments ou des autres entités présentes dans le milieu associé. Dans le chapitre *le Rationalisme de l'Energie en chimie*, Bachelard rappelle un point important en spectroscopie et chimie quantique :

« L'objet ne s'institue qu'au terme d'un long processus d'objectivité rationnelle. La distance qui sépare les deux atomes d'une molécule échappe évidemment à toute mesure *directe*. Comment saisir cet « objet » alors qu'il n'est jamais qu'un individu perdu dans une foule immense ? Il est insaisissable. Si l'on veut être philosophiquement précis on ne peut vraiment pas désigner cet « objet » comme une chose. »⁷⁶⁸

Le chimiste ne travaillait pas, à l'époque de Bachelard, avec des entités isolées, ici des atomes et des molécules ; il apprend seulement à le faire de nos jours, et ce n'est pas acquis. La chimie concernait et concerne toujours essentiellement des collectifs de corps. Bachelard évoque, à propos de l'étude de la transformation « $A + BC = AB + C$ », les reliefs de densité électronique calculés par la chimie quantique dans le but d'insister sur cette importance de ces collectifs.

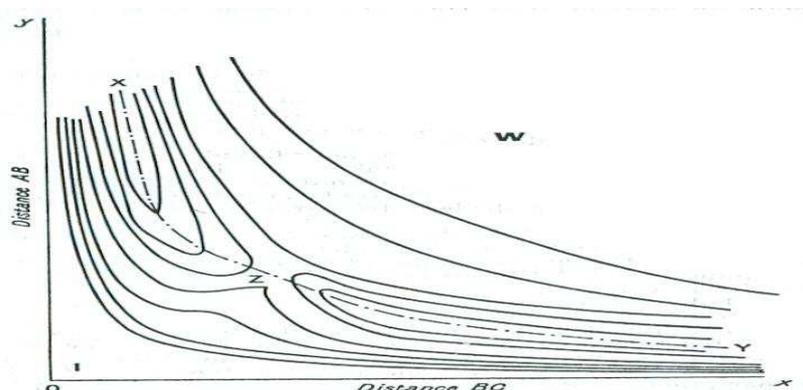


Figure 58 : La dynamique de « l'atome-foule » vue par la chimie quantique selon Bachelard⁷⁶⁹.

⁷⁶⁸ BACHELARD, Gaston. *Le Matérialisme Rationnel*, op. cit., p. 187.

⁷⁶⁹ *Ibid.*, p. 189.

Je me permets une nouvelle citation relativement longue afin de bien comprendre ce qui est en jeu dans l'approche proposée par Bachelard. Voici qu'il précise :

« Le long de cette coordonnée de réaction⁷⁷⁰, il n'est pas nécessaire, semble-t-il, de *briser* la molécule BC pour former la molécule AB. L'approche des atomes en réaction est, en quelque manière, plus douce le long du Thalweg [la ligne XZY de la figure 58 qui précède]. L'état transitoire est finalement un état où les électrons se réorganisent sans que les noyaux plus lourds aient à intervenir. Les électrons subissent une transformation électronique adiabatique, transformation moins brutale que celle qui exige des inversions de spins des électrons (« reversal of electron spins »). On comprend donc que ce soit le long de la coordonnée de réaction, le long du Thalweg de la carte d'énergie, que s'accumulent les molécules. Un atome isolé peut s'en aller en cheminant sur un sentier désert loin du chemin de la vallée. Mais on ne fait pas de chimie avec quelques atomes égarés ; la chimie étudie les lois de *l'atome-foule*. Et les atomes en foule suivent des chemins creux. Qu'on ne nous accuse pas de jouer avec des images et de rêver sur carte. En fait, la carte en relief de Heitler et London résume toute la problématique de la réaction chimique. Cette carte permet d'étudier finement les états de transition. C'est dans ces états de transition qu'on peut se rendre compte de l'action des forces chimiques. Si nous voulons augmenter notre pouvoir d'intervention, c'est dans le devenir même de la réaction que nous devons maintenant tenter d'agir. Encore une fois, nous devons conclure qu'une science des *résultats* est une science qui apparaît maintenant comme une science mutilée. Au matérialisme statique, le matérialisme de l'énergie adjoint un matérialisme activiste. C'est là un champ de recherches toutes nouvelles. Un philosophe qui se mettrait à l'école du chimiste moderne serait bien étonné en découvrant la prodigieuse variété des *devenirs* de la matière. »⁷⁷¹

Cette apologie de l'intervention au détriment de la seule représentation prend en charge un « atome-foule » ce qui implique que la chimie quantique est une traduction probabiliste de possibilités liées à des collectifs en lien avec un milieu associé. Si Bachelard est capable d'évoquer la « suprématie moderne de la physique calculée sur la physique mesurée »⁷⁷², il ne sombre pas pour autant dans un réductionnisme de la chimie par la physique quantique. Il ne s'agit pas d'étudier les seuls « résultats » de la mécanique quantique, abstraction faite des théories engagées et des collectifs de corps auxquels les chimistes ont affaire, il faut agir sur ces collectifs, étudier des comportements et affiner des théories qui permettent d'en rendre compte dans *ce* contexte d'utilisation, et non dans tous les cas. Bref, il faut étudier comment les théories rendent compte inductivement et non déductivement de ces résultats. En ce sens, selon Bachelard, la « chimie quantique a deux caractères philosophiques principaux : elle est

⁷⁷⁰ J'ai défini cette grandeur à la page 56 de ce manuscrit.

⁷⁷¹ BACHELARD, Gaston. *Le Matérialisme Rationnel*, op. cit., pp. 191-192. Bachelard utilise l'italique pour marquer son insistance.

⁷⁷² *Ibid.*, p. 188.

fondée (...) sur la quantification de l'énergie et (...) désigne l'état réel parmi une essentielle multiplicité d'états possibles »⁷⁷³.

Comment est-il par ailleurs possible de proclamer une réduction de la molécule à une somme d'atomes en invoquant la chimie quantique alors que les grandeurs énergétiques calculées concernent des collectifs ? Question dérangeante, n'est-ce-pas ? En effectuant l'opération mathématique de division et en revenant à une énergie par individu ? Cette grandeur aurait-elle un sens ? L'articulation qui concerne un tout, ses parties et le milieu associé prend sens dans un collectif, elle ne concerne pas une entité à part entière. Bref, le réductionnisme se trompe d'échelle et ne porte pas, comme il le prétend, sur l'individu ciblé, en l'occurrence une molécule. Il porte dans le meilleur des cas sur un collectif donné, et ce toujours relativement à un mode d'accès instrumental ou cognitif, sachant de surcroît que la performativité de ce dispositif est localement circonscrite à un type de question pour un type de corps !

Dans *Le Pluralisme Cohérent de la Chimie Moderne*, Bachelard rajoute à propos de la règle de Pauli, appelée de nos jours « Principe de Pauli », selon laquelle deux électrons appartenant à un même atome ne peuvent avoir leurs quatre nombres quantiques identiques :

« Cette règle convenablement interprétée donne la formule limitative de Bohr. Elle mesure le réel en fixant l'impossible. Cette règle ne s'éclairera pas en méditant la nature particulière de l'électron ; au contraire elle s'affirmera mathématiquement par des considérations de convenance générale, dans une pensée qui enserme et systématise une pluralité de conditions. Une fois de plus, la rationalisation du possible a précédé et préparé la rationalisation du réel. »⁷⁷⁴

Les résultats de la chimie quantique « sortent en quelque manière mathématiquement d'un continu de simples possibilités »⁷⁷⁵ liées à un collectif de corps. D'une certaine façon cette démarche consiste « à remplacer le critère d'identité d'un objet par celui de reproduction d'un type de situation (perceptive ou expérimentale), et à généraliser la demande d'anticipation à une simple évaluation probabiliste »⁷⁷⁶, pour parler avec Michel Bitbol.

Les choses ne sont néanmoins pas si simples, je montrerai comment les pratiques chimiques quantiques négocient cet enchevêtrement du tout, des parties et du milieu associé, en inventant des méthodes qui sont loin d'être de simples transferts de la physique quantique à la chimie. Une épistémologie du détail conduit justement à d'autres types d'affirmation et

⁷⁷³ *Ibid.*

⁷⁷⁴ BACHELARD, Gaston. *Le Pluralisme Cohérent de la Chimie Moderne*, op. cit., pp. 220-221.

⁷⁷⁵ *Ibid.*, p. 222.

⁷⁷⁶ BITBOL, Michel. « Arguments transcendants en physique moderne », in *La querelle des arguments transcendants*, op. cit., p. 86.

de conclusion que celles de Bachelard. Pour l'heure, ce que je souhaitais établir dans ce passage et celui qui l'a précédé, est, ni plus ni moins, que Bachelard relie la chimie puis la chimie quantique à la double émergence qu'il dialectise, sans sombrer dans une forme de réductionnisme. Une conjonction de propriétés-caractérisations non incompatibles entre elles, car non liées simultanément aux mêmes modes d'accès, permet de lever certaines difficultés liées à la réification d'un objet. La définition ouverte et provisoire de la chose et de la connaissance qui lui est corrélative permet d'intégrer la complémentarité pensée par Bohr dans le contexte de ce « matérialisme activiste ». Ce faisant, Bachelard relie « métachimiquement » des résultats portant sur un collectif de corps à un « mixte de théories » hétérogènes ; bref il développe une pensée qui articule le faire et le savoir.

Voyons à présent comment ce lien avec la complémentarité et la contextualité a été également pensé par Rom Harré et Hans Primas dans le cadre d'une réflexion à propos de l'émergence sur la base de la chimie quantique.

➤ *Conjoindre sans réduire : Affordances et contextes*

Rom Harré ouvre la réflexion sur l'émergence en proposant une alternative au débat interminable qui oppose les partisans de l'émergentisme à ceux du réductionnisme. Pour ce faire, il propose une analyse des stratégies de discours développées par les tenants de ces deux approches rivales. Il prend ainsi en considération les types de discours qui semblent s'exclure mutuellement lorsque la question de l'émergence est abordée à partir de points de vue divergents proposés par des spécialistes appartenant à deux domaines différents comme, par exemple, la biologie et la chimie, ou bien la biologie et la psychologie.

Les frontières entre la biologie et la chimie changent sans cesse et sont même poreuses : des pratiques peuvent passer d'un domaine à un autre et subir de nombreuses *traductions* comme je l'ai souligné au début de ce manuscrit en me référant aux travaux d'Isabelle Stengers⁷⁷⁷. Il est toujours possible d'utiliser la chimie en étudiant un problème d'ordre biologique, et inversement. De la même façon, des corrélations sont souvent établies entre un tout « biologique », ses parties « chimiques », et parfois le milieu qui leur est associé. Pour autant, chaque domaine possède ses pratiques propres, ses styles de raisonnement, ses représentations, ses concepts, ses instruments, ses problèmes à résoudre⁷⁷⁸. Une molécule n'est pas comprise, perçue et « agie » de la même façon par un chimiste ou un biologiste car

⁷⁷⁷ STENGERS, Isabelle. *D'une science à l'autre : des concepts nomades*, op. cit.

⁷⁷⁸ RIVA, A. G., HÉNAUT, A., DAUGERON, D. « Current relations between chemistry and biology: The example of microarrays », in *Philosophy of chemistry: Practices, Methodologies, and Concepts*, LLORED, J.-P (Ed.), op. cit.

les réseaux de pratiques dans lesquels les gestes et les mots prennent sens ne sont pas les mêmes, car canton, domaine de recherche par domaine de recherche. Les modes d'accès à cet objet peuvent ne pas être les mêmes selon le domaine impliqué. Bref, les formes de vie des protagonistes des deux domaines diffèrent et peuvent très bien ne pas se recouvrir du tout.

Rom Harré porte son attention sur les ensembles de prédicats que chaque membre d'un couple de domaines, par exemple le couple formé par la biologie et la chimie, attribue à la cellule, au cerveau, aux mécanismes de respiration, bref à un « objet » à décrire dont chacun suppose qu'il est le même pour tous. La stratégie de réduction consiste alors à éliminer un des deux ensembles de prédicats en montrant qu'il dépend complètement de l'autre. Le but de cette stratégie est donc de proposer un discours unifié et unique contrairement à la stratégie du discours émergentiste qui renonce à forger un lexique commun et à célébrer un seul et même paradigme explicatif⁷⁷⁹. Cette étude des conditions d'assimilation d'un ensemble de prédicats à un autre conduit Rom Harré à identifier trois principes qui permettent d'exclure toute acte de co-prédication d'un même objet à partir des deux ensembles de prédicats issus de domaines différents.

Le premier d'entre eux est naturellement le *principe de non-contradiction*. Le second est un *principe de restriction* de la co-prédication qui stipule qu'une seule détermination peut être attribuée à une catégorie déterminable, *ceteris paribus*. Une seule teinte dominante appartenant à la détermination d'une couleur peut être attribuée à un objet matériel se trouvant à un endroit précis, à un instant donné, pour un même observateur. Un même crayon, situé sur cette table-ci, ne peut apparaître bleu et rouge en même temps pour un observateur humain dépourvu de pathologie oculaire et en bonne santé. Le principe de complémentarité⁷⁸⁰ introduit par Bohr complète les deux précédents. Il précise que les déterminations de deux catégories ou grandeurs déterminables différentes⁷⁸¹, comme par exemple la position et la quantité de mouvement en microphysique, ne peuvent être déterminées simultanément et sont donc exclues d'un acte de co-prédication parce que l'utilisation d'une méthode de détermination de la première grandeur déterminable exclut la possibilité d'utiliser, au même

⁷⁷⁹ HARRÉ, Rom. « Resolving the emergence-reduction debate », *Synthese*, 151, 2006, pp. 499-509.

⁷⁸⁰ JAMMER, Max. *The Philosophy of quantum mechanics. The interpretations of quantum mechanics in historical perspective*, Wiley, New York, 1974.

⁷⁸¹ Rom Harré utilise le couple de mots « determinates/determinables » que je traduis par le couple détermination/catégorie (ou grandeur déterminable).

moment et au même endroit, une deuxième méthode qui conduirait à associer une détermination à l'autre grandeur déterminable, *ceteris paribus*⁷⁸².

Rom Harré met en lumière que le fait de savoir si oui ou non une « propriété » émerge de certains ingrédients regroupés en un même ensemble est davantage une question liée à la structure de cet ensemble ou bien au type d'interaction avec un mode d'accès qui prend part à sa constitution. Le problème de l'émergence doit être formulé en tenant compte du mode d'accès, instrumental ou cognitif, et en termes d'interaction entre ce collectif et le milieu qui lui est associé (autres collectifs, instruments, observateur, etc.). Cette question prend sens en invoquant le complexe « appareil-monde »⁷⁸³. Pour répondre à cette exigence de relativité par rapport au mode d'accès, Rom Harré articule le principe de complémentarité de Bohr aux travaux de Gibson à propos des « affordances » en psychologie cognitive. Le monde coproduit⁷⁸⁴ une particule sous certaines conditions et des ondes dans d'autres conditions incompatibles aux premières. L'instrument et le milieu associé participent activement à la coconstitution de tel ou tel phénomène dans un contexte précis. Ils sont inéliminables et permettent seulement une conjonction « d'affordances » ou de propriétés-caractérisations pour revenir au vocabulaire que j'ai introduit dans ce manuscrit. Rom Harré pose ainsi une question qui me semble cruciale :

« Une propriété d'une entité est-elle émergente parce qu'elle est complémentaire d'une autre propriété qui pourrait être coproduite par un autre dispositif qui inclurait l'entité en question ? Ou bien est-elle émergente par ce que la structure de l'entité complexe formée rend possible une propriété que les parties qui composent cette entité n'ont pas ? »⁷⁸⁵

En d'autres termes faut-il opter pour une analyse qui privilégie la conjonction « d'affordances » et le rôle constituant du mode d'accès ou bien pour une analyse en termes de non réduction d'une entité « complexe » par rapport à ses parties ? Rom Harré rajoute : « La façon par laquelle une activité est étudiée produit ses propres images distinctes en réalisant certaines « affordances » tout en excluant la manifestation des autres. »⁷⁸⁶

⁷⁸² *Ibid.*, p. 505.

⁷⁸³ Rom Harré utilise l'expression « world/apparatus complex ».

⁷⁸⁴ Je décide, après réflexion, de traduire le verbe « to afford » par le verbe « coproduire ». Ce faisant, j'espère m'éloigner le moins possible de l'idée d'interaction exprimée par Rom Harré. L'utilisation d'une traduction plus classique par les verbes « offrir » ou « permettre » ne me semble pas refléter la richesse du concept « d'affordance » mis en avant par Gibson et Rom Harré.

⁷⁸⁵ HARRÉ, Rom. « Resolving the emergence-reduction debate », *op. cit.*, p. 508 : « Is a property of an entity emergent because it is complementary to another property, which would be displayed by some other set-up that included the entity in question? Or is a property emergent because the structure of a complex entity makes a property which the component parts could not have? » (Ma traduction)

⁷⁸⁶ *Ibid.*, p. 508 : « The way an activity is examined creates its distinctive picture, realizing certain affordances while excluding the manifestation of the others. » (Ma traduction)

La deuxième façon de poser la question laisse entendre que la relation du tout et des parties est suffisante en elle-même et qu'elle peut être étudiée sans envisager que l'entité, « ses propriétés » et, en retour, « les propriétés de » certaines de ses parties, sont coproduites et dépendent de façon constitutive du mode d'accès⁷⁸⁷. Par ailleurs comme l'a fait remarquer Rosen :

« La complexité n'est pas une propriété intrinsèque des systèmes, mais plutôt provient des multiples façons avec lesquelles nous interagissons avec un système. (...) Une pierre est l'exemple typique d'un système considéré comme simple parce que nos façons d'interagir avec lui sont peu nombreuses. Pour un géologue qui multiplie les façons d'interagir avec une pierre, un tel système peut apparaître infiniment complexe. »⁷⁸⁸

Rom Harré affirme que si nous considérons la physique et la chimie, la biologie et la chimie, ou tout autre couple de domaines d'activité habituellement séparés par une frontière, comme complémentaires, dans la mesure où ils utilisent des modes d'accès (instrumentaux ou cognitifs) différents, il devient alors possible d'étendre la notion de complémentarité à la question de l'émergence car les « affordances » sont relatives à ces modes d'accès « régionaux ». J'ai en effet souligné que ces domaines d'activité de recherche ont des méthodes, des concepts, des représentations, voire des ontologies, qui leur sont propres ; si toutefois, bien sûr, nous acceptons, avec Quine, l'idée de relativité des ontologies. Pour revenir au vocabulaire que j'ai proposé dans ce manuscrit, les complexes {préparation technoscientifique-métaphysique(s) associée(s)} coproduisent des propriétés-caractérisations qui articulent le tout, ses parties et le milieu associé. Rom Harré va beaucoup plus loin et affirme :

« Dans chaque contexte, la complétude des descriptions complémentaires est assurée par les ensembles dichotomiques de catégories auxquels le principe de complémentarité peut être appliqué afin de rendre compte de la présence d'incompatibilité entre les propriétés émergentes et les propriétés fondationnelles. Ainsi les paires de domaine biologie/chimie, médecine/psychologie, juridique/psychiatrique, psychologie/neurosciences, sont tous supposés définir un cadre d'application d'une règle de complémentarité qui assure que les contradictions [entre prédications issues de paires

⁷⁸⁷ J'associerai, bien volontiers, à cette notion de mode d'accès, le milieu associé, entendu au sens large du terme pouvant inclure une instrumentation ou une relation cognitive.

⁷⁸⁸ ROSEN, Robert. « Complexity as a system property », *International System of General Systems*, vol. 3, issue 4, 1977, pp. 227-232 : p. 231 : « Complexity is not an intrinsic property of systems, but rather arises from the number of ways in which we are able to interact with a system. (...) A system like a stone typically is regarded as simple, because we interact with it only in a few ways. For a geologist, who multiplies the number of ways in which he interacts with a stone, such a system can appear infinitely complex. » (Ma traduction)

différentes] sont exclues et que chaque paire propose une description exhaustive le long de la frontière qui la caractérise. »⁷⁸⁹

Rom Harré ouvre ainsi la voie à une nouvelle forme de perspectivisme par rapport auquel la question de l'émergence devient un problème d'articulation « d'affordances » complémentaires coproduites par de multiples modes d'accès hétérogènes. Ainsi devient-il possible, « d'unifier la réalité en évitant l'aporie d'une réduction »⁷⁹⁰. Bien sûr des questions restent ouvertes à propos des garanties d'exhaustivité et de la formulation d'une règle locale de complémentarité. Il est possible de s'interroger sur l'incompatibilité des descriptions proposées par chaque membre d'une paire de spécialités universitaires, bref sur l'extension aux modes d'accès cognitifs d'un principe qui concerne en premier lieu les instruments et la préparation qui les articule. Cette notion d'incompatibilité devrait être, à mon sens, associée à la question de l'incommensurabilité des explications et des types de véridiction proposés.

Une enquête possible pour trancher ce type de questions consisterait à étudier, dans le détail, la consistance du complexe {préparation technoscientifique-métaphysique(s) associée(s)}, telle qu'elle est stabilisée à un moment donné dans le cadre d'un projet. Je me suis attaché à le montrer lorsque j'ai souligné qu'il était pour le moins imprudent d'associer les préparations technoscientifiques des chimistes à une métaphysique de la matière mue de l'extérieur ou à une ontologie des *relata*, voire même à une ontologie des relations. Cette association ne permet pas de rendre compte du travail quotidien des chimistes ; elle ne permet pas de penser *avec* la chimie. C'est en ce sens que j'ai eu l'honneur de travailler avec Rom Harré pour étendre cette notion « d'affordance » à la chimie et, en particulier, à la chimie quantique⁷⁹¹. Je développerai ce point dans l'étude des pratiques quantiques que je vais proposer dans ce chapitre et j'y reviendrai dans la dernière partie de ce travail de thèse lorsque je proposerai des mises en relation entre le concept d'émergence, la chimie et la chimie quantique. Je montrerai dans quelques paragraphes comment plusieurs méthodes qui articulent des instruments, des concepts, des savoir-faire et des hypothèses méréologiques très

⁷⁸⁹ *Ibid.*, p. 509 : « In every context the completeness of the complementary descriptions is ensured by the dichotomous groups of determinable to which the principle of complementarity can be applied to account for the appearance of incompatibility between emergent and foundational properties. Thus biology/chemistry, medicine/psychology, law/psychiatry, psychology/neuroscience are each supposed to define a place for a complementarity rule that ensures that contradictions are excluded and that each pair supports a complete description across each boundary. » (Ma traduction)

⁷⁹⁰ *Ibid.*, p. 509 : « unity of reality without reduction », ma traduction.

⁷⁹¹ HARRÉ, Rom & LLORED, Jean-Pierre. « Mereologies as the Grammars of Chemical Discourses », *op. cit.* HARRÉ, Rom & LLORED, Jean-Pierre. « Mereology and Molecules », *op. cit.* LLORED, Jean-Pierre & HARRÉ, Rom. « Developing the mereology of chemistry », *op. cit.*

différents peuvent produire des explications *incompatibles* entre elles à propos d'un type de « molécules-foule ».

Le chimiste et philosophe Hans Primas n'affirme pas autre chose lorsqu'il étudie la physique et la chimie quantiques. Il souligne, un peu comme le faisait Bachelard, que :

«La vision classique qui veut que la nature soit analysable en parties existant séparément doit être remplacée par la notion de dépendance aux contextes de toute description de sorte que la théorie et l'expérience ne peuvent désormais plus être séparées. »⁷⁹²

Il rajoute en substance à nouveau dans un propos étonnamment proche de celui de Bachelard que :

«[C]hanger les contextes signifie changer les paradigmes et la nature de l'acte de théorisation...Nous acceptons l'idée qu'il existe de multiples formes de vérité qui sont mutuellement incompatibles sans pour autant être contradictoires puisque qu'elles peuvent être reliées par une pensée dialectique. Même avant l'avènement de la théorie quantique, la pensée scientifique a toujours eu un caractère résolument dialectique. »⁷⁹³

Pour Primas, le problème de l'émergence dans les « sciences exactes de la nature » est lié au problème du réductionnisme⁷⁹⁴. A ceci près que la réduction dont il s'agit ne correspond pas à une relation logique entre théories ou à une déduction d'une théorie par une autre, plus fondamentale. Primas se démarque de penseurs comme Hempel, Nagel, Oppenheim et Kemeny⁷⁹⁵ en insistant sur le fait que le lien entre la théorie fondamentale et les théories du niveau supérieur sont bien plus « complexes » que ne le supposent la plupart des philosophes. En se référant à Bernard d'Espagnat⁷⁹⁶ dont il affirme reprendre le vocabulaire, Primas souligne que les théories fondamentales se réfèrent à « une réalité indépendante » alors que les théories phénoménologiques renvoient à une « réalité empirique ». En d'autres termes, les premières sont indépendantes des contextes contrairement aux secondes qui sont ancrées dans l'empirique et doivent en rendre compte. C'est précisément dans ce cadre que la notion d'émergence est introduite :

⁷⁹² PRIMAS, Hans. *Chemistry, Quantum Mechanics and Reductionism?*, Springer, Second Edition, Berlin, 1983 [1981], p. 259 : « The classical notion of the analyzability of nature into separately existing parts has to be replaced by the notion of the context-dependence of every description so that theory and experiment cannot any longer be separated. » (Ma traduction)

⁷⁹³ *Ibid.*, p. 326 : « Changing contexts means changing paradigms and changing the nature of theorizing (...). We accept that there are many possible forms of truth which are mutually incompatible but not contradictory since they can be interconnected by dialectical thinking. Even before the advent of quantum theory, scientific thought always had a strongly dialectical character. » (Ma traduction)

⁷⁹⁴ PRIMAS, Hans. « Emergence in Exact Natural Sciences », *Acta Polytechnica Scandinavica Ma*, 91, 1998, pp. 83-98, p. 83 : « The problem of emergence in the exact natural sciences is related to the problem of reductionism. » (Ma traduction)

⁷⁹⁵ KEMENY, J. G. & OPPENHEIM, P. « On reduction », *Philosophical Studies*, 7, 1956, pp. 6-19.

⁷⁹⁶ D'ESPAGNAT, Bernard. *Le réel voilé*, Fayard, Paris, 1994.

« Les propriétés émergentes ne sont pas manifestes au niveau de la théorie fondamentale, mais peuvent être rigoureusement dérivées en imposant de nouvelles topologies, choisies en fonction du contexte du niveau supérieur, aux principes fondamentaux qui sont indépendant des contextes. »⁷⁹⁷

Primas s'intéresse aux relations entre théories et sait qu'elles sont mathématiquement descriptibles en termes « d'expansion asymptotique singulière »⁷⁹⁸. Cette expansion mathématique peut ne pas être uniformément convergente dans le cadre théorique et topologique du niveau inférieur. La limite vers laquelle tend l'expansion peut être « régulière », c'est-à-dire peut coïncider avec la valeur de la série lorsque la valeur de la limite est atteinte. Dans ce cas, il y a une continuité entre les topologies des niveaux différents. L'expansion peut être également « singulière » quand le comportement à la limite diffère complètement du comportement effectif au niveau supérieur : une discontinuité existe alors entre les deux niveaux. Un changement sémantique devient dans ce cas nécessaire pour exprimer l'apparition de « propriétés émergentes » pour reprendre les termes de Primas⁷⁹⁹.

Beaucoup de théories sont reliées par des expansions asymptotiques singulières comme, par exemple, la mécanique classique et la mécanique quantique. Primas, comme après lui Robert Batterman⁸⁰⁰, interprète cette singularité comme un signe révélateur d'émergence : le comportement d'un système quand un paramètre tend vers une certaine valeur diffère du comportement de ce système quand la valeur est atteinte. Ainsi de nouveaux phénomènes, comme les transitions de phase en thermodynamique, peuvent-ils se manifester alors qu'ils étaient non prévisibles et déductibles à partir du formalisme de la mécanique statistique sous-jacente.

⁷⁹⁷ PRIMAS, H. « Emergence in Exact Natural Sciences », *op. cit.*, p. 83 : « Emergent properties are not manifest on the level of the basic theory, but they can be derived rigorously by imposing new, contextually selected topologies upon context-independent first principles. » (Ma traduction)

⁷⁹⁸ Soit une fonction f qui a un nombre réel z associe le nombre réel $f(z)$. Il s'agit d'étudier le comportement de cette fonction quand z tend vers l'infini. La série $f_0 + f_1z^{-1} + f_2z^{-2} + f_3z^{-3} + \dots = \sum_{n=0}^{\infty} f_n z^{-n}$ est qualifiée

« d'expansion asymptotique » de la fonction f pour z tend vers l'infini au sens de Poincaré [POINCARÉ, H. « Sur les intégrales irrégulières des équations linéaires », *Acta Mathematica*, 8, 1886, pp. 295-344], si pour tout entier naturel n fixé :

$$\lim_{z \rightarrow \infty} \{z^n [f(z) - f_0 - f_1z^{-1} - f_2z^{-2} - f_3z^{-3} - \dots - f_nz^{-n}]\} = 0$$

Même si pour tout z fixé :

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \{z^n [f(z) - f_0 - f_1z^{-1} - f_2z^{-2} - f_3z^{-3} - \dots - f_nz^{-n}]\} = \infty$$

Dans ces conditions, la valeur absolue du produit $\{z^n [f(z) - f_0 - f_1z^{-1} - f_2z^{-2} - f_3z^{-3} - \dots - f_nz^{-n}]\}$ peut être fixée arbitrairement à une valeur très petite, si la valeur absolue du nombre z est suffisamment grande.

⁷⁹⁹ *Ibid.*, p. 87.

⁸⁰⁰ BATTERMAN, R. W. *The devil in the details: asymptotic reasoning in explanation, reduction, and emergence*, Oxford studies in philosophy of science, Oxford University Press, Oxford, New York, 2002. BATTERMAN, R. W. « Emergence, singularities, and symmetry breaking », *Foundations of Physics*, 41, 2011, pp. 1031-1050.

Bref, Primas va utiliser un modèle mathématique pour penser la réduction et l'émergence. Ce modèle le conduit à affirmer que la « forme » d'une molécule « émerge » de la mécanique quantique. Comment s'y prend-t-il ?

Il *sélectionne* tout d'abord une topologie qui traduit le contexte du niveau supérieur étudié. Cette « topologie contextuelle » doit être compatible avec la topologie de la théorie fondamentale. Elle n'est pas donnée *a priori* mais résulte des modes d'accès, cognitifs et expérimentaux, qui permettent de faire des choix, de définir des priorités ou d'interagir avec l'objet appartenant au niveau plus élevé. Certains aspects décrits appartenant au niveau supérieur sont jugés pertinents tandis que d'autres sont laissés de côté par rapport à un projet d'investigation bien particulier. Il existe ainsi plusieurs descriptions alternatives du « même » système pour une même théorie fondamentale. Ces descriptions ne sont pas contradictoires dans la mesure où elles ne dépendent pas des mêmes instruments, du même modèle, ou d'un unique problème à résoudre.

La clôture scientifique de cette description du niveau plus élevé fait donc appel au contexte et peut générer des caractéristiques qui n'appartiennent pas aux principes fondamentaux du niveau le plus bas et qui ne peuvent être inférés à partir d'eux uniquement. C'est en ce sens, indique Primas, qu'il devient possible d'évoquer une « émergence de nouveauté » dans les descriptions du niveau supérieur⁸⁰¹. Primas rejette l'idée d'une inclusion d'une théorie dans une autre, bref l'idée d'une transitivité de la réduction : si un phénomène est expliqué par une théorie X qui est elle-même expliquée par une théorie Z, alors ce phénomène est-il expliqué par la théorie Z, *céleris partibus*. Or toutes les choses ne sont pas égales par ailleurs car le contexte intervient désormais. Son entrée en jeu invalide ce raisonnement transitif, en particulier dans le cadre des théories non-booléennes de la mécanique quantique⁸⁰².

Dans cette perspective et afin de montrer que la chimie n'est pas déductible de la mécanique quantique, Primas engage une étude précise des hypothèses de la chimie quantique moléculaire. Il considère par exemple la description « adiabatique » d'une molécule que nous avons évoquée dans le paragraphe relatif aux travaux de Bachelard (page 424). Cette dernière considère, entre autres choses, que le mouvement des électrons est très rapide tandis que le mouvement des noyaux (oscillations, rotations) est très lent. Au niveau quantique, les corrélations entre noyaux et électrons rendent leur séparation impossible. La notion de

⁸⁰¹ *Ibid.*, p. 86.

⁸⁰² PRIMAS, H. « Theory reduction and non-Boolean theories », *Journal of Mathematical Biology*, 4, 1977, pp. 281-301.

structure faisant intervenir les noyaux d'un côté et les électrons de l'autre n'a pas de sens et est donc absente des équations formelles. Or les molécules sont étudiées par les spectroscopies et la notion de structure acquiert un sens qui permet de rendre compte des opérations de transformation des chimistes. L'idée est d'utiliser des expansions asymptotiques et de déterminer les comportements des fonctions mathématiques à la limite de leur domaine de définition pour comprendre le « surgissement » de la structure au niveau moléculaire. Lorsque la discontinuité apparaît et qu'elle peut être décrite en fonction d'un paramètre « ε » sans dimension et de valeur positive, il s'avère utile de procéder à une « renormalisation » de la variable de temps en utilisant la méthode des échelles de temps multiples⁸⁰³.

Cette méthode perturbative permet de calculer une différentielle d'un vecteur réel x , notée $\frac{dx}{dt} = f(t, x, \varepsilon)$, où t est positif et représente le temps alors que ε un paramètre très petit.

Cette méthode repose sur une *hypothèse méréologique temporelle* : la dépendance temporelle de la différentielle peut être considérée comme la résultante de comportements temporels *indépendants* associés à des échelles de temps distinctes comme celle des électrons (de l'ordre de 10^{-17} à 10^{-15} s) et celle des noyaux (de l'ordre de 10^{-13} s). Du point de vue de la physique quantique, cela se traduit par le fait que pour qu'un « saut électronique » se produise, les fonctions d'onde associées aux deux états doivent se chevaucher. En termes classiques, cela revient à affirmer que la distance internucléaire ne doit pas changer lors du saut électronique. Les solutions de l'équation du mouvement se mettent alors sous la forme⁸⁰⁴ :

$$x = x_0(\tau_0, \tau_1, \tau_2, \dots) + \varepsilon x_1(\tau_0, \tau_1, \tau_2, \dots) + \varepsilon^2 x_2(\tau_0, \tau_1, \tau_2, \dots) + \dots$$

Avec $\tau_0 = t$; $\tau_1 = \varepsilon t$, ..., $\tau_n = \varepsilon^n t$.

Si le temps caractéristique du mouvement de l'électron est désigné par le symbole « τ_0 » et celui des noyaux par « τ_1 », le *rapport* de ces deux temporalités est donné, selon la méthode des échelles de temps multiples, par la formule dans laquelle apparaît le terme ε :

$$\tau_1 = \varepsilon \tau_0 = \sqrt{\frac{m}{M}} \times \tau_0$$

⁸⁰³NAYFEH, A. H. *Perturbations methods*, Wiley, New York, 1973; SMITH, D. R. « The multivariable method in singular perturbation analysis », *SIAM Review*, 17, 1975, pp. 221-273.

⁸⁰⁴ L'indépendance des termes τ_i ($i = 0, 1, 2, 3, \dots$) permet de calculer la différentielle temporelle à partir de dérivées partielles de la façon suivante :

$$\frac{\partial X(t)}{\partial t} = \frac{\partial X_0}{\partial \tau_0} + \varepsilon \left\{ \frac{\partial X_0}{\partial \tau_1} + \frac{\partial X_1}{\partial \tau_0} \right\} + \varepsilon^2 \left\{ \frac{\partial X_0}{\partial \tau_2} + \frac{\partial X_1}{\partial \tau_1} + \frac{\partial X_2}{\partial \tau_0} \right\} + \dots$$

Dans cette formule, m représente la masse d'un électron et M la masse caractéristique du système nucléaire. Quand ε tend vers zéro, les corrélations quantiques entre les noyaux et les électrons s'atténuent jusqu'à devenir *négligeables* et il devient alors possible de donner un sens à la notion de structure chimique. L'expansion asymptotique de ε vers zéro permet aux théoriciens de décrire la dynamique moléculaire en faisant appel à une hiérarchie d'échelles de temps. Les termes proportionnels à ε^2 sont reliés aux vibrations de la structure nucléaire tandis que la rotation est associée au terme ε^4 . Il est possible de sonder chaque échelle de temps en utilisant un mode d'accès spectroscopique spécifique. Les spectres électroniques sont reliés à l'échelle de temps t , les spectres vibrationnels à l'échelle de temps $\varepsilon^2 t$, et les spectres rotationnels à l'échelle de temps $\varepsilon^4 t$ ⁸⁰⁵.

Chaque temps caractéristique est mesuré par une méthode à la fois pour des raisons techniques (appareils différents) et scientifiques (interactions entre mesures). La méthode permet de modéliser, à partir d'une expansion mathématique singulière, ce double mouvement des noyaux et des électrons en considérant que la configuration des noyaux est très faiblement perturbée, bref qu'elle évolue très lentement par rapport aux électrons, étant donnée la faible valeur du paramètre ε . Ainsi la topologie du niveau supérieur a-t-elle permis de dériver à partir de la théorie quantique fondamentale, de méthodes perturbacionnelles et d'une topologie contextuelle, la notion de structure à l'échelle moléculaire. Par ailleurs, il existe des couplages rétroactifs entre ces deux fluctuations, nucléaire et électronique, que d'autres méthodes permettent d'évaluer, et qui font que la description adiabatique qui sous-tend de nombreuses approches quantiques chimiques, peut ne plus être applicable (méthodes quantiques contemporaines dites « post Born-Oppenheimer »⁸⁰⁶).

Si les chimistes parviennent à modifier fortement la configuration nucléaire de la molécule (par réaction chimique de cyclisation par exemple qui contraint les mouvements relatifs entre noyaux en bloquant des degrés de liberté), la densité électronique sera totalement modifiée pendant la transformation d'un corps à un autre. Bref, comme le signale Hans Primas, la possibilité d'échec de la description adiabatique d'une molécule illustre le fait que la structure hiérarchique du système (séparation de la « partie » nucléaire et de la « partie » électronique) n'est jamais intrinsèque mais qu'elle dépend d'un moyen particulier d'interagir avec le système (spectroscopie électronique, Raman, Infrarouge, action du milieu chimique associé, transformation chimique, etc.). Primas écrit : « La description hiérarchique des molécules est

⁸⁰⁵ PRIMAS, Hans. Chemistry, *Quantum Mechanics and Reductionism?*, *op. cit.*

⁸⁰⁶ WOOLLEY, R. G. « Quantum chemistry beyond the Born-Oppenheimer Approximation », *Journal of Molecular Structure*, 230, 1991, pp. 17-46.

appropriée si nous interagissons avec la molécule d'une façon pertinente d'un point de vue chimique. »⁸⁰⁷ Pour lever toute forme d'ambiguïté, il précise toutefois que si la méthode des échelles de temps multiples conduit à une hiérarchie des équations du mouvement pour toutes les quantités de type « X_i » (i étant un nombre entier naturel) avec les échelles de temps « τ_i » qui leur sont corrélatives, il « serait incorrect d'affirmer que le système est structuré de façon hiérarchique »⁸⁰⁸. C'est la méthode qui, par abstractions successives, conduit à hiérarchiser le niveau supérieur étudié, sachant que « la tâche des descriptions du niveau supérieur n'est pas de traduire de façon approximative la théorie fondamentale mais de représenter de nouveaux modèles de la réalité »⁸⁰⁹.

Il y a donc des domaines d'action pour lesquels cette description devient pertinente, d'où l'intérêt d'une approche dialectique entre points de vue complémentaires pour ne pas réduire, de façon inappropriée, telle ou telle « propriété-caractérisation » émergente à une « propriété » prétendument déductible de la configuration nucléaire par la physique quantique. Les formalismes quantiques et les pratiques chimiques concernées prennent ainsi sens ensemble.

Une part importante du travail de Hans Primas consiste à explorer les premiers travaux en chimie quantique, en particulier l'hypothèse adiabatique et le principe de Born et Oppenheimer⁸¹⁰, pour mettre en évidence les domaines pour lesquels leur usage n'est pas pertinent en chimie d'un *point de vue conceptuel*. Ce faisant, il analyse les raisonnements perturbatifs, les ordres de grandeur des variables utilisées, les conditions à la limite des méthodes, et le mélange de modèles classiques et quantiques pour souligner que le « principe » de Born et Oppenheimer ne convient pas d'un point de vue quantique car il reste rattaché à une idée de structure nucléaire qui est une *idée classique*. Il montre en outre qu'il est insuffisant de développer les solutions de l'équation de Schrödinger en fonction d'un petit

paramètre comme $\sqrt[4]{\frac{m}{M}}$ et de prouver ensuite la validité de cette écriture. Il rappelle, et ce

⁸⁰⁷ PRIMAS, H. *Chemistry, Quantum Mechanics and Reductionism?*, *op. cit.*, p. 321 : « The hierarchical description of molecules is appropriate if we interact with molecules in a chemically relevant way. » (Ma traduction)

⁸⁰⁸ PRIMAS, H. « Emergence in Exact Natural Sciences », *op. cit.*, p. 87.

⁸⁰⁹ *Ibid.*, p. 87 : « The task of higher-level descriptions is not to approximate the fundamental theory but to represent new patterns of reality. » (Ma traduction)

⁸¹⁰ Séparant le mouvement des électrons de celui des noyaux, Born et Oppenheimer déterminent les solutions (fonctions propres) de l'équation de Schrödinger en fixant les variables nucléaires. La fonction d'onde moléculaire devient un produit d'une fonction d'onde nucléaire et d'une fonction d'onde électronique. La « partie » nucléaire est fixée et demeure constante pendant que le calcul d'une densité pour cette configuration nucléaire est mené. Il suffit ensuite de faire varier cette configuration et de déterminer la densité électronique correspondant à chaque nouvelle distribution nucléaire (BORN, M. & OPPENHEIMER, R. « Zur Quantentheorie der Molekeln », *Annalen der Physik*, 84, 1927, pp. 457-484).

point est très important, que le *changement du comportement asymptotique du modèle implique un changement du type d'algèbre associé aux observables permettant de décrire une molécule*. Il insiste ensuite sur le fait que le type d'algèbre qui correspond le mieux à la description adiabatique bien souvent utile en chimie est une algèbre W^{*811} . Les temps caractéristiques dépendaient des modes d'accès instrumentaux et voici que le comportement asymptotique de modèles dépend d'un mode d'accès cognitif : un type d'algèbre. Il s'agit donc d'articuler différents modes d'accès comme des instruments et des types d'algèbre afin de produire une description des molécules. Cette articulation ne va pas de soi, Primas écrit : « *Il y a des molécules* – cette expression n'est pas un truisme mais un résultat théorique fondamentalement non trivial. Un objet moléculaire robuste est dynamiquement adapté à son environnement, il hérite du reste du monde de plusieurs caractéristiques qui lui permettent de distinguer des états environnementaux non équivalents. »⁸¹²

Le travail de Primas consiste à proposer une nouvelle algèbre en partant d'une étude des approximations qui conduisent asymptotiquement au système étudié. Primas propose une étude des relations qui permettent la transformation d'un modèle en un autre par passage à la limite. Il porte en particulier son attention sur le modèle Hartree-Fock que de nombreuses méthodes en chimie quantique utilisent. Il évalue dans quelle mesure ce modèle est « asymptotiquement exact »⁸¹³ pour les systèmes moléculaires importants. Il pointe du doigt le fait que le modèle Hartree-Fock utilise une factorisation qui conduit, *étonnamment*, à éliminer les variables liées à l'environnement moléculaire, alors que le but du chimiste théoricien est bien de comprendre la réactivité d'une molécule ! Il souligne en outre que si le modèle Hartree-Fock est appliqué à un système moléculaire (les fameuses « molécules-foule » de Bachelard) interagissant avec son propre champ électromagnétique, cela implique que les états du système restent en permanence cohérents. Il signale que cela n'est en rien surprenant dans la mesure où la modélisation du champ interne à la molécule proposée par cette méthode utilise un champ stochastique classique de type gaussien. Un fait troublant

⁸¹¹ Pour un système W^* , l'algèbre A des observables s'écrit comme un tenseur $A = B \otimes C$ où B décrit les degrés de liberté des électrons et C est une algèbre commutative des « atomes libres » qui décrit la structure moléculaire et le mouvement stochastique classique des noyaux. Voici un nouvel ensemble d'éléments hétérogènes ! Pour plus de renseignements, se référer à ATMANSPACHER, H. & AMANN, A. « C^* - and W^* -Algebras of Observables, Their Interpretations, and the Problem of Measurement », in *On Quanta, Mind and Matter. Hans Primas in Context*, ATMANSPACHER, H., AMANN, A., MÜLLER-HEROLD, U. (Eds.), Springer, Fundamental Theories of Physics, Vol. 102, 1999, pp. 57-79.

⁸¹² PRIMAS, H. *Chemistry, Quantum Mechanics and Reductionism?*, *op. cit.*, p. 306 : « *There are molecules* – this is not a commonplace but a highly nontrivial theoretical result. A robust molecular object is dynamically adapted to its environment; it inherits from the rest of the world some of the characteristics which distinguish environmental states. » (Ma traduction, l'italique est utilisée par l'auteur).

⁸¹³ *Ibid.*, p. 334. Voir le chapitre 6, « Reductionism, Holism and Complementarity », pp. 308-355.

toutefois s'ajoute à cette analyse car la disparition des effets de l'environnement dans le formalisme implique que l'équation de Schrödinger qui décrit l'évolution du vecteur d'état du système devient non linéaire⁸¹⁴. Primas met en évidence que le formalisme contient des zones d'ombre, des « mystères ».

Ce n'est pas tout car Primas insiste sur le fait que les méthodes sont basées sur des conditions de jauge qui sont incompatibles avec l'étude des interactions de la matière avec des champs électromagnétiques. La condition de jauge de Coulomb sépare, par exemple, le champ de Coulomb attribué à la molécule et le champ électromagnétique provenant de l'environnement. Cette séparation se retrouve sous la forme d'une factorisation dans le formalisme. Dans ce cas de figure, la théorie des perturbations n'est plus applicable aux systèmes qui présentent un état fondamental dégénéré. Il faut impérativement changer d'algèbre sous-jacente.

Primas établit que les travaux de pionniers de la mécanique quantique ne peuvent pas apporter une description de la *structure* moléculaire qui soit à la fois cohérente du point de vue de la théorie quantique et pertinente du point de vue des chimistes. Il admet toutefois qu'il est impossible d'*éliminer* le concept de structure du domaine chimique⁸¹⁵. Il considère que la chimie mériterait de meilleures théories qui permettraient de décrire les propriétés classiques et les propriétés quantiques en même temps, tout en restant pertinentes pour un travail de chimistes⁸¹⁶.

Il y a plusieurs façons d'étudier une molécule et il serait imprudent, selon lui, de supposer qu'il existe une meilleure description qui soit indépendante de nos choix. Il écrit en témoignant d'un certain pragmatisme : « Ni la description proposée par les pionniers de la mécanique quantique ni la caricature adiabatique ne sont d'une meilleure qualité l'une par rapport à l'autre, elles sont deux descriptions incommensurables de la même réalité, elles ne devraient pas être pensées comme contradictoires en quelque sens que ce soit. Elles servent des objectifs différents. »⁸¹⁷ Je m'interroge sur le sens que Primas donne à cette « même

⁸¹⁴ Primas fait référence aux travaux suivants : DAVIES, E. B. « Symmetry breaking for a non-linear Schrödinger equation », *Communications in Mathematical Physics*, 64, 1979, pp. 191-210. PFEIFER, P. « A nonlinear Schrödinger equation yielding the shape of molecules by spontaneous symmetry breaking », in *Classical, semiclassical and quantum mechanical problems in mathematics, chemistry and physics*, GUSTAFSON, K. & REINHARDT, W. P. (Eds.), Plenum Press, New York, 1981.

⁸¹⁵ *Ibid.*, p. 345.

⁸¹⁶ *Ibid.*

⁸¹⁷ *Ibid.*, p. 346 : « Neither the description by pioneer quantum mechanics nor the adiabatic caricature is of higher quality than the other, they are two incommensurable descriptions of the same reality, they should not be thought as contradictory in any sense. They serve different purposes. » (Ma traduction) Primas utilise le mot de caricature pour qualification une approximation qui simplifie le problème étudié dans un certain contexte d'application (p. 331).

réalité » dans la mesure où les modes d'accès (instruments, milieu associé, procédé utilisé, etc.) participent à la constitution des corps chimiques. Il me semble que la notion « d'affordance » permet d'échapper à cette aporie. Je discuterai ce point dans la dernière partie de la thèse. Primas affirme que la description d'une molécule proposée par les pionniers de la mécanique quantique et celle mise en avant par les chimistes sont complémentaires. Toujours est-il qu'il existe, selon lui, une façon de *dérivée rigoureusement* la description chimique à partir des travaux quantiques en utilisant un raisonnement asymptotique qu'il explicite⁸¹⁸. Cette dérivation n'a toutefois pas le sens pour lui d'une élimination ou d'une réduction pure et dure. Il s'agit d'affirmer que nous touchons au réel et que cette convergence à la limite des différentes « caricatures » renseigne sur le caractère « ontique » des propriétés dynamiques de ces systèmes, même s'il souligne, au même moment, le caractère intersubjectif de ces propriétés qui dépendent de nos abstractions⁸¹⁹. C'est dans ce contexte qu'il pense l'émergence, en particulier une forme « contextuelle » d'émergence, en lien avec la chimie quantique. Il précise :

« Pour la plupart des phénomènes, la logique booléenne est un langage bien trop simple. La Nature se manifeste elle-même à un scientifique selon plusieurs modes complémentaires. Nous avons besoin, y compris dans le domaine étroit des sciences exactes, de points de vue mutuellement exclusifs et de concepts antinomiques. Nulle description particulière de la nature n'est exhaustive, nulle abstraction unique n'est appropriée à tous les contextes. Un compte-rendu complet exige l'articulation simultanée des modes complémentaires de description. Il peut être seulement atteint en élargissant l'univers du discours de façon à inclure toutes les descriptions complémentaires de la réalité. Une logique quantique non booléenne procure une telle structure aux sciences exactes de la nature. Selon l'interprétation ontique de la logique quantique, l'existence de propriétés potentielles incompatibles est la racine de l'existence de descriptions complémentaires et la condition fondamentale pour l'émergence d'une nouveauté. »⁸²⁰

⁸¹⁸ *Ibid.*, p. 350 : « These two descriptions of a molecule are complementary, they correspond to the complementary ways physicists and chemists interact with nature. Nevertheless, the higher-level chemical view follows in a mathematically rigorous way by an asymptotic caricature.

⁸¹⁹ Primas écrit en effet (p. 293) : « The crucial point is the triviality that nothing can be said about nature unless some abstractions have been made. Objects exist only by virtue of abstractions. The notion "object" is abstraction-dependent but it can be taken as being mind-independent. » L'italique marque l'insistance de Primas.

⁸²⁰ *Ibid.*, p. 151 : « For most phenomena Boolean logic is far too simple a language. Nature manifests herself to a scientist in many complementary modes. Even within the narrow compass of exact science we need mutually exclusive viewpoints and antithetical concepts. No particular description of nature is complete, no single abstraction is appropriate for all contexts. A full account requires the simultaneous articulation of complementary modes of descriptions; it can be achieved only by enlarging the universe of discourse to include all complementary descriptions of reality. Non-Boolean quantum logic provides such a common frame for the exact natural sciences. According to the ontic interpretation of quantum logic, the existence of incompatible potential properties is the root of the existence of complementary descriptions and the basic condition for the emergence of novelty. » (Ma traduction)

C'est parce qu'il existerait des « propriétés potentielles incompatibles » que nous sommes amenés à proposer des descriptions complémentaires de la réalité et que « l'émergence d'une nouveauté » devient envisageable. Primas recherche une articulation entre la logique non-booléenne, un type d'algèbre, un ensemble d'instruments et de modèles, et le travail des chimistes. C'est dans ce cadre qu'il relie la chimie quantique au concept « d'ontologie contextuelle » en prenant soin de définir que le concept « d'état ontique » d'un système se réfère à un système individuel et non à un ensemble de systèmes et qu'il est en outre indépendant de toute notion probabiliste. L'état « ontique » est attribué à un système fermé dont il importe peu de savoir si nous pouvons ou pas le connaître. « Les états ontiques sont reliés aux propriétés réellement existantes et n'ont par conséquent aucune signification opératoire *a priori* »⁸²¹. Les « états épistémiques » sont, au contraire, relatifs à notre connaissance.

Il serait aisé de remettre ce point de vue en question en particulier en interrogeant le sens des mots « propriétés » et « ontique » dans le domaine quantique. Ce va-et-vient entre la reconnaissance de la non-séparabilité du système avec son contexte et le postulat de l'existence des états ontiques, à supposer qu'il ne soit proposé qu'à titre de simple guide pour la pensée, est hautement problématique. Afin de préciser sa pensée, Primas soutient qu'un état épistémique d'une théorie dérivée renvoie à notre connaissance partielle de l'état ontique de la théorie fondamentale. S'il est vrai que les résultats issus de nos recherches empiriques dépendent des choix des catégories et du cadre conceptuel, alors une théorie dont la formulation dépendrait des contextes et qui serait dérivée d'une théorie plus fondamentale reflèterait toujours, selon une interprétation ontique, certains aspects de la réalité indépendante⁸²². Ainsi Primas pense-t-il pouvoir introduire la notion « d'ontologie contextuelle » à propos des théories dérivées. Si nous nous accordons sur la relativité d'un objet par rapport à un contexte, il est toujours possible de faire *comme si* ces « objets contextuels » avaient une existence indépendante. Il écrit par exemple qu'en l'absence de tout contexte, il serait absurde de parler de la lune, de la molécule d'ammoniac, de l'atome d'hydrogène ou des électrons. Ce qui ne nous empêche pas de réifier ces « objets » dans nos vies quotidiennes. Primas boucle alors sa mise en relation de la chimie quantique avec la question de l'émergence en revenant à son idée de complémentarité par le biais de ces « ontologies contextuelles ». Il écrit :

⁸²¹ *Ibid.*, p. 265 : « Ontic states relate to properties having a real being, hence they have no *a priori* operational meaning. » (Ma traduction)

⁸²² PRIMAS, H. « Emergence in Exact Natural Sciences », *op. cit.*, p. 96.

« Une ontologie contextuelle ne se réfère pas à une réalité indépendante mais à des *propriétés émergentes* qui surgissent de caractéristiques latentes de la réalité indépendante. De telles structures cachées deviennent manifestes uniquement lorsque nous choisissons une topologie capable de distinguer des caractéristiques pertinentes de celles qui ne le sont pas. Il ne peut être question de savoir si telle ontologisation particulière est « plus vraie » ou « plus réelle » qu'une autre. Nulle description opérationnelle unique n'est légitime à elle seule, et aucune d'entre elles n'est suffisante ; c'est l'ensemble de ces descriptions qui est nécessaire. (...) C'est seulement si nous maintenons des ensembles multiples d'ontologies contextuelles que nous pourrions tolérer la coexistence de points de vue complémentaires sur notre expérience de la réalité. Alors qu'une réalité indépendante est en elle-même inaccessible, les nombreuses descriptions contextuelles qui sont non-équivalentes nous permettent de pénétrer plus profondément la structure de la réalité indépendante. »⁸²³

Ce passage est très étonnant. Un contresens à ne pas faire serait d'affirmer que Primas est explicitement partisan des théories des variables cachées au sens d'Einstein, c'est-à-dire des variables dites « locales » et respectant le principe de causalité. Il les rejette en effet en tout cas sous leurs formes locales⁸²⁴. Par ailleurs, l'expression « ontologies contextuelles » renvoient à d'autres travaux. En 1967, Kochen et Specker établissent que toute théorie à variables cachées qui rend compte des résultats des expériences de physique quantique est contextualiste. Cette approche n'affaiblit pas pour autant la théorie des variables cachées non locales proposée par Bohm⁸²⁵. Il est toujours possible d'affirmer que l'entité « réelle », qui possède toutes les caractéristiques déterminant le résultat de la mesure, ne soit plus constituée des particules seules, mais des particules et de leur contexte. Cette interprétation globale reste envisageable dans le cadre de variables cachées non locales et cette forme de *réalisme* est parfois nommée « ontologie contextuelle »⁸²⁶. Il n'est pas évident de relier l'approche de Primas à ces approches réalistes, il est possible en revanche de faire remarquer que Primas

⁸²³ *Ibid.*, pp. 96-97 : « A contextual ontology does not refer to an independent reality but to *emergent properties* arising from latent features of the independent reality. Such hidden structures becomes manifest only by choosing a topology capable to distinguish the relevant and irrelevant features. It cannot be a question whether a particular ontologization is “more true” or “more real” than another. No single operational description is uniquely legitimate, and none is sufficient; all of them together are necessary. (...) Only if we maintain multiple sets of contextual ontologies, we can tolerate the coexistence of complementary views in our experience of reality. While an independent reality itself is directly inaccessible, the numerous inequivalent contextual descriptions allow us to get deeper insight into the structure of independent reality. » (Ma traduction, l'italique marque l'insistance de Primas)

⁸²⁴ PRIMAS, H. *Chemistry, Quantum Mechanics and Reductionism?*, *op. cit.*, pp. 110-111 : « So, an interesting feature of hidden variables theories is their potential to suggest new and stringent tests of quantum mechanics. All experimental tests carried out so far have confirmed quantum mechanics and given strong evidence against any kind of local variable theories. »

⁸²⁵ BOHM, David. *Quantum theory*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1951. BOHM, David. « Hidden variables in the quantum theory », in *Quantum theory, vol. 3, Radiation and high energy physics*, BATES, D. R. (Ed.), Academic Press, New York, 1962, pp. 345-387.

⁸²⁶ STRAUMANN, N. « A simple proof of the Kochen-Specker Theorem on the problem of Hidden Variables », invited talk (birthday contribution for Ruth Durrer, Geneva, January 25, 2008), disponible en ligne : arXiv:0801.4931v1.

rejette explicitement l'interprétation de Copenhague de la mécanique quantique, ce rejet permet d'éclairer la dernière phrase à laquelle je viens de me référer. Primas précise avec conviction que :

« En tant qu'opposée à la théorie des systèmes, une théorie *fondamentale* de la matière non seulement doit représenter mais elle doit aussi *expliquer*. Afin de mener à bien cette tâche, la mécanique quantique doit être plus qu'une théorie des relations entre observables. Le référent ultime de la théorie fondamentale doit être la matière et les radiations, et non les expérimentations ou l'expérience. Ce qui revient à dire que *d'un point de vue fondamental l'unique interprétation adéquate de la mécanique quantique est l'interprétation ontique.* »⁸²⁷

Reste ouverte toutefois la signification de l'expression « propriétés émergentes » dans ce contexte. Elles seraient des « caractéristiques latentes de la réalité indépendante ». Est-à-dire que Primas, après avoir fait référence à des expansions mathématiques singulières et aux algèbres C^* et W^* , et ce avec une maîtrise rare des formalismes qui impose le respect, revient, en complément, à une interprétation *dispositionnelle* de l'émergence ? A une *virtus dormitiva* qui attend le contexte qui la révèle ? Je fais le choix de revenir sur ce point dans la dernière partie de la thèse qui évoquera les dispositions, les capacités, les « affordances », et leurs subtilités dans mes propositions de mise en relation de l'émergence avec la chimie et la chimie quantique. Je souhaitais simplement pour l'heure montrer le cadre de travail de Primas en lien avec le thème de mon enquête, ni plus ni moins.

Bachelard, Rom Harré et Hans Primas relient la physique et la chimie quantique à l'idée d'émergence par le biais de la relativité aux modes d'accès. Ils évoquent le rôle du contexte⁸²⁸, des conditions opératoires et la complémentarité des points de vue. Etudions à présent comment Robert Bishop et Harald Atmanspacher élaborent le concept « d'émergence contextuelle » sur la base des travaux de Primas à propos des ontologies contextuelles et du passage à la limite entre des modèles macroscopiques et des modèles microscopiques.

⁸²⁷ PRIMAS, H. *Chemistry, Quantum Mechanics and Reductionism?*, *op. cit.*, p. 152 : « As opposed to system theory, a *fundamental* theory of matter not only must represent it must also *explain*. In order to fulfill this task, quantum mechanics must be more than a theory of relations between observables quantities. The ultimate referent of a fundamental theory has to be matter and radiation, and not experiments and experience. That is, *from a fundamental point of view the only adequate interpretation of quantum mechanics is an ontic interpretation.* » (Ma traduction, l'italique marque l'insistance de l'auteur).

⁸²⁸ ATMANSPACHER, H., AMANN, A., MÜLLER-HEROLD, U. (Eds.), *On Quanta, Mind and Matter. Hans Primas in Context*, Springer, Fundamental Theories of Physics, Vol. 102, 1999.

5.1.2 Emergence contextuelle

Le débat à propos de l'émergence ou de la réduction n'a jamais cessé de tourner autour de la nature des relations entre : (1) des théories, des lois ou des régularités ; (2) deux types de propriétés ; (3) le tout et ses parties (méréologie). Les philosophes ont essentiellement porté leur attention sur le langage des sciences et les théories afin de discuter la possibilité d'une réduction de la chimie à la physique. Ce faisant, ils évaluent dans quelle mesure la dérivation de la chimie reste envisageable à partir des formalismes et des lois de la physique, en l'occurrence la physique quantique. Le philosophe Robert Bishop et le physicien Harald Atmanspacher proposent une classification des stratégies discursives afin de clarifier ce qui est en jeu lorsque nous essayons de relier les propriétés d'un niveau supérieur à une propriété de niveau inférieur. Ce faisant, ils mettent l'accent sur les « modalités » de la dérivation et sur sa « rigueur ». Ils distinguent quatre stratégies⁸²⁹.

La réduction fondamentale (« basic reduction ») selon laquelle les propriétés (incluant les lois) appartenant au niveau inférieur de description sont à la fois nécessaires et suffisantes pour « dériver rigoureusement » les propriétés du niveau supérieur. Il s'agit du cas de figure le plus commun et le plus controversé.

Ils considèrent un deuxième cas pour lequel les propriétés (incluant les lois) du niveau inférieur sont nécessaires mais non suffisantes pour expliquer les propriétés du niveau supérieur. En s'inspirant des travaux de Primas⁸³⁰, ils introduisent un ensemble de conditions, contingentes et contextuelles, rattachées au niveau supérieur et dont la connaissance permet, une fois associée aux propriétés nécessaires du niveau inférieur, de dériver rigoureusement toute propriété du niveau supérieur. C'est dans ce cadre qu'ils introduisent le concept « d'émergence contextuelle ».

Ils envisagent ensuite que les propriétés (incluant les lois) du niveau inférieur sont suffisantes mais non nécessaires pour permettre la dérivation des propriétés du niveau supérieur. C'est typiquement le cas de la « réalisation multiple » de la propriété de niveau supérieur par différentes propriétés appartenant au niveau inférieur. Il s'agit dès lors d'étudier les corrélations entre les niveaux de façon à élucider comment les propriétés du niveau

⁸²⁹ BISHOP, R.C. & ATMANSPACHER, H. « Contextual Emergence in the Description of Properties », *Foundations of Physics*, Vol. 36, No. 12, 2006, pp. 1753-1777.

⁸³⁰ PRIMAS, H. *Chemistry, Quantum Mechanics and Reductionism?*, *op. cit.* PRIMAS, H. « Emergence in Exact Natural Sciences », *op. cit.*

supérieur « surviennent » à partir du niveau inférieur, sachant que la survenance ne permet aucune dérivation rigoureuse des propriétés du niveau supérieur à partir de celles du niveau inférieur.

Pour finir, ils évoquent le cas de l'émergence radicale selon laquelle les propriétés (incluant les lois) appartenant au niveau inférieur de description ne sont ni nécessaires ni suffisantes pour « dériver rigoureusement » les propriétés du niveau supérieur.

L'émergence contextuelle articule une théorie phénoménologique du niveau supérieur qui dépend des contextes avec des lois ou des principes du niveau inférieur qui sont indépendants des contextes. Cette connexion nécessite de prendre en compte les modes d'accès, instrumentaux ou cognitifs, que Primas qualifie de « procédés de reconnaissance de structures »⁸³¹. Primas souligne, à l'instar de Rom Harré, qu'un mode d'accès est toujours éclectique : il retient certains aspects d'une interaction en laissant d'autres aspects de côté. En bref, il opère une sélection, c'est-à-dire une abstraction qui dépend des perspectives scientifiques engagées. Il est cependant mathématiquement possible, comme nous venons de le voir à propos de Primas, d'introduire une « topologie contextuelle » non spécifiée par la théorie du niveau inférieur, pas plus qu'elle n'est dérivable à partir d'elle. Elle est en outre « contingente » dans la mesure où elle dépend du mode d'accès qui aurait bien pu être tout à fait différent. D'un point de vue technique, cette connexion entre les deux niveaux est réalisée au moyen d'expansions asymptotiques singulières. Bishop et Atmanspacher reprennent donc le travail de Primas.

Afin de légitimer leurs arguments, ils soulignent que l'émergence contextuelle vérifie les critères proposés par Kim pour définir l'émergence. Les propriétés émergentes découlent de propriétés et de relations appartenant au niveau inférieur sans pour autant être prédictibles et explicables à partir d'elles, même dans l'hypothèse d'une connaissance complète du niveau fondamental. Toujours selon Bishop et Atmanspacher, l'émergence contextuelle permet de clarifier le problème de la causalité descendante dans la mesure où ils considèrent que les propriétés sont autant de contraintes qui génèrent de nouveaux effets. Ils parlent alors « d'efficacité causale » et affirment que l'utilisation conjointe d'une nouvelle algèbre associée aux observables et d'une topologie contextuelle ouvre la voie à une compréhension mathématique de l'efficacité causale. Ils prennent ensuite les exemples de la forme

⁸³¹ PRIMAS, H. « Emergence in Exact Natural Sciences », *op. cit.*

moléculaire et de la chiralité pour défendre leur point de vue en se référant aux travaux de Hans Primas et de Robert Woolley⁸³². Ce dernier signale que :

« L'application systématique de la mécanique quantique à une molécule ne conduit pas (...) à la description, usuelle et indéniablement essentiellement correcte, des phénomènes chimiques qui sont obtenus par la chimie quantique orthodoxe. (...) De nouveaux concepts qui ne peuvent pas être inférés à partir des lois fondamentales sous-jacentes sont requis. »⁸³³

L'exemple classique proposé par Woolley est celui de la structure moléculaire qui ne peut être prédite à partir de l'équation de Schrödinger. Différents isomères peuvent ainsi avoir des structures très différentes alors que leurs vecteurs d'état sont régis par la même équation de Schrödinger. Pour Woolley, et cela rappelle les conclusions de Primas à propos du modèle Hartree-Fock, cette situation montre bien que nous ne savons pas comment formuler la mécanique quantique afin qu'elle permette de déterminer la structure moléculaire à partir de calculs. Woolley rajoute : « Le problème n'est pas que nous ne disposions pas d'ordinateurs suffisamment puissants, il correspond plutôt au fait que nous ne savons pas quoi calculer par leur intermédiaire. Cela signifie que nous avons besoin d'une nouvelle idée »⁸³⁴.

Woolley, comme Primas, recherche une nouvelle formulation de la mécanique quantique qui soit adaptée à la chimie. La réduction de la chimie n'est pas possible parce que le cadre actuelle de la chimie quantique n'est pas adéquat et doit être reconfiguré. Pour Woolley, la forme d'une molécule est un concept et rien de plus. Primas s'accorde à dire également que les propriétés moléculaires comme la structure ne peuvent être déduites et dérivées du formalisme de la mécanique quantique. Il affirme :

« Une raison pour laquelle une petite partie de la chimie a été déduite de la mécanique quantique moléculaire fondamentale est que la plupart des concepts chimiques ne sont pas (ou, peut-être, pas encore) définis dans un langage qui puisse être intégré à la théorie fondamentale (p. 328). (...) Conformément à l'usage général qu'en font les chimistes, le concept de structure moléculaire renvoie à quelque chose que la molécule possède, et duquel il est possible de discuter en utilisant des langages booléens non restreints. Ce qui revient à dire que la structure moléculaire est un concept classique et qu'il devrait être représenté par des observables classiques. Il n'y a cependant pas de tels observables en mécanique quantique fondamentale. Nous utilisons néanmoins ce cadre comme point de départ et

⁸³² WOOLLEY, R. « Quantum theory and molecular structure », *Advances in Physics*, 25, 100, 1976, pp. 27-52.
WOOLLEY, R. « Must a molecule have a shape? », *Journal of the American Chemical Society*, 100, (4), 1978, pp. 1073-1078. WOOLLEY, R. « Is there a quantum definition of a molecule? », *Journal of Mathematical Chemistry*, 23, 1998, pp. 3-12.

⁸³³ WOOLLEY, R. « Quantum theory and molecular structure », *op. cit.*, pp. 31-32 : « [T]he systematic application of quantum mechanics to a molecule does not lead (...) to the usual, and undoubtedly essentially correct, description of chemical phenomena that is obtained from orthodox quantum chemistry. (...) New concepts which cannot be inferred from the underlying fundamental laws are required. » (Ma traduction)

⁸³⁴ WOOLLEY, R. « Is there a quantum definition of a molecule? », *op. cit.*, p. 11.

nous *dérivons* ensuite la structure moléculaire en tant que structure asymptotique d'un calcul à la limite en envisageant le cas singulier des masses moléculaires infinies. L'attention doit être ici attirée sur le fait que la situation à la limite dépasse le cadre formel de la mécanique quantique. Cette limite est cependant bien définie dans un système dynamique ayant deux niveaux hiérarchiques décrit par une algèbre W^* (p. 335). »⁸³⁵

Dans la lignée des travaux de Primas, Bishop et Atmanspacher proposent un nouvel argument pour renforcer le concept d'efficacité causale de la structure qui émerge au niveau supérieur. Ils reviennent sur la disparition des corrélations entre les noyaux et les électrons lorsque le paramètre ε tend vers zéro et rappellent que les niveaux d'énergie adjacents (électronique, vibrationnel, rotationnel) sont reliés entre eux par des effets de boucles récursives. Par voie de conséquence, chaque niveau de plus haute énergie, le niveau électronique vis-à-vis du niveau vibrationnel et ce dernier par rapport au niveau rotationnel, exerce une contrainte sur l'énergie du niveau qui lui est inférieur. Ils affirment même que cette contrainte modifie le « comportement » du niveau inférieur. Ainsi le couplage entre ces niveaux est-il, selon eux, un cas intéressant de causalité descendante. Bishop et Atmanspacher concluent à propos de la chiralité :

« Dans la mesure où le niveau de description quantique est nécessaire pour dériver la propriété de chiralité au niveau supérieur, les principes ou les lois de la mécanique quantique ne peuvent être violés par aucune description du niveau supérieur qui tient compte de la chiralité. Le fait que le niveau de description de la mécanique quantique ne soit pas suffisant à lui seul est reconnaissable par le fait qu'il ne permet pas de déterminer un type d'algèbre incluant la chiralité à moins que des conditions contingentes supplémentaires ne soient proposées. »⁸³⁶

Contrairement à Rom Harré qui veille à rétablir une symétrie entre les niveaux, ce concept d'émergence contextuelle maintient une dissymétrie et intègre une topologie qui est censée traduire le « contexte » phénoménologique de l'entité. Il y a une dérivation d'un genre

⁸³⁵ PRIMAS, H. *Chemistry, Quantum Mechanics and Reductionism?*, *op. cit.*, p. 328 et p. 335 : « One reason why a tiny part of chemistry has been reduced to fundamental molecular quantum mechanics is that most chemical concepts are not (or, maybe, not yet) defined in a language which can be transferred to the fundamental theory (p. 328). (...) According to the general use of this concept by chemists, a molecular structure is something a molecule has, and which can be discussed by using an unrestricted Boolean language. That is, molecular structure is a classical concept, and should be represented by classical observables. However, in pioneer quantum mechanics there are no classical observables. Nevertheless, we use pioneer quantum mechanics as a starting point, and *derive* the molecular structure as an asymptotic pattern in the singular limit of infinite molecular masses. Here attention must be paid to the fact that the limiting situation goes beyond the scope of pioneer quantum mechanics. However, the limit is well-defined as a dynamical W^* -system having two hierarchical levels (p. 335) » (Ma traduction, l'italique est celle de l'auteur).

⁸³⁶ BISHOP, R.C. & ATMANSPACHER, H. « Contextual Emergence in the Description of Properties », *op. cit.*, p. 1772 : « Since the quantum level of description is necessary to derive the higher-level property chirality, quantum mechanical principles or laws cannot be violated by any higher-level description incorporating chirality. That the quantum mechanical level of description alone is not sufficient is recognized by the fact that it does not give rise to an algebra of observables including chirality unless additional contingent conditions are given. » (Ma traduction)

nouveau. C'est à la notion de causalité descendante que s'adresse plus particulièrement ce travail dans l'espoir de consolider l'émergence en lien avec la chimie quantique. Bishop et Atmanspacher utilisent une *causalité efficiente* dans le cadre de leur travail. Il est possible d'interroger cette démarche en réfléchissant sur *le type de causalité* à introduire dans le cadre de la chimie quantique. Je reviendrai sur ce point en me référant aux travaux de Michel Bitbol dans le dernier chapitre de cette thèse. Pour l'heure, retenons que ce travail renouvelle la notion de réduction en articulant une entité, les éléments qu'elle contient et un contexte. Le qualificatif « émergent » surprend bien sûr car il s'agit tout de même de « dériver rigoureusement » les lois ou propriétés du niveau supérieur à partir de celles du niveau inférieur. Même si elles ne sont pas suffisantes, ces dernières demeurent nécessaires. Une discussion s'est progressivement développée en philosophie contemporaine et consiste à interroger et à redéfinir ce que nous entendons par le mot « réduction ». Ces travaux bousculent la ligne de démarcation instaurée par les partisans de l'émergence ou de la réduction. Je tiens à en présenter un exemple significatif.

5.1.3 Emergence et réduction : Dissolution du débat par glissement sémantique ?

Le philosophe Jeffry Ramsay insiste sur le fait que la « forme » d'une molécule dépend du type de mesure auquel elle participe. Il se réfère aux travaux de Berry⁸³⁷ et rappelle que le groupe de symétrie de la molécule d'ammoniac peut être le groupe « C_{3v} » pour lequel la molécule a une structure de pyramide trigonale ou bien le groupe « D_3 » décrivant deux pyramides trigonales jointes par leur sommet. Tout dépend en fait du type de niveau d'énergie concerné par la mesure. Ramsay souligne l'importance de l'échelle de temps utilisée et de la résolution spectrale des appareils. Il intègre ainsi des éléments métrologiques dans le cadre du débat philosophique à propos du concept de forme moléculaire. En accord avec William Wimsatt⁸³⁸ et Mary Jo Nye⁸³⁹, il remplace le concept *ontologique* de « niveau » par le concept *fonctionnel* de « perspective ». Chaque mode d'accès, qu'il soit instrumental ou cognitif, à sa propre « signature » et ouvre une perspective. Chaque intervention capture différentes caractéristiques des molécules étudiées en fonction des questions que nous posons, de

⁸³⁷ BERRY, R.S. « A Generalized Phenomenology for Small Clusters, However Floppy », *In Quantum Dynamics of Molecules: The New Experimental Challenge to Theorists*, WOOLLEY, R.G. (Ed.), Plenum Press, New York, 1980.

⁸³⁸ WIMSATT, W. « The Ontology of Complex Systems: Levels of Organization, Perspectives, and Causal Thickets », *in Biology and Society*, MATTHEN, M. & WARE, R.X. (Eds.), *Canadian Journal of Philosophy*, supplementary volume 20, 1995, pp. 207-274.

⁸³⁹ NYE, M.J. *From Chemical Philosophy to Theoretical Chemistry: Dynamics of Matter and Dynamics of Disciplines, 1800-1950*, University of California Press, Berkeley, California, 1993.

l'instrumentation utilisée et de la nature des molécules ciblées. Cela n'est pas sans rappeler la notion de « procédés de morcellement » introduite par Destouches afin de souligner que tout système est relatif à une opération de découpage et qu'il reste « insécable » par rapport à ces procédés de production⁸⁴⁰.

Ramsay affirme que : « Si la forme est conçue comme une caractéristique de certains systèmes physiques qui, il est bon d'y insister, est dépendante de la mesure et de l'échelle de temps considérée, alors il est possible d'affirmer que la forme est approximativement réductible d'un point de vue ontologique »⁸⁴¹. Les approximations proposées par les scientifiques et les incertitudes de la mesure conduisent Ramsay à ajouter que : « comme tout concept, celui de forme est un concept *approché et interprétatif*. Cela ne signifie pas pour autant que les concepts classiques soient d'une façon ou d'une autre coupés de toute réalité ou qu'ils soient des « objets de croyance » »⁸⁴².

C'est justement ce travail sur les approximations qui va conduire Ramsay à introduire une autre définition du mot réduction. Affirmer que la réduction ontologique est possible, c'est oublier cette dépendance au mode d'accès et le rôle de l'acte de modélisation. La construction du sens à donner à la précision d'une mesure est le résultat d'une activité de stabilisation comme je viens de le montrer à propos de la métrologie chimique. Oublier cet indispensable travail revient à couper toute réduction éventuelle du *degré de plausibilité* qui est le sien en réponse à un problème donné. S'il est étonnant que Ramsay ne fasse pas la moindre référence au rôle de l'environnement chimique sur la forme des molécules, il faut lui reconnaître cet effort de prise en compte du travail quotidien d'interprétation des mesures et de modélisation des scientifiques.

Ramsay a raison de souligner qu'une réduction n'est pas qu'une simple affaire d'explication mais qu'elle renvoie, tout autant, à une pratique d'élaboration. Pour éclaircir son propos, il étudie comment certains scientifiques tentent de résoudre des équations qui n'admettent aucune solution analytique ou computationnelle. Il montre comment ces chercheurs *réduisent* le nombre de variables qui permettent de définir l'état du système en utilisant de nombreuses techniques mathématiques qui sont associées à des hypothèses chimiques et physiques. Ce faisant, il retrace comment le problème insoluble donne lieu à

⁸⁴⁰ DESTOUCHES, Jean-Louis. *Principes fondamentaux de physique théorique*, volume 2, Hermann, Paris, 1942.

⁸⁴¹ RAMSEY, J.L. « When reduction leads to construction: Design considerations in scientific methodology », *International Studies in the Philosophy of Science*, 7:3, 1993, p. 244 : « If shape is conceived as a feature of some physical systems but is one which does not exist independently of measurement and time-scale considerations, then there is a sense in which shape is approximately ontologically reducible. » (Ma traduction)

⁸⁴² *Ibid.*, p. 246 : « Like all concepts, shape is an *interpretative, approximate* concept. This does not make classical concepts somehow unreal and not an “object of belief”. » (Ma traduction, l'italique est celle de l'auteur)

l'« émergence » de modèles théoriques localement performatifs⁸⁴³. En ce sens, il se place dans le sillon tracé par Primas. Aucune approche théorique ne *contient* l'autre, le modèle n'est pas déduit de la théorie, il est élaboré à partir d'elle et d'un mélange d'éléments hétérogènes (autres hypothèses, outils, etc.) dans le cadre d'une résolution d'un problème. J'ai montré dans un autre cadre comment Mulliken a créé de nouveaux concepts, comme celui de promotion électronique, à partir de la spectroscopie moléculaire, des deux premières formes de mécanique quantique, de mathématiques appliquées et des connaissances et savoir-faire de la chimie⁸⁴⁴. Le produit final n'est à aucun moment la simple somme des éléments qui ont servi à le construire, il possède en revanche des caractéristiques nouvelles qui sont définies par rapport à un problème à résoudre et des modes d'accès. Ramsay écrit : « La pratique scientifique de transformation par réduction [du nombre de variables, etc.] est similaire sur ce point à la conception technique »⁸⁴⁵.

Bien entendu, cette approche ne correspond pas du tout à la façon dont les philosophes, et en particulier Nagel, définissent habituellement la « réduction-dérivation » en réfléchissant *comme si* les théories étaient utilisées telles quelles par les scientifiques dans leur travail quotidien. Réduire ne signifie pas inclure mais différencier des grandeurs intéressantes, diminuer le nombre de variables et proposer des modèles. Ces transformations produisent des effets qui peuvent être testés et participent à la création de nouvelles relations fonctionnelles entre grandeurs théoriques et phénoménologiques. Ramsay montre que les *relata* impliqués par ces élaborations successives ne correspondent pas nécessairement à deux théories préexistantes qu'il s'agit de relier d'un point de vue logique, mais sont, le plus souvent, une théorie et un modèle d'application restreinte créé à partir d'elle⁸⁴⁶. En se référant au philosophe Sohtra Sarkar⁸⁴⁷, Jeffry Ramsay soutient qu'il faut aller au-delà du modèle nagélien de réduction par inclusion pour comprendre la réduction dans le cadre d'une pratique de résolution d'un problème. L'essentiel n'est pas de trouver des lois de correspondance mais bien de mettre au point des solutions à des équations insolubles à partir d'une théorie et de choix auxiliaires. Il n'y a pas de solution toute prête ; le scientifique fait des choix en fonction

⁸⁴³ RAMSEY, J.L. « When reduction leads to construction: Design considerations in scientific methodology », *op. cit.* RAMSEY, J.L. « Molecular Shape, Reduction, Explanation and Approximate Concepts », *Synthese*, 111, 1997, pp. 233-251.

⁸⁴⁴ LLORED, Jean-Pierre. « Mereology and quantum chemistry: the approximation of molecular orbital », *op. cit.*

⁸⁴⁵ RAMSEY, J.L. « When reduction leads to construction: Design considerations in scientific methodology », *op. cit.*, p. 242.

⁸⁴⁶ RAMSEY, J.L. « Construction by reduction », *Philosophy of Science*, 62, 1995, pp. 1-20.

⁸⁴⁷ SARKAR, S. (1992). « Models of Reduction and Categories of Reductionism », *Synthese*, 91, 1992, pp. 167-194.

des enjeux et des objectifs. Il lui incombe d'inventer de nouveaux outils qui lui permettront d'agir. A l'idée négative, voire éliminatiste, d'inclusion succède l'idée positive d'action et de résolution d'un problème. William Wimsatt avait déjà insisté sur le caractère fonctionnel de toute réduction⁸⁴⁸, Ramsay attire davantage l'attention sur les effets fonctionnels complémentaires qu'une « réduction-transformation » implique en termes de pouvoir explicatif et de capacité de prédiction. En accord avec Hilary Putnam⁸⁴⁹, il prend au sérieux ces travaux de transformations multiples qui permettent de donner un sens local à une activité. Les chimistes, je vais le montrer, ont transformé la mécanique quantique et ont créé la chimie quantique pour résoudre leurs problèmes, en accord avec leurs savoir et savoir-faire. La chimie quantique *émerge* d'un travail de création et ne *résulte* pas d'une simple transposition des résultats d'un domaine à un autre : elle est une traduction au sens de Michel Callon et de Bruno Latour.

Pour étudier le lien entre les théories, il faut envisager cette activité de transformation et replacer les théories dans le cadre plus vaste des réseaux technoscientifiques et culturels dans lesquels elles prennent sens. Ainsi le blocage de la réflexion à propos de l'émergence suivant le partage établi par les partisans de l'émergence et de la réduction est-il d'autant plus arbitraire qu'il dépend d'une définition de la réduction. Remplacer le modèle de l'inclusion par celui de l'expansion créatrice est la démarcation s'évanouit : le problème de l'émergence doit alors être pris au sérieux différemment. Je n'ai cessé d'établir à quel point les travaux des émergentistes britanniques étaient bien plus riches que ne le signalent les auteurs qui en font référence. De la même façon, je signale à présent que la réflexion à propos de la réduction est bien plus ouverte qu'il n'y paraît, ce qui déplace inévitablement le débat. « Déplacer le débat », ai-je affirmé ? Mais quel débat ? Comment prend-t-il forme en lien avec la chimie quantique ? Il est temps de se pencher sur cette question afin de comprendre comment les philosophes mettent en relation le concept d'émergence avec la chimie quantique.

⁸⁴⁸ WIMSATT, W. « Reductive Explanation: A Functional Account », *In PSA 1974*, Part II, COHEN, R., HOOKER, C.A., MICHALOS, A.C., EVRA, J.W. (Eds.), Reidel, Dordrecht, 1976, pp. 671-710.

⁸⁴⁹ PUTNAM, H. « The Corroboration of Theories », *In Philosophical Papers*, Vol. 1, *Mathematics, Matter and Method*, second edition, Cambridge University Press, New York, 1979, pp. 250-269.

5.1.4 Emergence ontologique, agnosticisme et causalité descendante

Mc Laughlin considère qu'il n'y a pas la moindre preuve, contrairement à ce qu'affirmait Broad, de l'existence de « forces configurationnelles » ou d'une quelconque causalité descendante. Ces forces qui se manifestaient lorsque les particules avaient une certaine disposition les unes par rapport aux autres ne résistent pas, selon McLaughlin, à la physique contemporaine⁸⁵⁰. Mc Laughlin souligne par ailleurs qu'elles remettent en question le principe de conservation de l'énergie ainsi que la clôture causale de la physique. C'est pourtant sur la base des arguments proposés par Broad que Robin Finlay Hendry prend le contrepois total de Brian McLaughlin lorsque ce dernier prétend que la chimie est complètement déductible à partir de la physique.

Hendry prend au contraire très au sérieux la possibilité de penser l'émergence dans le cadre de la chimie quantique⁸⁵¹. Il considère que la description des molécules est gouvernée par des hamiltoniens « configurationnels » et non des hamiltoniens « résultants ». Ce faisant, il soutient que le comportement des molécules ne peut être déterminé par les lois générales qui régissent le comportement de leurs constituants. En prenant l'exemple du dioxyde de carbone, il écrit :

« [N]ous utilisons la mécanique quantique pour expliquer les mouvements des parties de la molécule à l'intérieur du contexte défini par la structure de la molécule prise comme un tout. Un émergentiste considèrera qu'il s'agit bien là d'un cas de causalité descendante : nous ne retrouvons pas la structure du CO₂ à partir de l'hamiltonien « résultant », connaissant les charges et les masses des différents électrons et noyaux. Nous considérons plutôt les mouvements de ces électrons et de ces noyaux à partir des contraintes que fait peser sur eux la molécule de laquelle ils sont les parties. »⁸⁵²

Les caractéristiques des parties, ici le mouvement, dépendent du tout. A une modification de la structure globale correspond une modification des parties locales. Pour garantir qu'il s'agit bien d'un exemple de causalité descendante, Robin Hendry fait appel à la rupture de symétrie due aux effets de l'environnement moléculaire. Il affirme ainsi :

⁸⁵⁰ MC LAUGHLIN, B. « The Rise and the Fall of British Emergentism », *op. cit.*

⁸⁵¹ HENDRY, R.F. « Is there Downward Causation in Chemistry? », in *Philosophy of Chemistry: The Synthesis of a New Discipline*, BAIRS D., SCERRI E.R., MCINTYRE L. (Eds.), Springer, Heidelberg, 2006. HENDRY, R.F. « Ontological reduction and molecular structure », *Studies in History and Philosophy of Modern Physics*, 41, 2010, pp. 183-191.

⁸⁵² HENDRY, R.F. « Is there Downward Causation in Chemistry? », *op. cit.*, p. 183 : « [W]e use quantum mechanics to explain the motions of parts of the molecule within the context of a given structure for the molecule as a whole. The emergentist will see this as a case of downward causation: we did not recover the CO₂ structure from "the resultant" Hamiltonian, given the charges and masses of the various electrons and nuclei; rather we viewed the motions of those electrons and nuclei as constrained by the molecule of which they are part. » (Ma traduction)

« Un problème de symétrie se pose en premier lieu dès lors que l'on considère l'équation de Schrödinger d'une molécule isolée, et la solution évidente consiste à tenir compte des interactions avec l'environnement qui peuvent être traduites par la rupture de symétrie du terme non coulombique de l'équation de Schrödinger de cette molécule. La forme particulière que prend ce terme qui rend compte de la rupture de symétrie doit être cependant justifiée, et il apparaît assez mystérieux d'expliquer comment cette rupture se produit si on considère que les molécules de l'environnement sont toutes décrites par des hamiltoniens coulombiques. »⁸⁵³

Nous retrouvons l'idée développée par Hans Primas et Guy Woolley d'une relative inadéquation des formalismes quantiques à la situation de la chimie. Des hamiltoniens entièrement coulombiques et résultants ne permettent pas d'expliquer les phénomènes chimiques. Par ailleurs, le rôle de l'environnement devient crucial pour penser la structure du tout. L'interaction avec le milieu permet la détermination d'une structure qui conditionne à son tour les comportements de parties analysés par différents instruments.

A l'instar de Bishop et Atmanspacher, Hendry prend pour point de départ de son raisonnement l'approximation de Born et Oppenheimer et l'utilise pour montrer que le problème de circularité causale dénoncé par Kim est évité⁸⁵⁴. Il affirme en effet que la molécule ne manifeste ses nouveaux pouvoirs causaux qu'à partir du moment où elle est formée, bref lorsqu'elle *acquiert* sa structure. Par ailleurs, cette structure, nous rappelle-t-il, n'est en rien déterminable à partir des lois des niveaux atomique et subatomique. En se réclamant d'Alexander, Hendry identifie les nouveaux pouvoirs causaux qui émergent à l'échelle moléculaire et qui autorisent, selon lui, les chimistes à définir les notions de « propriétés » et « d'identité » moléculaires. C'est dans ce cadre qu'Hendry met en relation la chimie quantique avec une version ontologique du concept d'émergence en espérant rester fidèle aux travaux de Broad et d'Alexander. La question de la causalité descendante est centrale dans ce propos. Cette version de l'émergence est résolument ontologique car Hendry affirme que l'hamiltonien « configurationnel » n'est pas réductible à partir des « propriétés intrinsèques ou relationnelles » des parties, et ce que ce soit pour des raisons pratiques en raison de l'impossibilité d'un calcul computationnel intégral ou pour des raisons épistémiques liées au pouvoir explicatif des lois sous-jacentes. Il remet en question la clôture

⁸⁵³ HENDRY, R.F. « Ontological reduction and molecular structure », *op. cit.*, p. 186 : « The symmetry problem arises in the first instance by considering the Schrödinger equation for an isolated molecule, and the only obvious solution is to appeal to the molecule's interaction with its environment, which would be represented by a symmetry-breaking non-Coulomb term in the molecule's Schrödinger equation. The particular form of the symmetry-breaking addition must be justified however, and it is quite mysterious how that could work if all one has in the environment are more molecules described by Coulombic Hamiltonians. » (Ma traduction)

⁸⁵⁴ Kim parle, je l'ai indiqué (p. 649), de « principe d'effectivité du pouvoir causal » et accuse la variété synchronique de causalité descendante. Le tout devrait dès le départ posséder la propriété qu'il génère pour exister...

causale de la physique⁸⁵⁵ : il existe des « propriétés » chimiques causalement efficaces et non explicables à partir des lois de la physique.

Cette position fait l'objet d'un débat animé avec le philosophe de la chimie Eric Scerri qui remet totalement en question la pertinence des interprétations de Hendry. Scerri prend pour point de départ une analyse attentive de la façon avec laquelle les chimistes théoriciens étudient les structures moléculaires⁸⁵⁶. Comme à son habitude, Scerri pose toujours la question de savoir si une approche philosophique donnée est consistante du point de vue de la chimie, c'est-à-dire si elle répond ou non à ce que *font* les chimistes.

Il revient d'abord sur la nécessité pour les chimistes d'avoir des informations atomiques afin d'étudier le comportement des électrons⁸⁵⁷. A ce sujet, la détermination de la configuration électronique d'un atome à l'état fondamental repose sur une minimisation de l'énergie de cet atome sans qu'entre en ligne de compte l'approximation de Born-Oppenheimer⁸⁵⁸. Scerri montre par ailleurs, à l'instar de Ramsay, Bishop, Primas, Woolley et bien d'autres, que la notion de structure dépend de l'échelle de temps impliquée. Contrairement à ces autres chimistes et philosophes, c'est en prenant appui sur la notion de décohérence qu'il développe son propos, il précise en effet :

« Le concept de structure moléculaire devient par conséquent relativisable en fonction de l'échelle de temps utilisée. Si nous considérons une échelle de temps plus courte que la femtoseconde et un système de molécules complètement isolé de tout environnement, incluant le récipient qui contient les molécules, alors oui nous sommes dans le cas où les molécules existent sous la forme d'une superposition d'isomères et la notion de « structure », au sens usuel en chimie, devient ambiguë. En revanche, pour tous les autres cas plus réalistes rencontrés tant en chimie qu'en physique, la décohérence se produit rapidement et il peut être affirmé qu'une structure ou une autre ou bien un isomère existe. »⁸⁵⁹

⁸⁵⁵ Principe selon lequel « tous les évènements physiques sont entièrement déterminés par des évènements physiques antérieurs selon les lois de la physique » (PAPINEAU, David. « Why supervenience? », *Analysis*, 50, 1990, pp. 66-71.) Papineau parle de « complétude » pour exprimer l'idée que les causes physiques suffisent pleinement pour les effets physiques.

⁸⁵⁶ SCERRI, E.R. *Collected papers on the Philosophy of Chemistry*, Imperial College Press, London, 2008.

⁸⁵⁷ SCERRI, E. R. « Chemistry, Spectroscopy, and the Question of Reduction », *Journal of Chemical Education*, 68, 1991, pp. 122-126. SCERRI, E. R. « Has the Periodic Table been Successfully Axiomatized », *Erkenntnis*, 47, 1997, pp. 229-243.

⁸⁵⁸ SCERRI, E. R. « Electronic Configurations. Quantum Mechanics and Reduction », *British Journal for the Philosophy of Science*, 42, 1991, pp. 309-325.

⁸⁵⁹ SCERRI, E.R. « Philosophy of chemistry: Where has it been and where is it going? », in *Philosophy of chemistry: Practices, Methodologies and Concepts*, LLORED, J.-P. (Ed.), *op. cit.*, p. 222 : « The concept of molecular structure therefore becomes relativized according to the time scale involved. If one considers time scales shorter than a femtosecond and a system of molecules that is completely isolated from its environment, which includes the container holding the molecules, then yes it is the case that the molecules exist in a superposition of various isomers and that 'structure' in the normal chemical sense is ambiguous. However, for

Scerri traduit la relativité au mode d'accès en évoquant la durée de l'interaction. La forme de l'entité dépend de la temporalité explorée. Par ailleurs, il est très critique à propos de la signification que peut avoir l'expression « hamiltonien configurationnel ». Aussi, écrit-il : « Il est inutile de préciser que nul ne peut immédiatement conclure qu'un hamiltonien est configurationnel ou pas par un simple examen des expressions mathématiques du formalisme quantique, contrairement à ce que semble pourtant indiquer Hendry. »⁸⁶⁰

Eric Scerri remet par ailleurs également en question les travaux de Brian Mc Laughlin en les confrontant aux travaux contemporains menés en chimie quantique afin de montrer que la proclamation d'une réduction ontologique est aussi hasardeuse que celle d'une émergence ontologique proposée par Hendry⁸⁶¹. Dans ces mêmes articles, il récuse les arguments de Robin Le Poidevin à propos de la valence atomique. Le Poidevin affirme en effet qu'il ne peut y avoir de changement de valence d'un atome sans qu'il y ait un changement de configuration électronique⁸⁶². Cette façon de corréler une « propriété » de l'atome à une configuration des électrons semble suspecte à Scerri. Il prend l'exemple de l'atome de soufre qui peut manifester plusieurs valences différentes en fonction du composé auquel il appartient alors qu'il ne possède qu'une seule et même configuration électronique à l'état fondamental. Scerri en profite pour rappeler qu'il faut envisager l'état actuel de l'entité en l'étudiant dans le corps qu'elle a contribué à former : raisonner à partir des ingrédients isolés serait une erreur lourde de conséquences. Ainsi, selon Scerri, il n'y a aucun argument en faveur d'une réduction ontologique de la chimie dans l'exemple de la valence pris par Le Poidevin mais seulement la preuve d'une erreur de raisonnement dès le départ ! Scerri précise :

« Des positions philosophiques comme le réductionnisme, l'atomisme et l'émergence ne peuvent pas être évaluées uniquement sur la base d'une théorie contemporaine particulière ou d'une autre. De plus, si l'on choisit d'étudier les résultats d'une théorie dans le but de tirer des conclusions de nature ontologique, il est essentiel que ce travail soit effectué de manière précise. (...) Il est encourageant de

all other more realistic situations encountered in chemistry and physics too for that matter, decoherence sets in very quickly and one or other structure or isomer may be said to exist. » (Ma traduction)

⁸⁶⁰ SCERRI, E.R. « Top-down causation regarding the chemistry-physics interface: a skeptical view », *Royal Society Publishing*, volume 2, issue 1, 2012, p. 23 : « Needless to say, one cannot just examine the mathematical expressions in quantum expressions in quantum mechanics and immediately conclude that a Hamiltonian is configurational, or not, as Hendry seems to be implying. » (Ma traduction libre)

⁸⁶¹ SCERRI, E.R. « The Ambiguity of Reduction », *Hyle*, Vol.13, 2, 2007a, pp. 67-81. SCERRI, E.R. « Reduction and Emergence in chemistry », *Proceedings of the Philosophy of Science Association*, 74, (5), 2007b, pp. 920-931. SCERRI, E. R. « Realism, Reduction, and the "Intermediate Position" », in *Of Minds and Molecules. New Philosophical perspectives on Chemistry*, BHUSHAN, N. & ROSENFELD, S. (Eds.), Oxford University Press, New York, 2000, pp. 51-72.

⁸⁶² LE POIDEVIN, R. « Missing Elements and Missing Premises. A combinatorial Argument for the Ontological Reduction of Chemistry », *British Journal for the Philosophy of Science*, 56, 2005, pp. 117-134.

constater que le courant philosophique dominant s'intéresse à présent à la chimie. Mais il est sûr qu'ils ont également besoin de bien comprendre la chimie. »⁸⁶³

En l'état actuel des sciences, Eric Scerri opte pour une forme « d'agnosticisme »⁸⁶⁴ par rapport à toute réponse réaliste ou, plus largement, ontologique, à la question qui est de savoir si oui ou non l'émergence et la causalité descendante sont « d'authentiques phénomènes ». Selon lui, le seul type d'émergence acceptable actuellement est au mieux épistémologique. Il rejoint sur ce point Lee McIntyre⁸⁶⁵ ainsi Jaap van Brakel lorsque ce dernier affirme : « La propriété d'être de l'eau pure est une propriété émergente relativement à la chimie moléculaire alors qu'être H₂O est une propriété émergente relativement à la mécanique quantique. »⁸⁶⁶

Hendry, Le Poidevin et Mc Laughlin scrutent les équations utilisées dans certains modèles chimiques quantiques. Scerri prend en plus en charge une analyse élargie des pratiques spectroscopiques ainsi que l'histoire de la classification périodique. Ce faisant il prend des distances par rapport aux affirmations à caractère ontologique. Je ne peux que soutenir sa démarche étant donné tout ce que j'ai écrit auparavant. Tous étudient en revanche le formalisme comme s'il était indépendant de la question de l'émergence. J'apporterai ma contribution en montrant que tel n'est pas le cas et que cette question a pris part, de façon constitutive, à l'élaboration de ces méthodes, dès le départ. Avant de rentrer dans ce type « d'épistémologie du détail », je souhaite évoquer une dernière mise en relation possible entre la chimie quantique et le concept d'émergence proposée par Paul Humphreys et qui pourrait renouer, d'une certaine façon, avec la notion de « mixte » à laquelle je me suis précédemment référé.

⁸⁶³ SCERRI, E.R. « Reduction and Emergence in chemistry », *op. cit.*, p. 931 : « Philosophical positions such as reductionism, atomism and emergence cannot be judged only on the basis of some contemporary theory or other. In addition if ones consult the findings of scientific theories to draw ontological lessons it is essential for one to do so in an accurate manner. (...) It is encouraging to see mainstream philosophers now taking an interest on chemistry. But surely they also need to get the chemistry right. » (Ma traduction)

⁸⁶⁴ SCERRI, E.R. « Top-down causation regarding the chemistry-physics interface: a skeptical view », *op. cit.*, p. 20.

⁸⁶⁵ MCINTYRE, Lee. « Emergence and reduction in chemistry: ontological or epistemological concepts? », *Synthese*, volume 155, issue 3, 2007, pp. 337-343.

⁸⁶⁶ VAN BRAKEL, J. *Philosophy of Chemistry*, Leuven University Press, Leuven, 2000, p. 57 : « The property of being pure water is an emergent property relative to molecular chemistry and being H₂O is an emergent property relative to quantum mechanics. » (Ma traduction)

5.1.5 Emergence, fusion et chimie quantique : un nouveau mixte ?

L'écriture $P_m^i(x_r^i)_{t_1}$ représente pour Humphreys une entité x_r associée au niveau i et instanciant une propriété P_m au niveau i à l'instant t_1 . Il représente l'opération de « fusion » en utilisant le symbole $[.*]$. Ainsi deux instanciations de propriétés de deux entités x_r et x_s , $P_m^i(x_r^i)_{t_1}$ et $P_n^i(x_s^i)_{t_1}$, donnent-elles lieu à une fusion notée $[P_m^i(x_r^i)_{t_1} * P_n^i(x_s^i)_{t_1}]$. La fusion correspond à l'instanciation d'une *nouvelle propriété* P_1 au niveau $i+1$ à l'instant t_2 supérieur à t_1 , $P_1^{i+1}(x_l^{i+1})_{t_2}$, qu'Humphreys identifie à un cas d'émergence, en l'occurrence *diachronique*. Au moment où la « propriété émergente » apparaît au niveau supérieur, les éléments x_r et x_s disparaissent, et avec eux l'instanciation des propriétés précédemment identifiées au niveau inférieur i . La fusion est une « opération physique » est non, selon Humphreys, une simple opération mathématique ou logique, ou même une forme de prédication des propriétés en vue d'expliquer le phénomène observé⁸⁶⁷. Il précise : « L'affirmation selon laquelle la propriété émergente du niveau $i+1$ est instanciée seulement parce que la base d'émergence est instanciée est fautive, la "base d'émergence" n'est pas la raison qui explique l'instanciation d'une propriété émergente, c'est le passage du niveau i au niveau $i+1$ par fusion qui nous donne l'émergence. »⁸⁶⁸

Ce faisant, il adopte une attitude *réaliste* et utilise l'adjectif « ontique »⁸⁶⁹ pour définir sa position. Il remet en question un argument fondamental des partisans de la survénance selon lesquels la base de survénance persiste après que la propriété du niveau supérieur soit apparue et coexiste donc avec elle⁸⁷⁰. Humphreys précise qu'il ne s'intéresse pas aux propriétés en elles-mêmes et encore moins aux façons dont ces propriétés de niveaux différents dépendent les unes des autres. Il focalise son attention sur les instanciations de propriétés et sur les relations causales que ces instanciations entretiennent les unes avec les autres. Le processus causal principal se déroule au niveau d'organisation le plus élevé. L'instanciation de la propriété $P_l^{i+1}(x_l^{i+1})_{t_2}$ peut causer l'instanciation d'une propriété $P_k^{i+1}(x_k^{i+1})_{t_3}$ au même niveau $i+1$ à un instant t_3 supérieur à t_2 . Cette nouvelle propriété instanciée peut très bien être émergente ou pas. Ce passage peut se faire par une transformation de la propriété instanciée au niveau supérieur en raison de la présence d'autres propriétés instanciées au même niveau, à

⁸⁶⁷ HUMPHREYS, P. « How properties emerge », *op. cit.*, p. 10.

⁸⁶⁸ *Ibid.*, p. 14 : « [T]he claim that an $i+1$ -level emergent property is instantiated only because its i -level emergence base is instantiated is wrong-the 'emergence base' is not the reason the emergent property is instantiated-it is the move from the i -level to the $i+1$ -level by fusion that gives us emergence. » (Ma traduction)

⁸⁶⁹ *Ibid.*, p. 15.

⁸⁷⁰ HUMPHREYS, Paul. « Emergence, not supervenience », *Philosophy of Science*, 64, 1997, pp. S337-S345.
HUMPHREYS, P. « Aspects of emergence », *Philosophical Topics*, 24, 1996, pp. 53-70.

moins que la dite propriété instanciée ne participe à la transformation d'une tierce propriété toujours instanciée au niveau supérieur. Humphreys évite ainsi l'aporie de l'épiphénoménisme et rejette l'hypothèse de la clôture causale du niveau inférieur. L'instanciation de la propriété $P_k, P_k^{i+1}(x_k^{i+1})_{t_3}$, peut, selon le cas, donner naissance à deux entités, x_u et x_v , associées au niveau i et instanciant chacune une propriété, respectivement nommées P_u et P_v , au niveau i à l'instant t_4 . Humphreys parle de décomposition, Michel Bitbol propose le terme de « submergence » forte ou fissionnelle⁸⁷¹. Le processus global implique donc le niveau supérieur et peut être résumé par le schéma suivant :

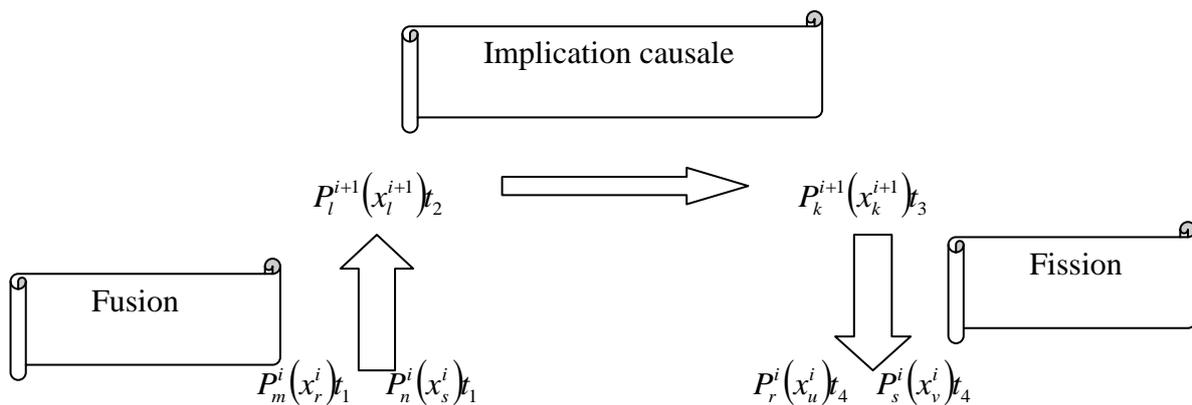


Figure 59 : La fusion selon Humphreys.

Humphreys associe l'intrication quantique à la fusion. La non-séparabilité⁸⁷² des vecteurs d'état des parties et du tout lui semble être un exemple fort de son approche holistique : ce sont les états du tout qui déterminent ceux des parties et non l'inverse⁸⁷³. Voici que le schéma s'inverse, il n'est plus orienté du bas vers le haut mais du haut vers le bas. Il s'en réfère aux phénomènes macroscopiques directement observables, comme la supraconductivité ou la suprafluidité, pour donner du crédit à ses affirmations et surtout pour atténuer ses hésitations, en particulier lorsqu'il fait référence aux difficultés avérées de proposer une interprétation *réaliste* de la théorie quantique. Il propose également l'exemple de la liaison chimique covalente. Cette liaison s'établit entre deux atomes lorsque chacun d'entre eux apporte un électron et que la paire d'électrons appariés appartient aux deux atomes à la fois. Il souligne en outre que la densité électronique se répartit sur l'ensemble de l'édifice moléculaire biatomique en se référant à des modèles de chimie quantique⁸⁷⁴. Humphreys signale que

⁸⁷¹ BITBOL, Michel. *De l'intérieur du monde. Pour une philosophie et une science des relations*, op. cit., p. 642.

⁸⁷² La non-séparabilité correspond à la non-factorisabilité des vecteurs d'état ou des opérateurs hamiltoniens.

⁸⁷³ HUMPHREYS, P. « How properties emerge », op. cit., pp. 15-16.

⁸⁷⁴ HUMPHREYS, P. « A defence of ontological emergence », *International School on Complexity 9: Emergence in the Physical and Biological Worlds*, Ettore Majorana Foundation, Sicily, 2008. Conférence

certaines propriétés demeurent inchangées après que la fusion des deux atomes ait eu lieu, comme c'est le cas par exemple pour la charge électrique et la masse des noyaux ainsi que pour la charge électrique globale de la molécule. Par effet de contraste, il précise que l'énergie globale de la molécule ne correspond plus aux énergies respectives des atomes isolés et est même légèrement plus faible qu'elles.

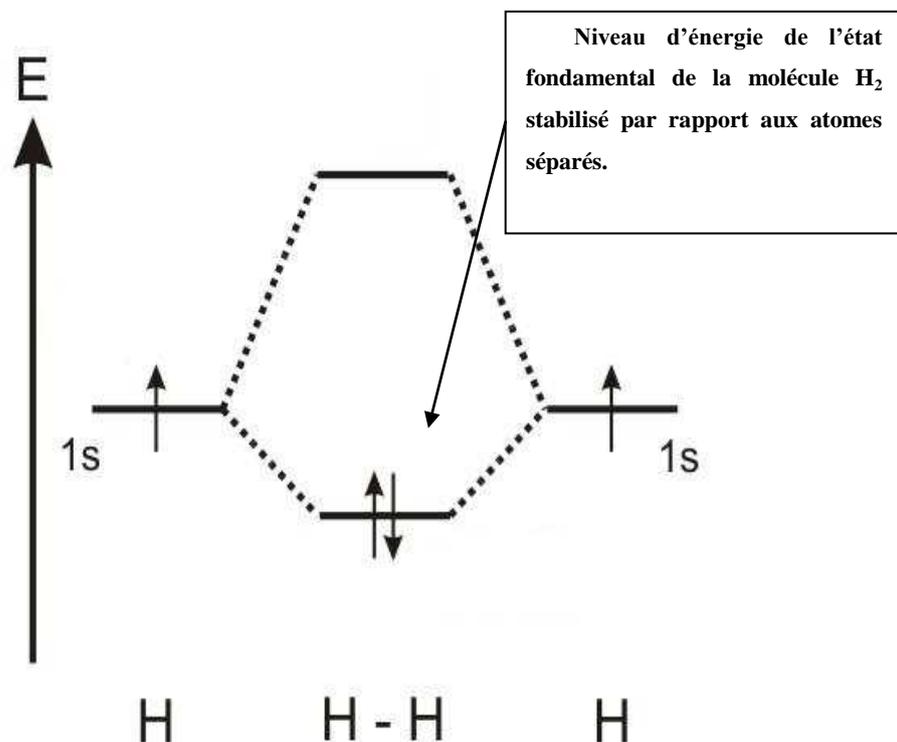


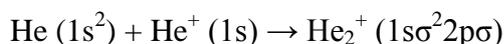
Figure 60 : Liaison chimique et énergie de l'entité dans le cas du dihydrogène.

Il soutient que cette énergie qui « émerge de la fusion » est responsable des propriétés caractéristiques de la molécule. Pour renforcer son propos, il oppose deux types de liaisons chimiques. La liaison ionique entre un cation et un anion d'une part qui obéit à lois de l'électrostatique et peut être traduite dans le cadre d'une ontologie compositionnelle qui considère un tout comme un agrégat de ses parties. La liaison covalente d'autre part qui correspondrait, selon lui, à une fusion et qu'une ontologie compositionnelle ne permet pas d'expliquer. Il écrit : « la molécule n'est pas simplement un arrangement spatial de deux

atomes (...) ce qui constitue un des arguments qui permettent de distinguer la fusion de la composition. »⁸⁷⁵

Ce type de discours n'est pas sans rappeler, avec toute la modestie que cela impose nécessairement, les propos de Venel à l'égard de Fontenelle ou de toute personne qui utilise à outrance une ontologie compositionnelle associée à une vision mécaniste pour expliquer la chimie. La molécule qui naît d'une fusion est en ce sens un « mixte » dans lequel les ingrédients ont disparu. Par ailleurs une opération chimique entre entités d'un même niveau ou une opération technique entre un collectif d'entités et un instrument chimique, rendent toutes deux possible la reformation des entités du niveau de départ. Si nous reprenons le schéma illustré *ut supra* (figure 59), les entités x_r et x_s qui, à l'instant t_1 , instancient les propriétés $P_m^i(x_r)_{t_1}$ et $P_n^i(x_s)_{t_1}$ au niveau i sont remplacées, à l'instant t_4 , par les entités x_u et x_v qui instancient les propriétés $P_r^i(x_u)_{t_4}$ et $P_s^i(x_v)_{t_4}$ au même niveau i . Le lieu causal prépondérant se joue au niveau supérieur lors d'une transformation chimique ou de toute autre opération (irradiation, chauffage, etc.) : passage de $P_l^{i+1}(x_l^{i+1})_{t_2}$ à $P_k^{i+1}(x_k^{i+1})_{t_3}$, puis de $P_k^{i+1}(x_k^{i+1})_{t_3}$ à $P_r^i(x_u)_{t_4}$ et $P_s^i(x_v)_{t_4}$. Je souhaite donner un exemple typique issu des travaux de Mulliken en chimie quantique alors qu'il n'a pas encore donné une dimension probabiliste à l'outil d'orbite moléculaire qu'il utilise.

Pour Heitler et London, la valence d'un atome correspond au nombre d'électron(s) non apparié(s) qu'il contient. Dans cette perspective, un atome comme l'hélium, de symbole He, dont les sous-couches sont toutes saturées est censé ne pas former de liaison chimique. L'expérience montre cependant que les molécules HeH et He₂⁺ existent bel et bien. Mulliken explique cette formation en étudiant le spectre moléculaire et propose le bilan suivant :



Deux électrons, dont le terme spectroscopique moléculaire associé est « $1s\sigma^2$ », participent à renforcer la liaison et ont une contribution liante plus importante que l'effet déstabilisant de l'électron dit « promu », dont le terme spectroscopique moléculaire associé est « $2p\sigma$ », et qui est localisé sur une orbite délocalisée sur toute la molécule⁸⁷⁶. Bref, les atomes séparés et leurs déterminations spectroscopiques disparaissent dans l'entité formée. Une radiation

⁸⁷⁵ *Ibid.*, p. 7 : « molecule is not simply a spatial arrangement of the two atoms (...) is one of the things that distinguishes fusion from composition. » (Ma traduction)

⁸⁷⁶ MULLIKEN, R.S. « Bonding power of electrons and theory of valence », *Chemical Review*, 9, issue 3, 1931, pp. 347-388.

spécifique permet en revanche de dissocier He^{2+} en atomes He et He^+ ayant chacun des énergies de vibration particulières en fonction de l'intensité du rayonnement absorbé :



Dans la mesure où les entités peuvent différer en nature ou, ici, en termes d'état d'énergie, le niveau supérieur peut provoquer la formation d'entités de niveau inférieur. Le schéma proposé par Humphreys semble donc trouver un écho dans les premiers travaux de Mulliken auquel ce dernier ne se réfère toutefois pas. Je me permets par ailleurs de faire un rapprochement entre la phrase d'Humphreys citée à la page précédente et celle de Mulliken lorsque ce dernier affirme :

« Selon le point de vue "moléculaire" que j'ai mis en avant dans ce propos, l'existence d'une molécule en tant qu'entité distincte faite de noyaux et d'électrons est soulignée, alors que, selon le point de vue atomique usuel, la molécule est considérée comme composée d'atomes ou d'ions maintenus ensemble par des liaisons de valence. Selon le point de vue moléculaire, c'est une question de seconde importance de déterminer selon quel mécanisme intermédiaire (union d'atomes ou d'ions) la molécule finale est formée le plus facilement possible. Il n'est pas nécessaire de penser aux liaisons de valence comme si elles existaient dans la molécule. »⁸⁷⁷

Mulliken est intéressé par une approche énergétique holistique de la molécule, il considère que les atomes disparaissent lors de sa formation. Au concept de valence, considéré comme une propriété intrinsèque de l'atome, il préfère utiliser, le concept de « pouvoir liant » d'un électron dans une orbite donnée et celui de « promotion » d'un électron d'une orbite à une autre. Le mixte dépasse l'agrégat pour expliquer les faits empiriques liés aux *observables* spectroscopiques. Humphreys mériterait d'explorer les travaux de Mulliken qui contribuent au rejet d'une ontologie compositionnelle qui sera, nous le verrons, au contraire défendue par Pauling. L'utilisation qu'Humphreys fait des modèles des liaisons ionique et covalente est de plus maladroite. En effet, ces deux modèles limites cachent une multitude de cas où une liaison présente un certain degré d'ionocité, les chimistes parlent d' « iono-covalence »⁸⁷⁸. Par ailleurs, le rejet d'une ontologie compositionnelle en chimie quantique ne va pas de soi. Il existe des approches chimiques quantiques de la molécule qui sont agrégatives ou holistiques et qui pourtant sont équivalentes du point de vue des résultats qu'elles proposent aussi bien

⁸⁷⁷ *Ibid.*, p 369 : « In the 'molecular' point of view advanced here, the existence of the molecule as a distinct individual built up of nuclei and electrons is emphasized, whereas according to the usual atomic point of view the molecule is regarded as composed of atoms or of ions held together by valence bonds. From the molecular point of view, it is a matter of secondary importance to determine through what intermediate mechanism (union of atoms or ions) the finished molecule is most conveniently reached. It is really not necessary to think of valence bonds as existing in the molecule ». (Ma traduction)

⁸⁷⁸ HUHNEY James, KEITER Ellen & KEITER Richard. *Chimie inorganique, op. cit.*

que du point de vue formel, j'aurai l'occasion d'y revenir. Le statut des entités « x » dans le propos d'Humphreys qui porte essentiellement sur les instanciations de propriétés reste à élucider. S'agit-il de corps ce qui rendrait cette notion possiblement applicable à la chimie ? S'agit-il de particules subatomiques ? Humphreys n'évoque que les termes « entités » et « propriétés » lorsqu'il exemplifie la variable x. Quel support des propriétés Humphreys prend-t-il en charge ? Une réponse consistante à la fois d'un point de vue quantique et chimique ne va pas de soi dans son propos. Ce n'est pas tout car d'autres difficultés apparaissent.

Le philosophe Hong Yu Wong a signalé une double difficulté au niveau de la disparition de la base d'émergence⁸⁷⁹. D'abord car pourraient disparaître avec elle des propriétés structurales indispensables à l'entité d'un point de vue fonctionnel. Ensuite en raison de ce que Wong qualifie de « problème de corrélation » : toute science qui explore un domaine du monde dépend de phénomènes sous-jacents décrits par d'autres sciences. L'étude des activités mentales ne peut être menée, ajoute-t-il, sans l'idée corrélatrice d'un synchronisme des propriétés neurophysiologiques avec ces activités mentales. En réponse à Wong, Humphreys dissocie les propriétés qui fusionnent et disparaissent de celles qui persistent et participent aux fonctionnements de l'entité sans pour autant fusionner⁸⁸⁰. Cette « justification » *ad hoc* reste problématique, et ce plus encore dans le domaine de la chimie. Woolley et d'autres auxquels je me suis précédemment référé ont établi que la notion de structure moléculaire ne peut être disjointe du milieu associé et de la préparation technoscientifique qui l'instancie. Humphreys ne fait étonnamment pas référence à cette dépendance aux modes d'accès.

Par ailleurs, Michel Bitbol se demande si la « fusion » d'entités ou de propriétés est une traduction fidèle en langage courant de la non-séparabilité ; aucun formalisme quantique ne conforte effectivement l'idée d'une disparition complète des parties au sein du tout. Michel Bitbol précise : « Le paradigme quantique ne favorise pas tant la thèse d'un évanouissement des parties dans le tout que celle d'une relation mutuelle de cosurgissement des parties et du tout. »⁸⁸¹ Il est par ailleurs possible de se demander quel peut être le sens du terme « propriété » dans le cadre quantique qui utilise le concept relationnel d'observable. Les propriétés, fait remarquer Michel Bitbol, ne sont plus associées à des systèmes ou à des particules mais à des entités mathématiques élaborées (matrices, etc.). Or une observable traduit formellement un ensemble de phénomènes expérimentaux relatifs à un mode d'accès

⁸⁷⁹ WONG, H. Y. (2006). « Emergents from fusion », *Philosophy of Science*, 73, issue 3, 2006, pp. 345–367.

⁸⁸⁰ HUMPHREYS, P. « A defence of ontological emergence », *International School on Complexity 9: Emergence in the Physical and Biological Worlds*, op.cit.

⁸⁸¹ BTBOL, Michel. *De l'intérieur du monde. Pour une philosophie et une science des relations*, op. cit., p. 645.

qui les constitue. Si la notion de propriété n'a pas le même sens, de quelle fusion est-il possible de parler dans ce cadre alors ? Michel Bitbol fait aussi remarquer que les coordonnées des systèmes individuels sont des observables contraintes par des relations de commutation alors que les nombres qui interviennent dans l'hamiltonien sont de simples degrés de liberté du système global et non pas les énumérations des coordonnées des sous-systèmes locaux⁸⁸². Ainsi le recours d'Humphreys à la mécanique quantique pour illustrer sa notion de fusion se trouve-t-il être hautement problématique. Ce n'est pas tout car, toujours selon Michel Bitbol, le concept d'émergence ontologique doit être remis en question dans le cadre quantique, il précise en effet :

« Le concept très formel de propriété intrinsèque est mis à mal dans la mesure où il n'est pas possible dans ce cadre d'envisager autre chose que des phénomènes relationnels et leurs corrélations. (...) L'information (une information *relative* à un contexte expérimental) est impliquée ; et non des propriétés intrinsèques. (...) En l'absence de véritables propriétés intrinsèques au niveau supérieur où sont établies des corrélations entre observables du système aussi bien qu'en l'absence d'observables individuelles au niveau inférieur, il devient faux d'affirmer que la mécanique quantique permet de soutenir une forme « ontologique » d'émergence. Ce qui émerge est seulement un nouveau mode de *relation cognitive* possible entre l'environnement microscopique et la classe disponible de procédures expérimentales. Ici encore, le concept d'émergence ontologique ne peut être soutenu. La mécanique quantique n'apporte aucun nouvel argument en faveur de l'émergence de nouveaux niveaux d'existence. »⁸⁸³

Ainsi la version ontologique d'émergence soutenue par Hendry et sa justification de la rétrocausalité par des hamiltoniens configurationnels sont-elles objets d'une remise en question liée à la pertinence des conclusions que l'auteur tire de la mécanique quantique. La situation est identique pour la version forte d'émergence fusionnelle défendue par Humphreys. La discussion est possible, je ne la développerai guère car j'estime que cette critique n'apportera rien de plus à mon travail.

Je rajouterai en revanche une remarque qui me semble importante. Une exploration des pratiques quantiques chimiques s'impose à ce stade de mon travail. Il serait hâtif de

⁸⁸² *Ibid.*, p. 650.

⁸⁸³ BITBOL, Michel. « Ontology, matter and emergence », *op. cit.*, p. 303 : « The very formal concept of intrinsically possessed property is threatened, in so far as one cannot go beyond relational phenomena and their correlations. (...) Information (information *relative* to an experimental *context*), is involved; not intrinsic properties. (...) In the absence of true intrinsic properties at the high level of holistic correlation observables, and at the low level of individual observables as well, it is wrong to assert that Quantum Mechanics displays "ontological" emergence. What emerges is only a new mode of possible *cognitive relation* between the microscopic environment and the available range of experimental devices. Here again, the concept of ontological emergence cannot be sustained. Quantum mechanics provides no fresh argument in favor of emergence of new levels of *being*. » (Ma traduction, l'italique est celle de l'auteur).

considérer que la chimie quantique est une simple transposition de la mécanique quantique à la chimie et, ce faisant, de reconduire les raisonnements développés par les philosophes précédents dans le cadre de la chimie. Je vais montrer qu'il y a bel et bien eu une *traduction* et la formation d'un mixte de pratiques qui fait tenir ensemble des savoir-faire et des savoirs chimiques, des techniques opératoires (spectroscopies, techniques du vide, opto-électronique, synthèse organique, etc.), des mathématiques appliquées, et tout un ensemble bigarré qui permet aux chimistes de donner un sens à leur travail. Bref, si la notion de « propriété » doit être remplacée par celle de « propriété-caractérisation » en chimie, et si Humphreys reste silencieux à l'égard du rôle du milieu associé et des modes d'accès, il reste toutefois à prendre la mesure de l'originalité des méthodes chimiques quantiques avant de raisonner seulement à la seule lumière d'une épistémologie de la physique quantique. Une épistémologie de la chimie quantique devient nécessaire pour penser les mises en relation possibles de la chimie quantique avec le concept d'émergence. Ce n'est pas parce que telle ou telle approche de l'émergence est au final controversable *du point de vue d'une forme d'épistémologie* de la mécanique quantique qu'elle le sera pour autant du point de vue d'une épistémologie de la chimie quantique, et réciproquement. Si elle le devient, elle le sera *a posteriori*, et *a posteriori* seulement. S'affranchir du développement d'épistémologies régionales est le meilleur moyen pour *penser en général* là où, au contraire, nous avons besoin de penser le rôle du contexte car il pourrait s'avérer être un facteur crucial non seulement de différenciation entre points de vue épistémologiques mais aussi de problématisation de la question de l'émergence en tant que telle. A taire les traductions, nous perdons de vue le problème de l'articulation entre ce que requiert et ce à quoi répond un phénomène émergent. Avant d'explorer davantage ce que font les chimistes qui créent ou utilisent les méthodes de la chimie quantique, je vous propose de faire le point sur ce qui vient d'être écrit dans ce chapitre.

5.1.6 Discussion : De l'affrontement à la problématisation

La présentation que je viens de faire montre que la question de l'émergence se pose dans des contextes très souvent polémiques où le refus du réductionnisme s'affirme haut et fort. Même si l'époque, le cadre et les questions qui posent problème les séparent, Scerri et Venel refusent la réduction de la chimie à la physique et revendiquent son autonomie. Tous deux n'ont de cesse de mettre en évidence les limites de la pensée analytique de leurs époques. Ils opèrent chacun un retour aux pratiques des chimistes. Scerri par l'étude des formalismes et du travail des théoriciens, Venel par l'exploration des pratiques de mélange et d'analyse des

corps en lien avec le travail des « faiseurs de tables ». Ce rapprochement s'arrête bien sûr aussi rapidement qu'il vient de commencer et ne présente d'intérêt que parce qu'il souligne le *contexte d'affrontement* qui oppose certaines sciences entre elles. La question de la réduction et celle de sa redéfinition éventuelle sont omniprésentes dans les travaux auxquels je viens de me référer. Elles en constituent l'enjeu principal, son attracteur robuste, sa source d'énergie intarissable.

Mis à part le travail de resymétrisation ouvert par Rom Harré et celui, se voulant « agnostique », d'Eric Scerri, tous ces chercheurs pensent la réduction ou l'émergence dans un scénario où existent un niveau fondamental et des niveaux dérivés. Les modalités de la dérivation fluctuent mais le modèle demeure quasi intact. Primas n'affirme-t-il pas qu'une topologie contextuelle est nécessaire pour « dériver rigoureusement » le niveau supérieur à partir du niveau inférieur ? Bref, la plupart reprennent à leur compte le modèle promu par Morgan et Alexander, sans pour autant s'intéresser nécessairement à la causalité descendante.

Robin Finlay Hendry scrute certains formalismes de la chimie quantique et insiste, à l'instar de Jeffry Ramsay, sur les démarches d'approximation et de modélisation qui « libèrent » la chimie quantique du joug de la mécanique quantique⁸⁸⁴. Et oui, le niveau des particules fondamentales ne peut permettre de déduire la chimie nomologiquement. Bien entendu le propos peut s'inverser. Paul Humphreys ne revendique-t-il pas une émergence forte pour laquelle le niveau supérieur devient fondamental ?

L'opposition des sciences et la focalisation sur la base de survenance ou l'entité crispent le discours. Le problème local que pose *un type d'émergence* est perdu au profit d'une polarisation du débat à propos de *l'émergence*. Je ne peux m'empêcher, face à cette situation d'affrontement qu'il s'agit de transformer en situation *problématique* et *pratique*, de faire référence à Isabelle Stengers lorsque cette dernière nous rappelle que :

« Dès qu'il est question d'émergence, le tout et les parties doivent donc s'entre-définir, négocier entre eux ce que signifie une explication de l'un par les autres. La version holistique de l'émergence nie la possibilité de cette négociation car elle donne pour fin au « tout » de manifester des propriétés qui affirment son irréductibilité aux parties. La version réductionniste de l'émergence transforme cette fin en destin car elle ne s'intéresse au « tout » que dans la mesure où il promet de s'expliquer à partir des parties. Reste à voir dans quelle mesure, interrogée du point de vue de cette négociation, la question de l'émergence peut cesser d'être un champ de bataille où s'affrontent des définitions du

⁸⁸⁴ HENDRY, R.F. « Models and Approximations in Quantum Chemistry », in *Idealization in Contemporary Physics*, SHANKS Niall (Ed.), *Poznan Studies in the Philosophy of the Sciences and the Humanities*, 63, Amsterdam, Atlanta, 1998.

« tout » et de la « partie » prétendant à la fois à l'autonomie et au pouvoir d'assigner à l'autre sa signification. »⁸⁸⁵

Il pourrait être objecté à Isabelle Stengers que Primas propose un scénario qui dépasse la bipolarisation qu'elle dénonce. Il affirme en effet que la topologie contextuelle dépend du niveau supérieur et prend sens par rapport à un mode d'accès. Il devient alors impossible que les propriétés du niveau plus élevé découlent simplement des lois du niveau inférieur. Je suis navré mais cette objection ne tiendrait pourtant pas car Primas n'explique pas la dépendance de cette topologie par rapport aux instruments utilisés. Il s'en tient en effet à une possibilité d'existence mathématique et utilise seulement des techniques, comme les calculs d'expansion singulière ou la méthode des échelles de temps multiples, afin d'asseoir son raisonnement. Si Primas souligne la difficulté de cette articulation entre niveaux, il aborde le problème de l'émergence d'un point de vue mathématique en le coupant de la spécificité des questions qui peuvent surgir avec ce qui émerge. Tout se passe *comme si* la transition de phase à laquelle il se réfère ne prenait sens que par rapport à un traitement mathématique faisant intervenir des techniques plus ou moins sophistiquées de raccordement à la limite. Or la transition de phase prend également sens dans un ensemble de pratiques hétérogènes qui sont, tour à tour, thermodynamiques, chimiques, rhéologiques, ou qui se situent quelque part entre ces approches. Primas envisage l'aspect mathématique et le place au centre de son concept d'émergence alors qu'il n'est qu'*un élément parmi d'autres* qui prend place dans un réseau bien plus vaste de pratiques. Ce faisant, il raisonne comme s'il pouvait couper l'émergence de la transition de phase de l'ensemble des pratiques dans lequel elle prend sens et participe à la constitution d'une solution à un enjeu technique et cognitif. Comme l'écrit Isabelle Stengers : « Question et agents s'entre-répondent dans la perspective d'une émergence nouvelle qui doit à la fois définir ses réquisits, ce qu'elle requiert des matières, des processus et des agents qu'elle va mobiliser, et la manière dont elle s'inscrira dans le monde, les fins qui l'identifieront. »⁸⁸⁶ Primas n'envisage justement pas ces « fins qui l'identifieront », ce n'est pas son propos, cela ne le sera jamais.

Je n'ai cessé de montrer que la question de l'émergence en chimie requiert la prise en compte d'un scénario à trois niveaux : les parties, l'entité et le milieu associé que les chimistes ne cessent de penser et d'agir ensemble. Les « identités » respectives du tout et des parties sont indissociables des pratiques qui les stabilisent. Ces *identités dispersées* sont

⁸⁸⁵ STENGERS, Isabelle. « La vie et l'artifice : visages de l'émergence », in *Cosmopolitiques II*, op. cit., p. 207.

⁸⁸⁶ *Ibid.*, p. 212.

relatives à des modes d'exploration et prennent sens lorsque les chimistes articulent et négocient des pratiques diverses en vue de synthétiser, de caractériser ou de quantifier un collectif de corps. A l'instar des émergentistes britanniques, Isabelle Stengers reprend l'exemple de l'eau pour penser l'émergence et affirme que l'eau a émergé « deux fois », en tant que molécule et en tant que liquide ou solvant⁸⁸⁷. En faisant référence à certains travaux de l'émergentiste James Kern Feibleman⁸⁸⁸, elle rappelle que trois niveaux sont requis pour *l'analyse* d'une organisation : le sien propre, et ceux qui se situent juste avant et après lui. Feibleman affirme effectivement que pour tout type d'organisation, le niveau le plus bas est « orienté » ou « vectorisé, dirigé »⁸⁸⁹ par le niveau qui lui est supérieur. Il réintroduit la notion de « fin » pour montrer la dépendance des trois niveaux successifs du point de vue d'une démarche cognitive d'assignation de sens à ce qui émerge. Si les « fins » sont liées aux pratiques de la connaissance alors, précise Isabelle Stengers, la question de l'émergence prend un sens pratique et politique :

« Elle [la question de l'émergence] signale un mode d'articulation entre deux pratiques de connaissance au moins, articulation caractérisée par le fait que *l'une intègre à la définition de ce qu'elle étudie une référence à l'objet de l'autre à titre de « fin », c'est-à-dire inclut la possibilité de transformer ce qu'elle-même étudie en moyen d'explication de cet objet.* En d'autres termes, la question de l'émergence ne « se » pose jamais, elle est toujours activement posée, et permet bel et bien d'assigner un rapport entre fin et moyen au tout et à la partie *du point de vue du troisième terme que constitue la pratique d'articulation.* »⁸⁹⁰

Ainsi la « nouvelle eau », comme l'écrit Isabelle Stengers, redéfinie comme composé « émergeant » de l'oxygène et de l'hydrogène, contribuera à redistribuer les propriétés qui ne pouvaient être attribuées à « l'ancienne eau » liquide. La définition d'un corps est provisoire et ouverte, ai-je souvent répété, elle est relative aux dispositifs des expérimentateurs, aux nouvelles stabilisations de complexes {appareils-méthodes-corps-parties-milieus associés} et aux nouveaux types de preuves et d'épreuves que ces complexes contribuent à établir. Il s'agit de créer un nouveau sens du terme « eau » relatif à ces nouveaux modes d'exploration plutôt

⁸⁸⁷ *Ibid.*, p. 205.

⁸⁸⁸ FEIBLEMAN, James Kern. « Theory of Integrative Levels », *The British Journal for the Philosophy of Science*, volume 5, 1954, pp. 59-66.

⁸⁸⁹ Feibleman utilise l'expression « directed by the higher » (p. 61) afin d'introduire la notion de « fin » (« purpose »). Il précise (p. 61) : « But purpose, conceived as vectors built into organisations and discoverable there, has a legitimate function in science. (...) One might even add that nobody can understand the mechanism of any organization without some implicit preliminary assumption of an hypothesis with regard to its purpose. *For an organization at any given level, its mechanism lies at the level below and its purpose at the level above.* This law states that for the analysis of any organization three level are required: its own, the one below and the one above.»

⁸⁹⁰ STENGERS, Isabelle. « La vie et l'artifice : visages de l'émergence », in *Cosmopolitiques II*, op. cit., p. 207. L'italique est celle de l'auteure.

que de « récupérer » l'ensemble des anciennes propriétés-caractérisations de l'eau. L'articulation de ces deux eaux, « l'ancienne et la nouvelle », se fera peut-être, si elle devient intéressante du point de vue d'une autre activité de recherche qui viserait à mettre à profit leur conjonction à des fins théoriques, heuristiques, didactiques ou technoscientifiques.

La plupart des auteurs cités ne font pas apparaître l'émergence comme un problème prenant en charge simultanément les trois « niveaux » qui correspondent à ce problème. Ils évoquent certes le rôle de l'environnement mais pour expliquer une brisure de symétrie ou l'insuffisance d'un type d'hamiltonien pour expliquer ce qu'étudient les chimistes. Il s'agit toujours d'établir l'autonomie de la chimie par rapport à la mécanique quantique ou de statuer sur le type d'émergence (ontologique *versus* épistémique ; forte *versus* faible) et non de comprendre comment la question d'une *réactivité émergente* pousse le chercheur à négocier le tout, ses parties et le milieu associé dans le cadre d'une pratique de recherche donnée. C'est à cette tâche que je souhaite m'atteler dans cette présente partie car il n'est pas possible, me semble-t-il, de s'affranchir du « terrain » quotidien du chimiste dans le cadre de ce travail de thèse. Il faut au moins s'assurer au préalable que les travaux des chimistes qui mettent au point et utilisent les méthodes de chimie quantique sont semblables ou pas à ceux des physiciens. S'en tenir à l'hypothèse d'une science « pure », seulement étudiable par le biais des théories, sans tenir compte des contextes de travail, correspond à une démarche que je ne suivrai pas. Une thèse voulant identifier des réquisits auxquels un concept d'émergence devrait répondre s'il doit être mis en relation avec la chimie ne peut s'affranchir d'une telle enquête. La question de l'émergence ne conserve pas sa pertinence indépendamment des contextes dans lesquels elle est posée et pensée. Il ne s'agit pas de rechercher un « métaconcept », soit disant fondamental et qui structurerait *la* pensée en arrière-plan, mais bel et bien de penser *un* concept fait sur mesure et qui permette de faire face à un croisement de problèmes auxquels sont confrontés les chimistes contemporains, les philosophes de la chimie et les experts des comités d'éthique. Comme l'écrit Isabelle Stengers :

« L'idée cherche à « s'appliquer » et est avide de ressemblances à monter en épingle. Elle n'exige ni n'oblige et voyage librement, monnaie apparemment commune permettant, dit-on, le « dialogue entre les savoirs », mais dissimulant en fait la différence criante entre les valeurs d'usage auxquelles elle peut prétendre ici ou là. Ce n'est donc pas en tant que « promesse interdisciplinaire » que j'envisagerai les visages possibles de l'auto-organisation, mais selon l'épreuve que j'ai associée à l'émergence comme problème : une pratique d'articulation suscitant et stabilisant l'abandon de la position du juge qui n'a pas besoin du terrain car il sait d'avance ce que ce terrain a à raconter.

Lorsqu'il est question d'émergence, la signification de ce qui se construit au laboratoire doit redevenir indéterminée. »⁸⁹¹

Qu'elle soit prise consciemment ou pas, la « position de juge » efface les traductions et préfère raisonner par transpositions et généralisations successives. Il pourrait toutefois m'être objecté, de façon tout à fait pertinente, que la chimie n'est pas une « science de terrain » au sens des sciences du vivant auxquelles s'adresse Isabelle Stengers. Et pourtant, les négociations quotidiennes des chimistes ne sauraient être tues. Elles donnent corps, je l'ai montré, à un sens inédit, local et pragmatique, de la clause *ceteris paribus* qui structure toute approche logique ou nomologique de l'émergence. Elles permettent également de dégager le caractère pratique et problématique des articulations qui sont tentées à des fins particulières pour penser l'émergence des corps et de leurs propriétés-caractérisations. Les chimistes ont *co-construit* de leurs mains et avec leur tête des réseaux qui entre-définissent des modèles quantiques et des savoir-faire en se confrontant à ce à quoi ils disent avoir affaire. Comme l'écrit Coulson : « Contrairement à ce qui est parfois supposé, le chimiste théoricien n'est pas un mathématicien pensant mathématiquement, mais un chimiste pensant chimiquement. »⁸⁹² Il ne faut par ailleurs pas négliger *le lent et dur labeur* qui conduit les chimistes à construire des solutions qui répondent localement à certaines questions. Comme le précise le philosophe Jaap van Brakel à propos des modèles quantiques utilisés en chimie :

« [L]a pertinence du choix de l'ensemble des bases et des modèles d'interaction configurationnelle qui explique le succès d'un calcul dépend de modèles établis à propos d'autres molécules qui ont été menés par essais et erreurs et qui sont guidés par l'« expérience » des chimistes et les données expérimentales. (...) On utilise d'abord des méthodes (modèles, approximations) dont la performance a été établie, on les extrapole ensuite à des molécules semblables, mais semblables du point de vue de l'expertise du chimiste. Malgré l'impression finale d'un calcul entièrement *ab initio*, il ne faut pas oublier qu'à chaque étape les données expérimentales ont contribué à la conception des modèles. »⁸⁹³

Ainsi faut-il éviter de chercher à appliquer une « idée » d'émergence à tout domaine, bref à penser l'émergence comme si tout le monde avait la même chose à l'esprit. Il faudrait, au contraire, évaluer, au cas par cas et dans le cadre d'une épistémologie du détail, le problème

⁸⁹¹ *Ibid.*, pp. 217-218.

⁸⁹² COULSON, C.A. *Valence*, Oxford University Press, New York and Oxford, 1952, preface: « Contrary to what it sometimes supposed, the theoretical chemist is not a mathematician thinking mathematically, but a chemist, thinking chemically. » (Ma traduction)

⁸⁹³ VAN BRAKEL, J. *Philosophy of Chemistry, op. cit.*, pp. 138-139 : « [T]he reliability of the choice of basis set and configuration interaction models that makes the success possible draws support from trying out the models on other molecules through trial and error guided by chemical 'experience' and experimental data. (...) Using the methods (models, approximations) that have worked, these methods are then extrapolated to similar molecules – similar according to chemical expertise. This may give the impression of *ab initio* calculations, but at every stage the experimental data steer the development of the models. » (Ma traduction libre)

que pose *une* émergence dans un contexte donné de pratiques. En parallèle des travaux menés par les philosophes de la chimie, certains chimistes eux-mêmes s'interrogent à propos des modèles de la chimie quantique, de leur portée, de leur pertinence, de leur pouvoir explicatif ou heuristique, et de la signification des résultats qu'ils procurent. Ils ne cessent de confronter les résultats des différentes méthodes pour stabiliser une caractérisation relative à une famille de corps semblables et à des modes d'accès. Bref, ils pratiquent également, dans ce cadre, une analyse par inter-comparaisons, semblable à celle utilisée par les chimistes faisant du contrôle qualité, et ce afin de stabiliser un résultat ou une méthode. Il ne s'agit plus de questions liées à un type de réduction de la chimie à la mécanique quantique, qu'elle soit formelle ou « constructive » pour faire référence une nouvelle fois à Ramsay ; il s'agit d'une réflexion à propos du sens à donner à certaines pratiques qui visent à rendre la réactivité chimique intelligible en la pensant *spécifiquement* par rapport aux problèmes rencontrés par les chimistes.

Dans une publication récente intitulée « *Do we fully understand what controls chemical selectivity ?* »⁸⁹⁴, les chimistes Julia Rehbein et Barry Carpenter interrogent le recours aux surfaces d'énergie potentielle avec bifurcation dans le but d'expliquer et de prévoir la sélectivité d'une réaction et l'émergence d'un produit plutôt qu'un autre. La plupart de ces calculs utilisent le modèle de l'état de transition ou bien le modèle RRKM⁸⁹⁵. Julia Rehbein et Barry Carpenter signalent que ces modèles raisonnent à partir de molécules *isolées* et considèrent que l'accès à tel ou tel état d'énergie se fait au hasard. Les transitions entre ces états sont décrites de façon stochastique ce qui implique qu'ils ont une distribution de durée de vie aléatoire. Or, les auteurs rappellent que certaines transitions sont plus probables que

⁸⁹⁴ REHBEIN, J. & CARPENTER, B. K. « Do we fully understand what controls chemical selectivity », *Physical chemistry chemical physics: PCCP*, 13, 2011, pp. 20906-20922.

⁸⁹⁵ Le « modèle RRKM » est issu du modèle statistique « RRK » proposé en 1927-1928 par, O. K. Rice, H. C. Ramsperger and L. S. Kassel pour déterminer la vitesse de transformation d'une molécule à l'état gazeux. Deux réactifs peuvent donner une molécule qui va se transformer ensuite en un autre corps. La vitesse avec laquelle la molécule intermédiaire se rompt est une fonction de l'énergie qu'elle reçoit. La théorie suppose que la vitesse de transformation est proportionnelle au nombre de façons de distribuer cette énergie parmi les degrés de liberté internes de la molécule. A la base deux hypothèses sont prises : (1) la molécule est considérée comme une « collection » d'oscillateurs harmoniques couplés et (2) l'excès d'énergie permet à la molécule de se décomposer en produits plus vite qu'elle ne le fait en éliminant l'excès d'énergie en reformant les réactifs initiaux (hypothèse dite « ergodique »). Une énergie critique est associée au mode de vibration précis qui entraîne la rupture de l'édifice et sa transformation. Ce modèle a été adapté par le prix Nobel de chimie dont j'ai parlé dans mon chapitre préliminaire, à savoir R. A. Marcus, pour devenir le modèle RRKM. Marcus intègre les degrés de vibration et de rotation et *traduit* le modèle RRK à partir du modèle de l'état de transition. Il s'agit d'un « mixte théorique » à la fois statistique et incluant des hypothèses de mécanique moléculaire. Il peut également être étendu à des développements quantiques en traitant de façon appropriée les oscillateurs. Bref, il s'agit d'un modèle qui tente de négocier une molécule et ses parties supposées vibrées ou tournées. Ce faisant les chimistes proposent une explication de la sélectivité tout en ne tenant pas compte des interactions avec le solvant, mais uniquement des interactions entre les atomes constitutifs de la molécule. Plutôt surprenant, non ?

d'autres et que, dans le cas des hautes énergies et des atomes lourds, une seule transition est possible. Ils soulignent enfin qu'il faut tenir compte des cas où : (1) les effets dynamiques ne sont pas statistiques ; (2) des réactions peuvent présenter des bifurcations au niveau des surfaces d'énergie potentielle ; (3) l'effet tunnel peut devenir important.

Pour décrire une surface d'énergie potentielle qui contient un nombre « N » de noyaux, $3N - 5$ dimensions sont nécessaires. Julia Rehbein et Barry Carpenter reviennent sur le fait que nous représentons bien souvent l'énergie potentielle à l'aide de deux dimensions. Dans ce cas de figure, la représentation classique est :

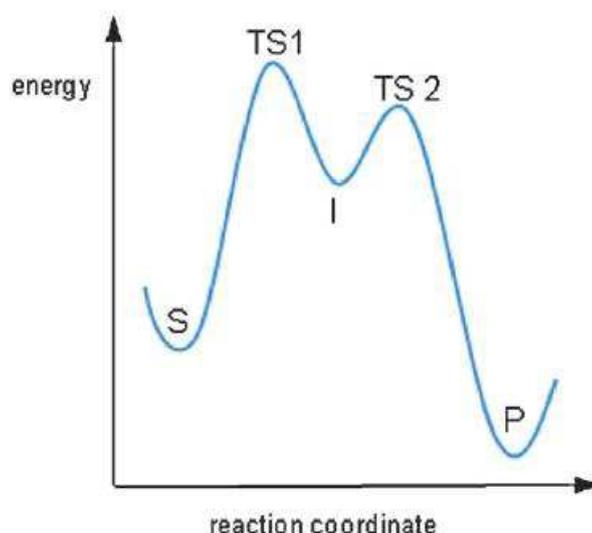


Figure 61 : Profil d'énergie en deux dimensions⁸⁹⁶.

Dans ce cas de figure, les états de transition correspondent à des *maxima* sur la courbe et sont toujours reliés par un intermédiaire réactionnel I. Le problème est que, dans le cas d'une courbe multidimensionnelle, les états de transition ne sont plus des *maxima* mais des points selles⁸⁹⁷. Si nous considérons une courbe, ne serait-ce que dans un espace à trois dimensions, qui représente l'énergie en fonction de deux paramètres clés de la transformation (une

⁸⁹⁶ REHBEIN, J. & CARPENTER, B. K. « Do we fully understand what controls chemical selectivity », *op. cit.*, p. 20907. TS désigne un état de transition («transition state»), I un intermédiaire réactionnel, S le corps réactif et P le corps produit. L'abscisse représente la coordonnée de réaction et l'ordonnée l'énergie potentielle de la molécule.

⁸⁹⁷ Un point critique d'une fonction $f(x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_n)$ de plusieurs variables, à valeurs numériques, est un point d'annulation de son gradient. Les points critiques servent d'intermédiaires pour la recherche des *extrema* de cette fonction. La caractérisation de ces points peut être faite à partir de la matrice hessienne, notée $H(f)$, de la fonction. Cette dernière correspond à la matrice carrée de ses dérivées partielles secondes dont le terme général,

situé à la $i^{\text{ème}}$ ligne et la $j^{\text{ème}}$ colonne, est défini par la relation : $H_{ij}(f) = \frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_j}$. La matrice hessienne admet

au moins une valeur propre strictement positive et une valeur propre strictement négative en tout point critique.

distance et un angle par exemple ou deux distances ou encore deux angles), les deux états de transition ne sont plus nécessairement séparés par une vallée. Ce cas de figure, où deux états de transition se suivent sans qu'aucun intermédiaire réactionnel n'apparaisse à un minimum local de la portion de surface d'énergie potentielle qui les sépare, correspond à la ligne de faite de la vallée où se produit une inflexion (« valley ridge inflection » en anglais). Elle est représentée ci-dessous :

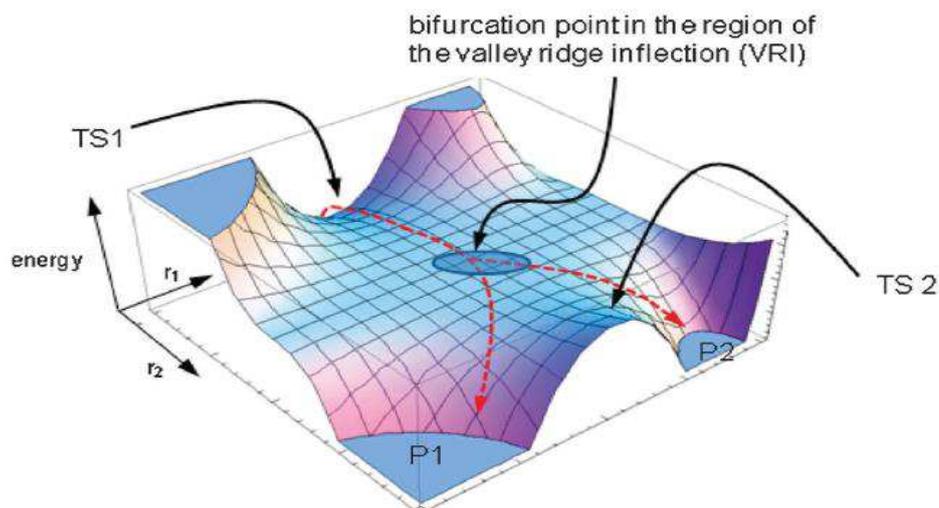


Figure 62 : Courbe d'énergie potentielle en trois dimensions avec zone « VRI » et une bifurcation possible entre deux produits P_1 et P_2 ⁸⁹⁸.

Pour les chimistes, cette situation devient très intéressante car au-delà de la zone « VRI » le chemin réactionnel devient instable d'un point de vue dynamique. Comme l'affirment Julia Rehbein et Barry Carpenter, ces points (de la surface) sont intéressants pour les chimistes pour autant qu'ils soient proches du chemin réactionnel, car cette possibilité de bifurcation peut ouvrir des possibilités de réactions chimiques et de contrôle quantitatif de la répartition des produits formés. Il est étonnant, soit dit en passant, qu'un modèle dont la limite est clairement exprimée par ces deux chercheurs soit cependant perçu comme un guide pour de nouvelles transformations chimiques et l'élaboration de modèles plus adaptés. Cette prise de position pragmatique fait partie d'une démarche de négociation qui s'amorce pour relier un tout, ses parties, et certains modèles, en vue d'élucider la sélectivité qui émerge d'un processus chimique de transformation. Les modèles quantiques utilisant des paquets d'onde pour explorer la zone autour de la zone « VRI » vont être utilisés. Des articulations entre modèles se mettent en place afin de « suivre » localement le chemin réactionnel. Un débat vif

⁸⁹⁸ REHBEIN, J. & CARPENTER, B. K. « Do we fully understand what controls chemical selectivity », *op. cit.*, p. 20907.

peut avoir lieu à propos des réactions dont la surface d'énergie présente une zone de bifurcation entre les chercheurs qui affirment que le mécanisme se fait en deux étapes et ceux qui affirment qu'il est « concerté » (une seule étape)⁸⁹⁹. C'est ici que l'aventure de la problématisation de l'émergence commence car il s'agira d'articuler les résultats empiriques et des modèles de natures hétérogènes pour prendre en charge simultanément les trois « niveaux » qui correspondent au problème de l'émergence.

Prenons le cas de la réaction d'hydroboration d'un alcène. Il s'agit, selon Rehbein et Carpenter, d'un cas qui illustre à quel point il peut être difficile de différencier le rôle que peuvent avoir des effets dynamiques non statistiques, des bifurcations le long de la surface de potentielle présentant une zone « VRI » et, enfin, des états de transition plus classiques qui sont indépendants les uns des autres. Les états de transition peuvent très bien être très proches en énergie et c'est dans ce cas que l'enquête et la négociation commencent car de très subtils écarts d'énergie peuvent expliquer des scénarios très disparates. Il est connu que le bore se fixe préférentiellement sur l'atome de carbone le moins substitué de la double liaison carbone-carbone (C=C), et ce pour des raisons à la fois électroniques et d'encombrement stérique. Le schéma réactionnel classique est le suivant :

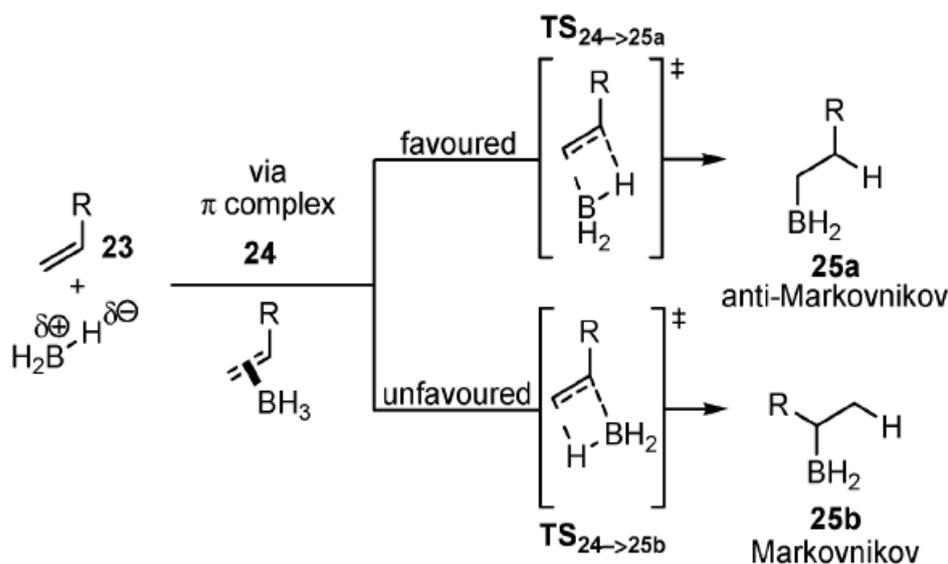


Figure 63 : Hydroboration d'un alcène⁹⁰⁰.

Dans un article célèbre, le « père » des organoboranes et Prix Nobel de chimie en 1979, Herbert Charles Brown et son collaborateur George Zweifel ont établi que le produit dit

⁸⁹⁹ SINGLETON, D. A. *et al.* « Mechanism of Ene Reactions of Singlet Oxygen. A Two-Step No-Intermediate Mechanism », *Journal of the American Chemical Society*, 125, 2003, pp. 1319-1328.

⁹⁰⁰ *Ibid.*, p. 20910.

« Markovnikov » (noté « 25b » sur la figure précédente) représente 6 à 7 % des produits formés⁹⁰¹. Ils évoquent un état de transition à quatre centres (noté TS_{24→25 a ou b}) pour expliquer la « régiosélectivité »⁹⁰² de cette réaction. Cette hypothèse est cohérente avec les résultats de calculs menés ultérieurement par l'équipe de Graham⁹⁰³. Ces calculs font donc partie d'un ensemble de travaux qui, par entrelacements multiples, stabilisent le savoir qui émerge. Glenn Graham et ses collaborateurs utilisent des modèles de chimie quantique qui tiennent compte des corrélations de configurations électroniques. Le terme « configuration » décrit la combinaison linéaire de déterminants de Slater utilisée pour la fonction d'onde. En termes de spécification de l'occupation des orbitales (par exemple 1s² 2s² 2p³...), le mot « interaction » signifie le mélange (interaction) de différentes configurations électroniques (états). Au discours de Brown et Zweifel qui relie atomes et molécules se substitue un discours dans lequel les « parties » envisagées sont des « états » différents de la molécule. Le registre tout/partie change d'attributs et de modèles corrélatifs. Ces méthodes sont très différentes, voire totalement hétérogènes, entre elles⁹⁰⁴. La négociation ne fait que commencer ! En effet, Daniel Singleton et Yatsandra Oyala ont publié, en 2009, une étude relative à l'hydroboration suivie d'une oxydation du dérivé deutéré du propène suivant :

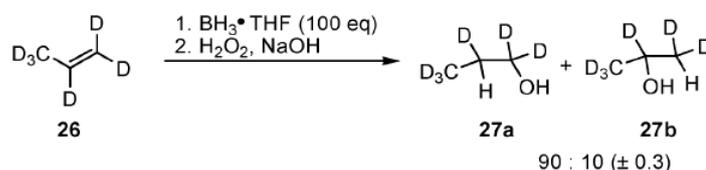


Figure 64 : Stabilisation et inter-comparaison : quand l'émergence devient un problème⁹⁰⁵.

⁹⁰¹ BROWN, H. C. & ZWEIFEL, G. « Hydroboration. VIII. Bis-3-methyl-2-butylborane as a Selective Reagent for the Hydroboration of Alkenes and Dienes », *Journal of the American Chemical Society*, 83, issue 5, 1961, pp. 1241-1246.

⁹⁰² Une réaction chimique est dite régiosélective si l'un des réactifs ou des intermédiaires réactionnels réagit préférentiellement avec certains sites d'un autre réactif parmi plusieurs possibilités, conduisant majoritairement à un ou plusieurs produits parmi plusieurs possibles.

⁹⁰³ GRAHAM, G. D., MARYNICK, D. S., LIPSCOMB, W. N. « Effects of Basis Set and Configuration Interaction on the Electronic Structure of Methylolithium, with Comments on the Nature of the C-Li Bond », *Journal of the American Chemical Society*, 102, 1980, pp. 4572-4578.

⁹⁰⁴ Contrairement à la méthode Hartree-Fock, la configuration d'interaction utilise une fonction d'onde variationnelle (je définirai ce terme ultérieurement) qui est une combinaison linéaire de fonctions d'état de configuration construite à partir des orbitales de spin afin de tenir compte de la corrélation électronique (non-indépendance des fonctions de distribution des électrons dans une molécule). Bref, retenons ici qu'il s'agit d'une méthode quantique basée sur la notion de fonction d'onde et qui, en respectant l'approximation de Born-Oppenheimer, tient compte de plusieurs configurations électroniques pour penser la répartition des électrons dans une molécule.

⁹⁰⁵ OYOLA, Yatsandra & SINGLETON, Daniel A. « Dynamics and the Failure of Transition State Theory in Alkene Hydroboration », *Journal of the American Chemical Society*, 131, 2009, pp. 3130-3131.

Ils se placent à une température égale à 21°C avec un large excès de trifluoroborane (BF₃) dans le tétrahydrofurane anhydre. Cet excès est un compromis qui permet de limiter la réaction du produit intermédiaire formé avec le bore sur la double liaison carbone-carbone du corps deutéré initial. Dans ces conditions, et après une oxydation utilisant l'eau oxygénée (H₂O₂) en milieu basique (solution aqueuse de soude), extractions et lavages, la RMN du deutérium permet d'établir que le mélange de produits formés contient 10% du composé Markovnikov et 90% du produit intéressant. En faisant l'hypothèse que le modèle des états de transition est applicable, ils trouvent qu'une différence d'énergie, notée $\Delta\Delta G^\ddagger$, comprise entre 1,1 et 1,3 kilocalorie par mole (kcal/mol) entre les deux états de transition postulés par Brown et Zweifel.

Ils utilisent une méthode quantique totalement différente de la méthode d'interaction de configuration proposée par Graham et se placent, au contraire, dans le cadre de la théorie de la densité fonctionnelle (« DFT » en anglais). La fonction d'onde moléculaire est remplacée par une « fonctionnelle » d'énergie (une fonction dont la variable est une fonction, en l'occurrence l'énergie potentielle). La notion d'orbitale atomique n'a plus de sens, schématiquement l'espace moléculaire est divisé en petits cubes et il s'agit de déterminer la densité électronique en chaque point en usant, avec tact, d'approximations et de savoir-faire divers. Je développerai plus tard l'approche DFT, retenons simplement ici qu'un autre cadre de la chimie quantique est utilisé pour étudier la même émergence d'un produit et expliquer une même sélectivité.

Singleton et Oyala cherchent à calculer la différence d'énergie $\Delta\Delta G^\ddagger$ en utilisant des fonctionnelles mises au point, nous verrons comment un peu plus tard, pour modéliser des réactions en phase gazeuse. Je rappelle que l'hydroboration étudiée a lieu en phase liquide. Choix surprenant, non ? A partir de là, ils associent chaque fonctionnelle à un ensemble de fonctions mathématiques (appelées « bases » de calcul). Le couple {fonctionnelle-bases de calcul} a été testé et adapté à l'étude d'un effet donné (effet de polarisation, description de tel ou tel atome dans la molécule, etc.) pour un type de molécule particulier, et ce après de multiples essais et erreurs et comparaisons. Les méthodes qui permettent de faire converger les calculs, bref de minimiser l'énergie, sont aussi bariolées et leur choix dépend de stratégies locales acquises avec la pratique. Ce faisant, ce couple {fonctionnelle-bases de calcul} résulte d'un travail difficile de stabilisation tout aussi dense que celui mené par les chimistes qui font du contrôle qualité. Tous ces choix impliquent le savoir-faire et les connaissances des chimistes par rapport aux molécules étudiées. Ils vont alors déterminer l'écart $\Delta\Delta G^\ddagger$ entre les

états de transition 1^\ddagger et 2^\ddagger représentés ci-dessous et résultant de la formation préliminaire du complexe « 3 » :

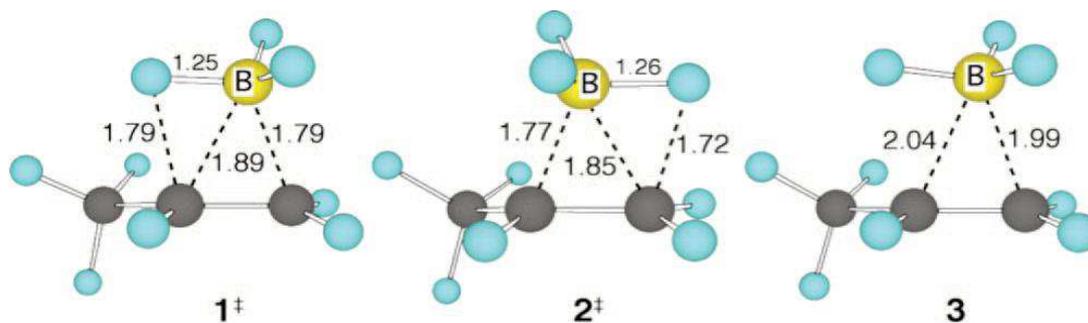


Figure 65 : Structures jugées pertinentes en fonction du savoir précédemment stabilisé⁹⁰⁶.

Ils obtiennent les résultats suivants qui permettent d'établir que la répartition attendue devrait être, non pas de 90% contre 10 %, mais de 98 à 99% contre 1 à 2% du produit majoritaire « anti-Markovnikov » par rapport à l'autre produit minoritaire. Le modèle des états de transition ne permet pas de rendre compte de la sélectivité établie par RMN. Le tableau suivant montre la gamme très variée de couples {fonctionnelle-bases} utilisables. La stratégie étant de stabiliser un résultat numérique *acceptable* par le biais de plusieurs couples dont les chimistes savent, par expérience, qu'ils peuvent convenir, plus ou moins, à la situation moléculaire étudiée :

Table 1. Calculated $\Delta\Delta E^\ddagger$ or $\Delta\Delta G^\ddagger$ for Transition Structures 1^\ddagger versus 2^\ddagger for the Hydroboration of Propene with BH_3

Method/Basis Set	$\Delta\Delta E^\ddagger$ or $\Delta\Delta G^\ddagger$ (kcal/mol)
B3LYP/6-31G*	2.4 ^b
G3	2.4 ^b
CBS-QB3	2.3 ^b
CCSD(T)/cc-pvtz ^c	2.4 ^a
CCSD(T)/aug-cc-pvtz ^c	2.4 ^a
CCSD(T)/cc-pvqz ^c	2.4 ^a
CCSD(T)/aug-cc-pvqz ^c	2.4 ^a
BD(TQ)/aug-cc-pvdz ^c	2.6 ^a
CCSD(T)/extrapolated to infinite basis + enthalpy correction - $T\Delta S$	2.5 ^{b,d}
Experiment (assuming transition state theory)	1.1-1.3

^a $\Delta\Delta E^\ddagger$ (as potential energy). ^b $\Delta\Delta G^\ddagger$ at 25 °C including harmonic enthalpy and entropy estimates based on the unscaled frequencies. ^c Single point calculations on the CCSD(T)/aug-cc-pvdz structures. ^d MP4/cc-pvdz frequencies were used in the enthalpy and entropy estimates.

Figure 66 : Travail de tissage. L'hétérogène, l'émergent et le stabilisé⁹⁰⁷.

⁹⁰⁶ *Ibid.*, p. 3130.

A partir de là, ils interprètent cet écart énergétique et utilisent leur savoir pour éliminer des causes probables en quantifiant les effets qu'ils provoquent par des méthodes utilisant des couples spécifiques de fonctionnelles et de bases. Il s'agit d'un tissage dans un tissage, bref d'une mise en abîme de procédures de stabilisation. Ils vont ainsi supprimer des sources d'erreurs liées à des incertitudes relatives aux calculs de la différence d'énergie $\Delta\Delta G^\ddagger$, et aux effets entropiques, isotopiques, tunnel, ou de solvant, la faible dépendance par rapport à la température ou à la structure de l'alcène de départ.

L'étude des effets de solvant est intéressante. J'ai indiqué qu'ils travaillaient sur un modèle qui traite de molécules en phase gazeuse et qui permet de réduire, voire d'éliminer, l'influence du milieu associé. La marge d'erreur impliquée par cette hypothèse est estimée, pour ce type de molécule, sur la base d'un raisonnement inductif impliquant la comparaison de cas bien répertoriés par les chimistes. La connaissance des écarts liés à l'hypothèse permet aux chimistes d'estimer fiablement la valeur énergétique correspondante en milieu non gazeux. L'intégration du milieu associé par inclusion d'un modèle le présentant dans le cadre opératoire précédent marque l'entrée en matière du troisième niveau utile à la description.

Pour intégrer ce dernier, plusieurs techniques sont utilisables. Pour l'heure, retenons que le solvant peut avoir un effet lié à sa polarité dont l'importance peut être évaluée en faisant intervenir des champs auto-cohérents (une autre méthode quantique qui utilise des orbitales moléculaires : le nombre de méthodes ne cesse de croître) et une base appropriée. La valeur du résultat, dont la signification est discutée relativement à la situation, permet d'écarter cette hypothèse. Le solvant peut aussi intervenir directement comme substituant qui se fixe sur le trifluoroborane BF_3 comme dans le cas 4^\ddagger de la figure suivante :

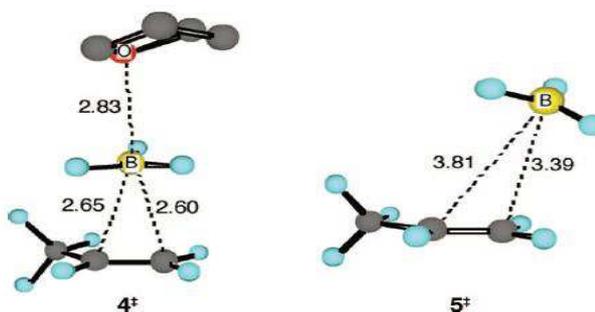


Figure 67 : Affinage du modèle, rôle du solvant en associant d'autres outils de calcul hétérogènes⁹⁰⁸.

⁹⁰⁷ *Ibid.*

⁹⁰⁸ *Ibid.*, p. 3131.

Un autre couple {fonctionnelle-base} est utilisé et est optimisé en utilisant une méthode de minimisation d'énergie efficace pour ce type de calcul. Il devient possible de rendre compte d'une régiosélectivité en mesurant la valeur $\Delta\Delta G^\ddagger$ entre les composés 4^\ddagger et 5^\ddagger de la figure précédente. Le résultat ne colle toujours pas avec l'application du modèle de l'état de transition. L'utilisation du composé 5^\ddagger est justifiée par le savoir-faire acquis lors des calculs antérieurs et par inter-comparaison. Le travail de réticulation est intense et force l'admiration. A ce point de leur enquête, les auteurs font appel à la dynamique moléculaire et à la notion de trajectoire directe pour rendre compte du rapport quantitatif entre produits formés. Ce modèle est indépendant de celui de l'état de transition et donc du modèle RRKM.

La formation du composé 3 se fait très facilement et l'excès qu'il possède lui permettrait, selon les auteurs, de franchir directement les trajectoires qui le mènent aux produits sans qu'un équilibre thermique n'ait lieu par échange avec le solvant. Ils proposent ainsi leurs calculs de dynamique tout en les hybridant par association avec des fonctionnelles de densité choisies sur mesure en fonction du point de départ du calcul de la trajectoire (3, 4^\ddagger ou 5^\ddagger) et de leur environnement supposé (avec ou sans molécules de solvant autour d'eux). Selon que le composé 5^\ddagger soit supposé à l'état gazeux ou entouré de molécules de tétrahydrofurane (typiquement 18 dans un volume cubique type d'arête égale à 18 \AA^{909}), le modèle n'est pas le même. Par ailleurs, la durée d'évolution du composé est prise en compte, elle se situe typiquement entre 500 et 8500 femtosecondes⁹¹⁰. Un certain pourcentage de types de trajectoire permet de rendre compte, selon la durée invoquée, des résultats expérimentaux, de façon bien plus fiable, que le modèle de l'état de transition :

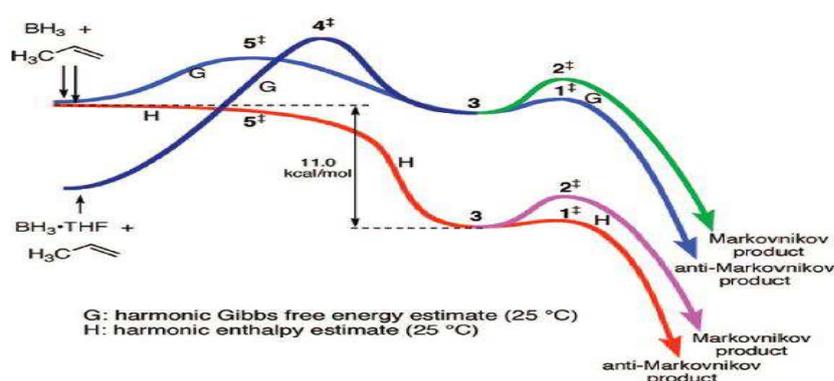


Figure 68 : De modèle de l'état de transition à celui de trajectoires dynamiques⁹¹¹.

⁹⁰⁹ 1 Å correspond à 10^{-10} m. Dimension caractéristique de ce type de savoir chimique.

⁹¹⁰ Il est rappelé que 1 femtoseconde correspond à 10^{-15} s.

⁹¹¹ OYOLA, Yatsandra & SINGLETON, Daniel A. « Dynamics and the Failure of Transition State Theory in Alkene Hydroboration », *op. cit.*, p. 3131.

Le scénario n'est pas terminé ! Mais marquons une petite pause : où en sommes-nous ? Nous sommes arrivés à un point situé très loin d'un affrontement entre sciences, entre la chimie et la chimie quantique d'une part, et la physique et la mécanique quantique de l'autre. L'émergence en général est devenue un problème à résoudre, local, signifiant, et dont la résolution reste un enjeu : l'apparition sélective d'un produit, la manifestation contextuelle d'une propriété-caractérisation. Un tout, ses parties et son milieu associé ont, pour être mis en relation, besoin que des réquisits bien particuliers soient pris en charge par des modèles locaux hautement composites.

Il ne s'agit même plus de réduction au sens d'une construction mais d'une intelligence des situations, d'une forme de tact et de stratégies de stabilisation. Il s'agit d'assembler des modèles hétérogènes avec le ciment des multiples caractérisations empiriques. C'est l'ensemble qui prend provisoirement sens et qui stimule les recherches ultérieures, la mise au point de nouvelles préparations technoscientifiques. A la réduction-construction de Ramsay répond en échos l'émergence-stabilisation de réseaux qui donnent corps à des pratiques de résolution de problèmes.

Si vous changez le moindre détail, une fonctionnelle, une méthode de minimisation, une base de calcul, un type de fonction d'onde, le modèle du solvant, la durée d'expérience, le seuil de signification, et j'en passe inévitablement, tout devra alors être refait, repositionné corrélativement, réévalué, sans pour autant que l'objectif soit forcément atteint !

Le mixte empirico-théorique qui enchevêtre le tout, des parties à définir au cas par cas, et le solvant, a une efficacité circonscrite. Il n'est pas *la* solution mais *une* solution à *un* problème qui concerne un corps inédit ou ses propriétés-caractérisations *du point de vue de la démarche cognitive engagée*.

Un épistémologue prend ici une leçon d'humilité : un modèle ne se définit pas en contraste avec une théorie, et ce y compris dans les sciences dites « hypothético-déductives ». Comme l'écrit Isabelle Stengers à propos des modèles de l'évolution des espèces vivantes :

« Le modèle se définit plus par ses simplifications, ou par des hypothèses *ad hoc*. Il ne correspond plus à une pratique dont l'enjeu est de « prouver » - puisque la validité d'une quelconque preuve ne vaudra de toute façon que pour « tel cas ». Il s'agit plutôt de mettre en tension problématique ce que requiert le modèle et ce qu'apprend le terrain. Un modèle, en désignant ses réquisits, fait un pari et prend un risque : ce qu'il requiert de la réalité est nécessaire et suffisant pour « raconter » ce qu'il ambitionne de mettre en scène. »⁹¹²

⁹¹² STENGERS, Isabelle. « La vie et l'artifice : visages de l'émergence », in *Cosmopolitiques II*, op. cit., pp. 255-256.

Il me semble que cette conclusion n'en reste pas moins pertinente en chimie et chimie quantique, *pour autant que* l'épistémologue se donne les moyens de mener une enquête détaillée en abandonnant la « position de juge » qui s'affranchirait du terrain. Réquisits, ai-je écrit ? Justement, revenons à notre scénario à ce propos.

Peu après que soient publiés les travaux d'Oyala et Singleton, Donald Truhlar, expert mondialement reconnu pour ses élaborations de fonctionnelles et ses études quantiques de la réactivité chimique, a proposé avec ses collaborateurs un autre modèle qui permet de rendre compte du rapport des proportions de produits obtenus lors de l'hydroboration⁹¹³. Il s'agit du modèle CCNM⁹¹⁴ qui ne tient pas compte de simulations de trajectoires dynamiques dépendantes du temps. Ce modèle requiert de diviser l'ensemble des molécules participant à la réaction en deux sous-ensembles : les réactifs en équilibre thermique qui peuvent être modélisés par le modèle RRKM (qui inclut, je l'ai signalé, le modèle de l'état de transition) et des molécules « chaudes » (« hot molecules »). Les molécules à l'état d'équilibre thermique éliminent l'excès d'énergie par collision avec les molécules de solvant ou par redistribution selon des modes de vibration internes. Les molécules « chaudes » conservent, au contraire, cet excès d'énergie sous la forme d'une énergie de translation qui leur permet de franchir facilement les faibles barrières d'énergie pour donner les produits. Ce passage dépend de la forme locale de la surface d'énergie potentielle qui doit présenter un goulot d'étranglement (« a dynamical bottleneck » en anglais). Ces molécules sont décrites par un espace de phases non statistique car l'énergie de translation n'est pas répartie entre des valeurs discontinues liées aux interactions avec le solvant. Ce modèle donne des résultats satisfaisants en accord avec les incertitudes expérimentales. Les deux modèles, celui de Truhlar et de ses collaborateurs et celui d'Oyala et Singleton, supposent que les molécules ne sont pas toutes en équilibre thermique. Un troisième modèle, proposé par David Glowacki et ses collaborateurs⁹¹⁵, suppose que toutes les molécules sont à l'équilibre thermique mais que certains ensembles de molécules ont des énergies plus élevées que d'autres. Ce modèle rejette le recours aux effets dynamiques et mélange une version du modèle RRKM avec un modèle

⁹¹³ ZHENG, J., PAPAIAK, E., TRUHALR, D. G. « Phase space prediction of product branching ratios: canonical competitive nonstatistical model », *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131, issue 43, pp. 15754- 5760.

⁹¹⁴ « Canonical competitive nonstatistical model » en anglais. Il s'agit d'un modèle hybride articulant un modèle non statistique de l'espace des phases des composants directs d'une réaction chimique avec une variante variationnelle (méthode de minimisation de l'énergie utilisant le théorème des variations) de la théorie de l'état de transition appliquée pour les composants indirects de la réactions. Bref, un modèle fait sur mesure pour ce type de réaction chimique et le type de surface d'énergie potentielle qui lui est associé le plus souvent. Il s'agit, encore et toujours, d'un tissage bariolé produit en vue de résoudre un problème.

⁹¹⁵ GLOWACKI, David. R. *et al.* « Alkene Hydroboration: Hot Intermediates That React While They Are Cooling », *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 132, issue 39, 2010, pp. 13621-13623.

ME⁹¹⁶ des fréquences de vibration des molécules. Selon ce dernier, il existe un régime de vibration fort où le nombre de collisions est très élevé et pour lequel l'intermédiaire réactionnel élimine son excès d'énergie par différents modes de relaxation, et un régime plus faible pour lequel la réaction chimique est plus rapide que la relaxation d'énergie. Ce modèle « colle » bien avec l'expérience en ce qui concerne la dépendance du rapport des quantités de produit en fonction de la température, à condition que les molécules soient bien toutes à l'équilibre thermique.

L'affaire suit son cours et l'issue est indéterminée. D'autres faits expérimentaux laisseraient entendre que la dynamique n'est pas statistique. Par ailleurs une exploration plus complète de la topologie de la surface d'énergie potentielle semble *requise*, selon Rehbein et Carpenter, afin de pouvoir trancher à propos du rôle éventuel d'une zone de bifurcation « VRI ». Ces deux auteurs font référence à des cas de figure où le produit le moins stable a été formé afin de remettre en question l'idée que la forme de la surface d'énergie potentielle est seule responsable d'évènements de bifurcation. Les chercheurs apprennent donc à poser de nouvelles questions et à penser, à nouveaux frais, la sélectivité d'une réaction chimique à laquelle les questions de la réactivité et de l'émergence sont étroitement liées dans ce cadre de travail.

La pertinence des modèles hybrides tient donc aux réquisits, « à ce que le modèle prend le risque de considérer comme donné de manière stable pour pouvoir procéder. »⁹¹⁷ La question de savoir comment le problème est posé, en termes d'interactions de configurations, de molécules « chaudes » ou « froides », d'états de transition ou de zone de bifurcation, fait partie de ce que le modèle doit explorer. Ce faisant, les chimistes articulent moult réquisits issus de pratiques différentes localement stabilisées. Comme l'écrit Isabelle Stengers :

« Le modèle d'émergence tente d'articuler ce dont il envisage l'émergence avec des réquisits qui relèvent d'autres pratiques, c'est-à-dire des réquisits dont la signification est au départ relativement indéterminée dans leur rapport avec la situation dont ils sont, hypothétiquement, une condition peut-être nécessaire, en tout cas non suffisante. »⁹¹⁸

Passant de la question des résultats des modèles pour expliquer les proportions des corps obtenus lors de cette réaction d'hydroboration à celle du problème posé par les équations et les outils quantiques ou semiclassicals utilisés, les chercheurs déplacent leur réflexion en focalisant leur attention sur *le comment* de la sélectivité chimique, d'une réactivité, d'un corps

⁹¹⁶ « Master Equation » en anglais.

⁹¹⁷ STENGERS, Isabelle. « La vie et l'artifice : visages de l'émergence », in *Cosmopolitiques II*, op. cit., p. 257.

⁹¹⁸ *Ibid.*, p. 260.

ou d'une propriété-caractérisation émergents. Il ne s'agit pas de « réduire », quel qu'en soit le sens parmi ceux que j'ai évoqués, une molécule à ses atomes ou l'inverse, il s'agit de relier ces trois niveaux au prix d'une négociation difficile, provisoire et susceptible d'être redéfinie. Faut-il déplorer, avec la nostalgie d'une adéquation au réel perdue, ce que certains considèrent n'être qu'un immense bricolage ? Certainement pas ! La problématisation de la question de l'émergence soulève la question, posée par Deleuze et Isabelle Stengers, de « la vérité du relatif » et celle posée par Bruno Latour de la coexistence de types de vérité différents qu'il s'agit d'apprendre à respecter, ni plus ni moins. Ces considérations sont forcément pratiques et politiques et devront être rattachées, à un moment ou à un autre, à la notion de valeur. J'ai déjà entrepris ce raccordement, je le poursuivrai dans la dernière partie de la thèse.

Les chimistes réfléchissant sur leur activité ont compris tout cela car ils résolvent des problèmes précis liés à la nouveauté des corps qu'ils créent et parce que les normes environnementales qui contraignent leur action sont de plus en plus exigeantes. L'émergence est de fait problématisée en chimie (et en chimie quantique) et dépend de plus des modes d'accès qui permettent de « réinventer », sans cesse, l'eau ou tout corps chimique. L'émergence est donc doublement plurielle dans ce cadre d'activité. Elle le devient en tant que problème et se renouvelle avec les modes d'accès. Nous ne sommes pas très loin de la définition du lithium proposée par Peirce...

Les chimistes ont compris cela, ai-je écrit à l'instant ? En témoigne ce passage extrait d'un texte récent de Brian Sutcliffe et Guy Woolley, chimistes théoriciens qui ont toujours interrogé leur pratique :

« En d'autres termes, nous ne devrions pas nous attendre à ce qu'il y ait des liens utiles entre la théorie quantique d'une molécule isolée (qui est ce à quoi l'hamiltonien coulombique se réfère) et le traitement quantique de molécules individuelles, tel qu'il est mené usuellement dans le cadre de la chimie où les interactions persistantes (dues à un champ électromagnétique quantifié ou la présence d'autres molécules dans le milieu) et les températures finies constituent la norme. La pratique d'usage qui, en chimie computationnelle, utilise les calculs d'énergie électronique en fixant la configuration nucléaire afin de définir une surface d'énergie potentielle à partir de laquelle le problème du mouvement des noyaux est résolu d'un point de vue quantique, est une pratique qui est bien définie mathématiquement. Le traitement conventionnel qui consiste à traiter formellement les noyaux identiques comme s'ils étaient des particules identifiables, quand cela s'avère justifié d'un point de vue chimique, a permis le développement d'un compte-rendu cohérent et progressif d'une bonne part des expérimentations chimiques. Mais il ne dérive pas d'approximations continues des solutions propres de l'équation de Schrödinger obtenues pour l'hamiltonien coulombique moléculaire ; les données empiriques sont essentielles pour que ce calcul soit possible. L'énorme succès de la pratique usuelle serait peut-être mieux compris s'il était considéré comme tributaire de la perspicacité et de

l'ingéniosité des praticiens qui inventent des variantes efficaces de la théorie quantique adaptées à la chimie. »⁹¹⁹

Comment ne pas penser en lisant ce passage à ce que Nancy Cartwright écrivait déjà, dans son livre *How the laws of physics lie*, à propos de la physique quantique elle-même :

« Mon point de vue essentiel est que les équations fondamentales ne régissent pas le comportement des objets dans la réalité mais seulement à l'intérieur des modèles (p. 129) (...) L'hamiltonien que nous étudions ici n'est pas celui du moindre atome d'hydrogène réel. Les atomes d'hydrogène réels apparaissent dans un environnement, comme par exemple un récipient très froid ou une molécule de benzène, et les effets de l'environnement devraient être traduits formellement au niveau de l'hamiltonien. Mais au lieu de cela, nous étudions un atome hypothétiquement isolé. Nous espérons que, plus tard, nous serons capables de regrouper cet hamiltonien avec d'autres dans le but de recréer les circonstances dans lesquelles un atome se trouve réellement. (p. 137) »⁹²⁰

Les philosophes de la chimie auraient pu commencer leur travail, non pas en inspectant certains formalismes chimiques quantiques en vue d'en souligner l'irréductibilité à la physique, mais en regardant, en premier lieu et avec insistance, ce que font, au quotidien, les physiciens qui travaillent avec les équations de la physique quantique. La source de laquelle ils cherchent à se déprendre, serait-elle, elle-même, « impure », au sens où Bernadette Bensaude-Vincent et Jonathan Simon utilise ce terme⁹²¹ ? Et si tout ce travail, tout à fait respectable au demeurant, reposait sur l'idée, refusée pour la chimie mais curieusement

⁹¹⁹ SUTCLIFFE, B. T. & WOOLLEY, R. G. « On the Quantum Theory of Molecules », *Journal of Chemical Physics*, vol. 137, issue 22, Special Topic: Nonadiabatic Dynamics, 22A544, 2012, <http://dx.doi.org/10.1063/1.4755287> : « In other words one should not expect useful contact between the quantum theory of an *isolated* molecule (which is what the eigenstates of the Coulombic Hamiltonian refer to) and a quantum account of *individual* molecules, as met in ordinary chemical situations where *persistent interactions* (due to the quantized electromagnetic field, other molecules in the bulk media) and finite temperatures are the norm. The usual practice in computational chemistry in which clamped-nuclei electronic energy calculations are used to define a potential energy surface upon which a quantum mechanical nuclear motion problem is solved, is a practice that is well defined mathematically. The conventional account, treating formally identical nuclei as identifiable particles when it seems chemically prudent to do so, has enabled a coherent and progressive account of much chemical experience to be provided. But it is not derived by continuous approximations from the eigensolutions of the Schrödinger equation for the molecular Coulombic Hamiltonian, requiring as it does an essential empirical input. The tremendous success of the usual practice might perhaps be best regarded as a tribute to the insight and ingenuity of the practioners for inventing an effective variant of quantum theory for Chemistry. » (Ma traduction)

⁹²⁰ CARTWRIGHT, N. *How the laws of physics lie*, *op. cit.*, pp. 129 ; 137 : « My basic view is that fundamental equations do not govern objects in reality; they govern only objects in models. (p. 129) (...) The Hamiltonian we learn here is not that for any real hydrogen atom. Real hydrogen atoms appear in an environment, in a very cold tank for example, or on a benzene molecule; and the effects of the environment must be reflected in the Hamiltonian. What we study instead is a hypothetically isolated atom. We hope that later we will be able to piece together this Hamiltonian with others to duplicate the circumstances of an atom in its real situation (p. 137) » (Ma traduction)

⁹²¹ BENSAUDE-VINCENT, Bernadette & SIMON, Jonathan. *Chemistry. The Impure Science*, *op. cit.*

acceptée à propos de la physique, qu'il existerait un domaine théorique de la science qui serait totalement composé d'*essences non instituées*⁹²² ?

La pratique des physiciens eux-mêmes conduit à remettre ce scénario en question. La théorie en physique est sans cesse négociée, la vision logothéorique ne tient pas, y compris dans le domaine favori des épistémologues. Cartwright a toujours insisté sur les démarches d'approximation proposées par les physiciens eux-mêmes et sur le rôle des négociations entre la manière dont le formalisme traduit le problème et la manière dont les résultats obtenus par les préparations technoscientifiques obligent à le résoudre. Aux débats animés qui entourent le « mystère » de la mesure, elle répond en substance :

« Nous préparons chaque jour dans nos laboratoires des milliers d'états différents par l'intermédiaire de centaines de méthodes différentes. Le paquet d'onde est réduit dans chacun de ces cas. Les mesures ne sont alors pas les seuls points que l'équation de Schrödinger échoue à rendre compte. Toute préparation expérimentale réussie le permettra. »⁹²³

La « loi » a besoin de précisions supplémentaires qui lui confèrent sa pertinence. Nancy Cartwright a de plus souligné que les dispositifs expérimentaux quantiques confèrent aux échanges énergétiques un rôle causal qui n'apparaît pas dans le formalisme de la mécanique quantique. Dans le sillon de Cartwright, Isabelle Stengers évoque le « double jeu » des physiciens⁹²⁴. Ils font comme si l'équation de Schrödinger décrivait bel et bien une situation « objective » lorsqu'ils font intervenir des agents sur lesquels ils raisonnent comme s'ils existaient indépendamment de la mesure alors qu'ils recourent, en permanence, à des approximations physico-mathématiques dans le seul but de sauvegarder certains traits quantiques pertinents⁹²⁵ ! En reprenant le vocabulaire proposé par Bruno Latour⁹²⁶, Isabelle Stengers qualifie de « faitiche » physico-mathématique l'espace d'Hilbert dans la mesure où son existence autonome est reconnue alors qu'en pratique le sens des grandeurs observables est négocié et est soumis à conditions :

⁹²² J'utilise ici délibérément le vocabulaire proposé par Bruno Latour (par exemple dans *Politiques de la nature. Comment faire entrer les sciences en démocratie ?*, Edition La découverte, 2^{ème} édition, 2004 [1999]) pour insister sur le fait que ces « essences » sont le résultat d'un processus de « composition progressive d'un monde commun ».

⁹²³ CARTWRIGHT, N. *How the laws of physics lie*, op. cit., p. 174 : « In our laboratories we prepare thousands of different states by hundreds of different methods every day. In each case a wave packet is reduced. Measurements, then, are not the only place to look for a failure of the Schroedinger equation. Any successful preparation will do. » (Ma traduction)

⁹²⁴ STENGERS, Isabelle. « Mécanique quantique : la fin du rêve », in *Cosmopolitiques II*, op. cit., pp. 70-83.

⁹²⁵ *Ibid.*, p. 79.

⁹²⁶ LATOUR, Bruno. *Petite réflexion sur le culte moderne des dieux faitiches*, Les empêcheurs de penser en rond, Paris, 1996.

« L'espace de Hilbert constitue certainement un « faitiche menteur », *mais c'est un mensonge très intéressant* au sens où il a été capable de mettre en scène les procédures, d'inviter aux approximations, grâce auxquelles la pratique peut acquérir sa signification. C'est cette invite, cette pertinence du formalisme quantique comme guide et non pas comme loi, qui se perd avec les tentatives d'aller « au-delà » de la fonction d'onde. »⁹²⁷

Au-delà de l'affrontement entre sciences et d'une réflexion en général à propos de l'émergence, se profile, à la fois ouverte et exigeante, une problématisation du problème de la question de l'émergence en chimie quantique. Je propose d'en explorer deux aspects en insistant d'abord sur le lien qu'entretiennent les formalismes et les concepts de la chimie quantique avec la question de l'émergence, puis en complétant ensuite l'étude de la modélisation qui a été amorcée dans ce paragraphe. Je montrerai comment sont obtenus les résultats en prenant soin, à chaque instant, de relier ces démarches au problème que pose localement l'émergence d'un corps et de ses propriétés-caractérisations.

L'étude des formalismes doit être complétée par la prise en compte des essais et des erreurs des praticiens au fil de leurs démarches d'investigation. Les publications ne laissent pas apparaître ces étapes, elles n'expriment pas cet aspect du travail, pas plus que ne le font les manuels et traités théoriques ou la plupart des conférences. L'espace de communication exploré par les philosophes de la chimie est souvent un espace lissé et normalisé. Il reflète les travaux publiés, bref le résultat jugé intéressant et recevable des sciences. Il ne concerne pas la chimie quantique en train de se faire, la croissance des méthodes, leurs traductions, leur dépassement, une quelconque problématisation des travaux et la résolution qui en découle parfois. C'est tout le danger d'une étude portant uniquement sur le langage et les formalismes, quelles que soient les différences philosophiques que j'ai résumées.

Diderot nous a pourtant mis en garde, et ce bien avant le « tournant pratique » de la philosophie contemporaine. Selon lui, l'étude de la chimie consiste à explorer ce que font les chimistes et ce qui est en jeu lorsque le savoir et le savoir-faire des chimistes se déplacent d'une pratique à une autre ou d'un lieu à un autre. Il s'agit de caractériser les techniques chimiques du point de vue de leurs objectifs et relativement aux sites locaux d'activités⁹²⁸. Ainsi Diderot nous propose-t-il une image de la chimie adoptant sans cesse de nouvelles techniques et déplaçant les frontières qui la séparent des autres sciences. C'est typiquement cet aspect dynamique de la chimie quantique et cette remise en question des partages convenus entre sciences que Kostas Gavroglu et Anas Simões ont toujours abordés dans leurs

⁹²⁷ STENGERS, Isabelle. « Mécanique quantique : la fin du rêve », in *Cosmopolitiques II*, op. cit., p. 94. L'italique marque l'insistance de l'auteure.

⁹²⁸ DIDEROT, Denis. *Pensées sur l'interprétation de la nature*, op. cit.

travaux. Ils montrent en effet à quel point la chimie quantique n'est pas plus réductible à la physique qu'à la chimie mais constitue, au contraire, une spécialité scientifique à part entière qui enchevêtre, de façon inédite, la chimie et la physique, des mathématiques fondamentales et appliquées, ainsi que des techniques d'ingénierie informatique⁹²⁹. Leur dernier livre, *Neither Physics nor Chemistry*, prolonge et élargit leurs recherches antérieures qui ont permis d'établir que la chimie quantique est le résultat d'une convergence de traditions scientifiques hétérogènes⁹³⁰. Il est temps de revenir à présent sur les travaux de « chimie quantique ».

5.2 Les formalismes et la question de l'émergence

Je vais prendre l'exemple du modèle des orbitales moléculaires proposé par Mulliken afin d'illustrer cette dépendance du formalisme et du langage par rapport à la question de l'émergence.

5.2.1 Etude d'une traduction des formalismes : Orbites et orbitales moléculaires

➤ *Fondements empiriques*

Les spectroscopies et l'astronomie sont largement implantées dans les universités américaines dès les années vingt et ont conduit à la constitution d'un ensemble vaste de savoir-faire et de connaissances des spectrogrammes. Le renoncement à la course théorique à l'atome face aux rivaux européens va accélérer cet état de fait⁹³¹. Un collectif de chercheurs regroupant Kemble et Birge (université de Berkeley), Loomis (New-York), Colby (Michigan), et Page (Yale) rédige un rapport faisant l'état des lieux des recherches spectrales relatives aux molécules diatomiques⁹³². Ils adressent ce rapport au *National Research Council* qui octroie dès lors de nombreuses bourses pour favoriser l'expansion de ce domaine prometteur.

⁹²⁹ SIMÕES, Ana & GAVROGLU, Kostas. *Neither Physics, nor Chemistry. A History of Quantum Chemistry*, *op. cit.*

⁹³⁰ SIMÕES, Ana. *Converging trajectories, diverging traditions: chemical bond, valence, quantum mechanics and chemistry, 1927-1937*. Ph.D. dissertation, University of Maryland, 1993. SIMÕES, Ana & GAVROGLU, Kostas. « Different legacies and common aims: Robert Mulliken, Linus Pauling and the origins of quantum chemistry », in *Conceptual perspectives in quantum chemistry*, CALAIS, J.L. & KRYACHKO, E.S. (Eds.), Kluwer Academic Press, Netherlands, 1997.

⁹³¹ KOHLER, R. K. *Partners in Science. Foundations and Natural Scientists, 1900-1945*, University of Chicago Press, 1991.

⁹³² KEMBLE, E.C., BIRGE, R.T., COLBY, W.F., LOOMIS, F.W., and PAGE, L. « Molecular spectra in gases », *National Research Council*, 11, 1926, pp 1-358.

Arnold Sommerfeld ainsi que de nombreux chercheurs pensent que les spectres ultraviolet et visible sont liés aux configurations électroniques des molécules ainsi qu'à leur état de vibration et de rotation. La rotation et la vibration des molécules sont étudiées par l'intermédiaire des spectres moléculaires tandis que la configuration électronique des molécules est étudiée indépendamment par les chimistes, sans qu'aucun lien formel ne soit établi entre la théorie de valence et l'étude des spectres. L'objectif de beaucoup de chercheurs est de proposer un modèle moléculaire qui rende compte des différents résultats expérimentaux de la spectroscopie et de la chimie.

En 1923, Gilbert Newton Lewis publie son célèbre livre *Valence and the structure of molecules*⁹³³ qui connaît un profond retentissement dans la communauté des chimistes. A la même époque, la *Faraday Society* organise un congrès sur la notion de valence à l'université de Cambridge. Irving Langmuir y fait découvrir à Mulliken les analogies de comportement de certaines molécules avec des atomes. Un nœud se forme autour de la spectroscopie moléculaire entre atomes et molécule, Mulliken sera un des artisans érigeant une passerelle entre la description de l'atome à l'aide des nombres quantiques et celle des molécules. Pour cela, il utilise le ciment de la spectroscopie. Il s'agit de relier les termes spectraux des séries de molécules isostères (molécules ayant le même nombre d'électrons) à ceux des atomes correspondants. Etant donné que les termes spectraux atomiques sont déterminés à partir des valeurs des nombres quantiques, Mulliken décide d'affecter un nombre quantique *moléculaire* à chaque électron de la molécule.

L'étude spectrale du nitrure de bore, BN, l'amène à formuler deux hypothèses essentielles : (1) les bandes de la molécule BN doivent correspondre à celles d'une autre molécule, c'est-à-dire l'oxyde de bore BO, et (2) l'énergie minimale de vibration ne peut être nulle mais égale à un demi quantum⁹³⁴. A partir de son analyse spectrale de la molécule BO, Mulliken trouve en effet des nombres quantiques de vibration demi-entiers (1/2, 3/2, 5/2) au lieu de nombres entiers. Il améliore alors la résolution des spectres et étudie plus finement les bandes. Il trouve la confirmation que des bandes attribuées à BN sont bien celles de BO mettant ainsi en évidence l'effet isotopique relatif à la vibration. Il confirme alors expérimentalement que la valeur minimale de l'énergie de vibration est 1/2 quantum. Ce résultat demeure inexplicable dans le cadre de l'ancienne mécanique quantique et ne sera confirmé qu'en 1925 par Heisenberg. Mulliken commence à articuler les nombres quantiques,

⁹³³ LEWIS, G. N. *Valence and the structure of molecules*, The Chemical Catalog Company, New York, 1923.

⁹³⁴ MULLIKEN, R. S. « The vibrational isotope effect in the band spectra of boron nitride », *Science*, 58, 1923, pp 164-66.

la chimie et l'analyse des spectres en vue d'étudier le lien entre molécules et atomes. Pour ce faire, il se laisse guider par les dissemblances aussi bien que par les ressemblances spectrales.

Il utilise le principe de combinaison et les tables d'Henri Deslandres pour déterminer des grandeurs typiques décrivant les vibrations internes de la molécule et permettant de caractériser chaque niveau d'énergie vibrationnel⁹³⁵. Il tient compte du couplage entre les mouvements de vibration et de rotation qui constitue une des principales différences entre les spectres de rotation-vibration et les spectres électroniques. L'utilisation des paraboles de Fortrat⁹³⁶ lui permet de déterminer la distance entre deux atomes dans une molécule diatomique ainsi que d'autres grandeurs liées à la déformation de la molécule en raison du couplage entre rotation et vibration⁹³⁷. Il détermine également ce qu'il appelle la « force de la liaison chimique » en suivant l'évolution des distances internucléaires et de la force de liaison dans les différentes bandes du spectre. Il utilise, avec quelques hésitations, les termes de « pouvoir liant » des électrons et « d'états liants » pour expliquer l'évolution des grandeurs spectroscopiques de l'état fondamental vers certains états excités.

L'électron appartient à l'ensemble de la molécule et non pas à un atome particulier de cette dernière. L'articulation de la première version de la mécanique quantique aux spectroscopies et à la chimie s'accompagne donc de l'introduction de nouvelles définitions et de nouveaux concepts à propos d'électrons appartenant à toute la molécule et non à des atomes situés dans la molécule. Ces concepts donnent un sens à l'utilisation de la mécanique quantique en spectroscopie moléculaire. Ils n'ont pas de sens en tant que tels en mécanique quantique, ils en acquièrent un en chimie. Mulliken fait progressivement tenir ensemble des éléments très hétérogènes en adaptant le langage chimique et le formalisme quantique à la situation moléculaire. Cette co-adaptation marque l'entrée en scène de la question de l'émergence dans ses travaux : certains comportements spectraux liés à l'intervention d'un milieu extérieur (radiation électromagnétique) sur une molécule ne sont identiques aux termes spectraux atomiques, ni même prévisibles à partir d'eux. Le lien entre atomes entrants et molécule constituée est bien plus complexe qu'il n'y paraît. Mulliken n'oublie pas que la mise en relation qu'il opère entre molécules et atomes est relative à un mode d'accès spectroscopique.

⁹³⁵ MULLIKEN, R. S. « Interpretation of Band Spectra, Part I, IIa, IIb », *Reviews of Modern Physics* 2, 1, 1930, pp 60-115.

⁹³⁶ *Ibid.* Le tracé de la courbe, appelée *parabole de Fortrat*, permet de relier l'évolution de certains nombres quantiques exprimant la rotation des atomes dans une molécule aux fréquences spectrales.

⁹³⁷ MULLIKEN, R.S. « Interpretation of Band Spectra, Part IIc, Empirical Band Types », *Reviews of Modern Physics*, 1, 1931, pp. 89-155.

La comparaison des spectres suggère la possibilité de répartir les huit premiers électrons de BO et CN autour des deux noyaux sur deux orbitales moléculaires comme l'octet du sodium. Le neuvième électron, plus faiblement lié, peut être reparti dans une orbite analogue à celle de l'électron de valence du sodium. Mulliken confronte ses résultats à ceux de Sommerfeld⁹³⁸ et de Langmuir⁹³⁹ à propos des molécules N₂ et CO. Son hypothèse est que des distributions électroniques semblables doivent correspondre à des niveaux énergétiques semblables, et réciproquement. Elle lui permet de prévoir, en 1925, l'existence de bandes qui seront mises en évidence expérimentalement plus tard⁹⁴⁰. Ces résultats convergent avec ceux obtenus par Fowler en 1915 à propos de la molécule de dihélium et avec ceux de Mecke, Bonn et Birge, à propos du dihydrogène. L'analyse des analogies permet à Mulliken de classer les spectres d'après le nombre d'électrons de valence des molécules, la notion de configuration électronique devient alors centrale dans son approche de la molécule.

Des inversions entre niveaux électroniques et d'autres limitations viennent semer le trouble dans son esprit. Il devient conscient à l'époque de la nécessité d'une autre approche permettant d'expliquer la structure électronique moléculaire. Grâce à cette analogie toutefois, Mulliken conçoit des *orbitales moléculaires*. Une molécule n'est pas une somme d'atomes reliés entre eux et conservant leur identité. Les électrons circulent sur des orbitales autour des noyaux, sans conserver leurs trajectoires autour d'un noyau. De plus, pour un électron donné, les orbitales dans l'atome ne correspondent pas nécessairement aux orbitales décrites dans la molécule dans la mesure où des inversions, des dédoublements et autres divergences apparaissent sur les spectres. Mulliken esquisse une vision de la molécule comme une entité à part entière.

⁹³⁸ SOMMERFIELD, Arnold. *Atomic structure and spectral line*, traduit par BROSE, Henry L. à partir de la cinquième édition en allemand, Methuen and Co, London, 1923. Le livre est consultable en ligne à l'adresse électronique suivante : <http://archive.org/details/AtomicStructureAndSpectralLines>.

⁹³⁹ LANGMUIR, Irving. « The arrangement of electrons in atoms and molecules », *Journal of the American Chemical Society*, 41, 1919, pp 868-934.

⁹⁴⁰ MULLIKEN, R. S. « Systematic relations between electronic structure and band-spectrum structure in diatomic molecules I », *National Academy of Sciences, Proceedings*, 12, 1926, pp 158-162.

Inversion des positions entre le doublet et le singlet : limite de l'analogie spectrale entre molécules et atomes en fonction du nombre d'électrons de valence.



Figure 69 : Diagrammes d'énergie de la molécule BO et de l'atome de sodium⁹⁴¹.

Mulliken déplace progressivement son attention des spectres moléculaires vers la description de la répartition des électrons dans une molécule. Ces voyages en Europe lui permettront de connaître des précurseurs de la mécanique quantique, en particulier ceux de Friedrich Hund.

➤ *Le rôle du modèle quantique de Hund dans le scénario entre atomes et molécules*

Mulliken étudie les travaux de Hund sur le rôle du spin de l'électron dans l'établissement d'une liaison chimique⁹⁴². Alors qu'il vient d'être nommé professeur associé à Rostock, Hund présente en 1927 une approche radicalement différente des travaux de Walter Heitler et Fritz London et généralise l'étude proposée par Oyvind Burrau aux molécules diatomiques. Le 17 décembre 1926, Bohr avait présenté devant l'Académie Royale des Sciences du Danemark, un article de Burrau sur l'étude quantique de l'ion moléculaire H_2^+ . Dans cette étude, Burrau parvient à déterminer les expressions de la fonction d'onde et de l'énergie des états stationnaires de cet ion en considérant que cette entité est formée à partir de l'atome d'hydrogène et de son ion⁹⁴³ :



Burrau exprime et résout l'équation de Schrödinger dans ce contexte binucléaire. Ce faisant, il obtient la première expression numérique d'une fonction d'onde moléculaire. La

⁹⁴¹ MULLIKEN, R. S. « A class of one-valence-electron emitters of band spectra », *Physical Review*, 26, 1925, pp 561-572.

⁹⁴² HUND, F. « On the interpretation of some appearances in the molecular spectra », traduction de HETTEMA, H., in *Quantum Chemistry. Classic Scientific Papers*, HETTEMA, H. (Ed.), World Scientific Series in 20th Century Chemistry, Volume 8, 2000. [« Zur Deutung einiger Erscheinungen in den Molekelspektren », *Zeitschrift für Physik*, 36, 1926, pp 657-674].

⁹⁴³ VIDAL, B. *La liaison chimique : le concept et son histoire*, Librairie philosophique Vrin, Paris, 1989, pp. 99-108.

notion d'ion moléculaire intéresse Hund qui considère non pas des fonctions d'ondes résonantes mais construit une fonction d'onde plurinucléaire. *Plutôt que de construire une fonction d'onde moléculaire à partir de celles décrivant d'atomes isolés, il propose de décrire chaque électron dans le champ électrique moléculaire global des noyaux et des autres électrons.* Cette approche consiste à considérer la molécule comme une entité au lieu de la décrire comme un agrégat d'atomes. Les électrons d'une molécule sont soumis à l'attraction de l'ensemble des noyaux et aux répulsions des autres électrons. Dans le cas simple de l'ion H_2^+ qui contient deux noyaux, Hund envisage deux cas limites. Si les noyaux sont très éloignés l'un de l'autre, il est possible de décrire le mouvement de l'électron en utilisant le modèle d'un atome soumis au champ électrique produit par l'autre noyau. Si les deux atomes sont proches l'un de l'autre, il devient possible de les remplacer par deux noyaux contigus. Dans ce cas, le mouvement de l'électron est le même que dans l'atome « unitaire », c'est-à-dire un atome fictif obtenu par coalescence des deux atomes à distance internucléaire nulle, par exemple l'hélium He pour deux atomes d'hydrogène H.

Hund porte sa réflexion sur l'évolution de l'énergie électronique lors du transfert d'une orbite autour des noyaux joints à une orbite autour des atomes séparés et sans interaction. Sur la base des travaux de Schrödinger, Pascual Jordan et Max Born, il parvient à décrire complètement les états stationnaires exacts des deux sous-systèmes connaissant ceux du système⁹⁴⁴. L'état quantique d'un système peut être obtenu en superposant les états de ses parties (hypothèse mérologique portant sur des états). La nouvelle théorie quantique peut expliquer le passage adiabatique entre deux états stationnaires d'un même système. Hund ne fera pas directement référence à l'effet tunnel dans les articles originaux mais affirmera plus tard qu'il a été un des premiers à mesurer son importance dans le cas des molécules. Il transpose ce résultat à l'étude des molécules et propose une *interpolation* entre les états quantiques des atomes isolés, ceux de l'atome unitaire et ceux de la molécule⁹⁴⁵.

Quand la distance entre les deux noyaux est grande, les termes spectraux du système correspondent à ceux de l'un ou l'autre atome. Lorsque les noyaux s'approchent, une levée de dégénérescence des niveaux d'énergie de chaque atome se produit et les termes se séparent. Si nous envisageons, *a contrario*, de partir de l'atome unitaire, la coupure progressive du noyau en deux fragments implique un changement de symétrie, d'abord sphérique puis axiale, qui provoque à son tour une levée de dégénérescence des niveaux d'énergie et donc la séparation

⁹⁴⁴ HUND, F. « *The History of Quantum Theory* », Georges G. Harrap & Co. Ltd, 1974 [1967 pour l'original en allemand *Geschichte der Quantentheorie*]. HUND, F. « On the Interpretation of Molecular Spectra. I. », *op. cit.*

⁹⁴⁵ *Ibid.*

des termes spectraux. Cette conception continue et adiabatique de l'évolution quantique d'un système interpelle Mulliken et renforce son idée d'élaborer un « Aufbauprinzip » moléculaire.

Voici donc que se multiplient les types d'atome mis en regard de la molécule : à la notion d'atomes isolés pris en charge par l'hamiltonien coulombique est rajoutée la notion fictive d'« atomes unitaires ». Après avoir introduit les nombres quantiques à propos des molécules, Mulliken s'apprête à intégrer un formalisme quantique à sa description.

➤ *Molécules et atome unitaire*

Mulliken reprend les travaux sur les couplages entre moments cinétiques orbitaux et de spin proposés par Hund⁹⁴⁶. Selon la nature du couplage, il propose de *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. Ce faisant, il étudie les spectres d'un grand nombre de molécules.

Les composés hydrures du type AH (où A est un atome différent de l'hydrogène) vérifient très bien les hypothèses de Hund⁹⁴⁷. Mulliken souhaite, je l'ai signalé, aller plus loin et a pour objectif d'affecter à chaque électron de la molécule un nombre quantique à chaque électron de la molécule. Il suppose que la valeur du nombre quantique m_l se conserve pendant la formation de la molécule. Il reprend des notations introduites par Hund et les adapte à un « électron moléculaire ». Mulliken s'intéresse au devenir d'un électron lors de la formation d'une molécule, bref au processus qui permet de passer des réactifs à une molécule. Il réalise ensuite une étude systématique pour l'ensemble des configurations électroniques envisageables sur la base du principe de Pauli. Une classification systématique voit le jour où l'ensemble des nombres quantiques pertinents est présenté et les états spectroscopiques moléculaires rigoureusement identifiés et qualifiés⁹⁴⁸.

Mulliken peut ainsi expliquer la multiplicité des bandes qu'il avait observée. A côté du dédoublement lié au spin, il introduit et quantifie le dédoublement « i » intrinsèque aux molécules. Ce dédoublement est lié à la rotation de la molécule autour de l'axe internucléaire

⁹⁴⁶ Dans un atome, chaque électron possède deux moments angulaires, le moment angulaire orbital et le moment angulaire de spin. Le premier quantifie l'énergie de mouvement autour du noyau, le second est encore mystérieux à l'époque. Samuel Goudsmit et George Uhlenbeck postulent en 1925 que, en sus des diverses dépendances auxquelles l'électron est assujéti, il est encore capable de tourner autour de son axe. Le moment angulaire de spin renseignerait sur ce mouvement propre de l'électron.

⁹⁴⁷ MULLIKEN, R. S. « Interpretation of Band Spectra, Part III. Electron Quantum Numbers and States of Molecules and their Atoms », *Reviews of Modern Physics*, 4, 1, 1932, pp. 1-86.

⁹⁴⁸ MULLIKEN, R. S. « Interpretation of Band Spectra, Part IIa, IIb », *op. cit.* MULLIKEN, R. S. « Interpretation of Band Spectra, Part IIc. Empirical Band Types », *op. cit.*

et à un effet sur le mouvement de l'électron. Il se heurte toutefois à des difficultés lorsqu'il traite le cas de molécules non hydrogénées. L'atome unitaire des molécules N_2 et CO est le silicium placé dans un champ électrique intense. L'ordre des termes électroniques prévu dans le cadre des travaux de Hund est *très différent* de ceux observés sur le spectre moléculaire. La *corrélation* entre atome unitaire et molécule semble moins immédiate dans ce cas de figure. Mulliken oppose ce résultat à celui qu'il obtient pour la molécule « CH », dans laquelle l'ordre des orbitales moléculaires est semblable à celui des orbitales atomiques⁹⁴⁹. Il situe la divergence des résultats au niveau de la scission du noyau de l'atome unitaire. La séparation du noyau de l'azote de numéro atomique sept en deux fragments de numéros atomiques six et un, doit être, selon lui, plus aisée que celle du silicium en deux noyaux de même charge. La question est alors d'établir le contexte d'utilisation du modèle de l'atome unitaire. Le lien entre molécule et atomes semble se compliquer d'autant que Mulliken est également intrigué par l'étude des analogies spectrales de molécules d'halogènes.

Sur la base de mesures empiriques de l'énergie de dissociation et de la distance internucléaire à l'équilibre et des travaux de Philip Morse, il propose une série de nouvelles courbes d'énergie potentielle. Les termes spectraux et les formes de courbes identiques se heurtent à l'application directe de la méthode de l'atome unitaire. L'atome unitaire du dichlore Cl_2 est le sélénium qui possède 34 électrons et une configuration électronique fondamentale de type $KLM4s^24p^4$. La molécule de difluor F_2 admet pour atome unitaire l'argon. L'argon possède 18 électrons et sa configuration électronique fondamentale est $KL3s^23p^6$. Deux configurations atomiques de type $4s^24p^4$ et $3s^23p^6$ ne peuvent aboutir aux mêmes termes électroniques moléculaires. Mulliken met en avant une explication utilisant les données expérimentales. Il compare les énergies de dissociation D et les distances internucléaires r_e à l'équilibre des molécules F_2 , Cl_2 et Br_2 d'une part, et celles relatives aux molécules CO et N_2 d'autre part. Il remarque que F_2 , Cl_2 et Br_2 présentent une distance internucléaire élevée et une énergie de dissociation faible. CO et N_2 possèdent comparativement une faible distance internucléaire et une énergie de dissociation plus élevée. En raison d'une énergie de dissociation faible, F_2 est plus proche des deux atomes séparés de fluor que CO ne l'est du carbone et de l'oxygène. Le spectre du dichlore est analogue à celui du difluor car les atomes séparés de chlore *ressemblent plus* aux atomes de fluor, et ce malgré les différences entre les atomes unitaires de sélénium ou d'argon.

⁹⁴⁹ MULLIKEN, R. S. « Interpretation of Band Spectra, Part III. Electron Quantum Numbers and States of Molecules and their Atoms », *op. cit.*

En comparant les données, Mulliken élabore ainsi une *échelle empirique relative* regroupant les molécules formées par les éléments des deux premières lignes de la classification périodique. *La position d'une molécule sur cette échelle permet d'estimer si elle est plus proche des atomes séparés que de l'atome unitaire.* Mulliken travaille à établir une gamme qui s'échelonne entre ces deux extrémités. *Il conçoit une molécule comme une interpolation entre les deux cas extrêmes de l'atome unitaire et des atomes constituants isolés.* La problématique du lien entre molécule et atomes se déplace de l'atome unitaire aux atomes séparés de la molécule. Mulliken reprend alors son analyse en envisageant le lien entre atomes séparés et molécule. Le maillage du réseau suit son cours. Le « mixte » empirico-théorique est progressivement établi pour élucider les propriétés-caractérisations spectrales de la molécule. Le langage se met en place, le formalisme prend sens dans ce contexte. Les hypothèses méréologiques structurent ce discours, la problématisation du comportement spectral de la molécule passe par la multiplication des définitions, des notations moléculaires. La méthode quantique et chimique naissante intègre la question des liens entre un tout, ses parties, et le milieu associé, dès le départ.

➤ *Molécules et atomes séparés : rejet de la notion agrégative de valence*

Mulliken revient à l'étude de la formation de la molécule mais raisonne cette fois à partir d'atomes séparés. Il dresse un bilan sur la répartition des électrons dans les atomes séparés et dans la molécule. Afin de vérifier le principe de Pauli et la conservation d'un nombre quantique approprié à l'étude des molécules diatomiques, il propose la notion de *promotion électronique* que j'ai rapidement signalée lorsque j'ai fait référence aux travaux de Humphreys. Le nombre quantique de certains électrons augmente d'une unité lors de la formation de la molécule. Mulliken axe son effort sur la compréhension de l'énergie de liaison et introduit deux termes : un terme de répulsion électrique entre les noyaux, noté N.E pour « nuclear energy », et un terme lié à l'énergie potentielle d'un électron dans le champ électrique des noyaux et des autres électrons, noté B.E pour « binding energy »⁹⁵⁰. La distance internucléaire moyenne « r_e » pour laquelle la liaison chimique a lieu correspond à un minimum d'énergie totale de la molécule. Ainsi la liaison chimique est une notion comprise par rapport à l'entité moléculaire et non par rapport à l'agrégation de deux atomes séparés.

⁹⁵⁰ MULLIKEN, R. S. « The Assignment of Quantum Numbers for Electrons in Molecules. I », *Physical Review*, 32, 1928, pp 186-189.

Mulliken caractérise le comportement de chaque type d'électron, promu ou non, lorsque la distance internucléaire diminue. L'énergie liante d'un électron non promu doit augmenter en valeur absolue à mesure que la molécule se forme. En effet, la charge nucléaire perçue par l'électron se concentre dans un volume restreint lorsque les noyaux se rapprochent. La situation doit être nuancée pour un électron promu. Si la densité nucléaire augmente lors du rapprochement nucléaire, l'augmentation de l'attraction électrique qui en résulte entre les noyaux et l'électron est en partie compensée par le changement d'orbite. L'augmentation du nombre quantique principal qui caractérise la promotion électronique a pour effet d'accroître la distance entre l'électron et les noyaux. L'énergie liante d'un électron promu peut, selon les cas, diminuer ou augmenter en valeur absolue. La forme et la taille de l'orbite seront déterminantes dans l'évolution de l'énergie liante de l'électron promu. D'une façon générale, Mulliken constate expérimentalement que si le nombre quantique principal initial de l'électron promu est supérieur à un, l'énergie liante augmente en valeur absolue si l'orbite est « plus pénétrante », c'est-à-dire si l'électron est plus proche de la zone nucléaire.

Au concept de valence, considéré comme une propriété intrinsèque de l'atome, Mulliken préfère une conception continue de la liaison chimique et met l'accent sur le « pouvoir liant » d'un électron dans une orbite moléculaire donnée. Il relie la notion d'état énergétique obtenue à partir des spectres à la répartition des électrons moléculaires dans différentes orbitales. Pour Mulliken, le problème de la valence est essentiellement énergétique contrairement à Heitler et London qui mettent l'accent sur l'appariement électronique. Il précise que : « Nous devrions considérer l'individu-électron comme l'unité naturelle de la liaison, et l'électron anti-liant comme l'unité négative. »⁹⁵¹

Chaque orbite est délocalisée sur l'ensemble des noyaux et peut apporter, selon le cas, une contribution énergétique favorable ou défavorable à la stabilisation de la molécule. Mulliken relie chaque électron moléculaire à un type donné d'orbite. La *somme* des contributions énergétiques de chaque électron dans une orbite donnée conduit à estimer si la configuration électronique permet l'existence de l'édifice moléculaire, c'est-à-dire sa stabilisation énergétique. Pour Mulliken, l'atome n'a plus d'existence propre dans une molécule constituée, la notion d'état moléculaire suggère une variabilité énergétique et géométrique de la molécule que les approches de Lewis et Langmuir ne permettent pas d'envisager. Sa

⁹⁵¹ MULLIKEN, R. S. « Bonding power of electrons and theory of valence », *ibid.*, p. 383 : « « we should regard a single bonding electron as the natural unit of bonding, an anti-bonding electron as a negative unit. » (Ma traduction libre)

démarche est essentiellement pragmatique, il utilise la « théorie » quantique comme un outil pour concentrer et unifier des relations multiples entre des données empiriques.

L'idée de pouvoir liant associé à un électron dans une orbite donnée autour des noyaux est cruciale dans l'évolution de la pensée de Mulliken. Pourquoi ? Pour deux raisons essentielles. Elle rend possible une approche énergétique de la formation d'une molécule comprise comme un tout et non comme une agrégation d'atomes. Elle permet ensuite de comprendre la dynamique des caractéristiques physiques de la molécule lors d'une transition électronique. Un électron qui, après transition, « occupe » une orbite dans laquelle son pouvoir liant devient négatif, contribue à affaiblir, voire à détruire la molécule. Cette idée de succession d'orbites et de modulation du pouvoir liant des électrons qui leur appartiennent laisse augurer la mise en place d'un « Aufbauprinzip » moléculaire qui relie configuration électronique moléculaire, considérations énergétiques et modèles quantiques⁹⁵².

➤ *Vers la notion d'un « Aufbauprinzip » moléculaire : naissance d'un mixte ?*

Mulliken écrit :

« Le fait que les quatre molécules isoélectroniques BO, CN, CO⁺, N₂⁺ ont le même type d'état normal [fondamental] est un exemple qui conforte la vérité de l'affirmation selon laquelle l'ordre de liaison des électrons est bien défini pour un ensemble de molécules semblables. Ce point de vue reste valable pour les molécules CO, N₂, NO⁺ et NO, O₂⁺. Le fait que l'état normal de N₂ et CO soit obtenu à partir de celui de NO⁺, en ajoutant simplement un électron de plus dans l'orbite la plus élevée et sans qu'aucune modification des autres nombres quantiques déjà définis n'ait lieu, est un exemple supplémentaire de l'applicabilité d'un « Aufbauprinzip » aux molécules. Les ressemblances étroites devraient être remarquées [entre un « Aufbauprinzip » appliqué aux atomes et celui applicable aux molécules]. Ce résultat apporte une nouvelle preuve importante du fait que les structures électroniques des molécules qui appartiennent à un tel groupe (comme par exemple, N₂⁺ et CO⁺) peuvent être comprises en termes d'« Aufbauprinzip » moléculaire, principe qui est largement indépendant des atomes particuliers (comme par exemple N+N⁺ ou C⁺+O) qui participent à leur formation. »⁹⁵³

⁹⁵² MULLIKEN, R. S. « Interpretation of Band Spectra, Part III. Electron Quantum Numbers and States of Molecules and their Atoms », *Reviews of Modern Physics*, 4, 1, 1932, pp. 78-83.

⁹⁵³ *Ibid.*, p 13 : « The fact that the four isoelectronic molecules BO, CN, CO⁺, N₂⁺ have the same type of normal state is an example of the truth of the statement that the order of binding of electrons is fairly definite within a set of similar molecules. The same statement applies to the molecule CO, N₂, NO⁺, and to NO, O₂⁺. The fact that the normal state of N₂ and CO is obtained from that of NO⁺, merely by adding one more electron in higher orbit, without making any changes in the quantum numbers of those already present, is a further example of the applicability of the Aufbauprinzip in molecules. The close similarities should also be noticed. These give further strong evidence that the electronic structures of the molecules belonging to such a group (e.g., N₂⁺ and CO⁺) can be understood in terms of a molecular Aufbauprinzip which is largely independent of the particular atoms (e.g., N + N⁺ or C⁺ + O) which go to form them. » (Ma traduction).

Mulliken va étudier un très grand nombre de molécules regroupées en de multiples séries différentes pour établir *le degré de généralité* de son « Aufbauprinzip » moléculaire. Les états spectraux des molécules O_2 , BeH , MgH , ZnH , CdH , HgH se déduisent de ceux de ions moléculaires O_2^+ , BeH^+ , MgH^+ , ZnH^+ , CdH^+ , HgH^+ par simple ajout d'un électron sans altérer les nombres quantiques associés aux autres électrons. Les configurations électroniques moléculaires permettent de rendre compte de cette constatation expérimentale. Il obtient par exemple les courbes d'énergie potentielle suivantes :

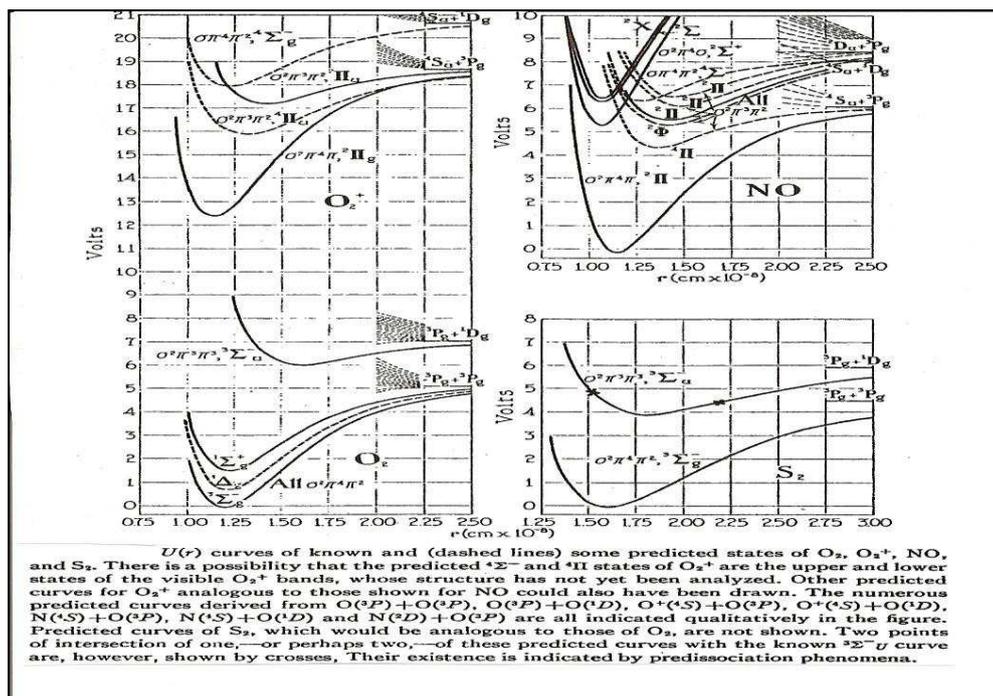


Figure 70 : Mixte empirico-théorique : au modèle de physique classique proposé par Morse s'ajoute des développements quantiques liés à l'oscillateur harmonique ainsi que des résultats d'analyse de spectre. C'est l'ensemble qui prend corps et sens avec la nouvelle terminologie proposée par Mulliken, seulement l'ensemble⁹⁵⁴.

Les atomes ne comptent pas, ils disparaissent dans l'édifice moléculaire et peuvent réapparaître lorsque l'édifice est détruit selon certaines conditions. Ce sont des rapprochements entre termes moléculaires qui permettent d'établir les courbes précédentes en lien avec le modèle de Morse. Pour expliquer l'analogie spectrale des molécules Cl_2 et F_2 , Mulliken propose les configurations électroniques semblables suivantes⁹⁵⁵ :

⁹⁵⁴ MULLIKEN, R. S. « Interpretation of Band Spectra, Part III. Electron Quantum Numbers and States of Molecules and their Atoms », *op. cit.*

⁹⁵⁵ *Ibid.*

Atomes de départ	Configuration électronique à l'état fondamental de l'atome « isolé »	Terme spectral atomique	Molécule formée	Configuration électronique à l'état fondamental de la molécule	Terme spectral moléculaire
F + F	$K(2s)^2(2p)^5$	2P	F_2	$K_2(z\sigma)^2(y\sigma)^2(x\sigma)^2(w\pi)^4(v\pi)^4$	$^1\Sigma_g^+$
Cl + Cl	$KL(3s)^2(3p)^5$	2P	Cl_2	$(KL)_2(z\sigma)^2(y\sigma)^2(x\sigma)^2(w\pi)^4(v\pi)^4$	$^1\Sigma_g^+$

Faut-il craindre une réduction des molécules par la mécanique quantique comme d'autres ont craint une réduction de la classification périodique à partir des nombres quantiques ? Non, car le savoir de Mulliken n'est ni quantique, ni chimique, ni spectroscopique, ni thermochimique, mais est un mixte de tout cela à la fois qui permet de résoudre de nouveaux problèmes. Il fait tenir ensemble ces savoirs et savoir-faire hétérogènes avec une nouvelle terminologie en vue de proposer une description holistique de la molécule en termes énergétiques. L'émergence de nouveaux états spectraux moléculaires pose problème car elle pousse les analogies à leur limite et appelle une extension appropriée du réseau précédemment tissé *pour* une série de molécules semblables *relativement* à un mode d'accès spectroscopique. Eric Scerri a totalement raison de scruter les insuffisances des modèles quantiques desquels certains réductionnistes prétendent déduire la classification périodique⁹⁵⁶. Un retour à l'histoire même de ces modèles montrent à quel point la notion de « mixte théorique » proposée par Bachelard *réduit* la portée, pardonnez-moi ce jeu de mot heureux, des affirmations réductionnistes. A ceci près que la question de la co-définition des types d'atomes (séparés, unitaire, isolés), de la molécule et des modes d'accès n'a jamais cessé d'être posée et d'être problématique.

Il ne faut pas oublier par ailleurs le rôle de la correspondance entre chercheurs de pays différents. Ces échanges dessinent un réseau de collaborations informel mais efficace et qui n'abolit pas les différences d'approche comme l'ont montré Ana Simões et Kostas

⁹⁵⁶ SCERRI, E. R. « Electronic Configurations. Quantum Mechanics and Reduction », *op. cit.*

Gavroglu⁹⁵⁷. Hund et Mulliken incarnent deux traditions de recherche différentes qui convergent dans l'émergence de la chimie quantique⁹⁵⁸. Ces deux approches se sont adaptées l'une à l'autre et ont évolué ensemble. C'est cet échange singulier entre chercheurs, cette rencontre de styles différents qui a donné naissance à une approche chimique quantique inédite afin de résoudre un problème lié à certaines propriétés-caractérisations des molécules. Vérité du relatif !

Mulliken utilise les atomes pour décrire les molécules dans lesquelles ils perdent leur singularité. Il n'accepte pas l'idée d'une agrégation d'atomes qui renvoie aux propriétés générales des masses et des mouvements, c'est-à-dire à *une* mécanique, quelle que soit sa forme. La notion d'orbite moléculaire correspond davantage à une forme de mixion. Cette mixion crée de nouveaux corps homogènes à partir d'éléments hétérogènes, ce qui ne peut s'interpréter en termes de simple voisinage spatial de particules. C'est la notion d'état électronique qui devient le levier de sa construction. L'état électronique, le « pouvoir liant » d'un électron sont autant de notions qui visent à expliquer la *capacité* des électrons à se lier à des noyaux pour former une molécule. Aux affinités thermodynamiques répond, peut-être, en échos ce pouvoir liant « mesuré » sur les spectres.

Mulliken croit-il ou ne croit-il pas à l'existence des atomes ? Ce n'est pas la question. Les atomes de Mulliken assurent avant tout une fonction logique : ils servent à relier les uns aux autres des principes (règles de sélection, principe de Pauli) avec des relations phénoménologiques exprimées sous forme de « lois » spectroscopiques ou chimiques, et à les rendre intelligibles au moyen d'un schéma d'ensemble, d'un « *conceptual scheme* » selon sa propre expression⁹⁵⁹.

Autre point important, les analogies entre les molécules S₂ et O₂ permettent à Mulliken d'expliquer les *propriétés chimiques semblables* de molécules homonucléaires dérivant d'atomes d'un même groupe. Il porte sa réflexion sur la notion de valence des molécules et compare les configurations moléculaires de ces deux molécules établies à partir de l'étude des états spectraux. Ils vérifient que les configurations sont analogues, ce qui conforte les résultats qu'il avait obtenus pour les molécules de dihalogène. L'étude comparative entre atomes et molécules permet d'expliquer l'inversion des niveaux d'énergie qui restait incomprise depuis

⁹⁵⁷ SIMÕES, A. & GAVROGLU, K. « 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, 1994, pp. 47-110.

⁹⁵⁸ SIMÕES, A. & GAVROGLU, K. « Issues in the History of Theoretical and Quantum Chemistry, 1927-1960 », in *Chemical Sciences in the 20th century. Bridging Boundaries*, REINHARDT, C. (Ed.), Wiley-VCH, New-York, 2001, pp. 51-74.

⁹⁵⁹ MULLIKEN, R. S. *Life of a scientist*, Edited by Bernard J.Ransil, Springer-Verlag, 1989.

sa découverte en 1927 par Jenkins, un collaborateur de Mulliken à Harvard. Mulliken va franchir une étape supplémentaire en étudiant le lien entre atomes séparés et atome unitaire. Ce faisant, il construit des diagrammes de *corrélation*.

➤ *La molécule et le labeur de corrélation*

Mulliken utilise les données expérimentales comme critère pour rationaliser le recours aux atomes séparés ou à l'atome unitaire selon la molécule étudiée. Les tables qu'il propose permettent d'estimer, par *inter-comparaisons*, si une molécule peut être estimée plus « proche » des atomes séparés que de l'atome unitaire dans tel ou tel état quantique. Mulliken souhaite obtenir des abaques qui lui permettent de prévoir qualitativement le comportement des « électrons moléculaires » connaissant celui d'autres électrons dans des *molécules de référence* comme le diazote.

Les données spectrales et les résultats de la nouvelle mécanique quantique sont reliés et donnent naissance aux diagrammes de corrélation qui apparaissent pour la première fois en 1932⁹⁶⁰. Il propose d'abord des diagrammes d'énergie potentielle sur lesquels figurent les correspondances entre états de l'atome unitaire, états moléculaires, et états des atomes séparés :

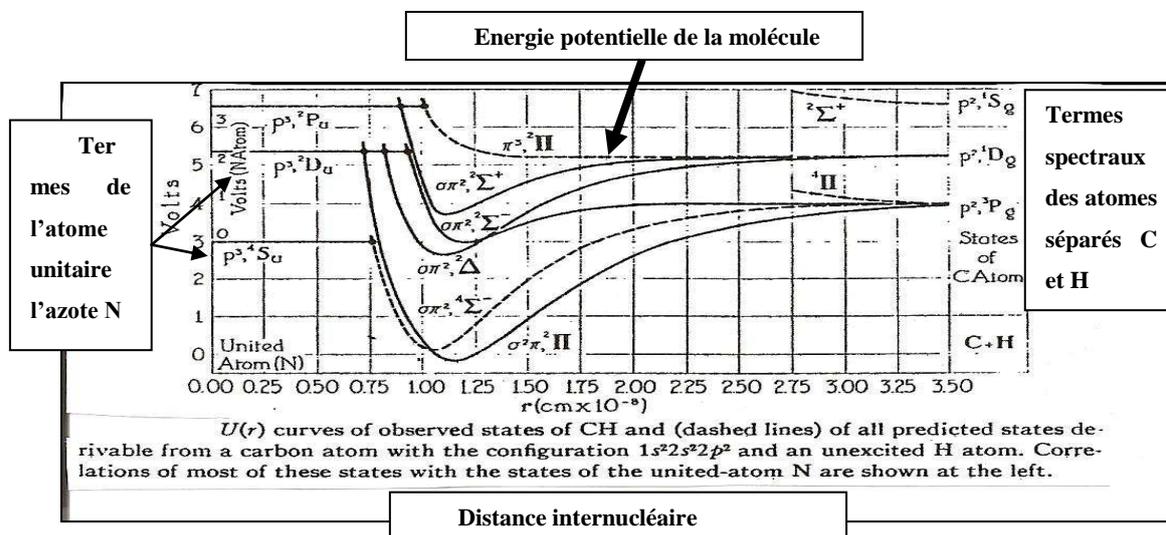


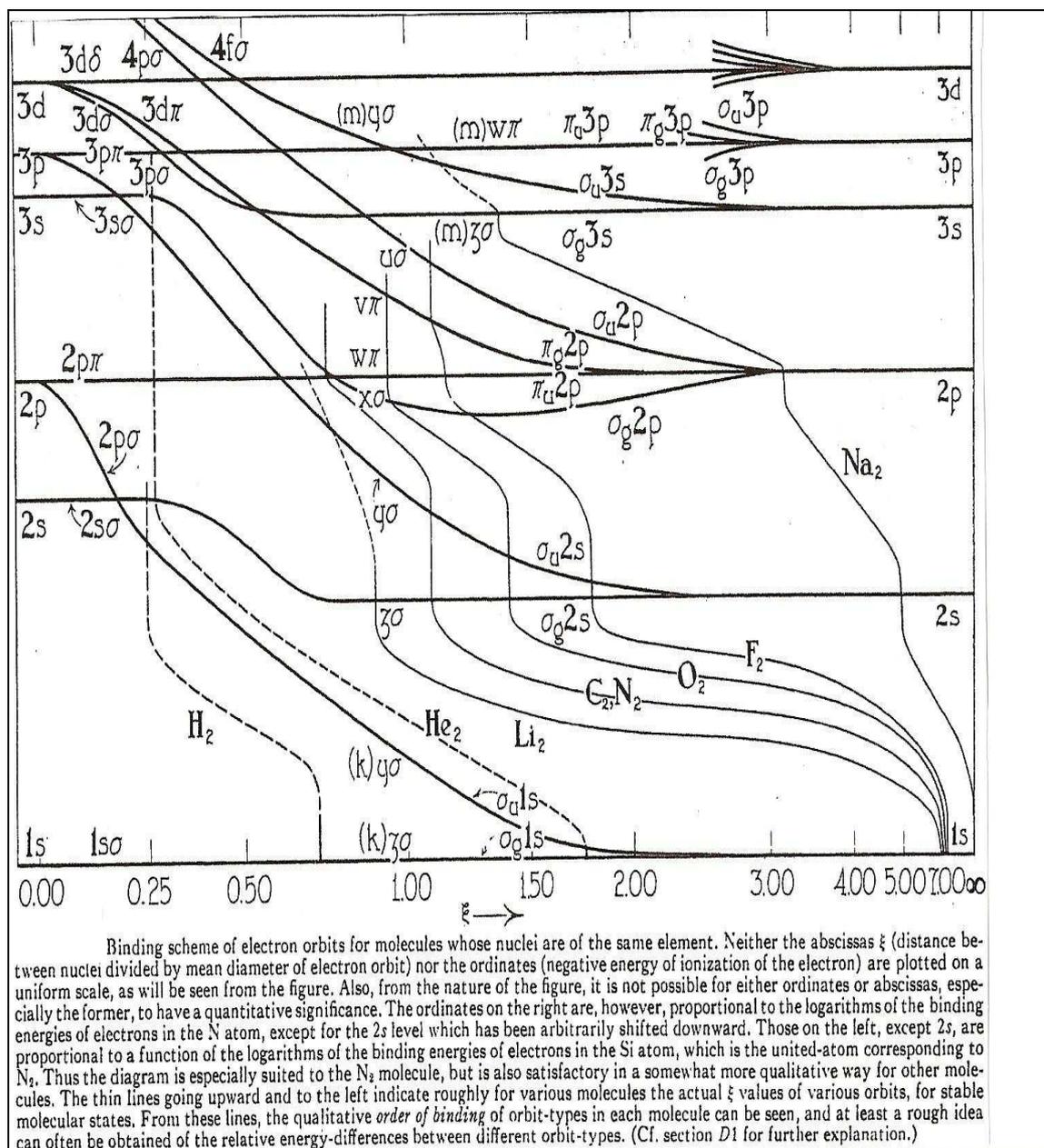
Figure 71 : Négocier et non réduire. L'art de codéfinir un tout et des parties⁹⁶¹.

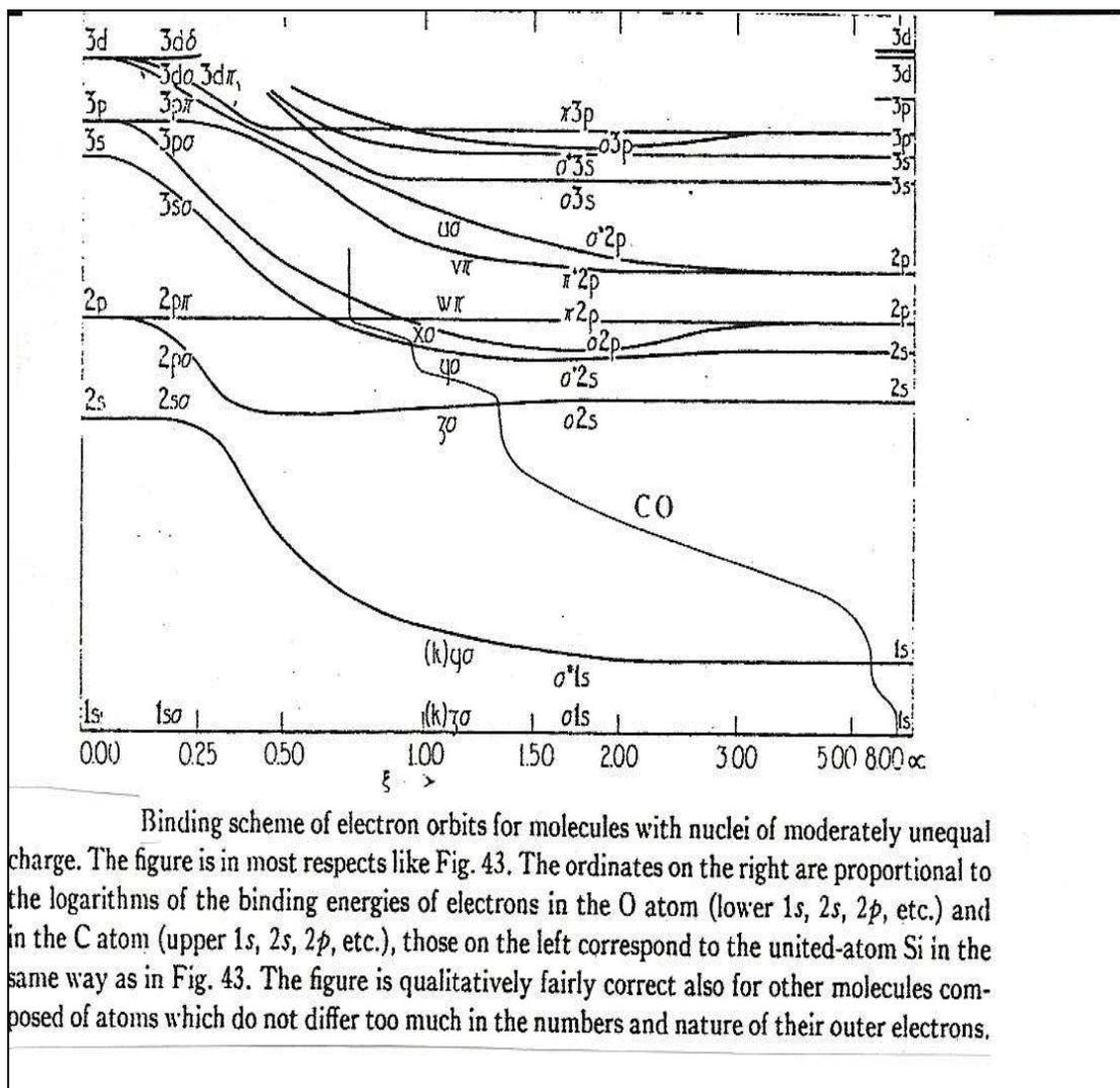
Le tout, certaines parties choisies, et un type de spectroscopie sont mis à contribution, en même temps, pour penser le comportement de la molécule. Mulliken précise l'origine

⁹⁶⁰ MULLIKEN, R. S. « Interpretation of Band Spectra, Part III. Electron Quantum Numbers and States of Molecules and their Atoms », *op. cit.*, pp. 40-41.

⁹⁶¹ *Ibid.*, p. 7.

essentiellement expérimentale des diagrammes de corrélation et son recours à quelques considérations théoriques notamment en termes de symétrie et de spin. Il souligne qu'il s'agit d'une *description approchée* des molécules dans la mesure où les répulsions entre électrons ainsi que le couplage entre les moments cinétiques orbitaux et de spin sont considérés comme négligeables. Ce mixte empirique et théorique n'est qu'un outil approximatif, ni plus ni moins. Cet outil permet de prévoir le degré de ressemblance entre une molécule et ses atomes séparés ou l'atome unitaire grâce, en particulier, à la connaissance des distances internucléaires et de la charge nucléaire. Prenons les deux exemples qui suivent :





Binding scheme of electron orbits for molecules with nuclei of moderately unequal charge. The figure is in most respects like Fig. 43. The ordinates on the right are proportional to the logarithms of the binding energies of electrons in the O atom (lower 1s, 2s, 2p, etc.) and in the C atom (upper 1s, 2s, 2p, etc.), those on the left correspond to the united-atom Si in the same way as in Fig. 43. The figure is qualitatively fairly correct also for other molecules composed of atoms which do not differ too much in the numbers and nature of their outer electrons.

Figure 72 : Diagrammes de corrélation d'une molécule « diatomique homonucléaire » en haut et d'une molécule « diatomique hétéronucléaire » en bas⁹⁶².

Pour comprendre la démarche de Mulliken, je citerai bien volontiers un passage d'un ouvrage de référence en chimie quantique écrit par le professeur Barriol dans lequel R représente la distance entre les deux noyaux de la molécule :

« [L]e problème consiste à établir la *corrélation*, c'est-à-dire à déterminer auquel des états de l'atome unitaire on parvient en partant d'un état donné des atomes séparés. Le résultat s'acquiert en considérant que tout état dissocié de la molécule ($R \rightarrow \infty$) doit conduire à un état de l'atome unitaire, en passant par la molécule réelle, qui, inversement peut être obtenue à partir de l'atome unitaire par la perturbation due à l'écartement progressif des noyaux. Il doit donc exister une correspondance

⁹⁶² *Ibid.*, pp. 40-41.

biunivoque entre les états de départ et d'arrivée, correspondance que l'on peut préciser en utilisant en utilisant la règle dite de « non-croisement des niveaux » (*non-crossing rule*). »⁹⁶³

La molécule « réelle » se situe sur la courbe entre les cas limites. Cette courbe passe par des points précis et particuliers, elle est donc une interpolation qui, en l'occurrence, est souvent polynomiale. L'idée de continuité énergétique est explicite et est associée à la règle de « non-croisement » qui renvoie au réquisit de symétrie commune des états corrélés. Soyons plus explicites afin d'insister sur la place des questions méréologiques dans le raisonnement de Mulliken.

L'axe des abscisses porte une nouvelle grandeur ξ définie comme le *rapport* de la distance internucléaire par le diamètre moyen de l'orbite considérée. L'axe des ordonnées porte l'énergie de liaison, c'est-à-dire l'énergie potentielle électronique à laquelle est retranchée l'énergie de répulsion internucléaire. Les ordonnées du diagramme des molécules homonucléaires sont proportionnelles au logarithme décimal de l'énergie de liaison des électrons de l'atome d'azote à droite et de l'atome de silicium à gauche. Les grandeurs en ordonnée sont identiques pour le diagramme des molécules hétéronucléaires où, cependant, les niveaux d'énergie de l'azote à droite sont remplacés par ceux du carbone et de l'oxygène. Ces diagrammes sont construits, en toute « rigueur », pour la molécule N_2 d'une part et la molécule CO d'autre part. Leur atome unitaire est le silicium et les atomes séparés N et N dans un cas, C et O dans l'autre. Il apparaît curieux que d'autres molécules figurent sur ces diagrammes avec une échelle unique alors que les atomes unitaires et les atomes séparés diffèrent avec les molécules. Comment une telle superposition de courbes sur un même diagramme est-elle possible ?

Mulliken précise la détermination du « diamètre moyen » qui dépend de choix et d'autres modèles. Pour une distance R nulle ou très grande, il correspond respectivement à celui de l'atome unitaire ou des atomes séparés, tel qu'il est défini par Bohr. Entre ces extrémités, il faut déterminer une valeur intermédiaire en accord avec les données spectroscopiques. *Le diagramme fédère ainsi de multiples définitions et fait tenir ensemble un ensemble bigarré de notions souvent sans lien direct entre elles.* La « corrélation » tente de capturer les états électroniques des électrons de l'entité à l'intérieur d'un vaste ensemble d'informations empiriques reliées à des modèles classiques, semi-classiques ou quantiques. Selon la valeur de

⁹⁶³ BARRIOL, J. *Eléments de mécanique quantique*, Préface du professeur Louis de Broglie, Masson & Cie, Paris, 1966, p. 166. L'italique est celle de l'auteur. La règle de « non-croisement » renvoie au réquisit de symétrie commune des états corrélés.

ξ , le diagramme peut être découpé en quatre parties dont nous allons préciser les caractéristiques :

Valeur de ξ	Analogies avec	Notations utilisées
$\xi \ll 1$	Atome unitaire	$1s, 2s, 2p, \text{etc.}$
$\xi > 1$	Noyaux séparés en interaction	<ul style="list-style-type: none"> $\sigma_g 1s, \sigma_u 1s, \pi_g 1s, \text{etc.}$ (molécules homonucléaires) $\sigma 1s, \sigma^* 1s, \pi 1s, \text{etc.}$ (molécules hétéronucléaires, nomenclature de Heitler et London)
$\xi \gg 1$	Atomes isolés	$1s, 2s, 2p, \text{etc.}$
$\xi \approx 1$	-----	$Z\sigma, u\pi, x\sigma$ (nomenclature des molécules non hydrogénées)

Si la lecture s'effectue en partant de la droite, le diagramme montre que lorsque ξ diminue, les niveaux d'énergie des atomes se séparent sous l'effet du champ électrique qu'exerce un noyau sur l'autre. Si la lecture s'effectue en partant de la gauche, l'augmentation des valeurs de ξ correspond à une séparation des niveaux d'énergie de l'atome unitaire analogue à celle qui serait obtenu par effet Stark⁹⁶⁴. Les différents niveaux d'énergie ainsi obtenus sont mis en relation pour donner les « énergies de liaison » des orbitales moléculaires.

Il est intéressant de constater que dans la même publication⁹⁶⁵, Mulliken utilise, ou refuse d'utiliser selon le cas, la nomenclature de Heitler et London qui considère une molécule comme un agrégat d'atomes. Le problème des notations n'est pas résolu à ce point de ses travaux, Mulliken utilise cependant les différentes notations qu'ils explicitent pour caractériser l'évolution continue de l'énergie d'une orbite en fonction de la distance internucléaire. Selon l'ordre de grandeur des distances internucléaires, plusieurs modèles et écritures qui expriment ces modèles différents sont utilisés. *Ces hésitations montrent que le statut des parties associées au tout n'est pas tranché et qu'il pose justement problème.*

⁹⁶⁴ L'effet « Stark » est un effet lié à la déformation de l'atome sous l'effet d'un champ électrique intense.

⁹⁶⁵ MULLIKEN, R. A. « Interpretation of Band Spectra, Part III. Electron Quantum Numbers and States of Molecules and their Atoms », *op. cit.*

Comment traduire ce lien entre le tout et les parties ? Quelle écriture choisir sachant qu'elle suppose à son tour un choix méréologique et une découpe pertinente par rapport à la notion de configuration électronique ? Cet « embarras de parole » pour parler avec Bruno Latour⁹⁶⁶, cette hésitation à propos des écritures sont loin d'être anodins mais signalent, au contraire, toute la difficulté d'articulation à laquelle Mulliken est confronté afin de faire tenir ensemble les « données » relatives aux parties, au tout, et aux actions radiatives exercées sur les corps étudiés. *Il s'agit pour lui de relier, de créer un espace commun de significations en modifiant, si besoin, le sens originare des éléments de formalisme utilisés.*

Mulliken introduit, par ailleurs, des règles de sélection faisant appel à la notion de symétrie afin d'expliquer l'évolution des courbes du digramme de corrélation. Dans le cas où un unique électron n'appartient pas à des orbitales complètes, les courbes qui diffèrent par la valeur du nombre quantique λ peuvent se croiser. Celles qui ont des nombres quantiques λ ⁹⁶⁷ identiques se croisent uniquement si un changement de symétrie de type « u, g » est possible.

L'ensemble de ces considérations permettent de comprendre la possibilité de superposer les courbes relatives aux électrons dans différentes molécules sur un même diagramme. La mise en cohérence des données expérimentales (r_e , D_e , w_e)⁹⁶⁸ et de considérations théoriques permet un classement qualitatif des faisceaux de courbes. Les lignes fines lues du bas vers le haut indiquent les valeurs de ξ propres à chaque orbite et permettent de prévoir qualitativement l'ordre des énergies de liaison des différentes orbitales. Une première idée de l'écart relatif d'énergie entre orbitales peut être extraite de ces diagrammes. Connaissant les caractéristiques expérimentales d'une molécule, il est possible de positionner sa courbe dans le faisceau et de faire des prédictions sur le classement énergétique des états et le pouvoir liant des électrons dans ces orbitales *par rapport* à la molécule de référence. La molécule est un mixte d'atomes comprise comme une interpolation entre *états spectroscopiques limites* connus. Ce réseau ficelé de molécules, de types d'atome et d'états spectroscopiques permet

⁹⁶⁶ LATOUR, Bruno. *Politiques de la nature. Comment faire entrer les sciences en démocratie*, Éditions de la Découverte, Paris, 2004 [1999]. Se référer au glossaire proposé par Bruno Latour à la fin de son livre, en particulier à la page 353.

⁹⁶⁷ $\lambda = |m_l|$ où m_l est la projection du moment angulaire de l'électron le long de l'axe internucléaire. Cette écriture correspond au « cas a » proposé par Hund lorsque les moments angulaires orbitaux et de spins peuvent être considérés indépendants l'un de l'autre. HUND, F. « On the interpretation of some appearances in the molecular spectra », traduction de HETTEMA, H., in *Quantum Chemistry. Classic Scientific Papers*, HETTEMA, H. (Ed.), World Scientific Series in 20th Century Chemistry, Volume 8, 2000. [« Zur Deutung einiger Erscheinungen in den Molekelspektren », *Zeitschrift für Physik*, 36, 1926, pp 657-674]. Les lettres « u » et « g » renvoient respectivement à l'allemand « ungerade » et « gerade » et renseignent sur l'antisymétrie ou la symétrie pour une rotation par rapport au centre de masse de la molécule.

⁹⁶⁸ « r_e » correspondant à la distance à l'équilibre entre les deux noyaux ; « D_e » l'énergie de dissociation de la molécule ; w_e correspond au nombre d'onde de vibration qu'un oscillateur classique aurait pour un déplacement infinitésimal par rapport à l'équilibre (déterminé à partir de l'analyse des transitions vibroniques sur le spectre).

d'estimer la position d'une molécule « semblable » et donc de supposer son comportement spectral. Le problème de Mulliken est bien *d'organiser* ce diagramme en *collectant* des éléments hétérogènes qu'il relie à la notion relative d'états spectraux d'une molécule. L'émergence d'une propriété-caractérisation d'une molécule pose problème en termes d'interprétation des spectres, d'hypothèses de nature méréologique, de relativité par rapport à une molécule de référence, et de notations à choisir pour *suivre* le processus de formation d'une molécule.

L'aspect qualitatif des études menées limite cependant les prévisions, malgré le nombre important de données empiriques dont dispose Mulliken. Il paraît nécessaire de mettre au point une expression analytique adéquate de ces orbites afin d'en déterminer les énergies. Mulliken souhaite par ailleurs élargir son étude aux molécules « polyatomiques ». L'ensemble des démarches qu'il engage pour atteindre ces deux objectifs le mène à concevoir le concept d'*orbitale* moléculaire en collectant⁹⁶⁹ d'autres travaux quantiques.

➤ *La notion d'orbitale moléculaire : la version probabiliste du mixte*

Dans une série d'articles dédiés à l'étude des molécules « polyatomiques », Mulliken décrit un certain nombre de molécules en termes de fonctions d'ondes. Mulliken précise :

« Chaque noyau dans une molécule tend à être entouré d'une distribution de densité électronique qui correspond à une configuration électronique stable dont la charge est approximativement égale à ou quelque peu supérieure à la charge de ce noyau. La distribution de densité électronique globale et les fonctions d'onde individuelles ont des symétries adaptées à la configuration des noyaux qui entoure un noyau particulier. Par « configuration stable », il convient de comprendre un ensemble de fonctions d'onde complètement occupées (c'est-à-dire un ensemble de couches saturées) et d'un type tel que des électrons supplémentaires ne pourraient se répartir que dans des fonctions d'onde différentes de niveau d'énergie plus élevé. »⁹⁷⁰

Mulliken fait explicitement référence à la notion de fonction d'onde et pense que la présence de couches saturées au sein des molécules n'est qu'une traduction quantique des règles de Lewis et Langmuir. Il revient alors sur sa notion de molécule-entité et rajoute :

⁹⁶⁹ Ce mot est délibérément utilisé en pensant à la notion de « collectif » proposée par Bruno Latour. Il s'agit bien d'un travail de collecte en vue de créer un espace commun où les éléments hétérogènes tiennent ensemble.

⁹⁷⁰ MULLIKEN, R. S. « Electronic structures of polyatomic molecules and valence I. ». *Physical Review*, 40, 1932, p. 57 : « 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 functions 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 ». (Ma traduction)

« Toute tentative de considérer une molécule comme un assemblage d'unités atomiques ou ioniques spécifiques tenues ensemble par un nombre fini d'électrons liants ou de paires d'électrons est plus ou moins dépourvue de sens, sauf dans des cas spéciaux en tant qu'approximation ou méthode de calcul. (...) Une molécule est ici considérée comme un ensemble de noyaux participant chacun à une configuration électronique très semblable à celle d'un atome libre plongé dans un champ électromagnétique extérieur, à ceci près que la partie la plus externe des configurations électroniques entourant chaque noyau appartient le plus souvent, au moins partiellement, à deux ou plusieurs noyaux en même temps. »⁹⁷¹

Le contraste entre le titre de la série d'articles qui s'intéresse à des molécules « polyatomiques » et ce passage est troublant. Le terme « polynucléaire » aurait été plus explicite mais aurait choqué les chimistes de l'époque, habitués à d'autres représentations de la molécule. S'agit-il d'un choix malheureux ou d'une stratégie de communication ? Il est difficile de répondre avec certitude à cette question. Quoi qu'il en soit, c'est dans le second article de cette série que Mulliken remplace le terme « orbite » par celui « orbitale » :

« Pour orbitale atomique, j'entends une orbitale correspondant au mouvement d'un électron dans le champ d'un seul noyau et des autres électrons alors qu'une orbitale moléculaire correspond au mouvement d'un électron dans le champ créé par deux ou plusieurs noyaux et par les autres électrons. Les orbitales atomiques et moléculaires peuvent toutes être considérées comme définies dans le cadre de la méthode du champ auto-cohérent proposée par Hartree, et ce de façon à prendre en compte, de la meilleure façon qu'il soit, des effets des autres électrons n'appartenant pas à l'orbitale dont il est question. »⁹⁷²

La référence à la notion de « mouvement des électrons » est surprenante dans ce cadre et montre bien l'utilisation pragmatique que Mulliken fait de la mécanique quantique dans un cadre à la fois spectroscopique et chimique. Mulliken se place immédiatement dans un type d'approximations (le modèle de Hartree-Fock⁹⁷³) auquel Hund ne fait pas explicitement

⁹⁷¹ *Ibid.*, p. 57 : « 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 configurations surrounding each nucleus usually belong, in part, jointly to two or more nuclei ». (Ma traduction libre)

⁹⁷² MULLIKEN, R. S. « Electronic structures of polyatomic molecules and valence II. General consideration », *Physical Review*, 41, 1932, p. 57 : « 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 ». (Ma traduction)

⁹⁷³ Pour résoudre l'équation de Schrödinger d'un atome à plusieurs électrons, Hartree et Fock utilisent une fonction d'onde monoélectronique approchée pour calculer l'intégrale de répulsion entre électrons. Ils obtiennent une solution qu'ils réutilisent pour recalculer l'intégrale de répulsion. Ils mettent fin aux itérations successives lorsque les fonctions d'onde trouvées ne sont plus significativement différentes, c'est-à-dire lorsque l'écart d'énergie entre deux fonctions d'onde successives est typiquement situé entre 10^{-6} et 10^{-8} Hartree ; résultat

référence. Il prend de plus un degré de liberté supplémentaire lorsqu'il se réfère aux travaux de Lennard-Jones qu'il pense pouvoir utiliser pour obtenir des solutions approchées de la fonction d'onde moléculaire dans le cas des états moléculaires ou des molécules (ces deux cas sont présents dans ses textes) ayant des distances internucléaires élevées. Ce travail de Mulliken constitue bien, j'insiste sur ce point, une *traduction* au sens de Michel Callon et Bruno Latour, et non d'une simple transposition des travaux de Hund de la physique à la chimie. Le travail de tissage altère les parties collectées à mesure que le modèle-réseau se déploie. Ce faisant, Mulliken précise :

« Dans la méthode que j'expose, les orbitales moléculaires sont considérées comme des entités *complètement indépendantes* des orbitales atomiques. Cependant, il peut s'avérer souvent utile en pratique de donner une solution approchée de cette orbitale moléculaire sous la forme d'une combinaison linéaire d'orbitales de type atomique. La présente méthode qui consiste à penser en termes de molécule finie, déjà utilisée par Lewis dans le cadre de sa théorie de valence, permet d'éviter des malentendus et des ambiguïtés ainsi que le nécessaire recours à une combinaison linéaire compliquée auquel on peut songer lorsque les molécules sont décrites comme étant composées d'atomes ou d'ions bien particuliers. »⁹⁷⁴

Le passage de la notion d'orbite à celle d'orbitale moléculaire se produit en 1932. La notion d'orbitale prend tout son sens dans l'approche probabiliste de Born. Le carré d'une fonction d'onde moléculaire, attaché au comportement d'un électron dans une orbitale donnée, correspond à la probabilité de trouver un électron dans une zone de « l'espace moléculaire » donnée. Il est intéressant de noter qu'au moment où Mulliken intègre des considérations plus abstraites à son discours, il manifeste le besoin d'affirmer qu'il n'a jamais été aussi proche des travaux de Lewis et Langmuir. Mulliken envisage alors l'étude des molécules « polyatomiques » que la théorie des groupes et les travaux de Lennard-Jones rendent plus aisée. La combinaison linéaire d'orbitales atomiques n'est qu'une approximation utile qui permet *d'approcher* l'orbitale moléculaire par une somme finie d'orbitales

souvent obtenu après quelques unes à quelques dizaines d'itérations. Cette méthode est appelé « méthode du champ auto-cohérent ». Ce modèle a été adapté au traitement des orbitales moléculaires.

⁹⁷⁴ *Ibid.*, p. 51 : « 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 thinks of molecules as composed of definite atoms or ions ». (Ma traduction, l'italique signale mon insistance).

atomiques dans le cas où les distances internucléaires sont suffisamment grandes. Cette utilisation *pratique* d'une combinaison linéaire ne doit pas faire oublier, comme le souligne explicitement Mulliken, la nature holistique de la description d'une molécule qu'il défend. Ainsi Mulliken tente-t-il d'articuler, une nouvelle fois, des caractérisations atomiques et moléculaires afin de rendre la réactivité et la formation d'une molécule intelligibles. Le tout et les parties participent, *en même temps*, à la détermination d'une énergie; l'un d'entre-eux, quel qu'il soit, n'est pas éliminé au profit de l'autre : Mulliken négocie leur définition mutuelle dans le cas pratique d'un calcul approché. L'aventure ne s'arrête pas là pour autant car la « nature » des parties va pouvoir varier alors que la molécule étudiée reste identique ! Attachons-nous à le montrer.

➤ *La relation entre la molécule et ses parties est-elle arbitraire ?*

Mulliken utilise le *principe de Wigner*⁹⁷⁵ pour déterminer un classement des valeurs d'énergie moléculaire et *adapte* la méthode de symétrie développée par Bethe dans le cadre des solides à celui des molécules⁹⁷⁶. Il élabore une méthode permettant de caractériser les différents états électroniques. La symétrie de la configuration nucléaire limite le nombre de types de fonction d'onde totale possibles. Cette dernière doit en effet appartenir à la représentation irréductible du groupe de symétrie de la molécule⁹⁷⁷. Il établit alors les « tables de représentations irréductibles », appelées plus communément « tables de caractères », pour trente-deux groupes ponctuels de symétrie. Il met au point la « méthode des fragments » en 1933, deux fragments peuvent interagir sous réserve qu'ils aient le même type de symétrie et que l'écart énergétique, mesuré par spectroscopie, qui les sépare ne soit pas trop élevé. Pour la molécule d'éthylène « C₂H₄ », Mulliken considère deux fragments « CH₂ » et détermine les orbitales moléculaires acceptables en utilisant la table de représentations irréductibles de l'éthylène. Ce faisant, il propose une représentation des orbitales moléculaires de l'éthylène

⁹⁷⁵ Un hamiltonien H, ne possédant aucune symétrie, doit avoir, en l'absence de dégénérescence accidentelle, un spectre non dégénéré : deux fonctions d'onde différentes n'ont aucune raison de donner la même valeur de l'énergie.

⁹⁷⁶ GAVROGLU, Kostas & SIMÕES, Anna. « The Americans, the Germans and the beginnings of Quantum Chemistry », *op. cit.*

⁹⁷⁷ MULLIKEN, R. S. « Electronic structures of polyatomic molecules and valence IV. Electronic states, quantum theory of the double bond », *Physical Review*, 43, 1933, pp. 279-280 : « 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 ϕ . In nature ψ is of course further restricted, in accordance with the Pauli principle, to forms antisymmetrical in the electrons* ». (L'italique marque l'insistance de Mulliken).

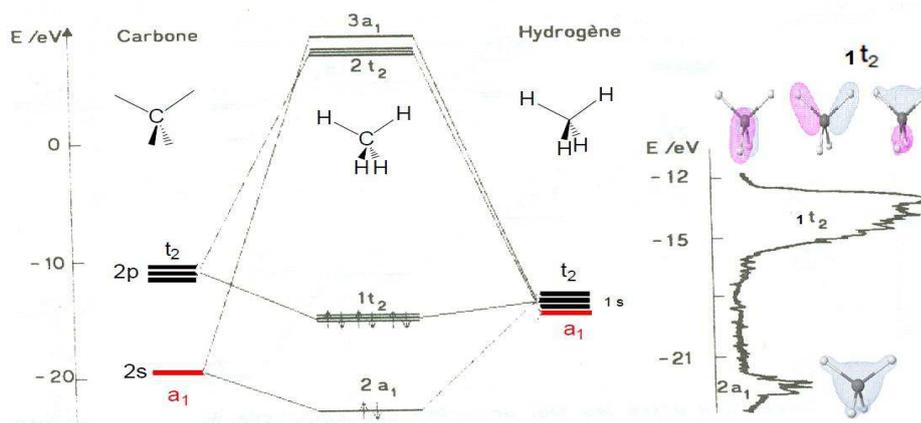


Figure 74 : Diagramme de corrélation du méthane et spectre photoélectronique⁹⁸⁰.

Du diagramme de corrélation entre atomes séparés et atome unitaire à celui entre *fragments* de symétries adaptées, Mulliken franchit un cap décisif dans l'approche analytique et quantitative des molécules. L'utilisation du principe de Wigner conduit à la production de diagrammes d'énergie des orbitales moléculaires qui est certifiée par l'analyse des spectres électroniques des molécules. La possibilité d'une confirmation expérimentale est d'autant plus importante que la nature des fragments initiaux peut changer selon le cas. C'est sur ce point que l'enquête épistémologique prend tout son sens. Pour modéliser la molécule C_2H_2 , Mulliken aurait tout aussi bien pu considérer les fragments « C_2 » et « H_2 » de symétrie adaptée. La description du tout « C_2H_2 » peut faire intervenir des parties différentes à condition que les conditions portant sur la symétrie et les écarts d'énergie soient respectées. La nature des parties peut changer, je l'ai montré, en fonction du milieu associé, du procédé et de l'instrument ; voici, à présent, qu'elle peut dépendre d'un mode d'accès cognitif, en l'occurrence une approche quantique particulière.

Cette dépendance mutuelle du tout et des parties n'est plus alors envisagée dans le cadre de l'étude d'une propriété-caractérisation ou d'une « affordance », mais selon une opération de description-prédiction qui enchevêtre analyses spectrales et mixtes théoriques. Cette relativité dissipe le brouillard produit par un débat focalisé uniquement sur les parties ou le tout. Un degré d'arbitraire lié à l'introduction d'un mode d'accès s'insinue dans le compte-rendu des praticiens, comme l'écrit Gopala Krishna Vemulapalli : « C'est parce différents états initiaux peuvent être choisis pour construire les états moléculaires et que ces états initiaux n'ont pas besoin d'être des états atomiques, que la désignation des parties se trouve

⁹⁸⁰ Le spectre photoélectronique est extrait de la référence : CHABANEL, M. & GRESSIER, P. *Liaison chimique et spectroscopie*, Ellipses, Paris, 1991, p. 283.

être arbitraire »⁹⁸¹. La relativité du choix des parties et son degré d'arbitraire ne constituent pas une retentissante découverte et avait été déjà signalée, entre autres, par Nagel⁹⁸². Ce qui devient intéressant en revanche, dans ce cadre de la chimie quantique, c'est que cette dépendance mutuelle n'est pas considérée en elle-même et pour elle-même *mais sous un rapport particulier que définit un mode d'accès*. Je développerai ce point dans le prochain paragraphe. Retenons pour l'instant que les applications en chimie organique (hyperconjugaison⁹⁸³) et les travaux de Hückel⁹⁸⁴ permettront le renforcement du *réseau* de pratiques dans lequel la notion d'orbitale moléculaire devient intelligible et fonctionnelle et dans lequel la codéfinition du tout et des parties devient utile pour scénariser la transformation chimique selon *ce* point de vue « quantique ».

Comment concevoir ce formalisme et ces tables de caractères en faisant abstraction des questions méréologiques qu'ils portent ? Comment est-il possible de comprendre cette méthode en faisant comme si elle était *neutre* par rapport au problème que pose l'émergence dans le cadre de l'étude de la réactivité des corps chimiques ?

Ne considérer que le résultat final, une fois « institué », revient à oublier le parcours de mobilisation et de stabilisation des notions engagées et à quel point la question de la relation entre le tout et ses parties a guidé ces chercheurs *dès le départ*. L'étude d'une mise en relation de la chimie quantique avec la question de l'émergence ne *devrait* pas passer sous silence ce lien constitutif entre la question étudiée et l'élaboration des formalismes, des méthodes et du langage de la chimie quantique. Ce n'est pas tout car le « raisonnement à trois niveaux », que j'ai précédemment évoqué en me référant aux travaux d'Isabelle Stengers, va réapparaître lorsqu'il s'agira de donner un sens à la méthode « mixte » des orbitales moléculaires ; méthode qui fait tenir ensemble les travaux de Hund, Born, Lennard-Jones, Hartree, Fock, Wigner, Bethe et des pratiques spectroscopiques, thermodynamiques et chimiques, très hétérogènes. Je propose que nous nous penchions sur ce point crucial un bref instant.

⁹⁸¹ VEMULAPALLI, G. K. « Property reduction in chemistry. Some lessons », in *Chemical Explanation. Characteristics, Development, Autonomy*, EARLEY, J. E., Sir. (Ed.), *Annals of the New York Academy of sciences*, 988, 1, 2003, p. 97 : « Because different initial states may be chosen in building molecular states and the initial states need not to be atomic states, there is arbitrariness in designating the parts. » (Ma traduction)

⁹⁸² NAGEL, Ernest. *The Structure of Science. Problems in the Logic of Scientific Explanation*, op. cit.

⁹⁸³ MULLIKEN, R. S., RIECKE, C. A., and BROWN, W. G. « Hyperconjugation », *Journal of the American Chemical Society*, 63, 1941, pp. 41-56.

⁹⁸⁴ HÜCKEL, E. « On the quantum theory of the double bond. », traduction de HETTEMA, H., in *Quantum Chemistry. Classic Scientific Papers*, HETTEMA, H. (Ed.), World Scientific Series in 20th Century Chemistry, Volume 8, 2000, pp. 452-459.

➤ *Le raisonnement à trois niveaux et réquisit commun*

Mulliken commence à s'intéresser aux travaux de Lennard-Jones en pleine période où la signification et l'utilisation du concept de configuration électronique pose problème. Bien qu'en théorie quantique, le concept de configuration électronique soit incompatible avec une description « exacte » de la structure électronique des atomes, il permet néanmoins une bonne approximation de la description des atomes en particulier dans le cadre de la méthode du champ auto-cohérent d'Hartree et Fock. La situation se complique pour les molécules car il est impossible de définir une configuration unique qui conduise à une approximation satisfaisante de la fonction d'onde complète. En réponse à cette situation, Slater considère que la structure moléculaire est *intermédiaire* entre les différentes configurations possibles. Ce faisant, il reconduit, à sa façon, la théorie de la résonance qui sera utilisée par Pauling dans le cadre d'une description agrégative de la molécule en termes de regroupements d'atomes. Mulliken considère que l'approche de Slater s'éloigne considérablement des images des structures moléculaires que les chimistes ont en tête, il s'attache à conserver ce qu'il appelle bien volontiers « l'idéologie de la configuration électronique »⁹⁸⁵, en s'en servant comme guide conceptuel et outil de classification. Mulliken fait le point en précisant les hypothèses des modèles et leur contexte d'utilisation. Il compare ses travaux à ceux de Pauling et Slater et de Lennard-Jones. Pour la molécule de dihydrogène, l'ensemble des différences est résumé dans le tableau suivant :

Type d'approche	Molécule corrélée avec	Configuration électronique de l'état $^1\Sigma_g^+$	Configuration électronique de l'état $^3\Sigma_u^+$	Configuration électronique de l'état $^1\Sigma_u^+$
Pauling; Slater	Atomes ou ions	1s.1s	1s.1s	(1s) ²
Mulliken; Hund	Atome unitaire	(1s σ_g) ²	(1s σ_g) (2p σ_u)	(1s σ_u) (2p σ_u)

Ce n'est en revanche pas le cas pour la molécule de diazote pour laquelle les modèles pertinents changent :

⁹⁸⁵ MULLIKEN, R.S. « Electronic structures of polyatomic molecules and valence VI. On the method of molecular orbitals », *Journal of Chemical Physics*, 3, 1935, p. 376 : « an electron configuration ideology ».

Type d'approche	Molécule corrélée avec	Configuration électronique de l'état fondamental
Mulliken; Hund	Atome unitaire	$(1s)^2 (2ps\sigma)^2 (2s\sigma)^2 (3p\sigma)^2 (2p\pi)^4 (3s\sigma/3d\sigma)^2$
Lennard-Jones	Atomes séparés	$(1s)^2 (1s)^2 (2s)^2 (2s)^2 (2p\pi)^4 (3p\sigma)^2$

Lennard-Jones considère une corrélation avec les atomes séparés. Il utilise de façon pragmatique des orbitales atomiques pour les électrons de cœur et des orbitales moléculaires pour les électrons de valence. Cette approche est reconnue comme satisfaisante lorsque les interactions entre les couches électroniques complètes sont faibles comme dans le cas des orbitales de type « $1s$ » du diazote, c'est-à-dire pour des distances internucléaires relativement importantes. Elle devient problématique dans le cas des molécules qui possèdent des orbitales moléculaires incomplètes, le dioxygène par exemple, ou bien pour les interactions entre couches électroniques qui sont bien plus fortes, comme pour les orbitales de type « $2s$ » des atomes d'azote du diazote. Dans ce cas de figure, il devient préférable de remplacer les orbitales atomiques par des orbitales moléculaires liantes ($\sigma_g 2s$) et anti-liantes ($\sigma_u 2s$).

Qu'est-ce que cette situation apporte à mon enquête ? Elle montre tout simplement que le lien entre molécules et types d'atome est un sujet de débat et que les hypothèses des modèles sous-jacents sont discutées, au cas par cas, selon les molécules étudiées. Le choix d'une notation unique se fera progressivement car il s'agit de faire tenir ensemble des méthodes hétérogènes, tantôt holistiques, tantôt agrégatives, dans un langage commun qui est tout sauf neutre, j'insiste bien sur ce point, par rapport à la question du lien qui unit le tout à ses parties.

L'idée de Lennard-Jones est que, lorsqu'un électron de la molécule se rapproche d'un noyau donné, les forces qui agissent sur lui proviennent essentiellement de ce noyau. Il devient ainsi possible de considérer que l'orbite moléculaire soit très proche de l'orbite atomique qui décrit le comportement de l'électron autour de ce noyau. L'orbite moléculaire peut alors s'écrire de façon approchée comme une combinaison linéaire d'orbitales atomiques. Dans le cas de distances internucléaires suffisamment importantes, la fonction d'onde moléculaire s'écrit alors :

$$\psi = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2$$

Expression dans laquelle c_1 et c_2 sont des coefficients dont je vais préciser la signification, ψ est une orbitale moléculaire, et φ_1 et φ_2 des orbitales atomiques.

Lennard-Jones fait remarquer à Mulliken que ce résultat est compatible avec les diagrammes de corrélation qu'il propose. C'est ainsi que ce dernier étend en 1935 la méthode de Lennard-Jones aux molécules « polyatomiques » en la qualifiant d'approximation « CLOA », pour « Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques »⁹⁸⁶. Malgré la confusion que ce choix a entraîné, et ce malgré la distinction faite, je l'ai indiqué, par Mulliken entre une utilisation simplement pratique de la méthode CLOA et le cadre conceptuel holistique des orbitales moléculaires, Mulliken trouve un grand intérêt à *collecter ce nouvel ingrédient* car, dans ce cadre d'approximations, les concepts d'électrons liants et anti-liants deviennent beaucoup plus commodes à appréhender pour les chimistes. Dans le cas des molécules diatomiques par exemple, les électrons liants seront décrits par une orbitale résultant de la somme des deux fonctions d'onde atomiques tandis que la différence de ces fonctions d'onde permet d'obtenir une orbitale anti-liante. De fait, le pouvoir liant « positif ou négatif » d'une orbitale moléculaire dépend de la forme additive ou soustractive des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques et non plus de l'état de promotion des électrons, notion bien plus difficile à appréhender et à utiliser par les chimistes qui ne sont pas habitués à de tels raisonnements. Van Vleck fera toutefois remarquer que si l'approximation CLOA a l'avantage incontestable de permettre une évaluation pratique et simple des orbitales moléculaires, elle accorde cependant autant de poids aux formes ioniques qu'aux formes covalentes. Or la liaison simple entre deux atomes d'hydrogène « H-H » se dissocie le plus souvent en deux atomes d'hydrogène et non en deux ions « H⁺ » et « H⁻ ». Le débat est alors ouvert et un problème va se poser quant au choix des orbitales moléculaires utilisées. C'est à ce moment-là que la question des parties relatives au tout resurgit. Qu'est-à-dire ? Avant de répondre à cette question, je propose de faire le point sur le travail de mobilisation de Mulliken. Ce dernier recrute un nouvel « associé », l'approximation CLOA, qui permettra à sa méthode d'être plus facilement acceptée par les chimistes. Le formalisme et le langage qui lui est associé *évolue ensemble* afin de répondre aux représentations et aux préoccupations des chimistes cherchant à comprendre la réactivité d'un collectif d'individus chimiques et leurs caractérisations inédites. Le formalisme se trouve être bien plus dépendant de la question de l'émergence qu'il n'y paraît.

Ce n'est pas tout car plusieurs types d'orbitales moléculaires deviennent utilisables, certaines seront localisées sur un nombre réduit de noyaux tandis que d'autres seront délocalisées sur l'ensemble de la molécule. Pour Mulliken, cette particularité des orbitales

⁹⁸⁶ LCAO en anglais pour « Linear Combinaison of Atomic Orbitals ».

moléculaires ne constituent pas un problème, la « meilleure » orbitale moléculaire restant celle qui décrit avec le plus de précision possible un électron influencé par le champ électrique moyen des autres électrons. Lors de l'étude des molécules diatomiques, j'ai rappelé que les orbitales moléculaires s'étendent autour des deux noyaux. Dans le cas des molécules « polyatomiques », elles seront plus ou moins localisées mais, comme le souligne Mulliken, l'intérêt est de les relier à l'ancienne approche de valence proposée par Lewis et Langmuir⁹⁸⁷.

Hund établit l'équivalence des orbitales localisées et des orbitales délocalisées. Sous certaines conditions, il devient possible de décrire quelques corps chimiques à l'aide d'orbitales moléculaires localisées et/ou délocalisées comme c'est le cas pour les alcènes ou les aromatiques. D'autres corps, comme le carbone contenu dans le diamant, nécessiteront de faire intervenir uniquement des orbitales moléculaires localisées alors que la description d'autres corps, par exemple du sodium, fait appel exclusivement à des orbitales moléculaires délocalisées. Mulliken écrit: « Je crois que le fait de placer deux électrons dans une telle orbitale localisée représente la meilleure et la plus simple contrepartie quantique que l'on puisse apporter à la notion introduite par Lewis de liaison par appariement d'électrons. »⁹⁸⁸ Mulliken appelle les orbitales complètement délocalisées des « orbitales moléculaires spectroscopiques »⁹⁸⁹ alors que les orbitales localisées deviennent des « orbitales moléculaires chimiques »⁹⁹⁰. Cette pluralité descriptive des fonctions d'onde moléculaires relativise davantage la notion de *partie* à l'intérieur d'une molécule dans la mesure où l'étendue d'une orbitale moléculaire peut être plus ou moins importante selon l'étude envisagée (analyse d'un type de réactivité, détermination d'une géométrie, caractérisation d'un site actif, etc.). Elle montre en outre que la construction du modèle prend au sérieux les représentations usuelles des chimistes afin d'obtenir leur adhésion.

Ce faisant, Mulliken apporte une nouvelle contribution à l'approximation CLOA en développant une analyse de la réactivité chimique qui fait appel à de nouvelles notions comme les « intégrales de recouvrement », les « ordres » de liaison (liés au nombre de

⁹⁸⁷ MULLIKEN, R.S. « Electronic structures of polyatomic molecules and valence VI. On the method of molecular orbitals », *op. cit.*, p. 375 : « 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 ».

⁹⁸⁸ MULLIKEN, R. S. « The path to molecular orbital », *Pure and Applied Chemistry*, 24, 1970, pp. 203-215, p. 212 : « 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. » (Ma traduction libre)

⁹⁸⁹ *Ibid.*, Mulliken utilise en effet l'expression « « Spectroscopic MO ».

⁹⁹⁰ *Ibid.*, Mulliken utilise l'expression « Chemical MO ».

liaisons entre deux atomes donnés) et les « populations électroniques » sur un atome donné⁹⁹¹. Je souhaite évoquer de façon succincte ce travail pour montrer comment le tout et les parties y sont enchevêtrés. Après tout, il serait aisé de rétorquer que, dans la mesure où une orbitale moléculaire peut s'écrire comme une combinaison linéaire d'orbitales atomiques, la connaissance des orbitales atomiques suffit à déterminer l'orbitale moléculaire. Cette affirmation met l'eau à la bouche à tous ceux qui, dans leur for intérieur, cherchent à construire une nouvelle forme de réduction ou d'élimination des grandeurs d'un « niveau » supérieur. Suivons donc, pas à pas, l'analyse de Mulliken afin d'interroger la pertinence de cette conclusion possible. Pour ce faire, repartons de la combinaison linéaire qui permet d'approcher l'orbitale moléculaire ψ :

$$\Psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2$$

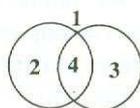
En utilisant la notation de Dirac, il vient⁹⁹² :

$$\langle \psi_i | H | \psi_i \rangle = \int_{\text{espace}} \psi_i^* H \psi_i d\tau = H_{ii} \text{ est appelée intégrale coulombienne.}$$

$$\langle \psi_i | H | \psi_j \rangle = \int_{\text{espace}} \psi_i^* H \psi_j d\tau = H_{ij} \text{ est appelée intégrale de résonance.}$$

$$\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \int_{\text{espace}} \psi_i^* \psi_j d\tau = S_{ij} \text{ est appelée intégrale de recouvrement.}$$

ϕ_1 et ϕ_2 se recouvrent partiellement et définissent quatre zones dans l'espace⁹⁹³ :



Dans la zone 1 extérieure à ϕ_1 et ϕ_2 , le produit $\phi_1 \phi_2$ est négligeable car les orbitales ont de faibles valeurs. L'intégrale de recouvrement S_{12} est négligeable.

⁹⁹¹ MULLIKEN, R. S. « Electronic Population Analysis on LCAO-MO Molecular Wave Functions. I », *The Journal of Chemical Physics*, volume 23, issue 10, 1955, pp. 1833-1840. MULLIKEN, R. S. « Electronic Population Analysis on LCAO-MO Molecular Wave Functions. II. Overlap Populations, Bond Orders, and Covalent Bond Energies », *The Journal of Chemical Physics*, volume 23, issue 10, 1955, pp. 1841-1846. MULLIKEN, R. S. « Electronic Population Analysis on LCAO-MO Molecular Wave Functions. III. Effects of Hybridization on Overlap and Gross AO Populations », *The Journal of Chemical Physics*, volume 23, issue 12, 1955, pp. 2338-2342. MULLIKEN, R. S. « Electronic Population Analysis on LCAO-MO Molecular Wave Functions. IV. Bonding and Antibonding in LCAO and Valence-Bond Theories », *The Journal of Chemical Physics*, volume 23, issue 12, 1955, pp. 2343-2346.

⁹⁹² $d\tau$ est l'élément de volume et ψ_i^* la fonction complexe conjuguée de ψ_i .

⁹⁹³ TRONG ANH, Nguyễn. *Orbitales frontières. Manuel pratique*, InterEditions/CNRS Editions, Collection Savoirs Actuels, Paris, 1995, Chapitre 2, pp. 6-27. TRONG ANH, Nguyễn. *Introduction à la chimie moléculaire*, Presses de l'Ecole Polytechnique, Ellipses, Paris, 1994, Chapitre 2, pp. 46-71.

Dans la zone 2 (intérieure à φ_1 et extérieure à φ_2) et la zone 3 (intérieure à φ_2 et extérieure à φ_1), le produit $\varphi_1 \varphi_2$ est négligeable car un facteur est fini et l'autre très petit. L'intégrale de recouvrement S_{12} y est également négligeable.

Dans la zone 4 commune à φ_1 et φ_2 , les deux fonctions sont simultanément finies et de valeurs non négligeables, c'est dans cette zone que l'intégrale de recouvrement est importante et prend tout son sens.

Avec les molécules diatomiques, les orbitales moléculaires ne font intervenir que deux coefficients (c_1 et c_2 dans notre cas) mais pour les molécules « polyatomiques » la situation se complique et, selon le cas, un même atome peut intervenir par le biais de plusieurs orbitales atomiques différentes. Pour clarifier ces cas, Mulliken introduit les notions de « populations de recouvrement » et de « charges atomiques nettes » qui lui permettent d'avoir une idée de la distribution des électrons dans une molécule. « La situation semble se corser », me diriez-vous ? Voilà, à présent, que des charges atomiques réapparaissent au sein d'une description qui se veut holistique. Une étude attentive du travail de Mulliken permet toutefois de lever toute forme d'ambiguïté. Considérons la « population de recouvrement » tout d'abord.

Il était une fois un électron appartenant à l'orbitale moléculaire ψ . Pour parler avec les chimistes théoriciens, « sa probabilité de présence peut être visualisée sous la forme d'un nuage électronique dont la charge totale vaut un électron »⁹⁹⁴. Pour interpréter l'aspect de ce nuage, Mulliken raisonne à partir du carré de ψ :

$$\langle \psi | H | \psi \rangle = c_1^2 \langle \varphi_1 | \varphi_1 \rangle + 2 c_1 c_2 S_{12} + c_2^2 \langle \varphi_2 | \varphi_2 \rangle$$

Ce faisant, il attribue la portion de nuage dont la charge est égale à c_1^2 (respectivement c_2^2) au volume intérieur de l'orbitale atomique φ_1 (respectivement φ_2). Etant donnée la définition de l'intégrale de recouvrement S_{12} , il attribue la charge $2 c_1 c_2 S_{12}$ à la partie du nuage qui correspond au recouvrement des deux orbitales atomiques φ_1 et φ_2 . Ainsi cette partie du nuage est-elle qualifiée « population de recouvrement ». Cette contribution est positive si les deux orbitales atomiques sont en phase (fonction d'onde moléculaire définie par une somme d'orbitales atomiques) et est négative dans le cas contraire. Une population de recouvrement « positive » renforce la liaison alors qu'une population de recouvrement « négative » l'affaiblit. Je reprends ici le vocabulaire utilisé par les chimistes eux-mêmes. Le terme $2 c_1 c_2 S_{12}$ se trouve ainsi être un indicateur de la « force » de cette liaison.

⁹⁹⁴ TRONG ANH, Nguyễn. *Orbitales frontières. Manuel pratique, op. cit.*, p. 14.

A partir de cette définition et de l'échelle d'électronégativité qu'il a élaborée en 1935, Mulliken prévoit que la molécule d'hydruure de lithium (LiH) présente une densité électronique plus élevée autour du noyau du lithium. En raisonnant pour un électron appartenant à l'orbitale moléculaire liante, il démontre qu'une fraction égale à 0,111 de cette charge appartient « en propre » à l'hydrogène alors qu'une fraction égale à 0,641 appartient au lithium, ceci est cohérent, rajoute-t-il, car le lithium attire davantage les électrons que l'hydrogène. La dernière fraction égale à 0,248 appartient aux deux atomes simultanément⁹⁹⁵. Même si Mulliken évoque des charges atomiques, son approche de la molécule en tant qu'entité se trouve confortée par cette distribution globale des électrons ! Pourquoi puis-je être aussi affirmatif ? Parce que le terme « $2 c_1 c_2 S_{12}$ » ressemble fort, réflexion faite au passage, aux termes d'interférences de la mécanique quantique ; ces fameux termes dont le caractère inéliminable met si mal à l'aise les partisans de la réduction-déduction. L'approche moléculaire s'en trouve renforcée, affirme ai-je, mais encore ?

Elle le devient en effet car, dans le cas d'une molécule « polyatomique », il faut faire la somme de *tous* les électrons et tenir compte de *toutes* les orbitales moléculaires liantes occupées pour déterminer cette grandeur, sachant qu'il existe autant d'orbitales moléculaires que d'orbitales atomiques utilisées. Cette population de recouvrement totale dépend donc de toutes ces orbitales moléculaires et se retrouve donc *relative* au tout étudié ! En d'autres termes, pour *définir une liaison locale entre atomes, il faut avoir recours à une connaissance relative à la molécule toute entière : le serpent se mord la queue !* Que dire des « charges atomiques » à présent ?

Mulliken définit la charge nette d'un atome comme la somme algébrique de sa charge nucléaire q_n et de sa charge électronique q_e . Cette dernière est obtenue en partageant le nuage électronique entre les différents atomes de la molécule⁹⁹⁶. Pour un électron décrit par l'orbitale moléculaire ψ d'une molécule « diatomique », notée AB, Mulliken attribue la fraction c_1^2 et la moitié de la population de recouvrement $2 c_1 c_2 S_{12}$ à l'atome A. Pour une molécule « polyatomique » possédant j atomes, il convient d'utiliser la formule :

$$q_e (A) = \sum_{i,j} n_i c_{iA} c_{ij} S_{Aj}$$

Formule dans laquelle, n_i désigne le nombre d'électrons occupant l'orbitale moléculaire ψ_i , c_{iA} le coefficient de l'orbitale atomique représentant A dans ψ_i , c_{ij} celui de l'atome j dans

⁹⁹⁵ MULLIKEN, R. S. « Electronic Population Analysis on LCAO-MO Molecular Wave Functions. I », *op. cit.*

⁹⁹⁶ TRONG ANH, Nguyễn. *Orbitales frontières. Manuel pratique, op. cit.*, p. 15.

cette même orbitale moléculaire ψ_i , et S_{Aj} l'intégrale de recouvrement entre les deux atomes A et j. La somme se fait sur *toutes* les orbitales moléculaires et *tous* les atomes j *de la molécule*. *Bref, la charge locale fait une nouvelle fois intervenir la totalité de l'entité chimique étudiée !* Ces charges ne peuvent impliquer une réduction du tout à ses parties atomiques et encore moins l'élimination de ce même tout car elles dépendent d'un calcul qui fait intervenir les orbitales moléculaires ! Quel est l'intérêt de faire réapparaître des atomes dans la molécule ? La réponse à cette question se veut pragmatique, ni plus ni moins : ces charges sont commodes en vertu de leurs applications pratiques pour calculer le moment dipolaire de cette molécule ou pour repérer ses « sites » réactifs. Les atomes chargés positivement (respectivement négativement) seront préférentiellement « attaqués » par des espèces nucléophiles (respectivement électrophiles). *Ainsi la notion de « site local » est-elle co-définie avec celle de molécule, bref avec le tout global.* La présence de ces atomes devient utile dans un schéma explicatif d'une transformation chimique. La négociation tentée entre la molécule et les atomes montre bien ce que signifie une explication de l'un par les autres en permettant d'en identifier les réquisits et les limites.

Aucune déduction n'est possible le long de ce labyrinthe de traductions et d'éléments hétérogènes. La négociation du tout et de ses parties, la mise en problème de la réactivité chimique, la question de l'émergence de nouvelles propriétés-caractérisations ou de corps inédits, remplacent l'idée, simple et naïve, de réduction.

S'il y a certes de nombreuses simplifications-transformations (modèle de la fonction d'onde monoélectronique, hypothèse d'une répartition équitable de la population de recouvrement lors d'un calcul de charge nette, nombre limité d'orbitales atomiques, etc.), aucune déduction pleine et entière n'a sa place dans ce cadre d'activité. Ces simplifications permettent d'instaurer des îlots de vérité qui servent à leur tour de sources provisoires d'où jaillissent la pensée et l'action. Les philosophes ont essentiellement pensé l'émergence par rapport aux notions de réduction et de déduction, et ce bien souvent en réaction contre elles. Et si nous la pensions par rapport aux notions de négociations et de résolution de problème ? L'argument d'imprédictibilité et de non-déductibilité serait-il alors toujours *aussi* important pour penser l'émergence ? Je ne le pense pas. Et si, enfin, l'imprédictibilité et la non-déductibilité dépendaient seulement d'un raisonnement dont certaines prémisses conduisent, explicitement ou pas, à réifier le tout et/ou les parties, là une codépendance s'avèrerait fort utile pour penser une version non ontologique de l'émergence ?

En dépit de cette situation, je ne peux toutefois qu'être étonné, à l'instar de Nancy Cartwright, Isabelle Stengers, Eric Scerri, Brian Sutcliffe et Guy Woolley, qu'un modèle

destiné à décrire une « molécule isolée » puisse conduire à rationaliser la *réactivité* moléculaire efficacement ! Cette situation est pour le moins surprenante, non ? En tout cas, elle le devient dès qu'une épistémologie du détail est engagée. Ne nous perdons pas dans trop de détails, certes, mais prenons bien garde à ne pas les éliminer trop rapidement non plus : l'épistémologie a besoin de tact et de nuance là où règnent encore souvent le mythe de la simplicité et le vertige de l'unité préétablie... Pourquoi méprisons-nous autant cette « vérité du relatif » ? Parce qu'elle nous pousserait à abandonner l'idée que nous nous faisons de la maîtrise du monde et de nous-mêmes ? La question de l'émergence étudiée du point de vue de la chimie (quantique ou pas) renverse cette approche en intégrant les cheminements, les embarras de parole, le lien entre les formalismes, le langage et les questions des scientifiques. Je souhaite conclure cette partie de mon travail en évoquant, véritable cerise sur le gâteau, la détermination des coefficients c_1 et c_2 dans l'expression de l'orbitale moléculaire.

Soit un système (atome ou molécule) qui, à l'état fondamental, a pour valeur propre de l'énergie la grandeur E_0 . La solution rigoureuse ne peut être trouvée par le calcul, il faut donc faire appel à des fonctions d'onde approchées pour résoudre l'équation de Schrödinger. L'énergie moyenne $\langle E \rangle$ calculée en utilisant une fonction propre approchée quelconque ψ est supérieure ou égale à E_0 :

$$\langle E \rangle = \frac{\int_{\text{espace}} \psi^* H \psi d\tau}{\int_{\text{espace}} \psi^* \psi d\tau} \geq E_0$$

La méthode des variations est alors d'usage courant pour obtenir la « meilleure solution possible ». Le point essentiel est de partir d'une famille de fonctions dont il y a lieu de penser qu'elle contient approximativement la solution exacte. L'importance de cette méthode tient à la facilité avec laquelle elle peut être mise en œuvre et à la possibilité qu'elle offre de discuter de nombreux problèmes d'une manière qualitative (caractère partiellement ionique des liaisons, mésomérie, etc.)⁹⁹⁷. Les chercheurs essaient une fonction ψ qui dépend d'au moins un paramètre et ils optimisent ensuite l'énergie ; les autres grandeurs physiques sont éventuellement moins bien optimisées. Les paramètres sont précisément les coefficients de pondération c_1 et c_2 utilisés dans le cadre de l'exemple précédent. Les « meilleurs » coefficients conduiront, selon cette méthode, à minimiser la valeur de l'énergie moyenne. Comment ce calcul est-il mené ?

L'énergie moyenne est donnée par la relation :

⁹⁹⁷ BARRIOL, J. *Eléments de mécanique quantique, op. cit.*, pp. 99-100.

$$\langle E(c_1, c_2) \rangle = \langle \psi(c_1, c_2) | H | \psi(c_1, c_2) \rangle / \langle \psi(c_1, c_2) | \psi(c_1, c_2) \rangle$$

Soit :

$$\langle E(c_1, c_2) \rangle = \langle c_1 \varphi_1 + c_2 \varphi_2 | H | c_1 \varphi_1 + c_2 \varphi_2 \rangle / \langle c_1 \varphi_1 + c_2 \varphi_2 | c_1 \varphi_1 + c_2 \varphi_2 \rangle$$

Si les fonctions d'onde atomiques sont normées, il vient $\langle \varphi_1 | \varphi_1 \rangle = \langle \varphi_2 | \varphi_2 \rangle = 1$, et donc, avec la notation de Dirac introduite à la page 517, la relation précédente devient :

$$\langle E(c_1, c_2) \rangle = \frac{c_1^2 H_{11} + 2c_1 c_2 H_{12} + c_2^2 H_{22}}{c_1^2 + 2c_1 c_2 S_{12} + c_2^2} = \frac{N(c_1, c_2)}{D(c_1, c_2)}$$

Je propose, afin de simplifier l'écriture, de nommer respectivement $N(c_1, c_2)$ et $D(c_1, c_2)$, le numérateur et le dénominateur de l'expression précédente.

La minimisation de l'énergie par rapport aux coefficients c_1 et c_2 conduit à annuler les dérivées partielles de l'énergie moyenne :

$$\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial c_i} = \frac{1}{D} \frac{\partial N}{\partial c_i} - \frac{N}{D^2} \frac{\partial D}{\partial c_i} = \frac{1}{D} \left\{ \frac{\partial N}{\partial c_i} - \frac{N}{D} \frac{\partial D}{\partial c_i} \right\} = \frac{1}{D} \left\{ \frac{\partial N}{\partial c_i} - \langle E \rangle \frac{\partial D}{\partial c_i} \right\} = 0$$

D'où :

$$\langle E \rangle = \frac{\frac{\partial N}{\partial c_i}}{\frac{\partial D}{\partial c_i}}$$

Je vais simplement expliciter ce terme pour que nous comprenions bien ce qui est en jeu dans ce calcul des coefficients de pondération c_1 et c_2 . Le numérateur $N(c_1, c_2)$ s'écrit :

$$N(c_1, c_2) = c_1^2 H_{11} + 2c_1 c_2 H_{12} + c_2^2 H_{22}$$

Les dérivées partielles par rapport à l'un des deux coefficients c_i , l'autre restant constant, s'écrivent :

$$\frac{\partial N(c_1, c_2)}{\partial c_1} = 2c_1 H_{11} + 2c_2 H_{12} \quad \text{et} \quad \frac{\partial N(c_1, c_2)}{\partial c_2} = 2c_2 H_{22} + 2c_1 H_{12}$$

Bref, il faut retenir que la dérivée partielle du numérateur N par rapport à c_1 (respectivement c_2) dépend de c_1, c_2 , d'une intégrale faisant intervenir l'orbitale atomique de l'atome 1

(respectivement l'atome 2) *et* de l'intégrale de résonance H_{12} faisant intervenir le couplage énergétique entre les deux atomes. Ceci revient à dire que les deux atomes interviennent, *en particulier par leur couplage énergétique*, dans la détermination de ces deux coefficients. Or le couplage a lieu une fois la molécule constituée. Le calcul implique donc plus que les termes atomiques séparés mais prend en charge l'interaction des atomes d'un point de vue énergétique. *Chaque coefficient dépend en ce sens de la molécule et non seulement d'un des deux atomes!*

De la même façon, si nous considérons le dénominateur D :

$$D(c_1, c_2) = c_1^2 + 2c_1c_2S_{12} + c_2^2$$

Le calcul de minimisation impose :

$$\frac{\partial D(c_1, c_2)}{\partial c_1} = 2c_1 + 2c_2S_{12} \quad \text{et} \quad \frac{\partial D(c_1, c_2)}{\partial c_2} = 2c_2 + 2c_1S_{12}$$

Le terme $\frac{\partial D(c_1, c_2)}{\partial c_1}$ dépend de c_1 , de c_2 , et du terme de recouvrement S_{12} des deux atomes, terme qui ne dépend pas uniquement des deux atomes séparés mais de leur recouvrement (interaction) à l'intérieur du tout étudié.

Il faut donc retenir que l'étape de minimisation fait intervenir un rapport de deux dérivées partielles qui dépendent chacune des atomes et de leur recouvrement, bref des interactions dans l'édifice entier et non seulement de l'atome concerné dans la combinaison linéaire. Le coefficient c_1 ne dépend pas que de l'atome 1 par le biais de l'orbitale atomique ϕ_1 mais aussi des interactions entre les deux atomes !

La détermination des coefficients c_1 et c_2 nécessite toute la somme, les atomes, leur recouvrement et l'intégrale de résonance qui traduit les interactions de ces deux atomes dans la molécule. En ce sens, les coefficients pondéraux font intervenir plus que les parties concernées supposées isolées l'une de l'autre ; ils engagent l'entité-molécule étudiée.

Les valeurs de l'énergie sont ensuite déterminées en résolvant les équations $\frac{\partial N}{\partial c_i} = \langle E \rangle$

$\frac{\partial D}{\partial c_i}$ avec i égal à 1 ou 2. Il convient donc de résoudre un système de deux équations à deux

inconnues⁹⁹⁸. Ces valeurs de l'énergie sont ensuite réintroduites dans les équations de départ et permettent ainsi de déterminer les valeurs numériques de c_1 et c_2 , compte-tenu de la condition de normalisation qui impose la relation « $c_1^2 + c_2^2 = 1$ ».

L'idée forte à retenir, *sur la base stricte de la technique de calcul utilisée*, est qu'au moment où nous serions tentés d'affirmer que la fonction d'onde moléculaire est déduite des orbitales atomiques par simple combinaison linéaire ($\psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2$), la détermination des coefficients c_1 et c_2 apparaissant devant chaque « partie » atomique nécessite la prise en compte des interactions, bref, en un certain sens, du tout étudié !

Avec les populations de recouvrement et les charges atomiques nettes, voici un troisième élément de définition mutuelle du tout et des parties. Aucun des deux, ni les parties ni le tout, n'est éliminable au profit de l'autre, Mulliken a besoin des deux à la fois ! Ces termes se définissent mutuellement et acquièrent, ensemble, une signification en vue d'élucider les propriétés spectroscopiques inédites et la réactivité moléculaire de la molécule étudiée. Chassez le tout, il revient au galop dans la détermination des coefficients de la combinaison linéaire. Chassez les parties, elles reviennent dans l'hémicycle pour expliquer et prévoir la réactivité de la molécule en termes de sites actifs. La course de chars qui les oppose devrait être remplacée par l'image de deux fragments complémentaires de la réunion desquels émerge un symbole : tout et parties prennent sens ensemble pour exprimer, au mieux de façon fonctionnelle, la notion de capacité inédite à agir et être agi. Ce raisonnement n'est ni holistique ni réductionniste, il n'a de sens que pragmatique dans une démarche de négociation qui permet à Mulliken de construire une passerelle entre la chimie de Lewis et de Langmuir, la spectroscopie moléculaire, la version non matricielle de la mécanique quantique à laquelle il adhère, et bien d'autres éléments tout aussi hétérogènes les uns que les autres. Mulliken collecte, articule et, ce faisant, invente de nouveaux concepts pour penser la molécule. Comme l'écrit le chimiste et épistémologue Gopala Krishna Vemulapalli :

« Alors que les propriétés du tout ne peuvent être traduites sous la forme de sommes ou de produits des propriétés des parties, les états du système peuvent être obtenus en additionnant les états des parties. Dans la mesure où les propriétés peuvent être dérivées de la connaissance des états, il semblerait que nous venions d'établir que les propriétés du tout sont complètement déterminées par les parties. Cette conclusion pose toutefois deux problèmes : (1) Il est exact que les états du tout sont écrits à partir d'états des parties, il faut cependant tenir compte également des coefficients de pondération présents dans cette écriture. Ce sont les coefficients λ [notés « c_i » dans mon exposé] dans la

⁹⁹⁸ $2c_1H_{11} + 2c_2H_{12} = \langle E \rangle [2c_1 + 2c_2S_{12}]$ qui impose $[H_{11} - \langle E \rangle]c_1 + [H_{12} - S_{12}\langle E \rangle]c_2 = 0$ et $2c_2H_{22} + 2c_1H_{12} = \langle E \rangle [2c_2 + 2c_1S_{12}]$ qui impose $[H_{12} - S_{12}\langle E \rangle]c_1 + [H_{22} - \langle E \rangle]c_2 = 0$.

combinaison linéaire. Quels sont les facteurs qui permettent de déterminer ces constantes ? ; (2) De la même façon que pour une orbitale moléculaire, il est possible d'écrire les orbitales atomiques sous la forme d'une somme d'un ensemble, arbitraire, de fonctions. Il est possible d'affirmer tout aussi bien qu'une fonction atomique s'écrit comme une combinaison linéaire d'orbitales moléculaires ou qu'il est possible de réduire les états atomiques à des états moléculaires (c'est-à-dire appartenant au tout). »⁹⁹⁹

La circularité est pleine et entière : le tout et les parties s'assistent l'un l'autre dans des jeux d'écriture. La combinaison linéaire de l'un en fonction des autres se transforme en une autre combinaison linéaire des parties en fonction de l'un. Les chimistes sont décidément fort éloignés du modèle ontologique des niveaux d'organisation stratifiés. Peu leur importe de chercher le niveau fondamental, à la fois ultime et originaire, ils s'intéressent aux échanges, aux transformations, aux entre-captures. L'interdépendance l'emporte sur toute prééminence des parties ou du tout.

Je n'ai pour l'instant évoqué que l'aspect technique de la méthode variationnelle. J'avais annoncé une enquête à propos de son utilisation en chimie quantique. Après avoir explicité la technique sur un cas simple, exercice qui n'ôte cependant rien à la *généralité* de ce type de calcul qui reste *transposable* à des cas bien plus compliqués, je propose d'explorer davantage cette méthode des variations.

Antérieure à la physique quantique puisqu'elle est déjà utilisée en mécanique classique, elle fait partie, avec la méthode des perturbations ou celle des calculs itératifs procédant d'un découpage spatial, des grandes méthodes qui permettent d'étudier les ensembles définis, non en termes d'agrégation, mais en termes d'interactions de leurs ingrédients ou bien de stabilité et d'instabilité de trajectoires. Ces méthodes de minimisation d'énergie sont d'ailleurs un domaine de recherche tout à fait fécond et n'ont cessé de se développer ces dernières années aussi bien en chimie quantique, qu'en mécanique moléculaire et en dynamique moléculaire (utilisation de la méthode de simulation de Monte-Carlo)¹⁰⁰⁰. Dans le scénario que je viens d'exposer, la méthode de variation s'applique à un hamiltonien prenant en charge une

⁹⁹⁹ VEMULAPALLI, G.K. « Property reduction in chemistry. Some lessons », in *Chemical Explanation. Characteristics, Development, Autonomy*, EARLEY, Joseph Sir (Ed.), *op. cit.*, p. 95 : « While properties of the whole are not the sums or products of the properties of parts, the states of the system can be obtained by adding the states of parts. Because properties in turn can be derived from the states, it appears that we have shown that properties of wholes are completely determined by parts. But there are two problems here: (1) It is true that the states of the system are composed of states of the parts, but there are also weighting factors in the composition. There are the constants λ in the linear combination. What factors determine these constants? (2) Just as in the molecular wave function, an atomic wave function may also be represented by a sum of an arbitrary set of functions. Thus one may claim that an atomic function is a linear combination of molecular functions or atomic states (parts) reduced to molecular states (wholes!) ». (Ma traduction libre).

¹⁰⁰⁰ LEACH, Andrew A. *Molecular modelling. Principles and applications*, Second Edition, Pearson, Prentice Hall, 2001 [1996]. LIPKOWITZ, K. B. & BOYD, D. B. *Reviews in Computational Chemistry*, Volume 10, Wiley-VCH Publishers, 2003 [1997].

molécule « isolée ». Il est toujours possible d'intégrer, comme je le soulignerai bientôt, les effets de solvants ou les effets d'un champ électromagnétique extérieur dans ce formalisme, au prix néanmoins de nombreux choix et de multiples articulations-traductions. Pour autant, l'hamiltonien H , que j'ai fait le choix de ne pas expliciter, ne contient pas ces informations dans le calcul précédemment étudié. Mais alors, comment *justifier* ce calcul de minimisation ? En dépassant l'horizon simplement technique, et pourtant déjà si évocateur, que j'ai évoqué auparavant. Le *bouclage* du raisonnement se fait par co-assistance entre la technique de calcul et des explications extrinsèques à cette méthode. Comme l'écrit Vemulapalli :

« Nous sommes ainsi amenés à conclure que s'il importe peu de savoir quels sont les états qui permettent de décrire les parties, il est en revanche important que le mile associé puisse récupérer l'excès d'énergie de la molécule afin que cette dernière puisse retourner à son état de plus basse énergie. Ce retour a pour conséquence une augmentation de l'entropie locale. C'est cette partie de l'univers couplée au système et l'ensemble des interactions entre le système (molécules) et le milieu associé qui déterminent la structure de la molécule. Ainsi le holisme apparaît-il être ce qui rend possible l'apparente réduction de la molécule à partir des parties par le biais de la connaissance des couplages entre états. Nous sommes capables de suivre un programme réductionniste dans le calcul des propriétés moléculaires, mais ce que nous sommes capable de faire est un legs du holisme. »¹⁰⁰¹

Le travail des praticiens ne cesse de réunir des domaines prétendus incommensurables dans d'autres cadres de pensée et d'action. Il ne cesse de relier les thermodynamiques microscopique et macroscopique, la chimie quantique, les savoir-faire du laboratoire, la spectroscopie moléculaire, et moult autres ingrédients, en vue d'obtenir une consistance bien particulière. Bref, *il met en pratique* sa vision de l'interdépendance des niveaux et de la co-émergence des *relata* et des relations. La seule chose qu'il reste à faire est de changer le couple {préparation technoscientifique-métaphysique(s) associée(s)} afin de rendre intelligible ce type de mélange dans son cadre de déploiement. C'est ce que proposent, à leur façon, Bernadette Bensaude-Vincent et Jonathan Simon dans leur livre *Chemistry. The Impure Science* par l'intermédiaire de la notion d'impureté des technosciences qu'ils défendent¹⁰⁰². L'impureté, concept utile d'une épistémologie des technosciences, est définie par contraste aux notions de pureté, de domaines bien définis, et de séparation entre recherche

¹⁰⁰¹ VEMULAPALLI, G.K. « Property reduction in chemistry. Some lessons », *op. cit.*, p. 97 : « Thus we are led to conclude that it doesn't matter what the states of the parts are, but it does matter the surroundings soak up the excess energy of the molecule, increasing entropy, and make the molecule settle down into the lowest energy state. It is that part of the universe coupled to the system, and the varieties of interactions between the system (molecules) and the surroundings that determines the structure of the molecule. Holism thus appears as the root of the apparent reduction of properties of a molecule to its parts through coupling states. We are able to follow a reductionist program in calculating molecular properties, but what we are able to do is a gift of holism ». (Ma traduction libre).

¹⁰⁰² BENSAUDE-VINCENT, Bernadette & SIMON, Jonathan. *Chemistry. The Impure Science*, *op. cit.*

et industrie, qui peuvent être développées dans le cadre d'une épistémologie mise en résonance avec les problèmes auxquels fait face la physique classique.

Cette « déterritorialisation-reterritorialisation », pour parler avec Deleuze et Guattari¹⁰⁰³, permet d'éviter l'affrontement des sciences en favorisant des échanges constructifs entre domaines provisoirement stabilisés, et perçus comme tels. Le recours à la thermodynamique, à l'entropie locale, implique l'irruption du milieu associé comme *justification* de l'acte technique de minimisation d'énergie. Le calcul et sa rationalisation extrinsèque convergent ensemble vers la même conclusion : les coefficients de pondération présents dans la combinaison linéaire font intervenir la molécule au sein d'un collectif de molécules échangeant de l'énergie avec le milieu associé. Ce renforcement mutuel, qui interloque bien souvent les chercheurs¹⁰⁰⁴, permet aux chimistes de rattacher leur activité aux autres savoirs chimiques et scientifiques. Les chercheurs avec lesquels j'ai échangé ne font pas, pour la plupart, immédiatement le rapprochement entre la thermodynamique, le second principe et l'usage du principe de variation en chimie quantique. Tout en réfléchissant, ils évoquent les techniques de vide très poussé actuellement disponibles, la possibilité d'obtenir des molécules assez éloignées les unes des autres puis, après avoir résisté un temps, reconnaissent bien volontiers qu'il faudra au moins faire intervenir un photon (nous sommes actuellement capables d'utiliser un photon à la fois d'un point de vue pratique m'ont-ils appris) *échangé* entre la molécule et le milieu associé en phase gazeuse ; le sort de la phase liquide étant scellé par la grande proximité des corps et donc leurs échanges permanents. Mon enquête se termine à ce point, je n'irai pas plus loin dans ce cadre. Le théorème de variation, d'origine nullement quantique, agit sur l'hamiltonien d'une « molécule isolée » et est agi en tant que co-argument

¹⁰⁰³ DELEUZE, Gilles & GUATTARI, Félix. *Mille plateaux, op. cit.*

¹⁰⁰⁴ Je pense ici à l'enquête que j'ai menée en 2010 au Laboratoire des Mécanismes Réactionnels (DCMR), UMR 7651 CNRS-Ecole Polytechnique, en particulier aux chercheurs avec lesquels j'ai eu la chance d'échanger : le Professeur Gilles Ohanessian, Directeur du laboratoire ; Carine Clavaguéra, Chargée de recherches au CNRS ; Gilles Frizon, Chargé de Recherche CNRS et animateur de l'équipe « Modélisation, spectroscopie et thermochimie » ; Stéphane Bouchonnet, Ingénieur de Recherche de l'Ecole Polytechnique - Habilité à diriger les recherches ; Guy Bouchaux, Professeur des Universités. Je pense également au Prix Nobel de chimie, Roald Hoffmann, que j'ai eu l'honneur de rencontrer au *Symposium annuel de la Société Internationale de Philosophie de la Chimie* organisé au *Chemical Heritage Foundation* à Philadelphie (USA) en 2009, personnalité de la chimie avec laquelle j'entretiens de nombreux échanges épistolaires et qui a accepté de préfacier le livre *The Philosophy of Chemistry : Practices, Methodologies, and Concepts* que j'ai eu la chance, inespérée, d'initier et de diriger. Je pense aussi à Brian Sutcliffe, Guy Woolley et Paul Popellier que j'ai rencontrés au colloque organisé par le Professeur Robin Finlay Hendry à l'Université de Durham (Royaume-Uni) en 2012 ainsi qu'au Professeur Chérif Matta, l'élève-phare de Bader, que j'ai rencontré lors du workshop de philosophie de la chimie que j'ai organisé au CREA (Ecole Polytechnique) en 2010. Pour finir, je pense enfin à l'équipe du Laboratoire de Photochimie et Photophysique Supramoléculaires et Macromoléculaires, PPSM, UMR 83 31, de l'Ecole Normale Supérieure de Cachan (France), en l'occurrence au Professeur Pierre Audebert, directeur du laboratoire, et Gilles Clavier, Chargé de recherche au CNRS. J'ai la chance d'avoir enseigné en tant que vacataire à la préparation à l'agrégation de chimie de l'ENS Cachan et d'entretenir avec ce laboratoire des relations de confiance et de travail.

à l'intérieur d'un faisceau de fibres qui relie le quai de la démonstration au navire tanguant sur l'eau, fluctuante, des négociations réticulantes et des problèmes à résoudre. Tout ce travail d'articulation-traduction est rendu possible par le biais d'un nouveau formalisme, d'un nouveau langage et de nouveaux concepts (charges atomiques partielles, intégrale de recouvrement, pouvoir liant, indice de liaison, etc.). J'ai même établi, dans un autre cadre, comment le modèle des orbitales moléculaires a orienté la façon avec laquelle Mulliken utilise certaines grandeurs thermodynamiques pour les comparer aux résultats obtenus par l'étude des spectres et établir ainsi la pertinence de sa méthode¹⁰⁰⁵. Il recourt, principalement, à des enthalpies *molaires* de dissociation d'une molécule en différents corps alors que Pauling, qui défend une vision agrégative de la molécule, utilise bien plus fréquemment des grandeurs thermodynamiques liées à la formation de la molécule à partir de parties !

Le langage, le formalisme, les modes d'articulation et les savoir-faire ne sont pas, en ce sens, disjoints mais se renforcent mutuellement pour stabiliser temporairement un modèle efficace des rapports entre la molécule (et le collectif auquel elle appartient), des parties, un milieu associé et une transformation chimique.

Je conclus par l'affirmation que ce cadre de travail, développé en chimie quantique par Mulliken, est constitutivement lié à la question de l'émergence formulée en termes d'un problème à résoudre. Nous retrouvons dans cet autre contexte, et il était de la plus haute importance *au moins* de le vérifier, les mêmes réquisits pour penser l'émergence que ceux que j'ai identifiés lors de mon essai préliminaire qui concernait certaines pratiques chimiques *non* quantiques. Prenons bien la mesure de ce lien constitutif avant même de commencer à réfléchir à propos de l'émergence en lien avec la chimie, quantique ou pas. Le langage et le formalisme utilisés ne sont pas neutres par rapport aux pratiques étudiées et la question posée, ils en font « partie » et y participent ! Réfléchir à propos de la question de l'émergence par le seul biais des formalismes quantiques nécessite une enquête préliminaire sur le lien qui pourrait exister entre ces formalismes d'une part et la question « philosophique » posée d'autre part. Ce pont, quant il en existe un, et je n'affirme pas qu'il en existe toujours, doit être érigé par une épistémologie des pratiques développée en lien avec d'autres approches épistémologiques non moins intéressantes. C'est l'ensemble de ces approches qui pourra permettre, peut-être, d'apporter *une* réponse à la question posée, réponse dont la portée ne doit pas excéder cette interaction. Ne coupons pas le langage des pratiques dans lesquelles il est utilisé. N'isolons pas les formalismes des conduites de résolution de problèmes auxquels ils

¹⁰⁰⁵ LLORED, Jean-Pierre. « The role and the status of thermodynamics in quantum chemistry calculations », *op. cit.*

sont intégrés et participent activement à leur tour. Je souhaite à présent ouvrir le cadre de mon travail en évoquant une autre approche quantique de nature très différente et qui est couramment utilisée en chimie quantique.

5.2.2 De la neutralité à l'inscription : émergence et approches chimiques quantiques

J'aurais tout aussi bien pu étudier l'approche proposée par Pauling et aboutir à des conclusions semblables. Le résultat de l'étude précédente n'est pas limité à l'exemple du modèle des orbitales moléculaires, bien au contraire. Dans la généralisation du modèle d'Heitler et London proposée par Slater et Pauling, méthode dite du « lien de valence », l'état fondamental d'une molécule est déterminé à partir des états des électrons individuels des atomes séparés. Or, l'énergie moyenne est également obtenue en appliquant la méthode des variations ! La molécule-entité fait donc sa réapparition afin de rendre la démarche agrégative possible ! Les parties atomiques ne sont pas aussi prééminentes qu'il n'y paraît à la seule vue du formalisme utilisé. L'étude attentive de la façon avec laquelle cette méthode est utilisée permet de mettre à jour une autre forme de négociation entre des parties et un tout.

Et la partie, pardonnez moi ce jeu de mots, n'est pas terminée ! Si la méthode des orbitales moléculaires a pris le dessus sur la méthode du lien de valence pour des raisons essentiellement pratiques liées à la puissance et au coût des ordinateurs, mais aussi en raison de la durée des calculs pour les molécules « polyatomiques », le développement de nouveaux algorithmes et de l'informatique permettent, de nos jours, de réutiliser la méthode du lien de valence dans le cadre des modélisations des sites actifs en biochimie et catalyse. Il n'est pas exclu que cette résurgence s'accompagne de nouvelles traductions en lien avec les savoir-faire et les connaissances que les chimistes ont acquis depuis les années soixante. Une épistémologie des pratiques devra se rendre attentive à ces nouvelles mutations en lien avec la question de l'émergence. Il n'est pas seulement question de paradigme au sens de Kuhn, il s'agit de montrer comment des méthodes, présentées comme rivales, se réinventent en lien avec d'autres pratiques autour de la question de la transformation chimique. Il se pourrait bien que le pragmatisme méthodologique des chimistes appelle une autre vision de l'évolution, non plus des idées, mais des pratiques scientifiques...

Considérons la méthode topologique « QTAIM »¹⁰⁰⁶ proposée par Richard Bader à la fin des années quatre-vingt et au début des années quatre-vingt dix. Cette méthode utilise la densité électronique qui renvoie, en premier lieu, à une quantité de charge électrique négative

¹⁰⁰⁶ QTAIM pour « Quantum Theory of Atoms in Molecules ». BADER, Richard, F. W. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford (U.K), 1990.

par unité de volume. Elle peut être inférée expérimentalement à partir d'une analyse d'un échantillon du corps solide par radiocristallographie des rayons X. L'étude topologique de cette densité, menée à partir de la géométrie différentielle, a permis à Bader et ses collaborateurs de proposer l'approche QTAIM en vue de répondre à trois questions principales : (1) Qu'est-ce qu'un atome dans un cristal ou dans une molécule ?, (2) Comment un atome ou un groupement d'atomes peut-être parfois transféré d'un contexte de champ potentiel à un autre très différent, bref d'un corps chimique à un autre ? Est-il possible de définir une liaison chimique de façon rigoureuse dans les cas qui posent problème aux chimistes comme, par exemple et de façon non exhaustive, l'étude de certains dérivés hydrogénés du bore ou de certains complexes des métaux de transition ?

Comme l'écrit le professeur Chérif Matta, l'un des anciens étudiants de Richard Bader parmi les plus reconnus au niveau international :

« C'est la topologie de la densité électronique qui détermine les frontières d'un atome ; ces frontières déterminent ensuite sa forme qui détermine, à son tour, les propriétés internes à la molécule (p. 28). (...) Une conséquence de cette caractéristique topologique de la densité [électronique] est l'association d'un atome avec une région de l'espace, chaque région étant dominée par un noyau donné, et dont les frontières sont évidemment localisées par les *minima* [de cette densité] qui existent entre les *maxima* relatifs à des noyaux [distincts]. Les frontières sont déterminées par l'équilibre des forces qu'un noyau voisin exerce sur la densité [de l'autre noyau étudié] (p. 29). (...) La définition d'un atome et des surfaces interatomiques sont visualisées, à la fois qualitativement et quantitativement, par les trajectoires des vecteurs de densité. Le gradient présente un maximum à l'emplacement de chaque noyau dans tout plan qui contient le noyau étudié, le noyau se comporte donc comme un *attracteur global* dans le champ du vecteur gradient de densité. L'espace à trois dimensions de la molécule est par voie de conséquence divisé en bassins atomiques, chaque bassin étant défini par un ensemble de trajectoires qui aboutissent au noyau étudié. Un atome est défini comme l'union d'un noyau et de son bassin associé. (...) Un chemin de liaison est un indicateur universel de liaison entre deux atomes, et ce indépendamment de la nature de la liaison (p. 35). (...) Les mouvements nucléaires peuvent induire des changements de topologie de la densité électronique qui correspondent à la rupture et à la formation de liaisons chimiques et au changement de structure moléculaire (p. 40). »¹⁰⁰⁷

¹⁰⁰⁷ MATTA, Chérif. F. *Applications of the Quantum Theory of Atoms in Molecules to Chemical and Biochemical Problems*, Ph.D. Thesis, McMaster University, Hamilton, Canada, 2002 : « It is the topology of the electron density that determines the boundaries of an atom which in turn determine its shape which in turn determines its properties inside a molecule (p.28). (...) A consequence of this topological feature of the density is the association of an atom with a region of space, each region being dominated by a given nucleus, with boundaries evident in the minima that exist between the nuclear maxima. The boundaries are determined by the balance in the forces that the neighbouring nuclei exert on the density (p.29). (...) The definition of an atom and its bounding surface are made both qualitatively and quantitatively apparent in terms of the patterns of trajectories traced out by the gradient vectors of the density. (...) The gradient exhibits a maximum at each nucleus in any plane that contains the nucleus, the nucleus acts as a *global attractor* in the gradient vector field of density. As a consequence, the three-dimensional space of the molecule is divided into atomic basins, each

Un glissement sémantique est proposé pour définir « l'atome topologique » à partir de l'union d'un noyau « attracteur global » et d'un « bassin associé ». L'atome topologique de Bader n'est ni l'atome de Pauling, ni celui de Lewis, et encore moins l'atome unitaire de Hund. Il se définit à partir d'autres ingrédients physico-mathématiques. Il découle de cette approche les nouvelles représentations des figures 75, 76 et 77 suivantes. Chaque nouvelle représentation est accompagnée et accompagne un nouveau vocabulaire (chemin de liaison, point critique de liaison, surface à flux nul, etc.) et des outils théoriques originaux dans ce cadre d'étude (vecteur gradient de densité, matrice hessienne et laplacien de densité, courbures de densité, etc.). Le réseau se tisse et cherche à penser le lien entre la molécule, la densité électronique et ses atomes, d'un point de vue topologique.

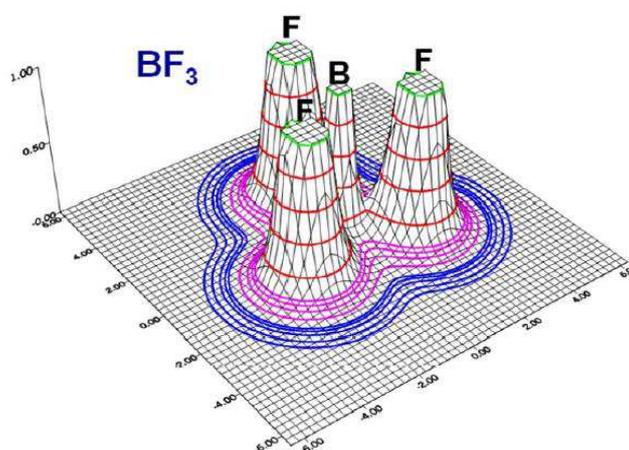


Figure 75 : Carte en relief de la densité électronique ρ dans le plan des noyaux de la molécule BF_3 . L'intensité des *maxima* est tronquée, l'atome de bore est pris pour référence des longueurs. Cette représentation de « l'atome » dans la molécule établit la prédominance de l'attraction entre noyaux et électrons. Cette attraction impose à la densité sa caractéristique topologique majeure : la présence de *maxima* locaux aux positions nucléaires. La structure est une conséquence de la densité électronique¹⁰⁰⁸.

basin being defined by the set of trajectories that terminate at a given nucleus. *An atom is defined as the union of a nucleus and its associated basin.* (...) A bond path provides a universal indicator of bonding, linking all pairs of bonded atoms, regardless of the nature of the interaction (p.32). Nuclear motions can induce topological changes in the density that correspond to the making and breaking of chemical bonds and to a change in molecular structure (p. 40). (Ma traduction, l'italique est celle de l'auteur sauf pour les termes d'origine latine).

¹⁰⁰⁸ BADER, Richard F. W. & MATTA, Chérif F. « Atoms in Molecules as Non-Overlapping, Bounded, Space-Filling Open Quantum Systems », *Foundations of Chemistry*, November 2012. Autorisation de reproduction accordée par Chérif Matta et la revue *Foundations of Chemistry*.

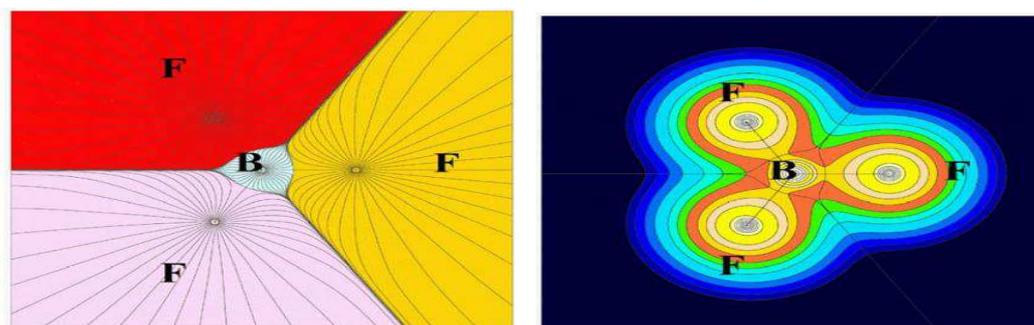


Figure 76 : A gauche, nous observons la carte des trajectoires des vecteurs du gradient de la densité électronique dans le plan contenant les noyaux de la molécule BF_3 . Ces trajectoires sont tangentes en chacun de leurs points au vecteur gradient en ce point¹⁰⁰⁹. Ce vecteur est orienté dans le sens croissant de la densité électronique. Le noyau est donc un attracteur de l'ensemble des trajectoires ; ensemble qui définit, à son tour, le « bassin associé » à ce noyau. L'atome topologique est défini par l'union de l'attracteur-noyau et du bassin associé. Les atomes sont séparés par des « surfaces interatomiques » définies par la nullité du flux du vecteur gradient de densité en chacun de leur point. A droite, nous pouvons observer le faisceau de courbes d'isodensité dans le plan des noyaux¹⁰¹⁰.

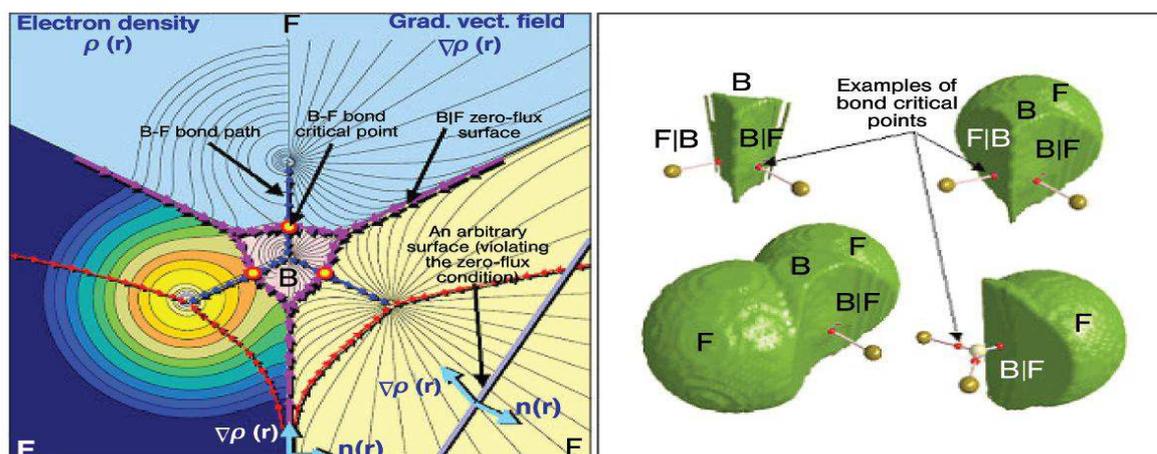


Figure 77 : A gauche, nous observons les différentes représentations de la figure précédente mais aussi les points critiques de liaison (« Bond critical point » en anglais) qui sont des points appartenant aux surfaces interatomiques pour lesquels la densité électronique est maximale dans le plan local de cette surface alors qu'elle est minimale dans un plan qui lui est perpendiculaire¹⁰¹¹. A droite, nous pouvons observer une représentation qui relie cette notion de point critique de liaison avec une partition volumique de regroupements d'atomes dans la molécule BF_3 ¹⁰¹².

¹⁰⁰⁹ Le vecteur gradient ($\nabla\rho$) d'une fonction scalaire de trois variables $\rho(x, y, z)$ est un outil différentiel défini par : $\nabla\rho = \frac{\partial\rho}{\partial x}\vec{u}_x + \frac{\partial\rho}{\partial y}\vec{u}_y + \frac{\partial\rho}{\partial z}\vec{u}_z$ (le vecteur \vec{u}_i pour lequel i représente l'un des trois axes du repère d'espace est un vecteur dont la norme vaut un).

¹⁰¹⁰ BADER, Richard F. W. & MATTA, Chérif F. « Atoms in Molecules as Non-Overlapping, Bounded, Space-Filling Open Quantum Systems », *op. cit.* Autorisation de reproduction accordée par Chérif Matta et la revue *Foundations of Chemistry*.

¹⁰¹¹ Le point critique de liaison est caractérisé par son « rang » qui a pour valeur 3 (nombre de valeurs propres non nulles de la matrice hessienne, se reporter à la page 509) et sa signature égale à -1 qui est la somme des valeurs propres de la matricienne hessienne diagonalisée. En bref, deux atomes seront liés si leurs volumes atomiques possèdent une interface interatomique commune, et s'il existe un point critique (3, -1) sur cette surface. Il s'agit d'étudier localement les courbures de la densité électronique par rapport aux axes définis par les

Le tout moléculaire redevient, en ce sens, la somme des parties-atomes topologiques. Comme l'écrit Bader lui-même :

« La théorie quantique des atomes dans les molécules, QTAIM, démontre que toute propriété mesurable d'un système, fini ou périodique, peut être écrite comme la somme des contributions des atomes qui le composent. »¹⁰¹³

Paul Popelier, un des principaux spécialistes de cette approche au niveau international, soutient cette affirmation en soulignant :

« Un avantage important de l'utilisation d'atomes de dimension finie repose sur le fait qu'il n'y a aucun recouvrement entre eux. Tout atome est entouré d'une frontière nette et bien définie par un ensemble de surfaces à l'intérieur d'une molécule. En d'autres termes, il n'y a aucun d'espace non occupé entre les atomes d'une molécule donnée. Ils s'assemblent parfaitement, tels des pièces d'un puzzle, pour composer la molécule d'origine. En ce sens, les atomes s'additionnent littéralement pour former la molécule de laquelle ils sont les parties. »¹⁰¹⁴

Cette nouvelle forme d'additivité est incompatible avec la notion de recouvrement développée, entre autres, par Mulliken, et qui est défendue par la plupart des chimistes contemporains. Des surfaces séparent les atomes et le flux du vecteur gradient à travers ces surfaces est nul, je l'ai signalé, en chacun de leurs points. La molécule a un volume particulier qui est équivalent à une partition volumique d'atomes topologiques. Aucun espace n'est perdu, le volume total *résulte* d'une somme, unique, de régions disjointes contenant chacune un noyau et le bassin qui lui est associé. Chaque « atome » a donc, pour parler avec les spécialistes de cette approche, les « propriétés intrinsèques » du volume d'espace qu'il « domine ».

Cette additivité est en outre revendiquée non seulement pour le volume mais aussi pour la charge électrique et certaines « propriétés physiques » de la molécule. Ces propriétés atomiques, le moment dipolaire et les énergies peuvent être calculées en intégrant les opérateurs qui leur correspondent sur le volume atomique. Curieusement, faut-il s'en persuader, rien n'est affirmé à propos des « propriétés chimiques » de ces mêmes molécules.

valeurs propres de la matrice hessienne, et ce par le biais de calculs différentiels articulés à la géométrie dite justement « différentielle ». Leibniz aurait été certainement heureux de ce développement.

¹⁰¹² MATTA, Chérif. F. *Applications of the Quantum Theory of Atoms in Molecules to Chemical and Biochemical Problems*, *op. cit.* Autorisation de reproduction accordée par l'auteur.

¹⁰¹³ BADER, Richard, F. W. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, *op. cit.*, p. 10 : « The quantum theory of atoms in molecules, QTAIM, demonstrates that every measurable property of a system, finite or periodic, can be equated to a sum of contributions from its composite atoms. » (Ma traduction).

¹⁰¹⁴ POPELIER, Paul. *Atoms in Molecules. An Introduction*, Prentice Hall, London, 2000, p. 48 : « An important advantage of finite atoms is that they do not overlap. Each atom has a sharp and well defined boundary inside the molecule given by the set of bounding IASs. In other words, there are no gaps between atoms carved out of a given molecule: they perfectly match and compose the original molecule like the pieces of a jigsaw puzzle. In this sense the atoms literally add up to form the molecule they are part of. » (Ma traduction).

Il semblerait que le terrain soit favorable à une nouvelle envolée lyrique à caractère réductionniste. Bader et Chérif Matta ont, à ce propos, récemment réaffirmé l'effectivité de la réduction de la chimie à la physique en soutenant que :

« La Théorie Quantique des Atomes dans les Molécules, QTAIM [en anglais], utilise la physique pour définir un atome et la façon avec laquelle il contribue aux propriétés observables d'un système donné. Elle y parvient en utilisant la densité électronique et à sa circulation dans un champ magnétique, c'est-à-dire en utilisant la notion de densité de courant. Ce sont là les deux champs dont Schrödinger affirmait qu'ils permettaient d'expliquer et de comprendre les propriétés de la matière. L'objectif de cet article est de montrer comment la théorie quantique AIM permet de combler le fossé conceptuel qui sépare les observations de la chimie et le domaine de la physique, et ce d'une manière à la fois rigoureuse et simple d'un point de vue conceptuel. Dans la mesure où la théorie AIM¹⁰¹⁵ utilise des champs réels et mesurables, elle permet aux chercheurs de présenter les conclusions des calculs complexes de la mécanique quantique sous la forme de représentations qui conservent, en les isolant, les résultats de la physique fondamentale. Le temps est venu d'un changement profond dans nos façons de prévoir et de classer les observations de la chimie, bref le temps est venu de substituer aux modèles simplifiés et arbitraires [sous-entendu de la chimie] le pouvoir pleinement prédictif de la physique, en tant qu'elle est appliquée à un atome dans une molécule. »¹⁰¹⁶

Je ne peux m'empêcher en citant ce passage de penser aux propos de Fontenelle, rapportés par l'historienne des sciences Hélène Metzger, lorsqu'il écrit en 1669 :

« La chymie par des opérations visibles résout les corps en certains principes grossiers et palpables, sels, soufres etc. mais la physique par des spéculations délicates agit sur les principes comme la chimie fait sur les corps ; elles les résolvent eux-mêmes en d'autres principes encore plus simples, en petits corps nus et figurés d'une infinie de façon : voilà la principale différence de la Physique et de la Chymie. (...) L'esprit de la Chymie est plus confus, plus enveloppé ; il ressemble plus aux mixtes, où les principes sont plus embarrassés les uns avec les autres : l'esprit de la Physique

¹⁰¹⁵ « La théorie AIM » est l'expression consacrée en France pour traduire « QTAIM ».

¹⁰¹⁶ BADER, Richard F. W. & MATTA, Chérif F. « Atoms in Molecules as Non-Overlapping, Bounded, Space-Filling Open Quantum Systems », *op. cit.* : « The quantum theory of atoms in molecules (QTAIM) uses physics to define an atom and its contribution to observable properties in a given system. It does so using the electron density and its flow in a magnetic field, the current density. These are the two fields that Schrödinger said should be used to explain and understand the properties of matter. It is the purpose of this paper to show how QTAIM bridges the conceptual gulf that separates the observations of chemistry from the realm of physics and do so in a manner that is both rigorous and conceptually simple. Since QTAIM employs real measurable fields, it enables one to present the findings of complex quantum mechanical calculations in a pictorial manner that isolates the essential physics. The time has arrived for a sea change in our attempts to predict and classify the observations of chemistry, time to replace the use of simplified and arbitrary models with the full predictive power of physics, as applied to an atom in a molecule. » (Ma traduction libre). Il s'agit d'un des derniers articles de Bader qui est décédé le 15 janvier 2012.

est plus net, plus simple, plus dégagé, enfin il remonte jusqu'aux premières origines, l'autre ne va pas jusqu'au bout. »¹⁰¹⁷

De la même façon, je ne peux que songer aux propos tenus par Dirac lorsque ce dernier affirme que les lois sous-jacentes de la physique sont désormais connues et qu'elles permettent de rendre compte de la *totalité* des phénomènes chimiques, même s'il reconnaît que leur application reste encore limitée pour des raisons pratiques liées à la résolution d'équations trop complexes justifiant le recours, certainement provisoire, à des méthodes approchées¹⁰¹⁸. Je ne peux, pour finir, que penser à l'image d'une « dégustation » de la chimie « à la petite cuillère » proposée par Heitler et London en 1927, forts du succès de la description quantique de la molécule de dihydrogène¹⁰¹⁹.

Je n'ai cependant rien d'un Venel et je me garderai bien de me lancer dans une stratégie qui consiste à disqualifier les autres pour faire valoir mes exigences et faire reconnaître mes obligations. Ceci me semble contraire à une écologie des pratiques que je souhaite, en suivant Isabelle Stengers, développer dans le cadre de cette thèse. En tant qu'apprenti-épistémologue et apprenti-philosophe, je me dois d'étudier, dans le détail, comment les chimistes élaborent *ce* savoir et ce qu'ils en font *en lien* avec leurs autres activités. C'est dans ce type de situation qu'une épistémologie soucieuse d'être au plus près des recherches de son époque à tout son rôle à jouer car la situation est loin d'être aussi claire. Les chercheurs qui conçoivent et utilisent l'approche AIM ne sont pas tous d'accord entre-eux. La portée et la signification de leurs travaux posent problème à l'intérieur même de leurs pratiques. Pourquoi ?

D'abord parce qu'il ne faut pas oublier que, pas plus qu'il n'est possible de résoudre exactement l'équation de Schrödinger dans le cadre des orbitales moléculaires, cela ne le devient avec la densité électronique. Seules des solutions approchées sont envisageables. Par ailleurs, le fait même que la densité électronique puisse être inférée à partir de mesures de radiocristallographie des rayons X pose problème et est sujette à discussion¹⁰²⁰. Paul Popelier ajoute, en outre, la nuance, capitale, aux propos tenus par Bader et Matta :

¹⁰¹⁷ FONTENELLE, Bernard Le Bovier de. *Histoire de l'Académie Royale des Sciences*, tome 1, année 1669, passage cité par METZGER, Hélène, *Les Doctrines chimiques en France du début du XVII^{ème} siècle à la fin du XVIII^{ème} siècle*, Blanchard, Paris, 1969, pp. 267-268.

¹⁰¹⁸ DIRAC, Paul A. M. « Quantum Mechanics of Many-Electron Systems », *Proceedings of the Royal Society*, 123, London, 1929, pp. 714-733.

¹⁰¹⁹ HEITLER, Walter & LONDON, Fritz. « Wechselwirkung neutraler Atome und homoopolare Bindung nach der Quantenmechanik », *op. cit.* Je renvoie le lecteur au premier chapitre intitulé *Quantum Chemistry qua Physics* du livre d'Ana Simões et Kostas Gavroglu, *Neither Physics, nor Chemistry. A History of Quantum Chemistry (op. cit.)* qui expose, très clairement, les tentatives de réduction de la chimie quantique à la physique.

¹⁰²⁰ Je fais ici référence à des échanges entre Brian Sutcliffe, Guy Woolley et Paul Popelier lors du colloque *Structure in Chemistry* organisé par le philosophe Robin Finlay Hendry à l'Université de Durham en juin 2012, auquel j'ai eu la chance de participer. Sutcliffe et Woolley, à l'instar de nombreux autres spécialistes au niveau

« Nous rappelons que les champs du vecteur gradient établissent une partition des molécules en atomes, ce qui signifie que le gradient de la densité ρ taille les atomes en tant qu'*atomes moléculaires* et non en tant qu'*atomes libres ou isolés*. Ainsi, toute molécule se compose d'*atomes moléculaires* qui ne se recouvrent pas. (...) Chaque type de noyau apparaît à l'intérieur de milliers d'*atomes moléculaires* possibles. Il y a en fait des millions d'*atomes (moléculaires)* de carbone parce que chaque atome est découpé à partir d'autant d'environnements chimiques moléculaires particuliers qu'il existe de molécules. D'une certaine façon, chaque atome moléculaire est doté de propriétés qu'il hérite de la molécule de laquelle il est une partie. En d'autres termes, les atomes reflètent les caractéristiques d'un environnement chimique particulier (p. 35). (...) Il y a littéralement plusieurs millions d'*atomes moléculaires* parce qu'il existe des millions de molécules qui donnent lieu à l'apparition d'un ensemble d'*atomes constituants*. Les formes parfois déroutantes des atomes [déterminées par la théorie AIM] sont néanmoins souvent critiquées comme étant contraires à l'intuition chimique. Cette situation ne devrait pourtant pas être considérée comme déconcertante mais plutôt comme l'expression de la richesse de la chimie. L'incroyable variété des atomes résulte en effet de systèmes quantiques qui se séparent en fragments dont chacun conserve en lui des empreintes précises de la molécule toute entière. Est-il possible, dès lors, de trouver exactement le même atome plus d'une fois dans plusieurs molécules différentes ? (p. 49) »¹⁰²¹

Bref et en usant du vocabulaire des chimistes appartenant à ce milieu, *la topologie de la densité qui permet de « tailler » ou de « sculpter » des atomes dans le volume moléculaire contient des informations qui portent sur toute la molécule ou bien sur des volumes qui vont bien au-delà du seul noyau envisagé!* Ces informations sont reliées à la densité électronique et ne peuvent être détachées de l'environnement de chaque atome qui dépend de chaque molécule. Par ailleurs, bien qu'il soit localisé dans l'espace tridimensionnel, un atome est défini comme un « système propre ouvert », c'est-à-dire un système pouvant transporter de l'énergie et de la densité électronique à travers la molécule. Il est un nœud de circulation qui permet des flux énergétiques et électroniques dans l'édifice moléculaire tout entier.

international, affirment que « quelque chose » en lien avec la densité électronique est mesurée indirectement par la radiocristallographie des rayons X mais que l'assimilation de ce « quelque chose » à la densité électronique mériterait davantage de réflexion et est problématique. Bref, le dialogue entre spécialistes est ouvert.

¹⁰²¹ POPELIER, Paul. *Atoms in Molecules. An Introduction*, Prentice Hall, London, 2000, pp. 35-49 : « We recollect that the gradient vector fields *naturally* partitions the molecules into atoms, i. e. the gradient of ρ carves the atoms by the term *molecular atoms* as opposed to free or isolated atoms. Thus, every molecule falls apart into non-overlapping molecular atoms (...). Every type of nucleus appears inside thousands of possible molecular atoms. In fact, there are millions of carbon (molecular) atoms because each atom is cut of a particular chemical molecular environment of which there are as many as there are molecules. In a manner of speaking, every molecular atom is endowed with properties it inherits from the molecule of which it is a part. In other words, the atom reflects the features of its particular chemical environment (p. 35). (...) There are literally many millions of molecular atoms because there are millions of molecules which all give rise to a set of constituent atoms. Nevertheless the sometimes bewildering shapes of atoms have been criticized as being contrary to chemical intuition. This should not be disconcerting, rather it could be interpreted as an expression of the richness of chemistry. Indeed, the amazing variety of atoms is a result of quantum systems cutting themselves into fragments, each leaving behind on the fragments detailed fingerprints of the total molecule. Is it possible, then, to find exactly the same atom more than once coming from different molecules? (p. 49). (Ma traduction libre, l'italique est celle de l'auteur).

Nous retrouvons donc l'intrication du tout et des parties qui était déjà présente dans le calcul des coefficients pondéraux proposé par Mulliken. Les atomes topologiques ou « moléculaires », selon l'expression de Paul Popelier, permettent d'obtenir la molécule ou certaines de ses propriétés physiques (moment dipolaire, etc.) par addition mais cette réduction est rendue possible en raison d'un présent ou d'un legs du holisme pour paraphraser Vemulapalli ; bref du fait de la présence de *la* molécule. Cette ouverture aux échanges permet de penser le lien entre le tout et les parties, et donc de compenser l'absence de toute délocalisation possible telle qu'elle était pensable dans le cadre des orbitales moléculaires. Un lieu est un lieu restreint et unique, bien localisé, mais il n'en reste pas moins un lieu ouvert !

Ainsi la question posée par Popelier : « Est-il, ce faisant, possible de retrouver deux fois le même atome « moléculaire » dans des molécules différentes ? », retrouve-t-elle, *étonnamment*, l'affirmation de l'hétérogénéité des matières que de nombreux chimistes ont, à toute époque, défendue. Les sciences de l'individu, auxquelles j'ai souvent fait référence dans ce manuscrit, trouvent un nouvel outil théorique, l'individu « atome moléculaire », dont la formulation pose problème aux chimistes qui cherchent à lui donner un sens ou à lui ôter, au contraire, toute pertinence. Comment le penser par rapport à la notion abstraite d'élément ? Comment concilier la diversité de ses formes locales, non habituelles, avec les représentations acceptées en chimie et en chimie quantique ? Ces questions sont ouvertes.

Les chimistes raisonnent, par ailleurs, bien souvent à partir du transfert d'un atome ou d'un groupement d'atomes d'une molécule à une autre lors d'une réaction chimique. Cette « transférabilité » n'est, selon Popelier, qu'une limite inaccessible. Ce faisant, il évoque, à l'instar de nombreux chimistes théoriciens, un théorème mathématique selon lequel si deux fonctions analytiques continues, f et g , ont toutes leurs valeurs communes sur un intervalle $[a, b]$, elles doivent être identiques sur l'ensemble de leur domaine commun de définition. Sur cette base, il considère que si deux atomes A et B ont leurs densités électroniques identiques sur une portion d'espace Ω , c'est-à-dire si $\rho_A(r; \Omega) = \rho_B(r; \Omega)$, alors cette densité ρ doit être identique sur *tout* l'espace étudié, bref $\rho_A(r) = \rho_B(r)$. Ce qui a pour conséquence que deux atomes supposés différents ne peuvent provenir, s'ils ont la même densité électronique, que de la même molécule ! Popelier précise :

« Il est par conséquent impossible d'extraire un atome d'une molécule et de l'insérer à l'identique dans une cavité correspondante dans une autre molécule. Il est donc impossible de transférer parfaitement un atome d'une molécule à une autre molécule différente de la première. La transférabilité reste, en un certain sens, néanmoins possible. Le « zoo » des atomes révèle effectivement des sous-ensembles contenant des atomes présentant de fortes ressemblances structurales

pouvant être analysées par le biais de la technique mathématique communément connue sous le nom *d'analyse cluster* [analyse par partitionnement de données]. On devrait insister cependant sur le fait que la transférabilité est quelque chose que l'on observe en chimie plutôt que quelque chose qu'on impose à la chimie [de vérifier, de se soumettre, etc.]. Croire en la pertinence de cette méthode quant à l'identification de degrés de transférabilité corrects permet d'établir des banques de données d'atomes qui permettent, à leur tour, une construction rapide et précise de larges ensembles d'atomes comme les protéines. Il est important de prendre conscience que la transférabilité est un concept continu plutôt qu'un concept binaire (transférable/non transférable) en ce qu'il dépend de la marge d'erreur tolérée [dans le type d'étude envisagé à l'intérieur d'une pratique] (pp. 49-50). (...) Le transfert parfait [intégral] d'un atome d'un système à un autre est de fait irréalisable mais, s'il est observé et avéré, un large degré de transférabilité pourra être correctement traduit par la théorie AIM. »¹⁰²²

La nuance, pragmatique, introduite par Popelier lorsqu'il insiste sur les degrés de transférabilité et l'importance des erreurs acceptables dans un cadre de pratique donné, permet d'éviter toute méprise quant à ses intentions réductionnistes. Le milieu, le tout sont inéliminables et restent aussi indispensables que les atomes moléculaires.

Popelier signale en outre que l'existence d'une accumulation de densité électronique entre deux noyaux le long d'une « ligne d'interaction atomique »¹⁰²³ ne suffit pas à affirmer qu'ils soient bien liés l'un à l'autre. J'ai précisé, dans les légendes accompagnant les figures 75 et 76 situées aux pages 531 et 532, la présence d'un point critique de liaison appartenant à la surface de séparation interatomique. Il y a deux trajectoires ou chemins de gradient qui partent chacun(e) de ce point critique de liaison pour arriver à chacun des deux atomes étudiés. Ces deux chemins de gradient constituent précisément cette « ligne d'interaction atomique » illustrée à la figure 78 ci-après. Le calcul ainsi posé ne permet pas de trancher, il faut lui adjoindre une hypothèse énergétique qui est extérieure à l'approche AIM en termes de densité électronique, à savoir que la molécule se situe à un minimum d'énergie potentielle sur sa surface d'énergie, ce qui revient à dire que les forces au niveau des noyaux s'annulent. *Bref, il est nécessaire d'articuler l'approche AIM à des considérations énergétiques qu'elle n'inclut*

¹⁰²² POPELIER, Paul. *Atoms in Molecules. An Introduction*, op. cit., pp. 49-51 « Consequently it is not possible to cut an atom from one molecule and insert it exactly into a corresponding cavity of another molecule. Thus it is impossible to transfer perfectly an atom from one molecule to a different molecule. Transferability is possible to some extent. The 'zoo' of atoms does reveal subsets containing atoms with striking patterns of mutual similarity that can be analysed using mathematical techniques collectively known as *cluster analysis*. It should be emphasized, though, that transferability is something one *observes* in chemistry rather than *imposes* on it. Supported by the faith that a method reveals the correct degrees of transferabilities, this information can be used to set up a library of atoms, enabling a rapid and accurate construction of large ensembles of atoms such as proteins. It is important to realize that transferability is a continuous rather than binary (yes/no) concept for it depends on what errors in information transfer are allowed (pp. 49-50). (...) Perfect transferability of atoms from one system to another is an unattainable limit but, if observed and present, a large degree of transferability will faithfully be revealed by AIM (p. 51). » (Ma traduction libre, l'italique est celle de l'auteur).

¹⁰²³ Je traduis par « ligne d'interaction atomique » le sigle AIL, présent dans toutes les publications qui, pour l'essentiel, sont écrites en anglais, et qui signifie « atomic interaction line ».

pas pour pouvoir conclure à la présence ou pas d'une liaison. L'efficacité de l'ensemble est conditionnée par la consistance de ces éléments hétérogènes. Aucune déduction n'est possible à partir des seules considérations de l'approche AIM, il faut considérer l'ensemble des éléments mathématiques, physiques, chimiques, techniques qui lui sont associés. En dehors d'une situation d'équilibre, cette méthode ne peut nullement évaluer s'il y a bien une liaison entre deux atomes séparés par un point critique de liaison, d'où la nécessité, selon Popelier, de mettre au point de nouveaux hybrides théoriques et techniques qui permettront d'élargir l'application de cette méthode aux géométries hors équilibre. A l'opposition des sciences est substituée une recherche d'extension du réseau qui enchevêtre plusieurs pratiques ; bref la recherche d'une coprésence productive d'intelligence collective en vue de répondre au problème des cas hors équilibre.

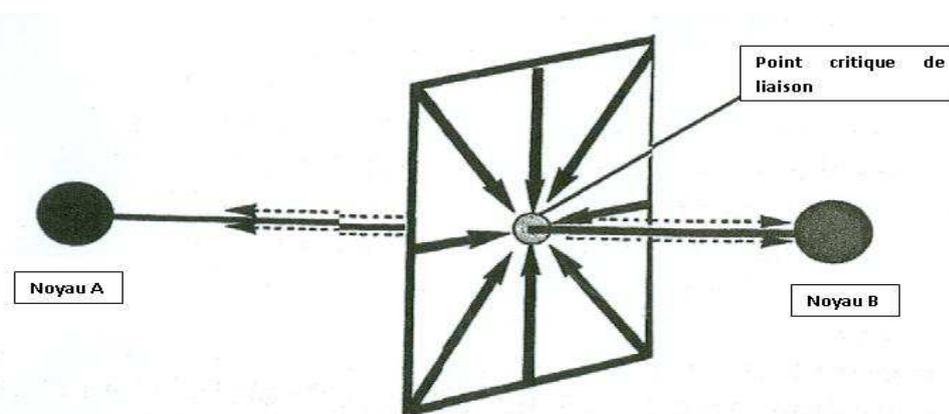


Figure 78 : Ligne d'interaction atomique entre les noyaux A et B ¹⁰²⁴.

L'épistémologue de la chimie et le philosophe des sciences ne peuvent pas ne pas se poser certaines questions telles que : La spécificité de cet atome moléculaire est-elle seulement liée à sa forme ? L'approche AIM est-elle un simple hylémorphisme ? Comment penser la spécificité des matières dans ce cadre topologique, bref en termes volumiques ? J'aborderai ces questions dans de futurs textes, pour l'heure, je retiens que si l'atome moléculaire est défini de façon unique dans une molécule, il en existe cependant autant qu'il y a de molécules ! Je garde en mémoire l'exigence pragmatique d'un *degré de transférabilité* afin de penser les transformations ou certaines différences de structures et de réactivité chimique. Il est intéressant de noter que cette notion de degré de transférabilité souligne qu'un groupement CH₃ n'a pas forcément, selon la molécule dans laquelle il se trouve, exactement le même volume, les mêmes « propriétés physiques », la même charge, voire la même contribution à la

¹⁰²⁴ Adapté de : POPELIER, Paul. *Atoms in Molecules. An Introduction*, op. cit., p. 58.

réactivité locale d'un site ou à celle, globale, de la molécule. Cette notion invite à penser la diversité des *circonstances* que les chimistes n'ont jamais cessé d'explorer, bien au contraire. Elle invite à penser la spécificité des propriétés-caractérisations d'un tout en fonction des parties qu'il contribue à constituer et du milieu associé qui participe à sa constitution. Je prends acte enfin que tous les spécialistes du sujet discutent et qu'ils ne sont loin d'être d'accord entre eux, y compris sur le sens à donner à des notions centrales comme celle de point critique de liaison dont Bader et Matta affirment qu'ils indiquent bien la présence d'une liaison chimique, alors que d'autres, comme Popelier, signalent qu'il faut y réfléchir davantage et qu'il est important de stabiliser ce résultat par inter-comparaison avec d'autres méthodes¹⁰²⁵. De Mulliken et Hund à Pauling et Slater, de Bader et Matta à Popelier, les avis sont partagés à propos du lien à concevoir entre la molécule et les atomes pour comprendre et prévoir la transformation chimique. Cette transformation pose problème et loin d'opposer les sciences appelle, au contraire, leur coprésence participative. Comme l'écrit Bernadette Bensaude-Vincent :

« Beaucoup plus caractéristique, à nos yeux, est la récurrence dans l'histoire de la chimie de ce duel d'interprétations des phénomènes, le mixte ou l'agrégat. Les chimistes ont toujours été confrontés à ce choix et, suivant les époques, ils ont opté pour l'une ou l'autre interprétation ou bien tenté de concilier les deux. Mais le pluralisme des interprétations possibles ne cesse d'habiter la chimie. »¹⁰²⁶

Gaston Du Clos ne rejète-t-il pas l'interprétation corpusculaire proposée par Descartes et Boyle en faisant appel à la notion de « mixte naturel » ? Venel et Diderot ne s'insurgent-t-ils pas contre Fontenelle annexant la chimie à la physique ? Pierre Duhem ne réagit-il contre la notion d'atomicité et les modèles moléculaires de son époque en proposant une approche énergétique alternative retraduisant, selon lui, la notion de puissance aristotélicienne ? Mulliken ne rejète-t-il pas la notion de valence comme propriété intrinsèque des atomes en proposant celle d'orbitales moléculaires ? Pauling, Bader et Matta ne défendent-ils pas, au contraire, une approche agrégative de la molécule en concevant des modèles et des définitions différentes de l'atome ?

Selon le cas, ces protagonistes utilisent un modèle de molécule-agrégat d'atomes ou bien un autre modèle mettant en scène une molécule-entité. L'étude menée dans cette thèse montre clairement que malgré leurs revendications en termes de prééminence du tout ou des parties,

¹⁰²⁵ POPELIER, Paul & BREMOND, Eric. « Geometrically Faithful Homeomorphisms Between the Electron Density and the Bare Nuclear Potential », *International Journal of Quantum Chemistry*, Vol. 109, 2009, pp. 2542–2553. POPELIER, Paul & AICKEN, Fiona. « Atomic Properties of Amino Acids: Computed Atom Types as a Guide for Future Force-Field Design », *CHEMPHYSCHEM*, 4, 2003, pp. 823-829.

¹⁰²⁶ BENSAUDE-VINCENT, Bernadette. *Faut-il avoir peur de la chimie ?*, op. cit., p. 146.

une interprétation « hybride » peut très bien être donnée de leurs travaux car la situation n'est pas aussi tranchée, le tout et les parties s'avérant, le plus souvent, indispensables en même temps, et ce que le rôle du milieu associé soit explicitement envisagé ou pas. Mulliken pense le tout mais il redéfinit des populations atomiques utiles à l'étude de la réactivité ; Pauling pense l'agrégat mais utilise le principe de variation dont la justification fait appel à des considérations énergétiques incluant le tout ; Matta et Bader pensent l'additivité et la transférabilité des atomes alors que Popelier montre que « l'atome moléculaire » conserve, pour être topologiquement défini, l'empreinte du tout.

La négociation, souvent pragmatique, des liens entre le tout et les parties laisse entrevoir des *degrés* de dépendance mutuelle entre une molécule et des atomes. Cette gamme de modèles, ses degrés de coprésence à l'intérieur d'une approche, quelles que puissent être les définitions de l'atome et de la molécule prises en compte, montrent à quel point les pratiques engagées ne sont ni entièrement holistiques ni entièrement réductionnistes. Je prétends que toute tentative de mise en relation de la chimie quantique au concept d'émergence ne peut passer sous silence ce travail de négociation des praticiens de ce type de chimie théorique. Cette conclusion avait déjà été tirée à l'issue de l'essai préliminaire à propos des pratiques chimiques non quantiques que j'ai évoquées. Autre point de convergence : au rôle constitutif du procédé chimique et du milieu associé dans le type de coprésence du tout et des parties en nanochimie, en synthèse, et en analyse chimique, répond en échos le rôle des méthodes de minimisation, bref une articulation entre des hypothèses quantiques et des considérations énergétiques qui sont extérieures au formalisme quantique utilisé. Sachant que ce formalisme, je l'ai montré, n'est nullement une transposition en chimie du cadre de la physique quantique mais le résultat d'un long travail d'articulation d'éléments très hétérogènes pouvant aller de la spectroscopie moléculaire dans le cas de Mulliken à celui de la cristallographie dans le cas de Pauling, en passant par la thermochimie, les thermodynamiques macroscopique et microscopique, les savoir-faire de la chimie de synthèse et de la métrologie chimique, une version de la mécanique quantique (matricielle ou pas), des techniques de calcul, et moult autres médiateurs d'un réseau de pratiques provisoirement costabilisées.

De deux choses l'une : soit les formalismes concernent, paradoxalement, des états stationnaires de molécules isolées, et le principe de variation ou l'ensemble des méthodes variationnelles mises au point par les chimistes ces trente dernières années, permettent néanmoins d'enchevêtrer le tout, les parties et le milieu ; soit les formalismes intègrent explicitement le rôle du milieu extérieur et font ensuite appel à une méthode de minimisation et un calcul de convergence. Qu'il soit explicite ou non, le niveau du tout et le milieu associé

sont pris en charge dans le calcul. Bref, et pour conclure, c'est bien le tout, les parties, le milieu associé, et le mode d'accès que les chimistes font tenir ensemble et non, de façon exclusive, le tout ou les parties.

« Le langage est un labyrinthe de chemins, écrit Wittgenstein. Tu arrives à tel endroit par un certain côté, et tu t'y reconnais ; tu arrives au même endroit par un autre côté, et tu ne t'y reconnais pas. »¹⁰²⁷ Toute opération de traduction est *risquée*, l'épistémologie n'est pas uniquement affaire d'études des formalismes et du langage, bref des résultats et des normes des sciences, comme s'ils étaient détachables des chemins de production qui y ont conduit. Elle est tout autant affaire de processus qu'il s'agit de suivre, comme l'a souligné Isabelle Stengers dans *L'invention des sciences modernes*. Le chemin parcouru par Bader et Matta ne se replie exactement sur celui que contribue à tracer Popelier. Les chemins de langage et les embarras de parole qu'ils suscitent ne sont pas éliminables, et ce d'autant plus que le concept étudié, en l'occurrence celui d'émergence dans cette thèse, fait partie des motifs qui poussent à marcher et contribuent à infléchir et à renouveler la courbure des trajectoires d'apprentissage. Tout langage scientifique, comme tout outil « théorique », a une histoire et un caractère historique. En d'autres termes, une épistémologie des pratiques chimiques doit mener une enquête historique et prendre au sérieux l'historicité de ces pratiques. L'exemple de l'approche des orbitales moléculaires de Mulliken établit cette dépendance mutuelle des formalismes et du langage à mesure que s'inventent des articulations entre la spectroscopie moléculaire et les approches quantiques de Hund et Born. Le débat interne aux protagonistes de la théorie AIM fait de plus clignoter l'aspect dynamique et incertain des évolutions sémantiques au fil des activités de recherche. Comment faire dès lors pour mettre en relation un concept philosophique d'émergence, lui-même changeant, et un ensemble de pratiques technoscientifiques qui pensent et agissent l'interdépendance du tout, des parties, du milieu associé par rapport à certains modes d'accès ?

Très probablement en identifiant des réquisits et en centrant le travail sur la notion de problème d'articulation que pose l'émergence, comme le propose Isabelle Stengers. C'est la raison pour laquelle, j'ai étudié les pratiques chimiques, c'est également la raison pour laquelle je suis revenu aux textes des émergentistes britanniques et des philosophes qui utilisent la chimie quantique pour penser l'émergence. Il s'agit d'identifier des réquisits de mise en relation tout en saisissant les composantes importantes d'un concept d'émergence dans le cadre qui lui donne sa pertinence, sa densité et son pouvoir discriminant. Il s'agit aussi

¹⁰²⁷ WITTENSTEIN, Ludwig. *Recherches philosophiques, op. cit.*, § 203, p. 127.

de ne pas disqualifier et exclure des approches davantage centrées sur l'étude logique des formalismes et la seule prise en compte des résultats ou des propositions des sciences. Dans cette optique, j'ai développé une étude du sens que pouvait avoir la clause *ceteris paribus* dans le contexte de la chimie en faisant aussi appel à des considérations syntaxiques, logiques, pratiques, et pragmatiques.

Prenons soin de ne pas oublier ou négliger le travail des chimistes. Ce travail devrait, au contraire, être le point de départ de toute mise en relation avec un concept-condensation d'émergence. Tâchons, pour finir, de prendre un chemin sans disqualifier tous les autres. Comme l'écrit Wittgenstein : « On ne peut pas deviner comment un mot fonctionne. Pour l'apprendre, il faut *examiner* son application. »¹⁰²⁸ Je propose ainsi, pour conclure, de rendre compte d'une étude d'une pratique de calcul que j'ai réalisée au Laboratoire des Mécanismes Réactionnels de l'Ecole Polytechnique en juin et juillet 2010. Etudions donc comment le langage et le formalisme des chimistes fonctionnent sur l'exemple d'une application, d'un type de calcul tout à fait représentatif du travail accompli en chimie quantique, et ce bien au-delà de la méthode particulière envisagée. Ce « suivi » d'une pratique de calcul routinière permettra de clore mon identification des réquisits et d'affiner ma réflexion à propos du travail des chimistes en lien avec la question de « l'émergence ».

5.3 Retour au laboratoire : La pratique d'un calcul et la question de l'émergence

J'envisage de faire apparaître certains choix de chimistes et certaines méthodes qu'ils utilisent pour conduire un calcul, bref d'évoquer des points qui n'apparaissent pas dans les publications, les traités et la plupart des manuels scolaires. Certains développements, plus techniques, sont placés en annexes et apportent des descriptions supplémentaires des outils utilisés. Ils permettent de se rendre compte, avec plus de force, de l'étendue des recherches contemporaines.

Les documents écrits sont normés, ils sont passés par de nombreux filtres qui retiennent de multiples détails dans leur tamis. Ces textes ont acquis une forme requise qui est intersubjectivement reconnue comme telle pour ce type d'activité de recherche. Afin de mener

¹⁰²⁸ WITTENSTEIN, Ludwig. *Recherches philosophiques, op. cit.*, § 340, p. 161. L'italique est celle de l'auteur.

à bien ce travail, je vais en complément m'intéresser aux savoir-faire propres à la vie de laboratoire et, comme le disent les praticiens eux-mêmes, mettre l'accent sur les « stratégies » de calcul qui guident le chercheur au quotidien, et ce bien au-delà de ce seul laboratoire consacré à la recherche de mécanismes réactionnels, ces stratégies étant plus ou moins utilisées en effet dans l'ensemble des laboratoires en fonction de leurs thématiques de recherche et des financements qui sont les leurs.

J'ai assisté à quelques calculs et modélisations en présence, en particulier, de Gilles Frison, chargé de recherche au CNRS. Ce faisant, j'ai échangé avec de nombreux chercheurs et ingénieurs de recherche. Je ferai référence à quelques textes clés, à une thèse, et à un ensemble de procédures. Je souhaitais retourner au laboratoire pour approfondir tout d'abord mon travail en étudiant comment ce savoir est vécu, utilisé et transformé, et pour donner ensuite plus de cohérence à ma démarche. Je ne peux pas d'un côté affirmer que l'étude des seuls formalismes est incomplète, et ce malgré le développement que je propose à propos du lien qui existe entre ces formalismes et la question de l'émergence, et me consacrer moi-même à une analyse quasi exclusive des textes produits par les praticiens ! Le retour au laboratoire, que le lauréat du Prix Nobel de chimie 1983, Roald Hoffmann, conseille à tout philosophe des sciences¹⁰²⁹, me permettra de prendre la mesure de l'immense travail de stabilisation, comparable à celui que j'ai évoqué en métrologie chimique. Entrons donc dans l'arrière-plan du travail des chimistes théoriciens en évoquant ce labeur d'inter-comparaisons et d'articulations multiples. Le passage de l'opposition des sciences à la problématisation de la question de l'émergence s'en trouvera renforcé.

5.3.1 Le travail de tissage et le perspectivisme chimique quantique

Après avoir évoqué l'approche des orbitales moléculaires, la théorie du lien de valence et la théorie « Atoms in Molecules », je choisis d'évoquer une quatrième et dernière pratique chimique quantique, très utilisée chaque jour au laboratoire, à savoir l'approche de la fonctionnelle de densité (électronique), DFT. Il existe d'autres approches quantiques (post-Hartree Fock, ELF, etc.) que j'étudierai, ultérieurement, dans le cadre de publications ; je tiens toutefois à préciser qu'elles conduisent à des conclusions semblables à celles que j'ai déjà tirées et à celles auxquelles ce chapitre va me conduire. Pourquoi ? Car, au-delà de leurs

¹⁰²⁹ HOFFMANN, Roald. « What might philosophy of science look like if chemists built it? », *Synthese*, vol. 155, n° 3, section 5, 2007, pp. 321-336. HOFFMANN, Roald. « Preface », in *The Philosophy of Chemistry: Practices, Methodologies, and Concepts*, LLORED Jean-Pierre (Ed.), Cambridge Scholars Publishing, New Castle, juin 2013.

différences, elles utilisent toutes un type de procédure de calcul passant par des minimisations, des choix de bases, de logiciels, de niveaux de calcul, et c'est précisément cet arrière-plan méthodologique que je vais à présent aborder. DFT, viens-je de préciser ? Mais encore ? De quoi s'agit-il ?

➤ *Les fonctionnelles de la densité*

L'approche DFT est devenue une des approches les plus utilisées car le rapport de ses performances par rapport au coût d'utilisation est moins élevé que pour les méthodes utilisant des orbitales atomiques ou moléculaires. Elle est par ailleurs utilisable pour des molécules de taille très variable avec des durées de calcul souvent plus courtes. Il s'agit d'une approche holistique qui permet aux chimistes de calculer et de déterminer des géométries moléculaires par le calcul ainsi que l'énergie totale du système à partir de cette densité ρ , à condition que l'état fondamental de la molécule soit non dégénéré. Elle a été développée principalement par Pierre Hohenberg, Walter Kohn et Lu Sham dans les années soixante et soixante-dix¹⁰³⁰. L'énergie totale est une fonction qui dépend elle-même de la densité, bref d'une fonction. On appelle fonctionnelle, une fonction mathématique dont la variable est une fonction. L'hamiltonien est réécrit en fonction de cette densité électronique. Les auteurs appliquent ensuite le *principe des variations* à la densité puisque la fonction $\rho(\vec{r})$ « exacte », où le vecteur \vec{r} est le vecteur ayant pour point de départ l'origine du repère d'espace et pour point d'arrivée le point M où la densité est déterminée, correspond au minimum d'énergie. De la même façon que la solution exacte de l'équation de Schrödinger écrite en termes de fonction d'onde n'était pas accessible, la densité exacte reste inconnue et le chercheur doit utiliser des approximations. L'énergie totale peut être écrite comme la somme de quatre termes : un terme de répulsion coulombienne entre électrons, un terme d'énergie cinétique des électrons, un terme d'attraction des électrons par les noyaux, et un terme, noté XC, d'échange et de corrélation.

L'énergie, notée E_{XC} , relative à ce terme, inclut des effets non classiques d'interaction de l'électron sur lui-même, des termes d'échange et de corrélation entre électrons qui contribuent à l'énergie potentielle du système mais aussi une portion d'énergie liée à l'énergie cinétique et qui n'est pas comprise dans le système de référence qui correspond à N électrons *indépendants les uns des autres*. Les fonctionnelles d'énergie cinétique ont été résolues par

¹⁰³⁰ HOHENBERG, P. & KOHN, W. « Inhomogeneous Electron Gas », *Physical Review B*, 136 (3B), 1964, pp. B864-B871. KOHN, W. & SHAM, L. J. « Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects », *Physical Review A*, vol. 140, 1965, pp. A1133-A1138.

Kohn et Sham à l'aide d'équation mono-électronique en utilisant des boucles récursives du type proposé par Hartree et Fock¹⁰³¹. La qualité d'une approche DFT repose sur la pertinence et la précision de l'approximation choisie pour déterminer E_{XC} . Commence alors la recherche exploratoire de la meilleure fonctionnelle possible pour atteindre cet objectif. Comme l'écrivent Wolfram Koch et Max Holthausen dans leur ouvrage de référence *A Chemist's Guide to Density Functional Theory* : « Toute recherche de meilleures fonctionnelles repose largement sur une intuition physique et mathématique et possède une dimension forte de tâtonnements par essais et erreurs. »¹⁰³² Ces tâtonnements sont aussi guidés par le savoir-faire des chimistes.

Les chercheurs évoquent « trois générations » de méthodes d'approximations qui permettent d'évaluer le terme E_{XC} , selon qu'ils tiennent uniquement compte de la densité locale de spin (fonctionnelle de type LSDA), ou bien qu'ils ajoutent des termes liés au gradient (fonctionnelle GGA) ou au laplacien (fonctionnelle méta-GGA) de cette densité. Il est possible de mélanger ces fonctionnelles locales avec des fonctions d'onde non locales de type Hartree-Fock¹⁰³³. Bref, les concepteurs mélangent ces fonctionnelles-briques afin de reproduire au mieux les résultats expérimentaux. L'enjeu est de développer des fonctionnelles « taillées sur mesure » qui permettent des applications fiables pour *une* géométrie moléculaire donnée, *une* réaction chimique particulière, *une* étape énergétique précise. Un enjeu actuel est de créer des fonctionnelles qui permettent de modéliser plus finement les interactions non-covalentes.

Tout un travail de co-stabilisation des performances d'une fonctionnelle commence alors. Ce travail utilise différentes banques de « données » qui regroupent de très nombreux résultats expérimentaux et d'autres déterminations théoriques. Il s'agit de l'étape, cruciale, de « calibration » d'une fonctionnelle. Ces données théoriques répertoriées sont qualifiées de « meilleures estimations » (disponibles) par les chercheurs¹⁰³⁴. Les chercheurs du laboratoire DCMR m'ont expliqué que ces meilleures estimations peuvent être reliées, directement ou

¹⁰³¹ Ces boucles de calcul s'arrêtent, je l'ai précisé, lorsque la densité injectée et celle obtenue après le calcul présentent un écart relatif faible dont la valeur est fixée en fonction de l'objectif à atteindre. Le minimum atteint est donc relatif à l'approximation et au seuil d'arrêt des calculs fixé.

¹⁰³² KOCH, Wolfgang & HOLTHAUSEN, Max. C. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Wiley-VCH, 2000, p. 66 : « All searching for better functionals relies largely on physical and mathematical intuition and has a strong 'trial and error' component. » (Ma traduction).

¹⁰³³ Se référer à l'annexe 1 qui précise l'apport de chaque type de fonctionnelle en physique et chimie.

¹⁰³⁴ Les publications utilisent l'expression « best estimates » pour qualifier ces ressources théoriques. Voir en particulier la publication de référence très évocatrice : GOERIGK, L. & GRIMME, S. « A General Database for Main Group Thermochemistry, Kinetics, and Noncovalent Interactions - Assessment of Common and Reparameterized meta-GGA Density Functionals », *Journal of Chemical Theory and Computation*, 6, 2010, pp. 107-126.

non, à des résultats empiriques. L'ensemble du système de référence consiste en de multiples banques de données (sur les longueurs de liaison, les énergies de dissociation, les angles de liaison, etc.) et de nombreuses meilleures estimations qui se stabilisent mutuellement par inter-comparaisons. La figure 79 ci-après offre la synthèse d'un travail de collection et d'extension par création d'une banque de « données » de référence. L'ensemble de ce réseau est cohérent, les résultats sont hautement interconnectés et renvoient à ce que les chimistes concepteurs et utilisateurs ont appris de leurs expériences précédentes, bref à leur savoir-faire. Ils font preuve de pragmatisme et n'hésitent, à aucun moment, à mêler des outils très hétérogènes, locaux et non-locaux, de façon à construire un outil qui permette de remplir une tâche efficacement pour *un* type de molécule dans *un* contexte donné.

TABLE 2. Database for Ground-State Properties

databases	refs
A. Thermochemistry (TC177)	
1. atomization energies (109)	3
2. ionization potentials (13)	3:40-44:56
3. electron affinities (13)	3:40-44:56
4. proton affinities of small molecules (8)	46
5. alkyl bond dissociation energies (4)	3:27-57
6. π system isomerization energies (3)	28:46
7. proton affinities of conjugated polyenes (5)	46
8. proton affinities of conjugated Schiff bases (5)	46
9. hydrocarbon thermochemistry (7)	4:26
10. difficult cases (10)	4
B. Diverse Barrier Heights (DBH76)	
1. heavy-atom transfer (12)	21
2. nucleophilic substitution (16)	21
3. unimolecular and association (10)	21
4. hydrogen transfer (38)	3:21-58
C. Noncovalent Interaction Energies (NCIE53)	
1. hydrogen bonding (6)	39
2. charge-transfer complexes (7)	39
3. dipole-interaction complexes (6)	39
4. weak interaction complexes (7)	40
5. π - π stacking (5)	40
6. biological hydrogen bonding (7)	50:59
7. biological predominantly dispersion-like (8)	50:59
8. biological mixed (7)	50:59
D. Electronic Spectroscopy	
electronic spectra (49)	4:51
E. Transition Metal Reaction Energies (TMRE48)	
1. transition metal atomization energies (9)	33
2. metal-ligand bond energies (21)	34
3. 3d transition metal reaction energies (18)	45:60
F. Structure Data	
1. bond lengths (40)	4:57
2. vibrational frequencies (38)	4
3. zero point energies (15)	4:75

Figure 79 : Compilation d'une banque de « données » ou, mieux, de propriétés-caractérisations. Les nombres entre parenthèses représentent le nombre de résultats disponibles pour chacune d'entre elles alors que ceux à droite indiquent la référence bibliographique de laquelle ils proviennent. Un vrai travail de tissage, de synthèse, et d'extension d'éléments hétérogènes qui tiennent ensemble¹⁰³⁵.

Avant de présenter un exemple d'adaptation de fonctionnelle, il est nécessaire d'introduire la notion de « base de calcul ». Les bases sont des fonctions mathématiques, généralement écrites sous la forme d'une combinaison linéaire de fonctions d'un certain type. Les

¹⁰³⁵ ZHAO, Y. & TRUHLAR, D.G. « Density Functionals with Broad Applicability in Chemistry », *Accounts of Chemical Research*, 41, n°2, 2008, pp. 157-167, p. 160.

coefficients présents dans cette combinaison sont eux-mêmes déterminés par la méthode variationnelle et sont confrontés aux résultats connus et stabilisés.

➤ *Les bases de calcul*

La question qui importe devient alors : Quelle base i , définie comme la somme

$\sum_{\mu=1}^{\mu=L} c_{\mu} \eta_{\mu}$ des fonctions $\{\eta_{\mu}\}$, choisir pour permettre de mener, au mieux, un calcul des

intégrales qui permettent de décrire la molécule ?

Koch et Holthausen nous rappellent que lorsque la méthode CLOA [de Mulliken-Lennard-Jones] a été inventée dans les années cinquante, il est apparu « naturel » aux chercheurs que les fonctions $\{\eta_{\mu}\}$ soient des orbitales atomiques (fonctions propres) de l'atome d'hydrogène. Mais « aujourd'hui les fonctions de base sont habituellement choisies en fonction de différents critères plus pragmatiques et ne ressemblent dès lors plus aux fonctions atomiques. »¹⁰³⁶

L'idée à l'origine est de centrer les bases sur les atomes. Pour ce faire, Slater développe un ensemble de fonctions (orbitales de Slater) qui décroissent de manière exponentielle lorsque la distance au noyau augmente¹⁰³⁷. Si elles se sont avérées utiles dans la rationalisation des premiers édifices simples (atomes hydrogénoïdes), elles impliquent cependant des durées de calcul très longues en raison, en particulier, des orbitales atomiques centrées, non pas sur un même noyau, mais sur plusieurs noyaux différents à la fois. A partir de là, une solution technique a été apportée, entre autres, par Samuel Francis Boys¹⁰³⁸ et ensuite par Paul Pople (le futur Nobel de chimie en 1998) et ses collaborateurs, en utilisant des fonctions gaussiennes du type $x^a y^b z^c \exp(-\alpha r^2)$, où α est un nombre positif¹⁰³⁹.

Le recouvrement, ainsi que d'autres intégrales, deviennent alors plus faciles à calculer, ce qui implique une diminution nette des durées de calcul car le produit de deux gaussiennes

¹⁰³⁶ KOCH, Wofgan & HOLTHAUSEN, Max. C. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, op. cit., p. 94 : « Today, the basis functions are usually chosen according to different, more pragmatic criteria and not resemble atomic functions anymore. » (Ma traduction)

¹⁰³⁷ Les orbitales de type Slater, « Slater Type Orbital, STO » en anglais, sont du type : $\varphi = N Y_{l,m}(\theta, \varphi) r^{n-1} \exp(-\xi r)$; n, l, m étant respectivement les nombres quantiques principal, azimutal et magnétique ; (r, θ, φ) renvoie aux trois paramètres de localisation en coordonnées sphériques, et ξ est un nombre positif.

¹⁰³⁸ BOYS, S. F. « Electronic Wave Functions. I. A General Model of Calculation for the Stationary States of Any Molecular System », *Proceedings of the Royal Society*, London, A200, 1950, pp. 542-554.

¹⁰³⁹ NEWTON, M. D., LATHAN, W. A. & POPLE, J. A. « Self-Consistent Molecular Orbital Methods. III. Comparison of Gaussian Expansion and PDDO Methods Using Minimal STO Basis Sets », *Journal of Chemical Physics*, 51, 1969, pp. 3927-3932. HEHRE, W. J., STEWART, R. F. & POPLE, J. A. « Self-Consistent Molecular Orbital Methods I. Use of Gaussian Expansions of Slater Type Atomic Orbitals », *Journal of Chemical Physics*, 51, 1969, pp. 2657-2664. HEHRE, W. J., LATHAN, W. A., DITCHFIELD, M. D. N. & POPLE, J. A. *Gaussian 70* (Quantum Chemistry Program Exchange), Program No. 237, 1970.

centrées en deux points différents est une gaussienne centrée en un autre point. Quoiqu'il en soit, une fonction gaussienne est moins adaptée pour décrire les atomes car elle décroît beaucoup plus vite à mesure que la distance r des électrons au noyau augmente. L'idée, à la fois pragmatique et astucieuse, est alors d'écrire une combinaison linéaire de fonctions gaussiennes pour approcher au mieux l'orbitale de type Slater correspondante¹⁰⁴⁰. La figure 80 ci-après montre comment une somme de fonctions gaussiennes permet d'approcher une orbitale de type Slater.

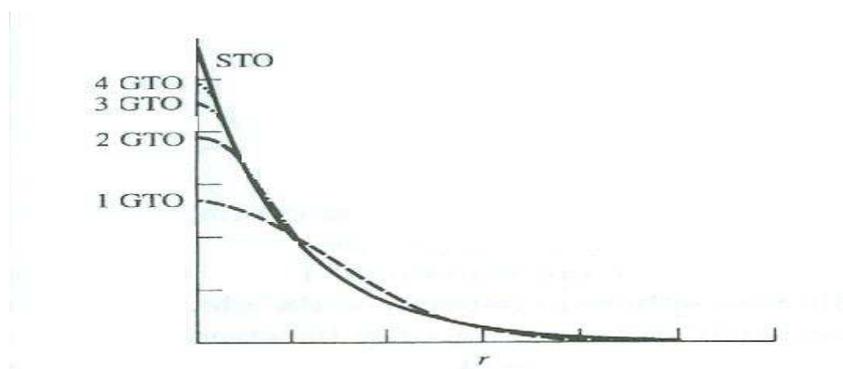


Figure 80 : Comparaison de l'orbitale 1s de Slater avec une fonction gaussienne puis avec une combinaison linéaire pouvant contenir de deux à quatre fonctions de type gaussien (« Gaussian Type Orbitale, GTO » en anglais).¹⁰⁴¹

Le nombre de choix et d'ajustements est important. Une base est dite « minimale » si seule fonction de base est utilisée pour chaque orbitale atomique dans un calcul Hartree-Fock pour un atome libre. Cependant, le lithium, pour prendre un seul exemple, possède des fonctions de base de type p correspondant aux orbitales 1s et 2s de l'atome libre qui sont ajoutées aux fonctions de base. Il reste donc à négocier une prise en compte de ces orbitales différentes en fonction de la proximité des électrons avec le noyau (zone de cœur, zone de valence, etc.). Pour un élément de la deuxième période, si les deux orbitales de type 2s et un ensemble de deux orbitales de type 2p sont intégrées à la base, cette dernière sera « double zéta (ζ) », notée DZ. De la même façon, il peut exister des bases triple ou quadruple zéta, respectivement notées TZ ou QZ.

¹⁰⁴⁰ Soit le coefficient $x^a y^b z^c$ et l'exposant α sont optimisés, pendant le calcul, en utilisant le principe de variation et les chercheurs parlent alors de « gaussiennes non contractées », technique fine mais longue ; soit ils sont préalablement fixés et seule change le nombre de gaussiennes dites « contractées » utilisées. La détermination et la variation éventuelle du nombre de termes d'une part, ou celle des coefficients devant chaque terme exponentiel et des exposants que ce terme contient d'autre part, est un « art des circonstances » qui allie des savoir-faire et les savoirs des chimistes ainsi que les contraintes liées à l'étude (temps de calcul, type de logiciel utilisé, niveau de précision requis, etc.).

¹⁰⁴¹ LEACH, Andrew. L. *Molecular Modelling. Principles and Applications*, Second Edition, Pearson, Prentice Hall, 2001 [1996], p. 69. Leach rajoute à la page 72 : « There is no definitive method for generating basis sets, and the construction of a new basis set is very much an art. »

Pour finir, il existe une autre catégorie de bases qui utilise non pas des gaussiennes mais des ondes planes qui s'écrivent sous la forme d'une combinaison linéaire de type $\exp[i(\vec{k} \cdot \vec{r})]$ où \vec{k} désigne le vecteur d'onde. Elles ne sont pas centrées sur le noyau mais concernent l'espace complet de la molécule. Elles sont très utiles pour modéliser les composés à l'état solide qui présentent des degrés de périodicité suffisants. Je développe ces notions dans mon annexe 2 afin de préciser le vocabulaire et la démarche des chercheurs.

Prenons, enfin, l'exemple d'une notation de ces bases afin de saisir le degré de complexité et toute la subtilité d'une démarche de calcul¹⁰⁴². Soit l'écriture proposée par Pople et ses collaborateurs :

$$n_1-n_2n_3 \dots (+ \text{ ou } ++) G (*\text{ou}**)$$

Où n_1 correspond au nombre de gaussiennes G décrivant les états des électrons de cœur ; n_1 et n_2 et éventuellement n_3 , n_4 , etc., les nombres de chaque type différent d'orbitales qui décrivent les états des électrons de valence ; + (respectivement ++) signale la présence d'un ensemble (respectivement de deux ensembles) d'orbitales diffuses ; un seul astérisque signifie la présence d'une polarisation de type d, f, etc. pour un atome autre que l'hydrogène, et un deuxième astérisque signale une polarisation supplémentaire de type p pour l'hydrogène. Par exemple, la base 6-31G contient une fonction de base pour les états de cœur décrite par six gaussiennes ; deux fonctions de base pour les états de valence décrites respectivement par trois et une gaussiennes (fonction dite DZ ou double zéta). La base 6-31G* (ou 6-31G(d)) contient en plus des fonctions de polarisation de type d. La base 6-31+G contient en plus un ensemble de fonctions diffuses.

Ces bases sont typiquement construites en fixant d'abord les coefficients et les exposants des fonctions gaussiennes de la zone de cœur de façon à reproduire les *calculs atomiques* puis en paramétrisant les fonctions de valence et en les optimisant afin de reproduire les « propriétés » moléculaires par rapport à une banque de « données moléculaires » soigneusement choisies. *Une double stratégie fait donc intervenir les parties et le tout dans le même calcul.* Une nouvelle fois, le tout et les parties sont impliqués dans le calcul sans prééminence de l'un sur l'autre !

L'épistémologue ne peut que ressentir un sentiment d'humilité et de respect profond face à l'ampleur du travail mené en chimie quantique. *Ces stratégies mêlent grandeurs atomiques et moléculaires de façon constitutive et sont concernées par la question du lien qui unit le tout,*

¹⁰⁴² Une autre notation courante est définie en annexe 2.

ses parties et la prise en charge de l'environnement. L'outil élémentaire, dont seul le nom apparaît dans une publication, telle ou telle base, 6-31+G*, inclut des considérations méréologiques. Il est en effet construit pour résoudre un problème de géométrie moléculaire ou pour comprendre un parcours énergétique entre les réactifs et les produits. Il prend sens, je vais le montrer, en même temps que l'ensemble des fonctionnelles qui lui sont associées. C'est, une nouvelle fois, la pertinence d'une articulation en vue de résoudre tel ou tel problème lié à une réaction chimique qu'il faut penser et non la réduction d'un tout par rapport à des parties ou le contraire.

➤ *Les niveaux de calcul et la question du perspectivisme*

L'ensemble formé par une fonctionnelle et une base définit un « niveau de calcul ». Les deux ingrédients de ce niveau de calcul se stabilisent mutuellement dans une quête performative sans fin. Si M désigne le nombre de fonctions de la base, la durée de calcul est proportionnelle à M élevé à la puissance quatre ! La co-stabilisation des fonctionnelles et des bases est fortement contrainte par cette durée mais aussi par le logiciel utilisé (GAUSSIAN, TURBOMOLE, etc.), la puissance de l'ordinateur, sachant que le choix d'une fonctionnelle est aussi lié au corps chimique étudié et au niveau de précision requis pour le calcul.

Prenons l'exemple de la fonctionnelle hybride « B3LYP » qui présente certains inconvénients comme la sous-estimation des barrières d'énergie d'une moyenne de 4,4 kcal.mol⁻¹ *relativement* à une base de « données » contenant 76 barrières d'énergie précédemment stabilisées ; sous-estimation généralement attribuée aux effets de l'électron sur lui-même. Cette fonctionnelle ne permet pas en outre de modéliser de façon fiable les métaux de transition et s'avère totalement inadéquate pour rendre compte des interactions dominées par des énergies de corrélation moyenne comme les interactions de van der Waals, l'isomérisation des alcanes ou les interactions entre noyaux aromatiques. Que font les chercheurs pour trouver une solution à ces problèmes ? Ils changent des paramètres ce qui se traduit par une modification de la forme mathématique de la fonctionnelle qui prend en charge à la fois les résultats issus de la chimie et les mesures physiques. Ce faisant, ils mettent au point une nouvelle fonctionnelle par essais et erreurs qu'ils confrontent, je l'ai signalé, à des banques de données, et ce relativement à un type de base dont ils savent qu'il permet l'étude du corps chimique conformément à des contraintes technoscientifiques et normatives précises. Dans les cas les plus difficiles, c'est le niveau de calcul, bref le couple {fonctionnelle-base} qu'il faut stabiliser, sachant, je vais y revenir, qu'il y a autant de bases que d'atomes dans la

molécule. Une véritable « danse des pratiques », pour parler une nouvelle fois avec Andrew Pickering, se met en place avec beaucoup de pragmatisme. Truhlar et Zhao utilisent par exemple un ensemble bariolé de valeurs pour « tester » leur fonctionnelle : (1) la table de « données » de référence « TC177 » qui contient 177 résultats de mesures thermochimiques fiables incluant des énergies d'atomisation, des potentiels d'ionisation, des affinités électroniques, l'affinité protonique des composés conjugués, les chaleurs de combustion des hydrocarbures ; (2) la table « DBH76 » qui contient 76 valeurs de barrières d'énergie concernant des types bien précis de réactions chimiques (substitution nucléophile, transfert d'hydrogène). Ils obtiennent les résultats suivants qu'ils traduisent sous forme de courbes ou de diagrammes en bâtonnets afin de comparer et de conclure.

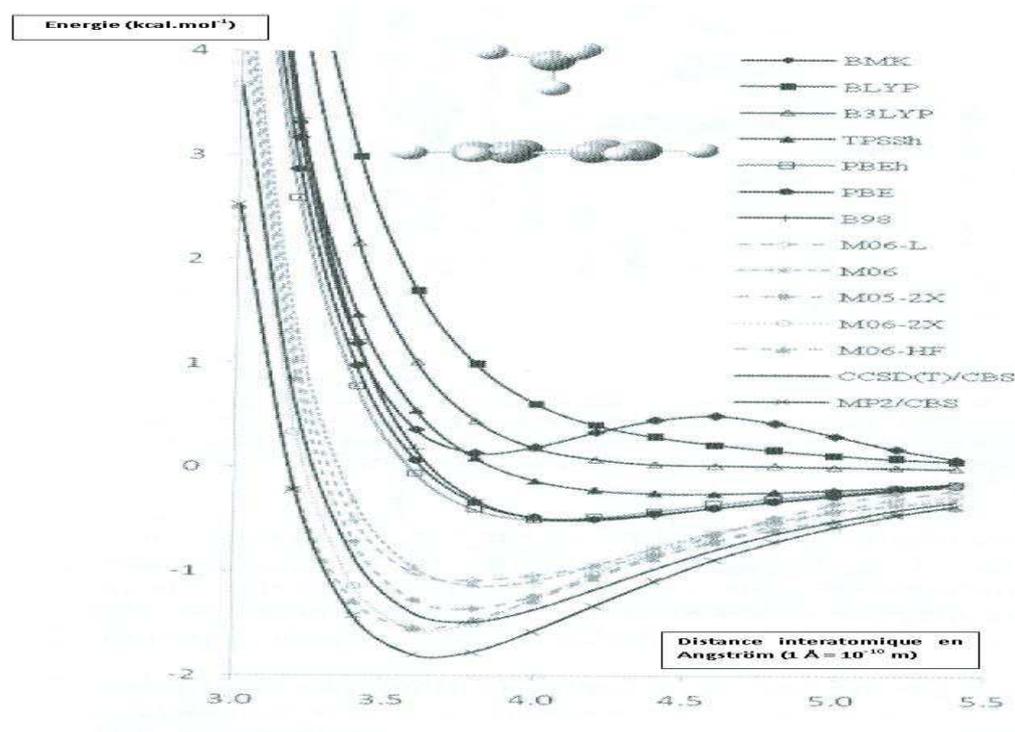


Figure 81 : Création progressive d'un réseau par inter-comparaison. Courbes d'énergie d'interaction pour le complexe $C_6H_6-CH_4$ en fonction de la distance entre l'atome de carbone dans CH_4 et le plan de la molécule C_6H_6 . Le calcul est mené pour chaque type de nouvelle fonctionnelle relativement à la base 6-311+G(2df, 2p)¹⁰⁴³.

Il s'agit dans ce cas de trouver quelle est la fonctionnelle qui rend le mieux compte de l'interaction entre deux corps chimiques. Dès qu'ils veulent déterminer une autre grandeur, par exemple une barrière d'énergie, la base va changer, le couple {fonctionnelle-base} ne sera plus identique et une nouvelle stabilisation par inter-comparaison sera recherchée.

¹⁰⁴³ ZHAO, Y. & TRUHLAR, D.G. « Density Functionals with Broad Applicability in Chemistry », *op. cit.*, p. 164.

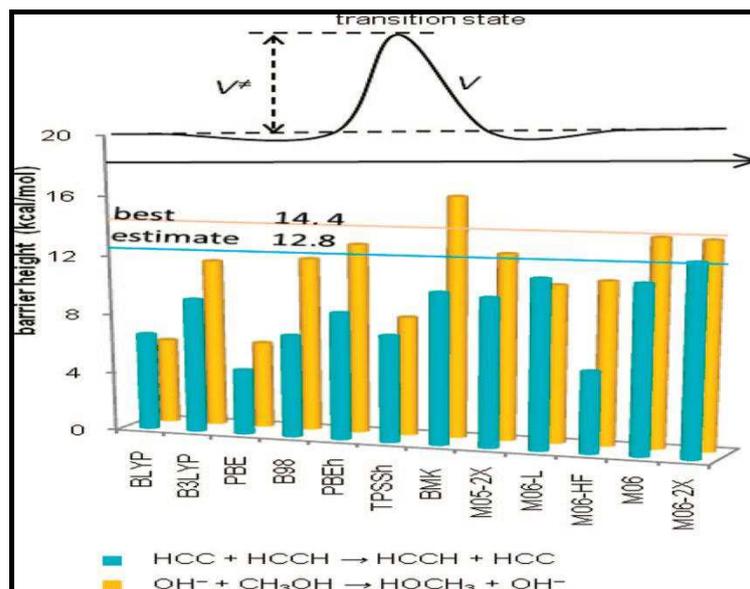


Figure 82 : Le rôle des meilleures estimations dans l’articulation pour *une* réaction donnée. Exemple de calcul de barrières d’énergie. Un ensemble de base MG3S est utilisé avec des géométries optimisées à chaque niveau de la théorie. La meilleure estimation pour la première réaction (en bleu) est basée sur un calcul W1/BMC-CCSD ce qui n’est pas le cas pour la courbe jaune. Chaque calcul est donc hautement spécifique. Il n’y a aucune déduction dans ce travail de négociation¹⁰⁴⁴.

Le niveau de calcul ainsi stabilisé permet de répondre, provisoirement et relativement à l’ensemble des contraintes précédemment évoquées, à *une* question posée par rapport à une molécule ou une réaction. Pour une même molécule, changer la question, en passant par exemple de l’optimisation d’une géométrie à la détermination d’une énergie de transition, revient à changer le couple {fonctionnelle-base}. A l’idée de réduction succède l’idée d’un *perspectivisme* et d’une dépendance mutuelle des tables de référence, des données des calculs *ab initio*, des fonctionnelles, des bases, du tout et des parties.

Le maillage est aussi dense que celui que j’avais évoqué en analyse chimique où il s’agissait de stabiliser un complexe {appareil-méthodes-corps-milieu associé}. La dépendance aux modes d’accès, empiriques et cognitifs, ne peut être éliminée car elle participe constitutivement à la stabilisation de l’ensemble de l’édifice. Telle préparation technoscientifique permettait d’acquérir telle « affordance » et non telle autre, quel que soit le statut donné à ces « affordances », propriété réelle de l’interaction appareil-monde selon Rom Harré ou propriété-caractérisation fonctionnelle dans l’écologie d’un savoir selon mes propres

¹⁰⁴⁴ ZHAO, Y. & TRUHLAR, D.G. « Density Functionals with Broad Applicability in Chemistry », *op. cit.*, p. 164.

termes. Changez de complexe et vous perdrez l' « affordance » précédente et, peut-être, en déterminerez-vous une autre ? Changez de niveau de calcul, bref changez de fonctionnelles ou de bases de calculs, et voici que s'effondre votre possibilité de capture partielle d'une propriété-caractérisation. Le mode d'accès participe à la constitution du savoir et du savoir-faire dont il est question dans ces pratiques. *Aucune détermination de toutes les propriétés-caractérisations n'est possible à partir d'un même niveau de calcul.* Il existe des îlots de stabilisation, des micro-explications qui permettent d'agir localement sans qu'aucune déduction globale du tout par les parties ne soit possible. Décidément les pratiques chimiques quantiques ne permettent pas plus de prolonger le débat actuel sur l'émergence que ne le faisaient déjà les pratiques chimiques non quantiques.

A la verticalité de la scission théorie/science succède la coparticipation active des corps chimiques, des préparations technoscientifiques, des propriétés-caractérisations ou autres « affordances », des logiciels, de la physique, de la chimie et des pratiques quantiques hétérogènes. Cet ensemble permet de désigner et de comprendre un corps nouveau duquel nous ne pouvons faire autrement que d'affirmer qu'il est doté de capacités à agir que les réactifs de départ n'ont pas, et ce quel que soit l'interprétation philosophique accordée à cette affirmation.

Truhlar et Zhao concluent de leur étude que les fonctionnelles « MO6-2X » et « MO5-2X » sont les plus performantes, « the best performers » écrivent-ils, pour la détermination des barrières d'énergie. Ils étudient ensuite comment modéliser l'énergie d'isomérisation de l'octane qui est mal décrite par la fonctionnelle « B3LYP » en raison, selon les chercheurs, d'effets stéréoelectroniques. Aucune des fonctionnelles précédemment testées (par rapport à la même base) ne donne le bon signe de l'énergie pour un ensemble de molécules allant du 2,2,3,3-tétraméthylbutane à l'octane. La fonctionnelle « B3LYP » donne un résultat entaché d'une erreur de 10 kcal.mol^{-1} alors que la fonctionnelle « MO5-2X » prévoit le bon signe de l'énergie car elle intègre davantage, toujours selon les auteurs, des énergies de corrélation XC, de valeur moyenne à faible, qui interviennent dans les interactions non-covalentes des groupements méthyl et méthylène¹⁰⁴⁵. Sur la base de 496 résultats d'expériences ou de simulations théoriques fiables réparties en 32 bases de « données », ils *recommandent* différentes « meilleures fonctionnelles » pour étudier tel ou type de chimie : la thermochimie des métaux de transition, les études cinétiques de tel ou tel type de composé, les interactions non-covalentes dans telle famille de composés, etc. La notion de « niveau » de calcul a

¹⁰⁴⁵ ZHAO, Y. & TRUHLAR, D.G. « Density Functionals with Broad Applicability in Chemistry », *op. cit.*

remplacé celle de « niveau » d'organisation. Le problème est ici de déterminer les modalités d'un calcul pertinent et efficace et non de penser un lien de dépendance linéaire qui conduit des parties au tout !

A la prolifération de l'hétérogène liée à nos nouveaux modes d'action à des échelles de temps et d'espace inédites en nanochimie et en chimie de synthèse répond en échos la prolifération des individus théorico-expérimentaux et des méthodes chimiques quantiques. A la stabilisation du complexe {appareil-méthodes-corps -milieu associé} difficile à atteindre en métrologie chimique et à laquelle nous avons rattaché une version pragmatique de la clause *ceteris paribus*, répond, toujours en échos, la stabilisation, non moins difficile à obtenir, d'un ensemble de méthodes, techniques et propriétés-caractérisations. L'expression « Toutes choses étant égales par ailleurs » signifie, en chimie quantique, l'inclusion d'un résultat de modélisation dans un intervalle avec un pourcentage de risque d'erreur donné, relativement à un niveau de calcul et à des contraintes spécifiques au programmation (seuil de convergence, itérations de boucles de calcul, puissance des processeurs, type de logiciel, durée de calcul, etc.), et ce pour un type d'objectif donné.

Les chercheurs font des compromis, ils tâtonnent, ils articulent, ils remplacent, ils créent, bref ils cherchent un sens à donner à une coprésence d'ingrédients. Le pragmatisme, la dépendance aux modes d'accès, le développement de la performativité de leurs outils sont des mots clés pour comprendre ce travail. L'étude attentive de ces mélanges permet d'éviter la fièvre provoquée par la modélisation réussie d'une molécule simple et qui conduirait à inférer l'annexion, reconnue possible seulement « en principe », et ce dans le meilleur des cas, d'une spécialité scientifique à une autre. Or les niveaux de calcul s'avèrent *complémentaires*. Il s'agit donc, au contraire, *d'unir* ces ingrédients *sans les réduire*, pour parler, une nouvelle fois, avec Rom Harré.

5.3.2 Suivi d'un calcul : Enquête d'épistémologie expérimentale

➤ *Le problème à résoudre*

Comment un calcul est-il réalisé ? Pour répondre à cette question, considérons la problématique contemporaine liée à la réactivité de certains sites actifs du zinc.

Les fonctions biochimiques du zinc dans les enzymes sont multiples. Elles peuvent être catalytiques comme dans le cas des carboxypeptidases ou des aldolases ; structurales lorsque le métal stabilise les structures tertiaire et quaternaire qui permettent aux protéines de garder une conformation active comme dans le cas des protéines de liaison à l'ADN ; et, enfin,

régulatrices, le zinc ayant un effet activateur et inhibiteur de l'activité catalytique. Voici la représentation d'un site actif à zinc :

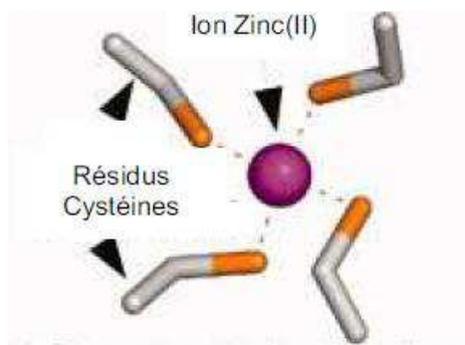


Figure 83 : Rôle structurant du zinc central¹⁰⁴⁶.

La réactivité des sites actifs où le zinc est lié à une molécule d'eau est bien connue. Cependant, de nombreuses métalloenzymes pour lesquelles le zinc est lié à des ligands de type cystéine ou histidine ne comportent pas d'eau dans leur site actif et leur réactivité demeure inexplicée. La réaction d'alkylation du groupement thiolate ($R-S^-$) lié au zinc présenté à la figure 84 ci-dessous est une étape clé dans le mécanisme de nombreuses protéines comme, par exemple, la protéine ADA réparatrice de l'ADN. Si la structure autour du zinc est pratiquement conservée, cette réaction entraîne le remplacement soufré par le groupement X^- .

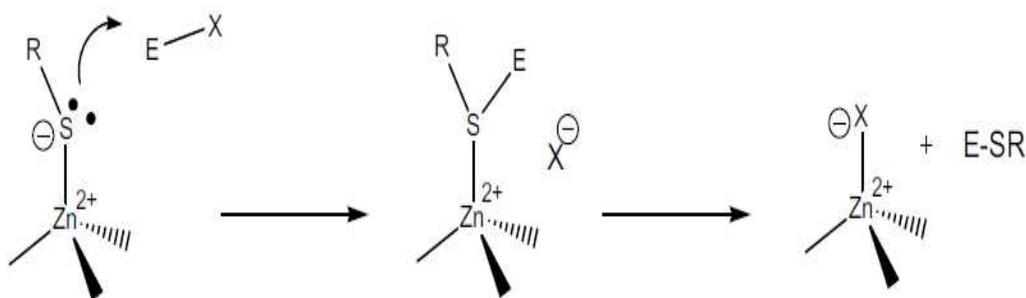


Figure 84 : Réaction d'alkylation du soufre du groupement thiolate relié au zinc¹⁰⁴⁷.

En effet, si l'ADN venait à être accidentellement méthylé (ce qui conduit à la présence d'un groupement O-Me relié au phosphore sur la figure 85 suivante), la protéine ADA supprimerait alors ce groupement méthyl en réagissant selon la réaction d'alkylation

¹⁰⁴⁶ PICOT, D. « Modélisation de la réaction d'alkylation du motif zinc-thiolate », 230 pages, Thèse de Doctorat en chimie, École Polytechnique, France, 2008, p. 23.

¹⁰⁴⁷ *Ibid.*, p. 31.

explicitée à la figure 84 précédente. Ce faisant, elle capte ce groupement méthyl afin de régénérer localement la « partie » endommagée de l'ADN.

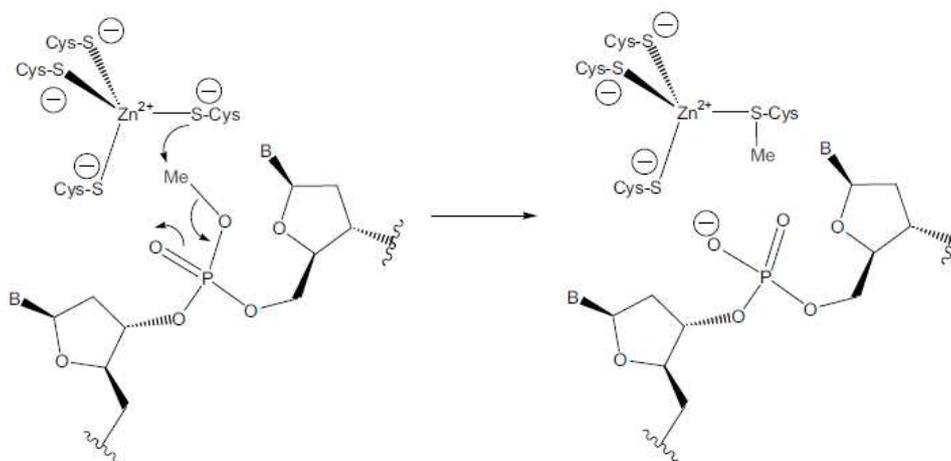


Figure 85 : Réaction de réparation de l'ADN par alkylation (méthylation) du groupement thiolate de la protéine ADA¹⁰⁴⁸.

Les chercheurs hésitent entre plusieurs types de mécanismes qui pourraient coller aux renseignements issus de l'expérience (études RMN ou cinétiques, etc.). Un premier mécanisme mis en avant est dissociatif et correspondrait au schéma suivant :

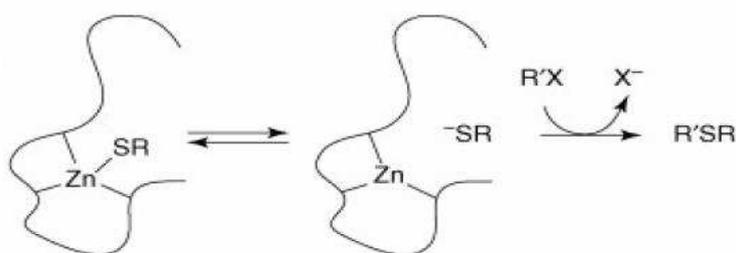


Figure 86 : Le groupement thiolate réagit après avoir été dissocié du site actif. La réaction $R-S^- + R'-X \rightarrow R-S-R' + X^-$ est une réaction dite nucléophile d'ordre 2 (S_N2)¹⁰⁴⁹.

Un second mécanisme serait plutôt associatif, le groupement thiolate restant lié au zinc. Ce mécanisme mène à deux voies possibles, l'une correspondrait à une substitution S_N2 classique, et l'autre ferait intervenir un état de transition à quatre centres. Ces deux voies sont schématisées sur la figure 87 suivante :

¹⁰⁴⁸ *Ibid.*

¹⁰⁴⁹ *Ibid.*, p. 32.

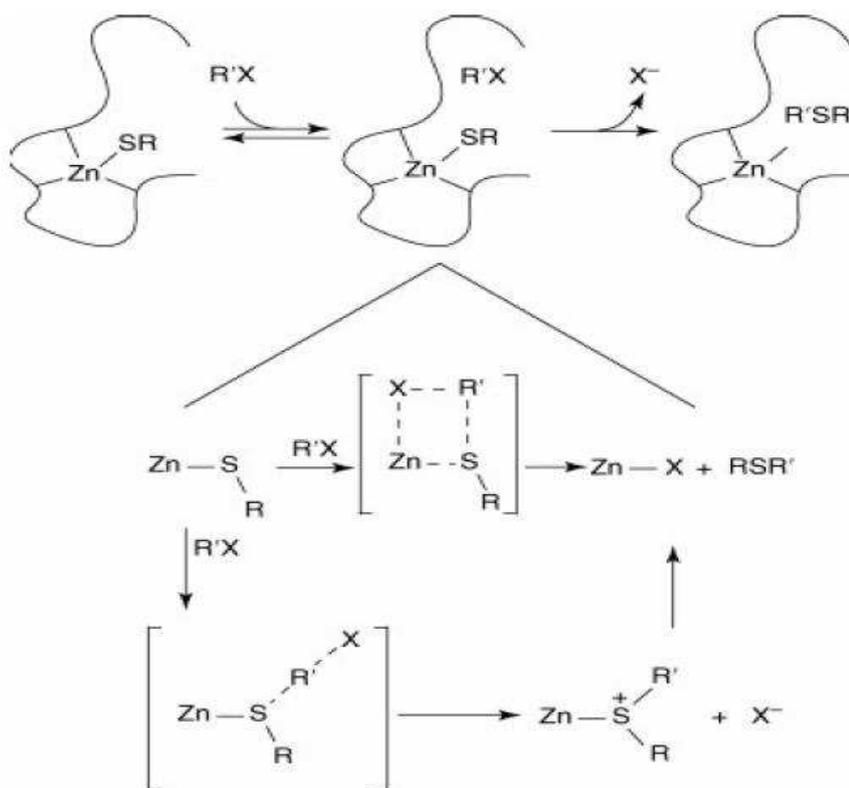


Figure 87 : Les deux voies d'un mécanisme associatif¹⁰⁵⁰.

Afin de mieux comprendre ce type de réaction et la réactivité de ce type de site à géométrie tétraédrique, les chimistes ont appris à synthétiser un certain nombre de complexes « biomimétiques » du zinc. Ces complexes conservent de façon satisfaisante la structure locale du site actif et la composition immédiate de l'édifice autour du zinc. Ils servent donc, sous certaines conditions et dans certaines limites, de témoins fiables pour étudier le fonctionnement du site actif des enzymes du vivant. Les chimistes se sont évertués à déterminer et inventorier les structures, les charges électriques et autres propriétés-caractérisations de chacun de ces composés. Parmi les complexes synthétisés qui ont permis de collecter cette banque de valeurs empiriques de référence figurent ceux de la figure 88 suivante :

¹⁰⁵⁰ *Ibid.*

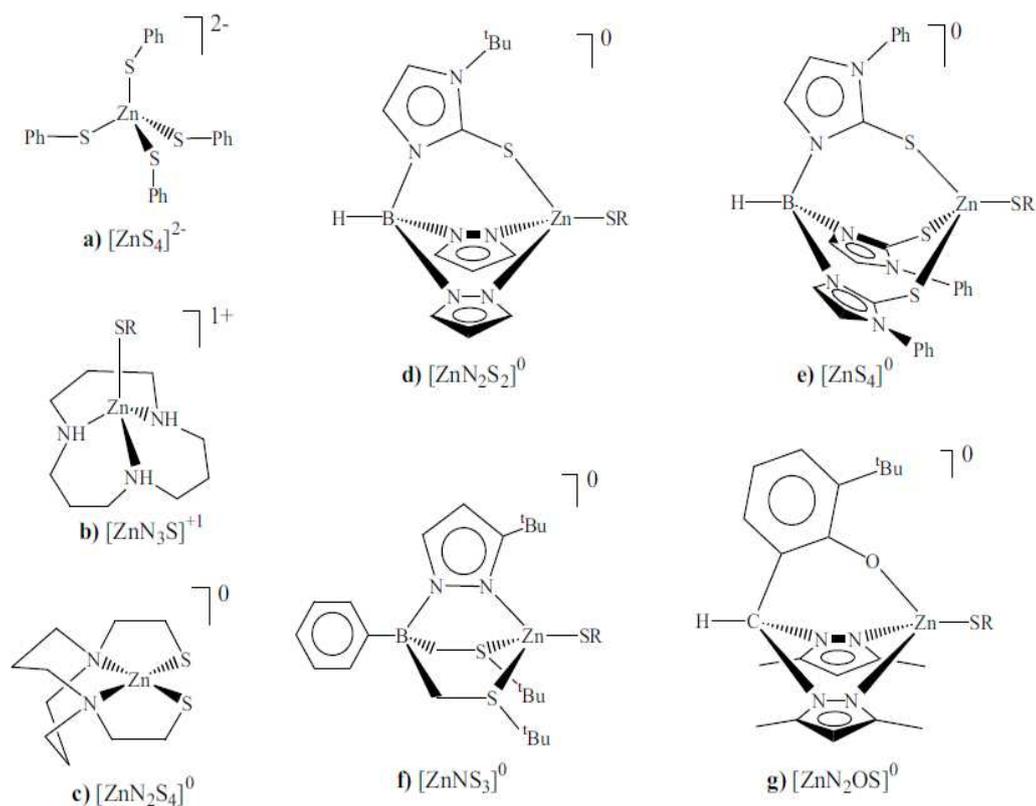


Figure 88 : Complexes biomimétiques du zinc : création de faitiches moléculaires. Le complexe « a » $[Zn(S-Ph)_4]^{2-}$, noté $[ZnS_4]^{2-}$, est utilisé pour modéliser les modes d'action du site actif $[Zn(S-Cystéine)_4]^{2-}$ de la protéine ADA qui intervient dans la régénération de l'ADN méthylé.

Un certain nombre de questions sont posées à propos de l'influence de la nature des ligands (groupements liés au zinc). Des études cinétiques ont permis d'établir que la nucléophilie du complexe augmente dans la série $[ZnN_3S]^0$, $[ZnN_2S_2]^0$, $[ZnNS_3]^0$, $[ZnS_4]^0$ et est proportionnelle au nombre d'atomes de soufre liés au zinc. Par ailleurs, Lippard et Wilker ont montré que la vitesse d'alkylation diminue quand la charge globale négative du complexe tend vers zéro¹⁰⁵¹. La difficulté est que la présence, dans le milieu biologique, de liaisons hydrogène entre les ligands de la protéine ou entre la protéine et le milieu associé, a une conséquence sur cette charge qui est donc difficile à évaluer. Bref, le défi consiste à modéliser l'action du milieu associé sur la réactivité du site actif de la protéine. Les groupements thiolate liés à un même atome de zinc peuvent, en outre, très bien avoir une réactivité relative différente qui est fonction de leur environnement local (présence ou pas de liaison hydrogène du type, par exemple, N-H...S). Des études de radiocristallographie couplées à des

¹⁰⁵¹ WILKER, J. J. & LIPPARD, S.J. « Alkyl Transfer to Metal Thiolates: Kinetics, Active Species Identification, and Relevance to the DNA Methyl Phosphotriester Repair Center of *Escherichia coli* Ada », *Journal of the American Chemical Society*, 36, 1997, pp. 969-978.

modélisations cinétiques ont permis d'établir que, dans le cas de la protéine ADA, le seul groupement thiolate alkylé sur les quatre ligands de cystéine présents autour du zinc est celui qui n'est pas engagé dans une liaison hydrogène.

Les chercheurs du laboratoire DCMR cherchent à rationaliser ces données. Pour ce faire, ils modélisent les complexes biomimétiques précédents afin de mener des calculs DFT. C'est un deuxième stade de modélisation car les complexes biomimétiques eux-mêmes sont plus simples que les molécules issues du milieu naturel et sont étudiés dans des conditions non biologiques, c'est-à-dire en phase gazeuse, solide ou avec un liquide, bref dans des milieux bien plus simples que les liquides biologiques. Pour autant, le travail de maillage suit son cours et des conclusions utiles vont être tirées. Les complexes qui serviront de modèles pour mener les calculs sont représentés à la figure 89 ci-après. Ils sont reconnus comme étant *appropriés* à des études structurales et mécanistiques car ils conservent, dans des limites acceptables pour ce type de modélisation, les caractéristiques importantes : la nature et le nombre des ligands, la charge globale du complexe et une certaine variabilité des possibilités de création de liaisons hydrogène avec les groupements thiolate liés au zinc.

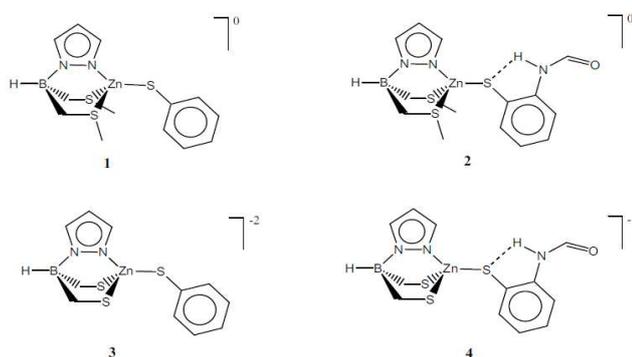


Figure 89 : Complexes du zinc contenant un groupement thiophénolate étudiés afin de comprendre la réactivité qu'ils peuvent avoir dans le corps humain au niveau du fonctionnement des sites actifs des métalloenzymes¹⁰⁵².

C'est plus particulièrement la modélisation de la réaction d'alkylation à partir d'un dérivé iodé qui est utilisée pour conduire cette recherche :

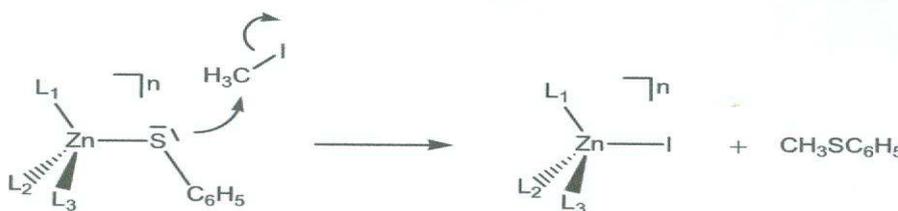


Figure 90 : Réaction d'iodation qu'il faut expliquer¹⁰⁵³.

¹⁰⁵² PICOT, D., OHANESSIAN, G. & FRISON, G. « The Alkylation Mechanism of Zinc-Bound Thiolates Depends upon the Zinc Ligands », *Inorganic Chemistry*, 47, 2008, pp. 8167-8178. PICOT, D. « Modélisation de la réaction d'alkylation du motif zinc-thiolate », *op. cit.*, p. 164.

Le problème à résoudre est donc reformulé *relativement* à ces complexes de référence et ce type d'alkylation à l'aide d'un corps iodé. Il s'agit donc d'élucider le schéma mécanistique adapté qui est représenté à la figure 91 suivante :

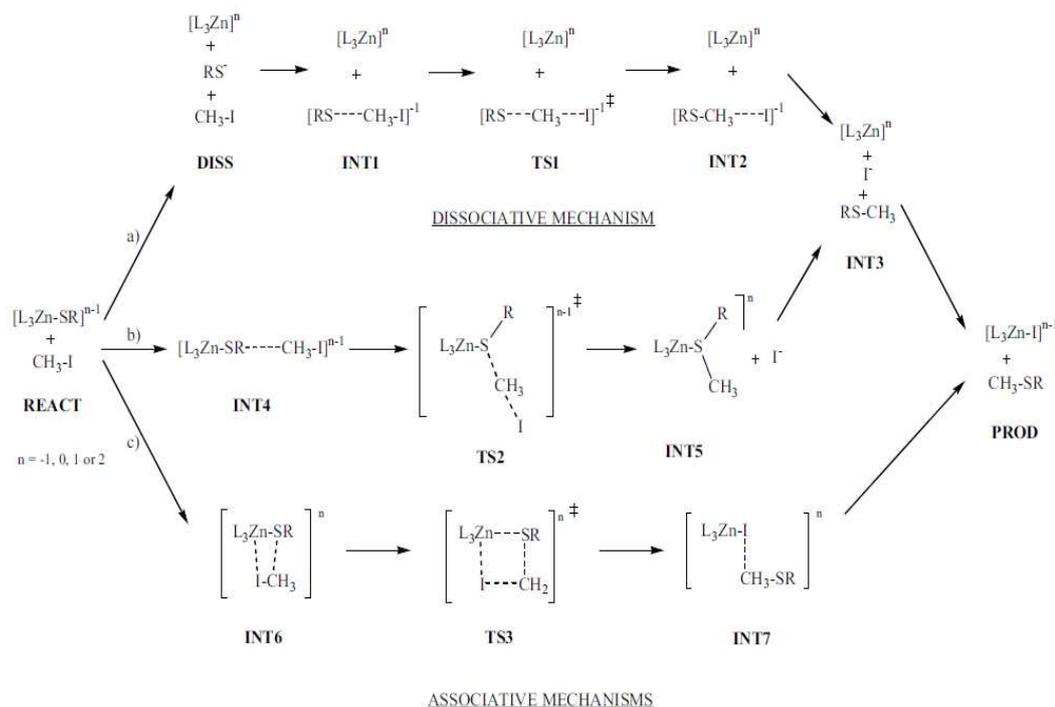


Figure 91 : Exploration des mécanismes cohérents avec les valeurs issues de l'expérience et les modélisations cinétiques ou quantiques disponibles. « React » signifie réactifs, « prod » signifie produits, « INT » désigne un intermédiaire de réactions, « DISS » une étape de dissociation, et enfin « TS » un état de transition¹⁰⁵⁴.

➤ *La pratique d'individuation : Stratégies et procédures*

Voici venu le point essentiel sur lequel il me faut insister afin de mieux comprendre comment le tout, les parties, l'environnement, la question de la réactivité, les voies mécanistiques, et la nouveauté d'un mode d'action, sont pensés, ensemble, par les praticiens. Il est question d'une consistance en vue de résoudre un problème, consistance qui repose sur l'intervention des « trois niveaux ». Je vais dresser la liste des éléments essentiels qu'il faut entrer dans le programme pour optimiser une géométrie et calculer ensuite son énergie à l'aide d'autres ingrédients.

Il faut, tout d'abord, entrer une information sur la molécule entière, par exemple une information provenant d'une étude radiocristallographique ou spectroscopique. Le tout est présent dès le départ par l'intermédiaire de l'une de ses propriétés-caractérisations. Une fois

¹⁰⁵³ *Ibid.*

¹⁰⁵⁴ *Ibid.*, p. 78.

cette première étape franchie, le type de calcul est défini puis le logiciel est choisi, il s'agit, en l'occurrence, du logiciel GAUSSIAN03 très approprié pour ce type de calcul DFT. Il convient ensuite de définir le type de coordonnées qui peuvent être soit cartésiennes, soit internes (angles de liaison par exemple).

Il convient ensuite de définir le niveau de calcul, bref, de choisir une fonctionnelle et une base pour *chaque atome* en précisant le nombre d'électrons, sachant que ce choix repose sur la « culture » que les chercheurs ont accumulée à mesure qu'ils travaillent sur ce type de molécules. Les niveaux de calcul retenus sont ceux qui se sont avérés efficaces pour réussir la stabilisation des calculs menés antérieurement et ceux dont les chercheurs ont connaissance par le biais de colloques et leur lecture de publications. Poursuivons donc cette description technique car elle renforcera les conclusions de mon essai préliminaire, ce qui ne va pas de soi, en tout cas *a priori*, car, après tout, les pratiques étudiées ont changé !

Le calcul prend en charge les atomes C, H, N, S et B par l'intermédiaire de la fonctionnelle « B3LYP » avec une base de Pople 6-31G** (ou 6-31G(d,p)), cela signifie que les orbitales de cœur sont décrites par une somme pondérée de six gaussiennes contractées et que la partie de valence est modélisée par deux combinaisons linéaires différentes, l'une composée de trois gaussiennes contractées, l'autre d'une seule gaussienne permettant, par sa présence, de mieux intégrer l'environnement de chaque atome. Des fonctions de polarisation sont introduites aussi bien pour C, N, S, B que pour H, ce qui donne une meilleure description de la déformation du nuage électronique de l'atome dans la molécule.

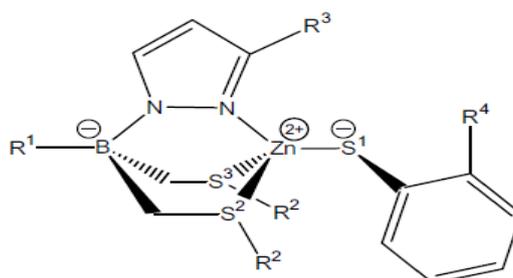
Rien que cela, vous en conviendrez, constitue déjà un nombre impressionnant d'éléments hétérogènes à faire *converger ensemble* dans le calcul. Pour l'atome de zinc, la base spécifique développée par Wachters est utilisée, elle contient deux ensembles de nombreuses gaussiennes contractées, le premier contient quatorze orbitales de type s, neuf de type p, cinq de type d et une de type f, notée [14s9p5d1f] tandis que le second est tout aussi important [10s7p4d2f]. La base utilisée pour l'iode est un pseudo-potential. Un potentiel de cœur de type CRENB� qui inclut les effets relativistes est utilisé. L'ensemble de ces bases, sera désigné, par souci de clarté, par l'expression « base BS1 ».

Les données une fois introduites, il faut définir la topologie de l'espace étudié qui est définie par une grille de petits cubes. Il s'agit de fixer la taille de ces petites briques d'espace. Les critères de convergence à propos de la densité sont définis ainsi que le nombre de boucles

itératives de type KS-SCF¹⁰⁵⁵. Le critère de convergence peut porter sur l'énergie, les coordonnées choisies, les gradients. Des boucles de minimisation d'énergie sont lancées (méthode variation elle) jusqu'à ce qu'une valeur minimale du critère de convergence soit atteinte.

Ces choix de paramètres très nombreux et différents conduisent à définir un individu-complexe du zinc bien défini. Cette coparticipation d'éléments hétérogènes fait partie du travail d'individuation du type de complexe étudié. Chaque étape est menée en gardant à l'esprit qu'il faut faire des compromis pour atteindre le rapport précision/rapidité le plus intéressant, étant donné l'objectif requis. S'il n'y a pas convergence, le chercheur cherche d'abord à changer certaines fonctionnelles, la taille de la grille topologique, les critères de convergence ou les effets de diffusion. Chaque étape renvoie à des savoir-faire et des choix pragmatiques.

Avant même de tirer la moindre conclusion des calculs, la deuxième étape consiste à vérifier l'adéquation du modèle avec le niveau de calcul choisi. Les chercheurs procèdent donc à une calibration en comparant les résultats obtenus par deux niveaux de calculs différents avec ceux obtenus à partir de l'expérience.



Entry	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Method	Zn-S ¹	Zn-S ²	Zn-S ³	Zn-N	N-Zn-S ¹ -C
1	H	Me	H	H	B3LYP/BS1	2.250	2.434	2.494	1.987	133.5
2	H	Me	H	H	SVWN/ 6-311++G(d,p)	2.205	2.332	2.386	1.967	143.2
3	H	H	H	H	B3LYP/BS1	2.238	2.471	2.561	1.972	117.6
4	H	^t Bu	^t Bu	H	B3LYP/BS1	2.273	2.470	2.489	1.999	163.9
5	Ph	^t Bu	^t Bu	H	Exp. ⁴⁶	2.265	2.418	2.441	2.033	171.9

Figure 92 : Principales caractéristiques géométriques du modèle [ZnNS₃]⁰.

¹⁰⁵⁵ La notation KS-SCF signifie que la méthode Kohn-Sham est utilisée pour le calcul DFT et qu'un calcul auto-cohérent de type Hartree-Fock est appliqué à des orbitales de type Kohn-Sham. Bref, il s'agit là d'un véritable calcul composite.

La fonctionnelle SVWN qui apparaît dans le tableau précédent est connue pour être efficace avec ce type de composé à zinc, elle est associée à une base mieux adaptée à ce type de fonctionnelle. Les entrées 1, 2 et 5 du tableau de la figure précédente permettent d'établir que pour le complexe n°1 de la figure 89 (p. 560), le niveau de calcul B3LYP/BS1 est plus adapté que le niveau SVWN/6-311++G(dop), en particulier en ce qui concerne les longueurs de liaisons Zn-S, ce qui justifie le choix de ce niveau de calcul. Toute la subtilité consiste à articuler l'ensemble de ces résultats.

Le fait de modéliser des groupements tert-butyle (^tBu) reliés au cycle qui contient l'azote (groupement R₃) et des groupements phényle (Ph) reliés au bore (groupement R₁) par des atomes d'hydrogène n'entraîne pas de bouleversements géométriques significatifs au niveau du site actif. Cette conclusion est valable, de la même façon, si les groupements ^tBu sont modélisés par des groupements méthyle (Me) en position R₂. Ces conclusions sont attestées par la diminution de l'angle N-Zn-S¹-C de 171,9° à 133,5° (entrées 1, 4, et 5 du tableau). Les effets de répulsion entre ces groupes diminuent donc. Les chercheurs identifient toutefois les limites de leur modélisation, en particulier lorsque des atomes d'hydrogène sont utilisés sur toutes les positions (entrée 3 du tableau). Dans ce cas, une augmentation sensible d'une des liaisons Zn-S (Zn-S³) est accentuée par une rotation autour de la liaison Zn-S¹. Bref, les chercheurs justifient l'utilisation du niveau B3LYP/BS1 tout en identifiant les limites à ne pas franchir pour modéliser les différents substituants par des atomes d'hydrogène.

Une fois la géométrie optimisée et l'adéquation du niveau de calcul au modèle proposé avérée dans le cadre de limites d'utilisation bien définies, la géométrie de tous les intermédiaires et des états de transition est calculée en suivant une procédure semblable à celle de l'optimisation de la géométrie du complexe-modèle de départ. Il faut ensuite vérifier, par un calcul des fréquences de vibration, si ces géométries sont pertinentes, c'est-à-dire si le bon nombre de valeurs propres est obtenu avec les bonnes valeurs (zéro pour un intermédiaire et un pour un état de transition).

Mais attention, il faut redéfinir un certain nombre d'informations. Il faudra par exemple utiliser la fonctionnelle « B3LYP », non plus avec la base BS1, mais avec la base étendue BS2¹⁰⁵⁶. Les éléments hétérogènes ont complètement changé. Par ailleurs, d'autres calculs sont programmés, utilisant une autre méthode dite « IRC »¹⁰⁵⁷, pour vérifier que les états de

¹⁰⁵⁶ La base BS2 consiste en : (1) la base triple zéta 6-311+G (2d, 2p) pour B, N, C, O, S, H; (2) une base étendue de type Wachters [15s11p6d2f/10s7p4d2f] pour le zinc ; et (3) la base de type Dunning Aug-cc-pVTZ-PP avec pseudo-potential pour l'iode. L'annexe 2 précise ces notions.

¹⁰⁵⁷ IRC pour « Intrinsic Reaction Coordinates » en anglais. Méthode de minimisation qui consiste, à partir du point le plus élevé correspondant à l'état de transition, à redescendre, pas à pas, en définissant la pente la plus

transition sont bien transformés en les intermédiaires INT1-2, INT4-5, et INT6-7, propres aux trois modes de transformation étudiés (figure 91, page 561).

Les niveaux de calcul ne sont pas les mêmes, pas plus que les critères de convergence et le nombre d'itérations ne le sont. Si je faisais ici l'inventaire de toutes les autres modifications au niveau de la programmation, nous serions pris de vertige. Cette dépendance au mode d'accès rend possible, *de facto*, une forme de perspectivisme. *Un* niveau de calcul, agencé aussi bien avec des critères topologiques et de convergence qu'avec une méthode auto-cohérente d'itération, ne répond qu'à *une* question et n'explore nullement toutes les facettes, toutes les propriétés-caractérisations de la molécule. Un seul problème est traité à la fois, sachant que toute combinaison de ces ingrédients ne répond, même partiellement, qu'à la question pour laquelle elle a été pensée, articulée et agie. Changez quelques ingrédients et l'outil construit ne répondra plus à la question posée ; changez le problème et l'outil précédent ne sera plus pertinent. C'est ce genre de considérations qui devrait importer en philosophie des sciences, dès lors qu'il s'agit de penser l'émergence. Se priver de l'étude attentive des méthodes et de leurs transformations constitue, je le répète, et ce avec une conviction encore plus affirmée, une prise de risque épistémologique majeure.

La modélisation fait donc intervenir le tout, les parties, des effets entre les parties, l'environnement de chaque atome dans le tout, et le milieu associé. Ce dernier apparaît par la prise en compte des déformations par rapport à l'atome « isolé » et l'introduction d'informations relatives à la densité électronique du tout, comme les angles de liaison ou autres longueurs, etc. Une alliance subtile entre théorie, expérience et technique est instaurée. L'utilisation des méthodes variationnelles fait intervenir, je l'ai montré, l'atome *dans* le tout. La rationalisation de ces méthodes variationnelles conduit, comme je l'ai montré à la suite de Vemulapalli, à invoquer l'entropie et les échanges d'énergie avec le milieu extérieur, et ce même dans les cas où le formalisme ne prévoit pas la présence de ces interactions ! Mais le milieu associé peut également être directement intégré à la modélisation. C'est ce dernier point que je souhaite évoquer avant de conclure cette étude des stratégies de modélisation appliquée à la méthode de la fonctionnelle de densité.

rapide à partir de chaque point atteint (séquence d'optimisations contraintes). Pour ce faire, une sphère de rayon modulable permet d'explorer, à partir de chacun de ces points, le parcours qui conduit à la meilleure minimisation d'énergie. Son utilisation nécessite le recours au logiciel spécialisé ADF. Pour plus de précision, je recommande l'article : DENG, L. & ZIEGLER, T. « The determination of Intrinsic Reaction Coordinates by density functional theory », *International Journal of Quantum Chemistry*, 52, issue 4, 1994, pp. 731-765.

➤ *Penser et modéliser l'irruption du milieu associé*

La modélisation du solvant peut impliquer, selon le cas, d'utiliser un autre logiciel, à savoir le logiciel TURBOMOLE, qui permet d'inclure les systèmes moléculaires volumineux comme les protéines, et d'optimiser une géométrie en tenant compte des modèles de solvation, ce que ne permet pas le logiciel GAUSSIAN03. Ce logiciel utilise de nouvelles bases adaptées à chaque atome d'une série allant de l'hydrogène au radon. Pour autant, l'étude que je m'appête à relater n'en fait pas usage, les auteurs ont préféré utiliser une version modifiée de GAUSSIAN03.

Tenir compte explicitement du solvant, dis-je, mais comment ? Par le biais d'une articulation supplémentaire avec certaines grandeurs thermochimiques comme l'enthalpie libre de solvation, grandeur complètement extrinsèque à la méthode DFT. La façon avec laquelle la thermochimie et la thermodynamique sont associées à l'étude DFT, ou à toute autre pratique chimique quantique d'ailleurs, est riche en enseignements¹⁰⁵⁸. La modélisation en chimie quantique inclut la thermochimie à travers les tables de valeurs de référence qui, nous l'avons vu, permettent de calibrer les nouvelles bases et fonctionnelles par inter-comparaison. La thermodynamique microscopique et la thermochimie ont également un grand pouvoir heuristique et servent de guide pour la conception de nouvelles méthodes quantiques, de nouvelles fonctionnelles et fonctions d'onde, et de nouveaux modèles du rôle du solvant¹⁰⁵⁹. Par ailleurs, l'établissement des surfaces d'énergie potentielle est relié aux notions d'état de transition et de barrière d'énergie. Il s'agit, une nouvelle fois, de ponter une science macroscopique qui donne des informations sur des collectifs de corps chimiques (en unité d'énergie par mole) et des notions microscopiques, comme celles de coordonnées de réaction ou de bifurcation d'un chemin réactionnel. Les grandeurs thermodynamiques relatives au solvant sont le plus souvent déterminées en *phase gazeuse*.

Il existe une grandeur, l'énergie de vibration du point zéro, notée « ZPVE » en anglais¹⁰⁶⁰, qui est construite à partir de la physique et de la chimie quantiques. Bien souvent la valeur de

¹⁰⁵⁸ LLORED, Jean-Pierre. « The role and the status of thermodynamics in quantum chemistry calculations », *op. cit.*

¹⁰⁵⁹ GRIMME, S. *et al.* « A consistent and accurate *ab initio* parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu », *The Journal of Chemical Physics*, 132, 2010, pp. 154104-154123. CURTISS, L. A. *et al.* « Assessment of Gaussian-2 and density functional theories for the computation of enthalpies of formation », *Journal of Chemical Physics*, 1997, 106, issue 3, pp. 1063-1080.

¹⁰⁶⁰ ZPVE signifie « zero-point vibrational energy ». Cette grandeur correspond à l'énergie de vibration à la température absolue (zéro Kelvin) dont il a été démontré, en particulier par Mulliken à partir de l'étude des spectres de vibration de molécules incluant des isotopes du bore, qu'elle est non nulle, ce qui permet, en outre, de consolider, par maillage, la légitimité du principe d'incertitude d'Heisenberg. Je renvoie le lecteur aux publications de Mulliken suivantes : MULLIKEN, R.S. « The vibrational isotope effect in the band spectra of

la grandeur ZPEV obtenue par le calcul est inférieure à celle dérivée de l'expérience. Or une valeur fiable est attendue afin que puisse être effectuée la conversion de l'énergie électronique totale obtenue par les calculs quantique *ab initio* en enthalpie libre de réaction à zéro Kelvin. Cette conversion est obtenue à partir de la formule suivante :

$$\Delta G_{\text{gas}} = \Delta E_{\text{elec}} + \Delta ZPVE + \Delta E_{\text{T}} - T\Delta S$$

ΔE_{elec} , $\Delta ZPVE$, ΔE_{T} et ΔS étant respectivement les différences d'énergie électronique, d'énergie du point zéro, d'énergie thermique, et d'entropie entre les réactifs et les produits de la réaction chimique étudiée¹⁰⁶¹.

L'obtention d'une valeur ZPEV fiable permet des comparaisons pertinentes avec les valeurs des tables thermochimiques. Une analyse des vibrations qui utilise une méthode de champ auto-cohérent est utilisée pour reproduire les valeurs de vibration « déduites » des expérimentations. L'utilisation de cette méthode introduit des erreurs systématiques qui nécessitent d'être corrigées par des méthodes utilisant des facteurs d'échelle¹⁰⁶² qui font appel à de nombreux autres savoir-faire et connaissances. Le réseau ne cesse de s'allonger en multipliant les articulations et les traductions, mais où s'arrêtera cette prolifération de médiateurs ?

L'énergie libre de solvation calculée dépend du modèle utilisé. Cette grandeur est toujours définie comme la quantité d'énergie nécessaire pour transférer une molécule initialement à l'état gazeux à l'intérieur du solvant. L'étape déterminante est l'estimation du rôle du solvant dans une réaction chimique. Son action peut être directe si certaines molécules de solvant participent à la transformation chimique ou indirecte si le solvant modifie, par sa présence, la réactivité des corps chimiques par rapport à ce qu'elle était à l'état gazeux. L'annexe 3 présente les modèles du champ électrique créé par le solvant qui permettent d'articuler cette grandeur aux connaissances acquises en phase gazeuse ainsi que les autres ingrédients intégrés aux calculs par les chercheurs. Ils obtiennent ainsi les grandeurs thermodynamiques de solvation qui permettent de rendre compte des effets du solvant sur la réaction d'alkylation et d'avoir des arguments pour commencer à discriminer les mécanismes possibles.

boron nitride », *op. cit.* MULLIKEN, R.S. « The isotope effect in band spectra. II. The spectrum of boron nitride », *Physical Review*, 25, 1925, pp 259-294. Mulliken écrit à propos des molécules BO et BN : « *I found, instead, that if we assume that the smallest vibrational quantum number was not 0 but 1/2, the difference in frequency between the origins band of the two isotopes, now called (1/2; 1/2) was explained* » (MULLIKEN, R.S. *Life of a scientist, op. cit.*, p. 40.)

¹⁰⁶¹ PICOT, D. « Modélisation de la réaction d'alkylation du motif zinc-thiolate », *op. cit.*, Chapitre 2.

¹⁰⁶² GREV, R. S., JANSSEN, C. L. & SCHAEFER, H. F. « Concerning zero-point vibrational energy corrections to electronic energies », *Journal of Chemical Physics*, 95, 1991, pp. 5128-5132.

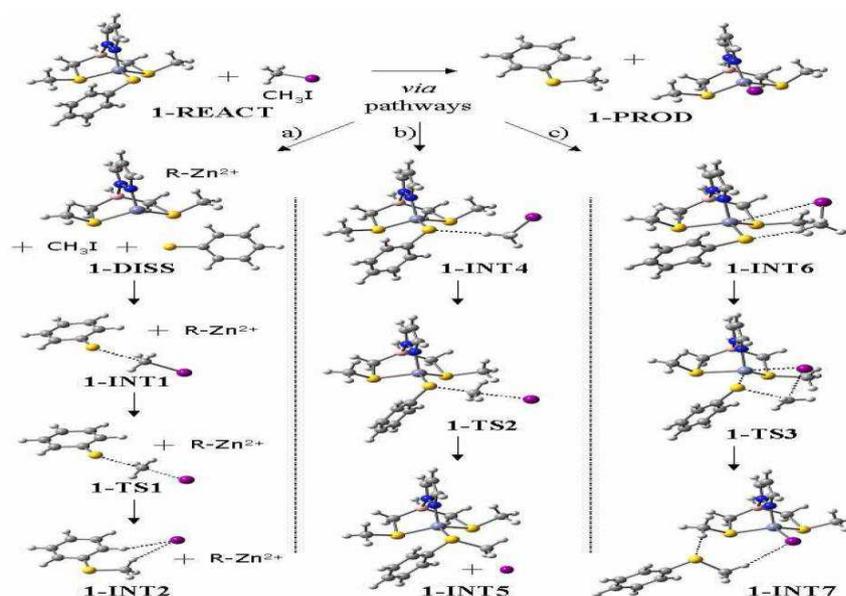


Figure 93 : Différentes structures géométriques obtenues pour le complexe 1. L'atome de soufre apparaît en jaune, l'azote en bleu, le carbone en gris, l'hydrogène en blanc, l'iode en mauve, le bore en rose et le zinc en bleu ciel¹⁰⁶³.

	1		2		3		4	
	ΔG_{gas}	ΔG_{water}						
REACT	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Pathway a)								
DISS	128.9	23.0	116.5	19.1	-38.5	2.4	-40.0	-0.1
INT1	128.0	35.3	117.0	30.3	-39.5	14.6	-39.5	11.2
TS1	130.7	40.9	123.3	39.7	-36.7	20.3	-33.2	20.6
INT2	105.5	7.4	101.8	11.1	-61.9	-13.2	-54.7	-8.0
INT3	107.4	-7.5	108.9	-6.2	-60.0	-28.2	-47.6	-25.3
Pathway b)								
INT4	4.2	10.9	6.3	10.9				
TS2	32.3	26.5	34.8	26.9	4.8	23.2	8.6	25.0
INT5	87.5	-6.1	94.4	-2.4	-53.6	-14.1	-43.6	-11.0
Pathway c)								
INT6	6.9	12.4	6.6	14.0				
TS3	54.4	56.4	55.5	57.3				
INT7	-11.4	-8.4	-10.2	-7.5				
PROD	-17.7	-20.7	-16.3	-19.3	-17.4	-22.3	-5.0	-19.4

Figure 94 : Enthalpie de réaction en phase gazeuse et dans l'eau pour l'alkylation du site actif des complexes 1 (deux premières colonnes), 2 (les deux suivantes), etc. Elles ont été déterminées relativement aux niveaux de calcul précédemment définis¹⁰⁶⁴.

¹⁰⁶³ PICOT, D. « Modélisation de la réaction d'alkylation du motif zinc-thiolate », *op. cit.*, p. 85.

¹⁰⁶⁴ *Ibid.*, p. 86.

L'étude en phase gazeuse (modèle très éloigné du milieu biologique) permet immédiatement de conclure à partir des résultats présentés dans la première colonne que le mécanisme par dissociation est très défavorisé car le terme positif ΔG_{gas} est très élevé *par rapport aux* autres. Toujours en phase gazeuse, la comparaison des voies a et b, montre que le réactif thiolate non coordonné 1-DISS est plus réactif que le thiolate coordonné du composé 1-REACT qui est l'entité nucléophile du mécanisme associatif b. Une barrière d'énergie d'une valeur égale à $1,9 \text{ kcal.mol}^{-1}$ (128,9-128) est nécessaire pour passer de 1-DISS à 1-INT1 (première colonne du tableau de valeurs) alors qu'une barrière d'énergie d'une valeur de $32,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$ est nécessaire pour passer de 1-INT4 à 1-TS2. Par ailleurs, le troisième mécanisme semble défavorisé par rapport au deuxième mécanisme en phase gazeuse car le passage de 1-INT6 à 1-TS3 se fait contre une barrière énergétique d'une valeur de $54,4 \text{ kcal.mol}^{-1}$, valeur qui dépasse de $22,1 \text{ kcal.mol}^{-1}$ celle relative à la formation de 1-TS2. Les auteurs étudient ensuite les résultats obtenus dans l'eau (deuxième colonne pour le complexe 1). C'est en ces termes, à l'aide de ces comparaisons, que l'émergence d'un nouveau corps est pensée. Comment ces chercheurs vont-ils boucler leur raisonnement ? Poursuivons.

La solvatation abaisse de presque $100 \text{ kcal.mol}^{-1}$ l'énergie libre du thiophénolate à partir du complexe de zinc. L'étude en phase aqueuse confirme que les espèces dissociées chargées sont plus solvatées que les espèces toujours liées au zinc. Le passage à 1-TS1 à partir du réactif 1-REACT nécessite $40,9 \text{ kcal.mol}^{-1}$ contre $130,7$ en phase gazeuse. Les auteurs signalent néanmoins que le thiophénolate Ph-S⁻ est plus solvaté ce qui a pour effet d'augmenter la barrière de passage à 1-TS1 à partir de 1-DISS. Cette dernière passe de $1,8 \text{ kcal.mol}^{-1}$ en phase gazeuse (130,7-128,9) à $17,9 \text{ kcal.mol}^{-1}$ dans l'eau (40,9-23,0). La solvatation diminue en revanche la barrière d'énergie qui conduit à la formation de 1-TS2 (second mécanisme, voie b) à partir de 1-REACT de $32,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$ en phase gazeuse à $26,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$ dans l'eau. Quant à la barrière d'énergie de 1-TS3 (voie c, mécanisme à 4 centres), elle est encore augmentée de 2 kcal.mol^{-1} . Bref, la *même tendance* est ici retrouvée en passant de la phase gazeuse à l'eau, ce qui confirme la *plausibilité* d'un mécanisme associatif de type substitution nucléophile d'ordre 2 (voie b).

Les auteurs vont ensuite discuter l'influence de la nature du ligand et celle de la présence de liaisons hydrogène à partir du même tableau de valeurs énergétiques en les confrontant, *de proche en proche*, à des valeurs issues de l'expérience et à des modélisations menées par d'autres chercheurs. La quête d'une consistance se poursuit par inter-comparaison. Ils concluent enfin que la présence de liaisons hydrogène diminue la réactivité du groupement thiolate et que plus la charge du complexe de départ est négative, plus la réactivité du site est

élevée pour la réaction de méthylation. Ils établissent que le mécanisme de type S_N2 est préféré dans tous les cas et soulignent que leur étude permet de rationaliser des études divergentes qui ont été menées avant eux. Pour les complexes neutres, le chemin réactionnel est associatif, alors que le complexe chargé négativement « préfèrera » se dissocier avant alkylation, pour parler avec les chimistes. *La valeur du travail*, au-delà du supplément d'informations qu'il apporte, est de permettre un *maillage cohérent que les études antérieures n'avaient pu réaliser* et aussi *d'ouvrir de nouvelles perspectives* de recherche sur le fonctionnement des enzymes (étude des complexes monoanioniques et effet de la déprotonation des cystéines liées au zinc dans le site actif).

Le tout, les parties et le milieu associé sont coprésents dans ce modèle dont la performativité est relative à un niveau de calcul, un logiciel, des critères et des méthodes de convergence, des contraintes topologiques et de durée d'expérience, une précision requise ! Il s'agit de comprendre comment ces ingrédients convergent ensemble pour déterminer une géométrie ou une grandeur énergétique. *Réussir un calcul n'est pas réduire, c'est actualiser, au contraire, un mode de coprésence du tout, des parties et du milieu associé en vue de résoudre un problème donné.* En ce sens, la question de la réduction n'est ni suffisante ni nécessaire, elle est tout simplement hors propos.

Je rappelle que ces calculs sont faits en utilisant des géométries déterminées à l'aide d'un niveau de calcul qui correspond à la phase gazeuse, c'est ensuite seulement que les grandeurs énergétiques de passage d'une géométrie à une autre sont déterminées par rapport à un niveau de calcul qui inclut davantage certains effets de solvant (modèle C-PCM présenté en annexe 3). Plutôt surprenant, non ?

L'hypothèse sous-jacente est donc que le solvant n'agit pas sur la géométrie, sachant que les chercheurs sont persuadés du contraire, puisque ce sont ces effets qu'ils cherchent à évaluer. Bref, un des défis de la chimie quantique du futur sera d'intégrer davantage le solvant dès le départ. Des méthodes existent, la recherche suit son cours. Mais de la même façon que certains hamiltoniens sont utilisés pour étudier la réactivité de molécules alors que le formalisme intègre seulement une molécule isolée, les chercheurs déterminent ici des tendances co-stabilisées qui mesurent les effets de solvant après coup, à partir de géométries qui n'en tiennent pas compte !

Je ne peux m'empêcher de conclure cette partie en pensant à l'ensemble des détails que je viens d'évoquer et à tous ceux, nombreux, que j'ai laissés de côté afin de faire passer mon message. Ces autres ingrédients mériteraient aussi d'être pris au sérieux, en particulier l'étude de la façon dont les modèles se construisent. Cette étude permettrait d'identifier les

hypothèses et de mesurer leur présence problématique à l'intérieur d'une méthode. Je n'ai dévoilé ici que la pointe d'un iceberg, mais cette pointe nous invite à explorer davantage l'aventure de ces chercheurs qui innovent des méthodes à rayons d'action locaux et qui stabilisent des mesures et des approches au prix d'un travail d'articulation ardu et, somme toute, provisoire.

Il est bon de noter, soit dit en passant, que la modélisation du solvant, en particulier des variations d'interactions locales qu'il entretient avec le soluté, reste un défi majeur des méthodes chimiques qui, à ce jour, utilisent principalement des valeurs de référence issues de phase gazeuse diluée, en raison du nombre plus réduit d'interactions. Ainsi le calcul de telles grandeurs thermodynamiques est un guide pour la recherche en chimie quantique puisqu'il stimule : (1) de nouvelles descriptions du phénomène de polarisation du soluté ; (2) la création de nouveaux algorithmes et de nouveaux modèles topologiques des cavités¹⁰⁶⁵ ; (3) le renouvellement sans fin des niveaux de calcul et des logiciels qui permettent d'optimiser la géométrie et de calculer des grandeurs énergétiques¹⁰⁶⁶ ; et (4) la modélisation de la densité électronique du soluté en dehors de la cavité.

Il est à présent temps de dresser le bilan de cette enquête à propos de la chimie quantique.

5.4 Quatrième bilan de notre enquête : émerger et chimie

La molécule est le nœud qui tient ensemble un très vaste réseau de descriptions topologiques, de méthodes quantiques spécifiques, d'interactions avec des instruments, de logiciels, de représentations, de normes et accords intersubjectifs. La conjonction de cette pluralité disjonctive fait émerger une nouvelle façon de concevoir la molécule qui, en retour, devient un guide pour l'étude la transformation chimique et suscite l'émergence : (1) de nouvelles instrumentations et de nouvelles « affordances » ; (2) de nouvelles approches quantiques ; (3) de nouveaux accords intersubjectifs et de nouvelles aptitudes humaines ; (4) de nouvelles représentations et technologies informatiques ; et ainsi de suite¹⁰⁶⁷. La circulation et l'enchevêtrement des techniques et des « choses » *du* monde est ouverte et se prolongera bientôt sous la forme, renouvelée, de nouveaux réseaux liant de nouvelles

¹⁰⁶⁵ BARONE, V., IMPROTA, R. & REGA, N. « Computation of protein pK's values by an integrated density functional theory/polarizable continuum model approach », *Theoretical Chemistry Accounts*, 111, 2004, pp. 237-245.

¹⁰⁶⁶ TAKANO, Y. & HOUK, K. « Benchmarking the Conductor-like Polarizable Continuum Model (CPCM) for Aqueous Solvation Free Energies of Neutral and Ionic Organic Molecules », *Journal of Chemical Theory and Computations*, 1, 2005, pp. 70-77.

¹⁰⁶⁷ LLORED, Jean-Pierre & BITBOL, Michel. « Des pratiques chimiques à une philosophie des relations », *in La chimie, cette inconnue ?*, LLORED Jean-Pierre (Dir.), HERMANN, Paris, à paraître en 2014.

molécules, de nouvelles techniques, de nouveaux savoirs, etc. La notion de molécule change, toute pensée de l'émergence devrait prendre bonne note de la construction de ce nouveau « mixte théorico-empirique » qu'est la molécule contemporaine, et ce pour penser le lien entre un tout, ses parties, et les modes d'accès.

Mon objectif dans cette cinquième partie était à la fois simple et multiple. Il s'agissait d'abord de montrer que les formalismes et approches quantiques développés par les chimistes sont *constitutivement* dépendants de la question de l'émergence entendue comme un problème d'articulation de « niveaux », ce qui me permet d'établir que le langage utilisé ainsi que les pratiques mises au point ne sont pas *neutres* par rapport à ce problème. Je souhaitais ensuite établir, par voie de conséquence, les limites et la circularité de tout raisonnement qui consisterait à relier le concept philosophique d'émergence à la chimie quantique sur la seule et unique base des formalismes tout en passant sous silence l'étude des pratiques concernées. Comme l'écrit Canguilhem : « Une philosophie qui demande à la science des éclaircissements de concepts ne peut se désintéresser de la construction de la science. »¹⁰⁶⁸

J'ai rappelé en outre que le langage constitue d'abord une expérience, et non une désignation, et, qu'en ce sens, le langage des chimistes théoriciens traduit, en partie, le résultat de leurs expériences dans le cadre de leurs recherches. Je souhaitais enfin enquêter à propos du principe, central, de variation et évoquer donc une zone où se brouillent les certitudes habituelles sur le sens des travaux menés en laboratoire.

Il me semblait important d'interroger l'utilisation du principe de variation qui se situe à l'interface entre l'intérieur de la molécule et le milieu, et qui oriente toute la démarche de calcul, sans pour autant que les scientifiques qui en font usage aient l'idée d'en interroger l'origine et l'utilisation en fonction de leurs objectifs. La situation nécessitait une enquête car ce principe s'applique étrangement à une équation qui peut ne pas contenir de termes liés aux « relations » avec l'extérieur alors que ces dernières sont indispensables pour rendre intelligible toute stratégie de minimisation d'énergie en chimie quantique et en chimie d'une façon générale. Roald Hoffmann admet, bien volontiers, que la science recèle des « zones mystérieuses » donc « intéressantes » car stimulant la créativité¹⁰⁶⁹.

Dans toute démonstration scientifique, il y a au moins un élément qui n'est pas objet de démonstration mais qui doit être *posé* pour que les raisonnements, les interprétations, les pratiques scientifiques, au sens large, puissent tenir, c'est-à-dire puissent trouver un contexte

¹⁰⁶⁸ CANGUILHEM, Georges. *La connaissance de la vie*, op. cit., Partie III, Philosophie, Aspects du vitalisme, p. 106.

¹⁰⁶⁹ HOFFMANN, Roald. « That's interesting », *American Scientist*, vol 99, 2011, pp. 374-377.

d'intelligibilité. Le principe de variation a une fonction, celle de permettre une construction, un agencement d'approches qui tentent de déchiffrer la réactivité chimique, l'émergence de nouveautés chimiques. Mon enquête est pragmatique et montre comment ce principe génère la construction d'approches quantiques hétérogènes et comment il fait « tenir ensemble » tout l'édifice qui agence la molécule, ce qu'elle contient, et son milieu. Ce principe est semblable à un *gond* qui permet à la porte quantique de tourner, un présupposé indiscutable qui structure les pratiques quantiques variationnelles. Il est une « certitude » au sens du dernier Wittgenstein¹⁰⁷⁰, non pas une certitude naît du résultat d'une pratique épistémique de validation motivée par l'établissement d'une définition et de critères de vérité, mais une certitude en l'absence de laquelle tout l'édifice s'écroulerait ! Bref, une certitude qui n'a rien d'anhistorique et qui n'est nullement décontextualisée, désincarnée, mais qui, au contraire, est profondément « anthropo-logique » et susceptible de se transformer.

Dans son article, Hoffmann rappelle un sens possible du mot « intéressant », qui découle du latin *inter esse*, dont il signale qu'une traduction possible est « *it is in between* », « c'est entre-deux », c'est-à-dire entre un cadre connu de connaissances et un problème qui survient et qui l'excède¹⁰⁷¹. L'*inter esse*, nous rappelle Isabelle Stengers, est une *création d'un nouveau rapport de signification* pour l'ensemble des partenaires¹⁰⁷². Bref, l'utilisation du principe de variation est un objet d'étude « intéressant » car il implique une mise en tension suscitée par l'apparition d'un problème, d'un point critique où les définitions habituelles et son usage clignotent. Une situation où une vacuité cognitive lance un appel de signification, une mise en mouvement de la pensée et de l'imagination. Une situation étrange plongée au cœur des pratiques quantiques qui étudient l'opération « d'individuation » des molécules. Une limite où le savoir établi invite à une indétermination, une hésitation et une expectative. Une nouvelle fois, la possibilité d'une réponse tout terrain est exclue, il ne s'agit pas de s'en tenir aux résultats formels des méthodes chimiques quantiques, mais comme l'écrit Michel Bitbol :

« Cela suppose de ne pas soutenir *d'ontologie*, pas plus une ontologie de relations que n'importe qu'elle autre, mais seulement d'adopter une pratique de la recherche, une quête inachevée de mise en relation légale prenant son essor à partir d'une situation d'immersion radicale dans le milieu exploré.»¹⁰⁷³

¹⁰⁷⁰ WITGENSTEIN, Ludwig. *De la certitude*, traduit par Moyal-Sharrock Danièle, Bibliothèque de Philosophie, Editions Gallimard, Paris, 2006.

¹⁰⁷¹ HOFFMANN, Roald. « That's interesting », *op. cit.*, p. 374.

¹⁰⁷² STENGERS, Isabelle. *La vierge et le neutrino. Les scientifiques dans la tourmente*, Les Empêcheurs de penser en rond, Paris, 2006, pp. 178-179.

¹⁰⁷³ BITBOL, Michel, *De l'intérieur du monde. Pour une philosophie et une science des relations*, Éditions Flammarion, 2010, p. 21. L'insistance est celle de l'auteur.

Il nous fallait donc interroger le caractère *fonctionnel* du principe de variation tel qu'il a été reconstruit « de l'intérieur » des pratiques quantiques des chimistes, c'est-à-dire pointer du doigt son absence de sens propre en dehors de ces pratiques, sens propre qui serait, soit le résultat d'un simple transfert des mathématiques ou de la physique quantique aux méthodes quantiques chimiques, soit l'expression d'une projection à visée essentialiste. Il s'agit, au contraire, d'étudier comment les méthodes chimiques quantiques sont *coproduites en lien* avec les modèles et les données qui définissent l'intérieur et l'extérieur de la molécule en termes fonctionnels afin d'étudier la réactivité chimique.

Mon retour au laboratoire m'a également permis de : (1) montrer l'utilisation quotidienne de pratiques quantiques hétérogènes d'étude des propriétés et des molécules afin d'en illustrer la richesse, la complexité et les enjeux ; (2) d'amplifier le message précédent sur la non-neutralité des formalismes et le danger de se priver d'une étude des pratiques ; (3) d'approfondir l'approche de l'émergence comme problème d'articulation des données et des connaissances relatives à la molécule, ce qu'elle contient, le milieu et de leurs interrelations ; (4) de montrer que cet ensemble de méthodes intègre des calculs différents qui peuvent renvoyer à des compréhensions et des représentations très diverses, voire contradictoires, de ce qu'est une molécule et de ce qui est requis pour l'étudier.

Cette enquête permet donc de retrouver certains réquisits identifiés lors de mon essai préliminaire : la dépendance mutuelle des « niveaux », quelle que puisse être leur nature, et le rejet de tout « scalisme » ; la relativité du tout et des parties par rapport au mode d'accès ; la dépendance mutuelle des *relata* et des relations. Pouvions-nous pour autant nous passer de cette étude ? Est-elle redondante ?

La réponse à cette question dépend de la façon de faire de la philosophie des sciences ou de mener une enquête épistémologique. Dans leur livre *Neither Physics, Nor Chemistry*, Ana Simões et Kostas Gavroglu ont indirectement montré que la chimie quantique *émerge* de la chimie et de la physique. Mon retour aux pratiques explore cet ensemble de traductions-transformations qui singularise ce domaine de recherche. Passer sous silence une telle étude revient à supposer, *a priori*, que la chimie quantique ne se distingue pas de la chimie ou de la physique.

Comment mettre en relation un concept philosophique avec des pratiques, si nous nions leur spécificité ? En considérant le langage et les formalismes comme étant neutres par rapport à la question posée ? En assimilant la clause *ceteris paribus* à un principe indépendant du cadre dans lequel il s'applique, bref à un simple rouage d'une logique désincarnée ? Mon

travail apporte, ce me semble, une réponse claire à ce type de questions. Il est temps à présent de proposer des mises en relation.

VI. Chimie, chimie quantique et concept d'émergence : mise en relation

« *Le plus que puisse espérer une philosophie, c'est de ne fermer à tout jamais la porte à aucun intérêt. Quelles que soient les portes qu'elle ferme, elle doit laisser d'autres portes ouvertes pour les intérêts qu'elle néglige.* »

William James¹⁰⁷⁴

6.1 Mettre en relation : Epistémologie expérimentale et pragmatique

« Toute science, tout art a sa métaphysique » nous rappelle Diderot dans l'article « Encyclopédie »¹⁰⁷⁵. Qu'est-ce que cette affirmation peut bien signifier et quel peut être son rapport avec mon travail ?

Signifierait-elle que Diderot envisage une position de surplomb subsumant des activités aussi différentes que les sciences et les arts ? Tel n'est, bien entendu, pas le cas. Diderot n'a pas pour but d'effectuer une synthèse de ces savoirs en instaurant un nouveau « système » métaphysique mais bien de penser la *spécificité* de chaque savoir. Ainsi cherche-t-il à conférer une *dignité* philosophique aux formes multiples que peut prendre le « savoir humain » ; formes qu'il s'agit, dans cette perspective, d'apprendre à respecter en *explorant* le travail quotidien des praticiens. C'est précisément ce que je me suis attaché à faire tout au long de mon travail de thèse.

L'hypothèse diderotienne consiste à attribuer à *tout* savoir une structure intellectuelle, y compris dans les cas où cette structure n'est pas explicitement identifiée et pensée comme telle. Comme l'écrit François Pépin : « L'intellectuel [pour Diderot] existe indépendamment de sa saisie et de sa mise en œuvre conscientes par les sujets. »¹⁰⁷⁶ La pluralisation et la distribution du savoir n'ont donc pas attendu Bachelard, Quine ou le « tournant pratique » de la philosophie contemporaine, pour être exprimées et défendues. Diderot va même plus loin

¹⁰⁷⁴ JAMES, William. *A Pluralistic Universe*, Hibbert Lectures at Manchester College on the Present Situation in Philosophy, Longmans and Co, London, Bombay, and Calcutta, 1909, Lecture I, *The Types of Philosophy Thinking*, p. 32 : « The most a philosophy can hope for is not to lock out any interest forever. No matter what doors it closes, it must leave other doors open for the interests which it neglects. » J'ai utilisé la traduction française : *Philosophie de l'expérience. Un monde pluraliste*, traduction française de GELETIC Stephan préfacée par LAPOUJADE David, Les Empêcheurs de Penser en Rond, Paris, 2007.

¹⁰⁷⁵ DIDEROT, Denis. Article « Encyclopédie », V, p. 642.

¹⁰⁷⁶ PEPIN, François. *La Philosophie expérimentale de Diderot et la chimie. Philosophie, sciences et arts*, op. cit., p. 539.

lorsqu'il inclut la notion « d'opération » à sa réflexion dans l'article « Métaphysique » de l'*Encyclopédie* qui, malgré son anonymat, lui est clairement attribué :

« Tout a sa métaphysique & sa pratique : la pratique, sans la raison de la pratique, & la raison sans l'exercice, ne forment qu'une science imparfaite. Interrogez un peintre, un poète, un musicien, un géomètre, & vous le forcerez à rendre compte de ses opérations, c'est-à-dire à en venir à la métaphysique de son art. »¹⁰⁷⁷

Ce type de métaphysique est *immanent* à la pratique et aux opérations réalisées par les acteurs des sciences et des arts. Cette dépendance mutuelle de la métaphysique et des pratiques signale que, pour Diderot, le terme métaphysique a un sens bien particulier qui inclut les théories en sciences, les « principes » des raisonnements, mais aussi ce que nous appellerions volontiers de nos jours des « hypothèses ontologiques », un imaginaire, des modélisations, des associations causales, et un recours au « spéculatif ». Ne rajoute-t-il pas, en effet, dans l'article « Art » : « Il est difficile, pour ne pas dire impossible, de pousser plus loin la pratique sans la spéculation, & réciproquement de bien posséder la spéculation sans la pratique. »¹⁰⁷⁸

La pratique, souligne-t-il, présente les problèmes, *agit* sur le monde et *produit* des phénomènes ; la spéculation explique les phénomènes et lève les difficultés. Nulle d'entre elles ne prévaut et chacune compte. Leur relation de dépendance mutuelle est sans cesse renouvelée et reste spécifique à un terrain d'activités donné, même si ce dernier est pensé dans ses liens aux autres activités humaines. Cette co-construction de significations situées permet d'étudier quel rapport s'institue entre le connaître et le faire dans *tel ou tel* domaine d'opérations.

La philosophie de Diderot est « expérimentale » au double sens où elle part de ce que font les praticiens et dans la mesure où elle refuse l'assimilation des savoirs à un schéma unique. Elle laisse de plus des « portes ouvertes pour les intérêts qu'elle néglige », et répond donc au souhait de James bien avant qu'il ne le formule. Pourquoi ? Parce que, justement, elle s'intéresse à la dynamique de ces savoirs, à leurs trajectoires actives d'apprentissage, aux contraintes qui pèsent sur eux et aux transformations qu'ils suscitent. Il ne s'agit pas d'une approche désincarnée et généralisatrice des sciences et des arts, et encore moins d'un renoncement aux questions jugées plus « classiques » de la métaphysique. Il s'agit de penser ces « mêmes » questions, en les renouvelant et en *ouvrant de nouvelles perspectives*, à partir de l'expérience et du labeur des scientifiques, des artistes et artisans, ou des « manouvriers »

¹⁰⁷⁷ DIDEROT, Denis. Article « Métaphysique », X, p. 440.

¹⁰⁷⁸ DIDEROT, Denis. Article « Art », I, p. 714.

comme l'écrivait Diderot. Cette épistémologie expérimentale a pour but de mettre en évidence ce qui importe pour eux, leurs actions et, ce faisant, de souligner comment le monde devient une *perspective* liée au travail intellectuel *et* corporel de ces acteurs.

Immonde cafouillage de termes flous s'écrieront, indignés, les tenants d'une visée totalisatrice des sciences ou ceux, exaspérés, qui défendent la primauté de principes transcendants. Je peux comprendre ces philosophes tant le mot de métaphysique a recouvert des sens différents dans l'histoire de la philosophie ; pour autant, je ne peux les suivre dans leurs conclusions. J'ai en effet précisé que c'est le complexe {préparations technoscientifiques-métaphysique(s) associée(s)} qu'il s'agit de prendre en charge, *de façon pragmatique*, pour penser les technosciences contemporaines dont fait partie la chimie. En ce sens, il s'agit de penser à *partir de* et *avec* les activités chimiques, tout en sachant rester à distance de toute forme hâtive de naturalisation de « la » connaissance à partir de l'étude de quelques pratiques scientifiques.

Les concepts peuvent être associés au travail des chimistes sans tenir compte de sa spécificité. Les philosophes qui transposent à la chimie des concepts qui ont pris leur consistance dans un autre cadre du savoir ne font pas autre chose. Pour certains d'entre eux, l'étude des propositions, des théories et des modèles chimiques est suffisante, je l'ai souligné, pour penser « l' » émergence, « la » nature ou « la » matière en faisant comme si la clause *ceteris paribus* avait la même signification dans tous les domaines du savoir, indépendamment du contexte étudié. Or toute approche logique ou nomologique de l'émergence dépend, ai-je montré, de près comme de loin, de l'applicabilité et de la signification locale de cette clause. La consistance pragmatique qu'elle acquiert en chimie appelle donc une autre forme de mise en relation, bref, un autre *rapport* entre chimie et philosophie, et ce dans le but de comprendre comment ce travail permet de *contribuer* à une réflexion qui incite à repenser *un* type d'émergence à partir d'*un* contexte où cette dernière est associée à *un* problème à résoudre. Rapport qui, il est bon d'y insister, doit tenir compte des tensions qui peuvent exister entre métaphysiques de savoirs différents comme, en l'occurrence, celles qui évoquent la matière passive ou des matières actives. D'où l'intérêt de prendre au sérieux les associations différentes qui peuvent exister, à un moment donné, entre une préparation technoscientifique et des métaphysiques qui peuvent lui être associées. Les concepts seront alors associés à la chimie, après avoir été adaptés ou attribués, en tenant compte du terrain étudié et en accueillant les objectifs, les intérêts et les significations de ce qui, par leur travail, font *vivre* cette perspective du monde.

Il s'agit là, vous me l'accorderez, d'une autre façon de faire de la philosophie des sciences. Un des rôles du philosophe est de participer à la construction d'un monde commun en apprenant à travailler avec les autres acteurs de la société. « Nous ne sommes pas les lecteurs mais les acteurs mêmes du drame du monde » écrit James¹⁰⁷⁹. Devenir acteur du monde suppose, pour un philosophe, d'accueillir les sciences et les autres types de savoir dans un rapport productif de concepts en vue de mieux vivre ensemble. Cette approche permet d'éviter, au moins partiellement, d'isoler les sciences du vécu et de la société, à partir duquel et dans laquelle, elles prennent un sens provisoire. Je lui accorde un intérêt pragmatique lié aux conséquences qu'elle engendre. Je suppose en effet qu'elle laisse plus de « portes ouvertes » qu'une étude des sciences qui implique, à des degrés divers, de façon explicite ou non, de couper les sciences, ou pire « la » science, de ses sources mondaines, sociales, instrumentales et « métaphysiques » qui font pourtant partie de la vie des gens au quotidien. Or couper les sciences du monde ou refuser d'entendre et de considérer les autres types de vérité au nom d'une neutralité prétendue n'est pas sans conséquence sur la construction et la défense d'un monde commun et sur le devenir des sciences et de la société elle-même.

Diderot, ai-je rappelé, insiste sur les *opérations* des chimistes par le biais de sa philosophie expérimentale. C'est dans l'action menée et les opérations réalisées que se créent les significations qu'ont, pour ces chimistes, le monde et leur propre travail : l'inerte, les transformations, la réactivité, les instruments, les procédés, le mixte, les mélanges, l'élément et, plus récemment, la catalyse hybride, les états de transition, les synthèses nanochimiques, l'analyse des cycles de vie, un calcul DFT, et j'en passe inévitablement. C'est par le biais de cette notion d'opération que je propose de comprendre l'expression « mettre en relation » un concept d'émergence avec la chimie. Peirce, je l'ai indiqué, définit le mot « lithium » comme l'origine ou le résultat d'une action ou d'une séquence d'opérations à accomplir sur et avec le lithium. L'action est le moyen par lequel nous constituons et stabilisons, ne serait-ce que provisoirement, nos pratiques et nos savoirs, bref par lequel nous donnons plus de « réalité » au monde en exprimant les intérêts qui nourrissent chacune de nos activités et qui sont eux-mêmes nourris par elles en retour.

Ce « gain de réalité » peut être, selon l'approche utilisée, ontologique, au sens où « nous ajouterions effectivement des corps à la réalité du monde », ou bien fonctionnel, au sens où « ce gain permet de penser dans tel ou tel contexte ». Mais attention ! Ce « gain de réalité », qu'il porte sur le « contenu du monde » ou qu'il s'avère un indispensable ingrédient rendant

¹⁰⁷⁹ JAMES, William. *A Pluralistic Universe, op. cit.*, Lecture II, Monistic Idealism, p. 48 : « But we are not the readers but the very personages of the world-drama. » (Traduction française, *op. cit.*)

une connaissance située à la fois fonctionnelle et performative, *n'est pas sans conséquences sur les significations* qui localement, et plus globalement, sont acquises par l'action et qui dominant, à un moment donné, la dynamique et l'accueil des sciences dans les sociétés. D'où l'intérêt d'une évaluation et d'une prise en compte des conséquences des ontologies et des métaphysiques¹⁰⁸⁰ qui participent à donner du sens aux sciences en lien avec les valeurs qu'elles contribuent à faire exister. Par ailleurs, la réaction sociétale aux conséquences de nos actions n'est pas neutre. Qu'advienne une nouvelle explosion d'usine chimique, un nouveau scandale de santé publique, la contamination chimique d'une rivière, et l'indignation généralisée face à de nouveaux conflits d'intérêt, et c'est toute la société, avec ses multiples acteurs, qui se retrouve touchée. Non, un « gain de réalité » n'est jamais neutre, quel que soit son statut dans l'écologie des pratiques. Mettre en relation un concept d'émergence avec la chimie doit prendre en charge cet inévitable aspect du « drame du monde ».

Je propose donc de mettre en relation un concept d'émergence avec la chimie en me basant sur les travaux d'épistémologie expérimentale que j'ai développés jusqu'à présent et en incluant cette notion d'action et d'opérations à la réflexion. Je présenterai trois *pistes* de travail. La première concerne le concept d'« affordances » et fait appel au travail de Rom Harré. La seconde discute une approche non ontologique de l'émergence proposée par Michel Bitbol sur la base d'une réflexion portant sur les modes d'intervention et le type de causalité qui peut leur être associé. Mon but est d'étudier dans quelle mesure et à quel prix cette approche est adaptable au domaine de la chimie. La troisième est résolument une approche pragmatique et « politique » de l'émergence qui s'adresse aux conséquences des corps chimiques sur les humains et les non-humains. Il est question d'y affronter la question de la chimie « durable » et le sens qu'elle pourrait, le cas échéant, acquérir dans le cadre d'un débat citoyen à condition que faits et valeurs ne soient plus artificiellement séparés au nom d'une quelconque métaphysique ou d'un type d'organisation sociale des savoirs.

Je ne prétends à aucune exhaustivité, sachant en outre que chaque piste, chaque exploration, est source d'hésitations et de futurs développements. Ce travail porte, en revanche, l'espoir d'aménager des portes qui resteront ouvertes à des intérêts que je n'ai pu ou su identifier à ce stade de mon travail.

¹⁰⁸⁰ Je considère pour le besoin de mon propos, de façon pragmatique, et en restant conscient du caractère tout à fait discutable de ce choix, que l'ontologie est investie de la mission d'identifier les modes d'existence et les caractéristiques des êtres indispensables pour penser un cadre d'activité humaine alors que la métaphysique serait davantage liée aux notions de théories, de modèles, d'abstractions, d'imaginaires productifs, de conditions de possibilité qui, de façon *distribuée*, conditionnent et participent, au même titre que d'autres pratiques cognitives, à la fabrication d'un savoir situé et provisoire. Dans cette perspective, ontologies et métaphysiques se retrouvent à la fois contingentes, historicisées et locales. Je reviendrai au terme « métachimie » dans cette ultime partie en vue de marquer, de façon tout aussi pragmatique, une nuance utile pour penser les technosciences.

6.2 Dispositions, émergence et métachimie

De quoi avons-nous *besoin* pour mettre en relation un concept d'émergence avec le travail des chimistes ? Quelles seront les conséquences de cette mise en relation et en quoi sera-t-elle d'une quelconque *utilité* pour le philosophe, l'épistémologue, le chimiste, ou un citoyen participant à des choix sociétaux ?

Nous avons besoin, en premier lieu, d'une sensibilité au contexte, ce qui interdit, immédiatement, de définir un corps chimique uniquement à partir de « propriétés intrinsèques », n'en déplaise à celles et ceux qui *réduisent* ces corps à leurs microstructures afin de penser ce qu'ils appellent la « relation structure-propriété ». Cette réduction est utile et pertinente dans de nombreux cas d'étude pour établir des mécanismes, faire des rapprochements, stabiliser des inférences locales, classer des types de composés. Elle devient insuffisante, entre autres, en ingénierie et sciences des matériaux, en nanochimie et en biotechnologies, domaines où le procédé devient inéliminable et joue un rôle déterminant. L'étape de frittage des céramistes, les conditions microfluidiques des précipitations nanochimiques, le rôle du solvant en synthèses organique et inorganique sont parmi des exemples indiquant clairement que le concept de structure doit être repensé en lien avec un contexte, une préparation technoscientifique, bref, un mode d'accès.

« Qu'est-ce qui fait d'un corps le genre de chose qu'il est ? », se demande tout enquêteur en ontologie avant d'ouvrir son étude à une réticulation métaphysique plus large qui donne corps à son réseau de concepts, d'hypothèses et de valeurs. Cette question reste-t-elle pertinente lorsqu'un philosophe pense *avec* la chimie ?

Certainement pas, serions-nous tentés d'écrire, si la réponse consiste à invoquer des « propriétés essentielles » que chaque membre de cette espèce ne pourrait manquer d'avoir pour appartenir à cette « même » espèce. Pourquoi ? Parce que les propriétés chimiques sont définies par des réactions entre corps. Avons-nous pour autant raison d'opposer ce qui est essentiel à ce qui est relationnel, l'essence à l'accident, en faisant fi du cadre de pensée où cette question devient intéressante ? Pas si certain, en particulier en chimie. Les *relata* ouvrent de nouvelles relations tout en étant constitués au moyen d'opérations.

Bachelard, je l'ai rappelé dans mon essai préliminaire (p. 86), nous indique que la substance est définie par un « groupe de déterminations externes agencées » de telle manière qu'elles ne peuvent, toutes ensemble, permettre de définir une « essence ». Il évoque un « pluralisme vertical » de la chimie qui, sous chaque « substance », découvre des « états

dynamiques multiples » et un « pluralisme horizontal », bien différent, écrit-il, des substances figées « dans leur unité, définies par leurs singularités ». Il rajoute :

« Nous montrerons que ce pluralisme naît en effet de *l'incorporation des conditions de détection dans la définition des substances, de sorte que la définition d'une substance est par certains côtés fonction d'un voisinage substantiel*. Comme les conditions de détection interviennent pour définir les substances, on peut dire que ces définitions *sont plus fonctionnelles que réalistiques*. Il en résulte une *relativité fondamentale de la substance* ; cette relativité vient, sous une tout autre forme que précédemment, déranger l'absolu des substances considérées par la chimie lavoisienne. »¹⁰⁸¹

Lewes a défendu la notion de « groupe de relations » en évoquant parfois des transformations chimiques. Morgan propose la notion de « relationnalité extrinsèque » qui tient compte du contexte chimique pour penser la nouveauté d'un corps. Peirce insiste sur le critère d'opération alors que Bachelard utilise, je l'ai déjà signalé, le terme « ex-stance » à la place du terme « sub-stance » pour désigner ce corps¹⁰⁸². A la question, ontologique, qui précède, je serai tenté, pour ma part, de répondre de la façon opérative suivante : « Le corps est *défini* par l'ensemble des opérations qu'il réalise et celles qui conduisent à son obtention, sa purification, son conditionnement, son maintien, et son transport. »

J'ai souvenir d'avoir étudié, il y a moins de vingt ans, des traités de chimie minérale qui faisaient l'inventaire des opérations de synthèse et de caractérisation, procédé par procédé, des ingrédients minéraux fondamentaux à l'industrie. La formule lavoisienne, réductionniste au sens plein, est *utile* pour l'enseignement, l'écriture, l'invention et la communication. Tout étudiant passant du livre à la paille en percevra cependant les limites immédiatement, en particulier dans les domaines de la chimie des matériaux, de la synthèse et de l'analyse qualité où il rencontrera la diversité des cas, la prolifération des détails et des nuances, la définition distribuée et dispersée du corps en termes de masse, de structure, de volume ou de formulation, et l'ensemble des pratiques de négociation que j'ai décrit dans ce manuscrit.

C'est ici que le concept de métachimie devient intéressant. Si la définition du corps chimique est indissociable du mode qui en donne accès, ce corps ne peut être un « quelque chose » défini absolument, ni un « pur » substrat qui persiste dans le temps. *Métachimiquement défini*, ce corps « est », à chaque instant, pleinement réalisé comme étant seulement ce qu'il paraît être, et simultanément, comme n'étant jamais le même, perpétuellement transformé par les processus de sa constitution, de sa reconstitution, et de

¹⁰⁸¹ BACHELARD, Gaston. *La philosophie du non, op. cit.*, p. 70. L'usage de l'italique marque mon insistance.

¹⁰⁸² *Ibid.*, p. 78.

l'apprentissage de ses voies de constitution¹⁰⁸³. Le corps entre dans une série d'interactions qui produisent des effets et des corps déterminés. Ces corps se définiront, à leur tour, par leur performance, leur fonctionnalité, et leur « propriété-caractérisation ». La métachimie dissoudrait-elle l'ancienne dichotomie de l'essence et de l'accident ?

La définition, ouverte et provisoire, du corps porte en elle la notion d'émergence dans la mesure où : (1) elle dépend d'une connaissance opérative qui ne cesse de faire apparaître des corps, des fonctionnalités, des réactivités inédits pour un contexte donné ; (2) elle satisfait le réquisit de co-dépendance des relations et des *relata* relatif au cadre chimique ; (3) elle fait intervenir un raisonnement « à trois niveaux » dans lequel le tout, ses parties et l'environnement, prennent sens ensemble. Alors, oui, le corps est sensible au « voisinage substantiel », mais il faut aussi supposer, j'y ai insisté, une *disposition* à agir et à interagir pour retrouver le discours des chimistes. La ressource conceptuelle, très étudiée par les philosophes, qui peut être mise en relation avec ce cadre d'activité semble donc être la *disposition*, en prenant bien note toutefois, et ce dès le départ, que c'est la manifestation d'une disposition qui est conditionnelle et qui peut varier selon les circonstances, non la disposition elle-même. De quel type de disposition avons-nous besoin et quel sera son lien avec la chimie et la question de l'émergence ?

Les philosophes contemporains sont friands d'une métaphysique des corps actifs et réactifs. Pour Brian Ellis, les propriétés les plus fondamentales ne sont pas des qualités premières passives mais bel et bien des capacités, propensions ou autres pouvoirs causaux¹⁰⁸⁴ ; bref des « propriétés » essentiellement dispositionnelles en ce qu'elles mettent en œuvre des dispositions à agir et à réagir de différentes manières, selon les circonstances. Il affirme même, à l'instar de Nancy Cartwright¹⁰⁸⁵, Rom Harré et Edward Madden¹⁰⁸⁶, Alexander Bird¹⁰⁸⁷ ou Ronald Giere¹⁰⁸⁸, que ce sont les lois de la nature qui dépendent des propriétés dispositionnelles, des capacités ou des pouvoirs causaux, et non pas le contraire.

Neil Williams a récemment tenté de faire tenir ensemble ces dispositions par le truchement d'un holisme sophistiqué en partant de trois prémisses qui reflètent bien, à mon sens, l'état des lieux d'une bonne part de la métaphysique actuelle : (1) les pouvoirs, capacités

¹⁰⁸³ NORDMAN, Alfred. « Métachimie », in *La chimie, cette inconnue ?*, LLORED, Jean-Pierre (Dir.), Hermann, Paris, à paraître en 2014.

¹⁰⁸⁴ ELLIS, Brian. *Scientific Essentialism*, Cambridge University Press, Cambridge, 2001.

¹⁰⁸⁵ CARTWRIGHT, Nancy. *How the laws of physics lie, op. cit. ; Nature capacities and their measurements, op. cit.* ; The Dappled Word, op. cit.

¹⁰⁸⁶ HARRÉ, Rom & MADDEN, Edward. H. *Causal Powers*, Basic Blackwell, Oxford, 1975.

¹⁰⁸⁷ BIRD, Alexander. *Nature's Metaphysics : Laws and Properties*, Clarendon Press, Oxford, 2007.

¹⁰⁸⁸ GIÈRE, Ronald N. *Sciences Without Laws*, The University of Chicago Press, Chicago and London, 1999 ; *Scientific Perspectivism*, University of Chicago Press, London, 2010.

ou dispositions sont des propriétés intrinsèques, (2) l'ensemble des manifestations pour lesquelles un pouvoir est fait lui est essentiel, (3) les manifestations de ces propriétés se produisent réciproquement à travers des interactions mutuelles¹⁰⁸⁹. Sydney Shoemaker affirme que ce qui fait d'une propriété la propriété qu'elle est, ce qui détermine son identité, c'est le potentiel qui est le sien de contribuer aux pouvoirs causaux des choses qui l'ont. Il conclut que toute propriété est un pouvoir et n'est rien d'autre qu'un pouvoir¹⁰⁹⁰. George Molnar nous met même en garde de ne pas faire l'économie de ces notions dans une analyse métaphysique car les pouvoirs sont des propriétés de leurs porteurs¹⁰⁹¹.

Ce paradigme des « acteurs puissants »¹⁰⁹² se déploie sur la base de dispositions et de pouvoirs *intrinsèques*. Rom Harré le nomme « paradigme de Van Helmont »¹⁰⁹³, en se référant à l'alchimiste, chimiste et médecin, Jean-Baptiste Van Helmont (1579-1644), pour lequel tout corps vivant possède un magnétisme animal propre, un pouvoir qui peut être utilisé, notamment à des fins thérapeutiques. J'ai montré, dans un autre cadre¹⁰⁹⁴, comment un ensemble d'autres auteurs (Heisenberg, Popper, Mauricio Suárez, Christian de Ronde, Michael Readhead, Henry Margeneau, Mauro Dorato) ont tenté de développer ces notions dispositionnelles en utilisant la fonction d'onde de la physique quantique et le célèbre « problème de la mesure ». Ces travaux s'emparent de la physique quantique sous pour autant *fouiller* le terrain où travaillent quotidiennement les physiciens. Ils sont très différents les uns des autres mais ont, comme point commun, la recherche d'un ciment des choses. Or, comme l'écrit Claudine Tiercelin, « [s]i toutes les choses sont essentiellement actives et réactives, cela signifie qu'au niveau fondamental, ce qu'elles sont intrinsèquement disposées à faire est ce qui fait d'elles le genre de choses qu'elles sont. »¹⁰⁹⁵

De quel « niveau fondamental » s'agit-il ? Comment adapter le concept de disposition aux circonstances changeantes ? Comment lier action, opération et disposition ?

¹⁰⁸⁹ WILLIAMS, Neil. E. « Puzzling Powers: The Problem of Fit », in *The Metaphysics of Powers: Their Grounding and their Manifestations*, MARMODORO, Anna (Ed.), Routledge Press, New York, 2010, pp. 84-105.

¹⁰⁹⁰ SHOEMAKER, Sydney. « Causality and Properties », in *Time and cause*, van INWAGEN P. (Ed.), Dordrecht, Reidel, 1980, pp. 109-135 ; republié in SHOEMAKER, Sydney. *Identity, cause, and mind*, Cambridge University Press, Cambridge, 2003, pp. 206-233.

¹⁰⁹¹ MOLNAR, George. *Powers: A Study in Metaphysics*, Oxford University Press, Oxford, 2003.

¹⁰⁹² HARRÉ, Rom. « Active Powers and Powerful Actors », *Royal Institute of Philosophy*, supplément n° 48, 2001, pp. 91-109.

¹⁰⁹³ HARRÉ, Rom. « Powers », *British Journal for the Philosophy of Science*, 21, 1970, pp. 1-101.

¹⁰⁹⁴ LLORED, Jean-Pierre & BITBOL, Michel. « Molecular Orbitals: Dispositions or Predictive Structures? », *op.cit.* Le lecteur y trouvera les références bibliographiques des travaux cités ainsi qu'une analyse de la signification de la fonction d'onde en termes dispositionnels.

¹⁰⁹⁵ TIERCELIN, Claudine. *Le ciment des choses. Petit traité de métaphysique scientifique réaliste*, Éditions Ithaque, Paris, 2011, p. 295.

Les alchimistes et les chimistes ont toujours, nous l'avons vu, utilisé les termes de pouvoirs, de capacités, de sites actifs ou réactifs, mais ils leur donnent une définition à l'aide d'opérations. Une piste pourrait être de penser une forme de *disposition extrinsèque* pour la chimie qui soit en phase avec les pratiques que j'ai étudiées. A ma connaissance, mise à part Jennifer McKittrick¹⁰⁹⁶, qui ne fait aucune référence à la chimie, aucun(e) métaphysicien(ne) contemporain(e) n'envisage cette perspective dispositionnelle extrinsèque, en tout cas explicitement. Ils s'attachent plutôt à produire une justification holistique des pouvoirs et dispositions intrinsèques entre eux.

Deux options qui tentent de prendre au sérieux à la fois relations et *relata*, caractérisations intrinsèques et extrinsèques existent à ma connaissance. La première, alliant le dispositionnalisme et l'essentialisme de Scot, est proposée par Claudine Tiercelin à partir des travaux de Peirce. La seconde, plus en phase avec la chimie, concerne la disposition de type « affordance » que Rom Harré a développée par la suite de ses travaux. Je vais les discuter toutes deux, succinctement, en tentant une mise en relation avec un type de concept d'émergence.

Qu'un corps soit défini comme faisceau (de relations, de propriétés-caractérisations, de performances, etc.) ou comme *haeccité* primitive, le défi est de comprendre comment, dans le faisceau ou sur la base de l'*haeccité*, les différentes « propriétés » s'unissent, souligne Claudine Tiercelin¹⁰⁹⁷. Pour cette dernière comme pour Peirce¹⁰⁹⁸, le sens même d'un mot ou d'un objet signifiant devrait être l'essence même de la réalité de ce qu'il signifie. Ce que signifie une chose, c'est « simplement » les habitudes de comportement qu'elle implique, d'où le recours aux opérations afin de la définir et l'impossibilité de distinguer entre l'essence et les accidents. Ces habitudes-dispositions rendent compte de l'intelligibilité essentielle de l'objet parce qu'elles sont, selon Tiercelin à la suite de Peirce, des « lois » qui gouvernent des objets en reliant certains types de comportements à certains types de circonstances. « Si relationnisme il y a, alors il devra s'agir d'un relationnisme qui, loin de dissoudre les *relata* dans les relations, sera capable de saisir ceux-ci au contraire dans leur idiosyncrasie

¹⁰⁹⁶ MCKITRICK, Jennifer. « A Case for Extrinsic Dispositions », *Australian Journal of Philosophy*, 81, 2003, pp. 155-174.

¹⁰⁹⁷ TIERCELIN, Claudine. *Le ciment des choses. Petit traité de métaphysique scientifique réaliste*, op. cit., p. 353.

¹⁰⁹⁸ PEIRCE, Charles Saunders. *The Collected Papers of C. S. Peirce*, Harvard University Press, Cambridge, Massachussets, 1931-1958, volume 1, paragraphe 414.

qualitative et réactive, pour les réactiver sans cesse dans de nouvelles configurations ou possibilités réelles », rajoute Claudine Tiercelin¹⁰⁹⁹.

L'auteure cherche à penser une métaphysique relationnelle qui laisse une porte ouverte aux *relata*, non simplement comme simples fonctions des relations ou comme nécessité purement conceptuelle et linguistique, mais comme entités en soi, possédant une essence catégorique irréductible aux manifestations causales. Elle recourt, pour ce faire, au concept « d'aliquiddité » qui, affirme Tiercelin en se référant à Peirce, est « nécessaire pour fonder *ensuite*, sur le plan logique, la généralité logique et, sur le plan physique, la quiddité des choses »¹¹⁰⁰. « Être réaliste, rajoute-t-elle, ce n'est pas donc pas hypostasier des essences platoniciennes, ce n'est évidemment pas développer non plus une forme d'essentialisme débarrassée de la gangue substantialiste aristotélicienne encombrante, c'est reconnaître d'abord et avant tout, en veillant à distinguer généralité logique et communauté réelle, l'irréductibilité d'une Nature qui n'est en soi ni universelle ni singulière, bien qu'elle soit universelle dans l'esprit, singulière dans les choses extérieures à l'esprit. »¹¹⁰¹ Sachant que cet « universel » ne diffère du singulier que par la manière par laquelle il est conçu et non par l'existence¹¹⁰².

Cette aliquiddité est une essence indéterminée et primitive qui peut *ensuite* avoir une dimension physique au sein du réel sensible ou une dimension logique et conceptuelle pour la pensée. Il ne faut pas confondre les « ordres » métaphysique, logique et physique, nous rappelle Claudine Tiercelin, mais les penser ensemble ; sachant que, pour l'auteure, « toute impossibilité logique est le signe d'une impossibilité réelle »¹¹⁰³.

Dans un univers où ne seraient manifestées que de « pures » qualités ou de « pures » réactions existentielles, seuls prévaudraient des prédicats monadiques. Si nous cherchons en revanche à penser un individu qui persiste dans la durée, nous sommes contraints d'inclure la notion de continuité réelle ainsi que les « propriétés » générales qui lui sont inhérentes. Ainsi, précise Tiercelin, la relation entre cet individu et ses « propriétés » ne peut se définir que par une « habitude d'action réelle, opérant au sein d'un monde réel d'objets et d'évènements »¹¹⁰⁴. Ce qui importe, dans cette perspective, n'est pas tant de préciser la

¹⁰⁹⁹ TIERCELIN, Claudine. *Le ciment des choses. Petit traité de métaphysique scientifique réaliste, op. cit.*, pp. 356-357.

¹¹⁰⁰ *Ibid.*, p. 351.

¹¹⁰¹ *Ibid.*, pp. 351-352. L'italique marque l'insistance de l'auteure.

¹¹⁰² PEIRCE, Charles Saunders. « Pragmatisme et pragmatisme », in *Œuvres de C.S. Peirce*, vol. I, *op. cit.*, p. 146.

¹¹⁰³ TIERCELIN, Claudine. *Le ciment des choses. Petit traité de métaphysique scientifique réaliste, op. cit.*, p. 358.

¹¹⁰⁴ *Ibid.*, p. 355.

généralité d'une collection d'objets qui auraient telle ou telle qualité en commun, que d'analyser le nombre, supposé infini par Tiercelin, de possibilités réelles, « c'est-à-dire toutes ces relations réelles et continues qui existent entre deux membres, quels qu'ils soient, d'une classe, entre un objet et ses actualisations successives dans le temps, entre des fragments interactifs d'un système »¹¹⁰⁵. Cette analyse se fera par l'intermédiaire des opérations multiples qui permettent de stabiliser des habitudes d'action.

Le travail de Claudine Tiercelin pourrait, sur ce dernier point, devenir intéressant pour penser l'émergence en lien la chimie. Les corps d'une même famille chimique sont définis par des opérations qui permettent d'établir et de stabiliser des types de comportements relatifs à des contextes. Les modes d'action permettent, provisoirement, d'insérer ces corps dans une même classe de corps.

Si, de façon uniquement pragmatique et non plus ontologique, je considère « l'*ens commune* » comme *utile* pour penser la transformation chimique, cet « être neutre », présent avant toute détermination physique ou traduction (nomo)logique, pourrait servir d'outil métaphysique consolidant le recours à la notion abstraite d'élément qui, nous l'avons vu, est le levier des réseaux d'interdépendances chimiques. Prout revendiquait une origine unique des éléments alors que Mendeleïev en défendait l'inaliénable pluralité et hétérogénéité. L'aliquiddité alliant dispositionnalisme et essentialisme d'habitudes, impliquant relations et *relata*, est un outil conceptuel dont l'utilisation a pour conséquence de permettre le dépassement de la dichotomie de l'homogène et de l'hétérogène et qui, en ce sens, *pourrait* permettre de penser une métaphysique de la chimie, à défaut d'une métachimie¹¹⁰⁶. Cela impliquera, à mon sens, un travail important de réflexion sur le type d'essence qui peut être mis en relation avec la chimie, à supposer que cela reste envisageable. Il s'agira aussi de réfléchir au type de causalité en jeu pour penser l'aliquiddité, et ce en lien avec la logique des relatifs de Peirce et le travail quotidien des chimistes. Le programme de recherche est donc chargé, même s'il reste, sur le plan d'une métaphysique inventive, tout à fait intéressant.

L'émergence, dans ce cadre, pourrait renvoyer, étonnamment, à la notion de « collocation de propriétés » défendue par les émergentistes britanniques. Certains complexes d'habitudes stabiliseraient de nouvelles dispositions à agir qui changeraient l'ordre du réel par leur présence alors que d'autres ne seraient que de simples agrégats d'habitudes. De nouveaux pouvoirs causaux autonomes émergent dans le monde et participent à sa transformation selon

¹¹⁰⁵ *Ibid.*

¹¹⁰⁶ L'auteure, elle-même, est persuadée de cela et écrit actuellement le texte « Métaphysique des dispositions et espèces naturelles : quelles leçons tirées de la chimie ? » pour l'ouvrage, *La chimie, cette inconnue ?*, que je dirige et qui sera publié par Hermann en 2014.

des régimes d'action inédits. Cette perspective, bel et bien métaphysique, réaliste et rationaliste, se heurtera, néanmoins et inévitablement, à la difficulté de penser la dépendance mutuelle des niveaux que les chimistes ne cessent d'utiliser, de négocier et d'agir. Mais, après tout, dans la mesure où la distinction entre essence et accidents n'est plus pertinente, rien n'interdit de repenser, dans cet autre cadre de réflexion, la définition de ces niveaux et le lien ou le rapport qu'ils pourraient entretenir entre eux. L'investigation est ouverte, elle reste à la fois risquée et stimulante. Venons-en à présent à la notion d'« affordance » repensée par Rom Harré.

J'ai montré (pp. 427-443) que l'objectif de Rom Harré lorsqu'il recourt au concept « d'affordance » est au moins double. Il s'agit d'abord de proposer une métaphysique de l'expérimentation en réintégrant, en même temps, le monde et les instruments dans la réflexion. L'objectif est ensuite de trouver une alternative au débat qui fait rage entre les partisans de l'émergence et les tenants d'une forme de réduction, quelle qu'elle puisse être la forme de cette réduction.

Une « affordance » n'est pas une simple disposition. Les dispositions sont exprimées sous forme d'une proposition conditionnelle, « si l'eau est chauffée [par exemple par les rayons du soleil] alors elle s'évaporerait [tôt ou tard en fonction de sa température initiale, et ce, partiellement ou complètement, en fonction de sa quantité ou des corps présents à sa surface] » ; « si je mets un sucre dans l'eau [supposée en volume suffisant] alors il se dissoudra [plus ou moins rapidement en fonction de la température, de l'agitation et de la présence de sucre déjà dissout dans ce volume d'eau] ».

Ces propositions nous donnent une description du comportement d'un corps et nous indiquent le type de contexte dans lequel le comportement est censé se produire avec, souvent, une certaine probabilité d'occurrence. Une vigilance tout à fait particulière reste néanmoins requise car les rajouts que j'indique entre crochets signalent que la conditionnelle, telle qu'elle est formulée par de nombreux philosophes, est souvent partielle, insuffisamment contextualisée au regard d'un scientifique, et s'adresse à des corps « purs », voire des « types naturels ». Or, je l'ai rappelé, les corps chimiques résultent d'un grand nombre d'opérations de purification et toutes ces notions sont problématiques dans le cadre de la chimie.

Les termes exprimant les dispositions sont le plus souvent des termes *simplifiés* qui sont abstraits, au moins partiellement, de leur contexte et qui expriment, implicitement, un choix ou un intérêt. Ils font donc partie, sans l'exprimer explicitement, d'une démarche de modélisation d'un comportement sous la forme d'une condition à respecter. Par ailleurs, la disposition suppose, sans en faire bien souvent référence, que toutes les choses restent égales

par ailleurs. Indispensable clause qui, en chimie, acquiert un sens pragmatique. Bref, la disposition, si elle doit être pensée avec la chimie, doit prendre en charge le travail de stabilisation de cette condition et la signification que ce travail confère à l'interprétation, collectivement acceptée, des phénomènes.

Ce faisant, la disposition devrait devenir un outil d'une démarche à la fois constructiviste, pragmatique et spéculative. Ce dernier qualificatif peut surprendre. La démarche est en effet spéculative car, nous dit Rom Harré, « les expérimentations ne peuvent être interprétées sans prendre en considération un schéma métaphysique »¹¹⁰⁷. Il s'agit aussi de *penser* notre vie mondaine en forgeant des ressources conceptuelles pour y parvenir ; ressources qui devraient être prises pour de simples guides provisoires de nos actions et être évaluées à l'aune de leurs conséquences. L'adjectif spéculatif renvoie à la dimension aventureuse et risquée de la pensée humaine dans un « Umwelt » qu'elle participe activement à élargir.

Une « affordance » est une disposition pour laquelle la partie conditionnelle fait intervenir directement le corps humain ou une interaction avec un instrument mis au point par les humains. C'est ainsi que Gibson a développé cette notion dans le cadre d'une théorie de la perception des humains. Ce concept devient particulièrement intéressant dès lors que le mode d'accès varie et qu'il participe de façon constitutive à la production du phénomène. C'est la raison pour laquelle ce concept, en plus de son grand pouvoir heuristique, permet de prendre en charge le travail difficile de stabilisation mené par les chimistes pour donner un sens à leurs activités. La dépendance des « affordances » à l'appareil permet une prise en compte d'une version pragmatique de la clause *ceteris paribus* que ne permet pas la notion simple de disposition¹¹⁰⁸.

Avec une tonalité toute kantienne, Rom Harré affirme que c'est le complexe {appareil-monde} qui « afforde »¹¹⁰⁹ tel ou tel phénomène, sachant que nous ne pouvons connaître que des « affordances ». Le complexe {solution sodée-électrolyseur} « afforde » le sodium sous forme métallique à l'une des électrodes. Il y a une différence fondamentale entre les comportements conditionnés du sucre et l'« affordance » du sodium. La manifestation d'une disposition suppose le sucre et l'eau déjà constitués et s'efforce de capturer des comportements connus sous la forme d'une conditionnelle. Il faut s'attendre à ce que le sucre

¹¹⁰⁷ HARRÉ, Rom. « A Metaphysics for experiment », in *Modeling : Gateway to the Unknown. A Work by Rom Harré, op. cit.*, p. 205.

¹¹⁰⁸ LLORED, Jean-Pierre. « Investigating the pragmatic meaning of the *ceteris paribus* clause in chemistry », in *Philosophy of Chemistry: Synthesis of a New Discipline*, Second Edition, Scerri Eric and Lee McIntyre (Eds.), Springer, en préparation, à paraître en 2014.

¹¹⁰⁹ Je préfère, finalement, garder ce terme sous cette forme pour marquer la spécificité du sens qu'il prend dans les écrits de Rom Harré en lien avec les travaux de Gibson, Bohr, van Uexkull et Kant.

se comporte comme ceci ou comme cela s'il se trouve dans telle ou telle situation. Le sodium est en revanche le produit d'une activité qui engage le monde et la préparation technoscientifique, ses propriétés-caractérisations feront l'objet d'une autre exploration. Son degré de pureté, son état de surface et bien d'autres déterminations dépendent de la façon avec laquelle est effectuée l'électrolyse.

L'instanciation d'une disposition peut aussi être interprétée comme l'actualisation d'une potentialité du monde. Dans ce dernier cas, le contexte, le mode d'accès, la contribution de l'instrument, sont ignorés du point de vue de l'individuation du corps étudié. *Il y a toujours dans la manifestation d'une disposition un déjà-présent qui clignote*. Passer d'une disposition à une « affordance » implique un changement de métaphysique sous-jacente. Nous n'avons plus affaire à des corps observables et connus, décrits contrafactuellement par l'intermédiaire de contextes-miroirs, mais à un monde supposé indifférencié¹¹¹⁰ qui, interagissant avec un mode d'accès, « afforde » tel ou tel phénomène. Le concept d'« affordance » implique une approche dynamique et interventionniste des activités humaines. Cette approche ne limite pas les sciences à une description et à une explication de ce qui est *actuel* dans le monde, pas plus qu'elle ne les assimile à une série de propositions contrafactuelles concernant des objets définis intrinsèquement.

La physique quantique, la physique dite « appliquée », la chimie pour une bonne part, les pratiques nanochimiques, la science et l'ingénierie des matériaux, se prêtent très bien au cadre des « affordances ». Les corps qu'elles explorent sont le fruit d'une indissociable union de l'appareil et du monde. Rom Harré ajoute même que les « affordances » sont des « propriétés » du complexe {appareil-monde}¹¹¹¹. En ce sens, le concept de disposition relève d'une approche métaphysique alors que celui d'« affordance » relève davantage d'une approche métachimique. Il ne s'agit pas d'opposer ces deux approches, le savoir et le faire ont trop souvent été coupés l'un de l'autre avec les conséquences désastreuses que nous connaissons, mais de les penser, d'abord, chacune dans un contexte de pertinence et, ensuite, comme des ressources conceptuelles mutuellement indispensables qui permettront de prolonger notre réflexion, de développer de nouveaux instruments, et d'ouvrir notre « Umwelt » à d'autres intérêts et significations. Rom Harré précise :

¹¹¹⁰ Rom Harré appelle le monde indifférencié « glub » ou « ur-stuff ». Je traduirai ces termes respectivement par « l'inarticulé » et « la sustance première ». Rom Harré préfère le terme « glub » moins chargé, selon lui, que celui d'« ur-stuff » en connotations métaphysiques. Voici un point commun avec Claudine Tiercelin, même si, selon Rom Harré, et contrairement à Claudine Tiercelin, notre connaissance se limite aux « affordances ». HARRÉ, Rom. « Dispositions and their Groundings », in *Varieties of Realism. A Rationale for the Natural Sciences*, op. cit., p. 306 : « But the apparatus is a highly specified entity with quite determinate properties, while the “glub” is quite unspecified ».

¹¹¹¹ HARRÉ, Rom. *A Metaphysics of Experiments*, op. cit.

« Les « affordances » ne sont pas de simples dispositions de l'inarticulé ou de la substance première¹¹¹². Ils représentent ce que l'inarticulé « afforde » *dans le contexte d'un appareil donné physiquement bien spécifié*. Nous n'avons pas la moindre idée et ne pourrions en avoir de la façon dont ces « affordances » sont ultimement fondées, c'est-à-dire des propriétés de l'inarticulé desquelles elles découlent. Elles sont des « affordances » de la substance première, et non des propriétés actuelles de l'inarticulé »¹¹¹³

Si deux préparations technoscientifiques, PTS1 et PTS2, sont incompatibles, c'est-à-dire ne peuvent être réalisées en même temps sur le même échantillon-cible, les « affordances » deviennent complémentaires, au sens de Bohr. Le complexe {PTS1-monde} et le complexe {PTS2-monde} « affordent » des phénomènes complémentaires que ni le monde ni les deux préparations n'auraient pu manifester séparément. Les « affordances » renvoient toutefois aux pouvoirs causaux du monde. La façon dont sont manifestés les pouvoirs causaux est relative au mode d'accès même si c'est le monde qui exerce « ses » pouvoirs causaux¹¹¹⁴.

Le concept d'« affordance » respecte donc les réquisits que nous avons identifiés : la dépendance mutuelle des relations et des *relata* ; la définition opérative des corps ; le recours tantôt pragmatique, tantôt réaliste, à une ontologie active et dynamique des matières ; la dépendance aux modes d'accès ; le lien entre les trois niveaux : un mode d'accès, un collectif de corps et les parties de ce corps qui peuvent dépendre elles-mêmes du procédé et du milieu associé. L'exclusivité des contextes et la complémentarité supposée des « affordances » permet à Rom Harré, je l'ai montré, de développer une approche dispositionnelle de l'émergence que je souhaite à présent discuter et ouvrir.

¹¹¹² S'agit-il d'une matérialité indifférenciée ou de « l'ens commune » de Saint Thomas d'Aquin ? C'est difficile à dire. Je pense qu'il s'agit davantage d'une matérialité, à la fois indifférenciée et active, posée, de façon pragmatique, comme point de départ d'une articulation métaphysique ultérieure. Ce « glub » ou « ur-stuff » fait partie d'une réalité nouménale à laquelle nous n'avons pas accès et qui reste cependant une condition de possibilité d'un discours métaphysique centré sur les pouvoirs causaux « du » monde.

¹¹¹³ HARRÉ, Rom. « Dispositions and their Groundings », in *Varieties of Realism. A Rationale for the Natural Sciences*, *op. cit.*, p. 306 : « The affordances are not the dispositions of the glub itself, the ur-stuff. They represent what glub affords *in the context of a particular physically specified, material apparatus*. We have no idea and could have no idea how they are ultimately grounded, that is what glub properties ground them. They are ur-stuff affordances, not occurrent properties of the glub. » (Ma traduction adaptée. L'italique marque l'insistance de l'auteur).

¹¹¹⁴ HARRÉ, Rom. *A Metaphysics of Experiments*, *op. cit.*, p. 205 : « But these dispositions are explained by reference to the causal powers of the world. How the causal powers of the World are manifested is relative to the apparatus or technique employed. Nevertheless its use allows us to make the World display its powers in so far as this apparatus and not that calls them forth. What has the power, the World or the apparatus/World complex? In dynamicist terms the World has the power, but while it is the apparatus/World complex that affords the display, that is to which dispositions are ascribed. »

Selon Rom Harré, il y a deux façons de relier le concept d'« affordance » à celui d'émergence. La première, nous l'avons vu au chapitre cinq, utilise la complémentarité des « affordances » : une « propriété-affordance » est émergente *par rapport* à une autre « propriété-affordance ». Cette définition devient concevable dans la mesure où le recours simultané à des modes d'accès différents (instrumentaux, corporels ou cognitifs) est impossible parce qu'ils sont instrumentalement incompatibles ou cognitivement incommensurables. L'acte de coprédication est alors exclu. Il est impossible qu'un même échantillon se comporte à la fois comme une particule ou comme une onde, « *ceteris paribus* », écrit Harré. En effet, le dispositif qui « affine » un comportement de particules exclut d'utiliser, au même endroit et au même moment sur le même échantillon, le dispositif qui « affine » un comportement ondulatoire. De la même façon, une nanoprecipitation de certains ingrédients n'« affine » pas le même composé, avec la même taille et la même structure interne, selon que tel milieu associé ou tel autre, tel procédé ou tel autre, sont utilisés, etc. Ainsi est-il possible de conjoindre et d'unifier des perspectives complémentaires sans les réduire les unes aux autres.

Cette approche est compatible avec une définition ouverte et provisoire d'un corps compris dès lors comme la somme ou le faisceau de ses « affordances », seules connaissables, et rendant possible une définition du corps en termes d'opérations. De façon plus pragmatique, elle permet d'éviter les conséquences d'une radicalisation de l'opposition entre émergentistes et réductionnistes, tout en appelant à un approfondissement de la réflexion à propos de la construction, importante et urgente, d'un nouveau perspectivisme. Il a, bien entendu, été reproché à Rom Harré la perte, à laquelle Claudine Tiercelin fait référence comme je l'ai montré précédemment, de « ce quelque chose » qui fait le lien entre ces « affordances »¹¹¹⁵ ou « ex-stances ».

Olivier Massin dénonce l'incapacité dans laquelle nous plonge l'approche de Rom Harré à réidentifier l'objet derrière les « affordances » complémentaires. Massin affirme que nous avons besoin d'une « procédure indépendante du mode d'accès qui permet d'atteindre les pouvoirs causaux et les substances elles-mêmes »¹¹¹⁶. Massin a donc besoin d'une expérience-miroir pour atteindre un pouvoir défini par une « base catégoriale ». Je pense qu'il y a ici un malentendu profond qui souligne, à quel point, la nuance entre une disposition et une

¹¹¹⁵ MASSIN, Olivier. « Complementarity cannot resolve the emergence-reduction debate: Reply to Harré », *Synthese*, 151, 2006, pp. 511-517.

¹¹¹⁶ *Ibid.*, p. 515 : « We need a procedure-independent access to what binds those manifestations together, that is, to the powers (or substances) themselves. »

« affordance », que j'ai simplement développée à ma façon dans ce qui précède, a besoin d'être approfondie. Massin recherche un fondement comme d'autres recherchent un niveau fondamental. Il cherche l'objet sans le mode d'accès. Il cherche donc à réduire le divers à un *fundamentum*. Cette recherche fondationnelle est vouée à l'échec en chimie.

Ce qui fait le lien entre les « affordances » a un sens pragmatique et non pas ontologique ou métaphysique. Une matière, active et indifférenciée, peut être postulée en tant que guide qui permet d'innover et d'inventer de nouveaux modes d'accès et donc de manifester de nouvelles « affordances ». Ce lien est au plus une condition nécessaire au prolongement de l'aventure d'exploration qui suscite le renouvellement des pratiques en vue de résoudre de nouveaux problèmes, par exemple créer des mousses dépolluantes à base d'argile, un moteur à dihydrogène, une céramique biocompatible qui servira de prothèse, etc. Ce lien pragmatique permet aussi de classer les corps, de générer de nouvelles relations qui génèrent de nouveaux *relata*. Le lien vient après, il n'est pas posé immédiatement. Ce lien, justement, sera *stabilisé* par le truchement des démarches d'inter-comparaisons qui permettent la vérité d'un relatif en chimie, sans laquelle rien n'est possible en termes d'inférences.

Massin fait une autre remarque qui est, à mon sens, importante. Bohr se réfère à la complétude de son approche. La matière manifeste le comportement d'une onde ou bien d'une particule selon le contexte, mais ne peut manifester un autre type de comportement. Il postule donc une clause de complétude. Comment assurer une telle exhaustivité pour un corps en chimie ? C'est tout simplement impossible et certainement en contradiction avec la possibilité d'une définition ouverte et provisoire des corps qui est fondamentale pour penser l'émergence dans ce cadre d'activité. Je ne nie bien entendu pas ici que, pour l'heure, les corps chimiques peuvent se comporter soit comme des particules, soit comme des ondes, ce n'est pas la question. Le génie chimique et la synthèse côtoient les spectroscopies. Je m'intéresse en revanche aux autres conséquences que ce raisonnement, poussé à son terme, pourrait avoir. Imposer une telle clause en chimie reviendrait à nier la diversité des propriétés-caractérisations et donc à revenir à une définition non relationnelle des corps qui exclurait la pertinence du concept d'émergence dans ce cadre d'activité.

Comment justifier l'affirmation, faite par Rom Harré, que chaque couple de domaines biologie/chimie, médecine/psychologie, droit/psychiatrie, psychologie/neurosciences, est supposé définir une loi de complémentarité qui « exclut la contradiction » et qui « permet d'assurer une description complète de chaque frontière »¹¹¹⁷ ?

¹¹¹⁷ HARRÉ, Rom. « Resolving the emergence-reduction debate », *op. cit.*, p. 509.

Je ne sais pas comment garantir cette exhaustivité autrement qu'en signalant qu'elle est contingente, les « affordances » auraient pu être très différentes si nos modes d'accès instrumentaux et cognitifs étaient eux-mêmes différents, et relative à notre cadre actuel d'action. La chimie permet de montrer que cette clause d'exhaustivité n'est ni justifiable ni obligatoire. Elle est un postulat qui peut être défendu d'un point de vue pragmatique en ce qu'elle rend possible, à un moment donné, un choix juridique, thérapeutique ou sociétal, et permet de défendre des valeurs comme la dignité de la personne, la liberté de pensée, le respect de la vie, la défense de la biodiversité, que des raisonnements réductionnistes peuvent parfois mettre en danger. A un moment donné, notre connaissance négocie des perspectives différentes en vue de faire des choix qui entraînent des conséquences en termes de synthèses chimiques, d'orientation de recherches en biochimie, de défense juridique d'un handicap lié à un accident du travail ou une contamination, de contrôle des pollutions, etc.

Un autre problème, non relevé par Olivier Massin, se pose et qui est celui, difficile, inquiétant et embarrassant, d'une possible *trivialité* du concept d'émergence pensé à partir du concept d'« affordance ». Pour revenir à la chimie, si chaque « affordance » est inédite car liée à une interaction spécifique entre un corps et un mode d'accès, et si les « affordances » sont émergentes les unes par rapport aux autres car les complexes { appareils-méthodes-corps-milieu associé } sont différents et différemment stabilisés, alors le concept d'émergence perd son pouvoir de discrimination ; pouvoir sans lequel tout concept perd sa pertinence, sa « capacité à » créer une différence, à se situer à un « carrefour » de problèmes. Bref, le concept perd son statut « d'entité conceptuelle active ».

Ce problème est redoutable et menace tous les dispositifs conceptuels qui pensent le co-surgissement de relations et de *relata*, de structures biologiques et de la conscience, etc. C'est ici qu'une approche pragmatique s'impose et qu'une problématisation de la question de l'émergence doit être pensée, pratique par pratique, comme le suggère Isabelle Stengers. L'émergence pensée sur la base d'un perspectivisme est un concept vide s'il est coupé du travail des praticiens qui ne cessent, en tout cas en chimie, de négocier en permanence ce qu'un tout et ses parties signifient en lien avec un milieu extérieur. Oublier ces négociations, ne retenir que les perspectives, et ce même avec les meilleures intentions du monde, met en danger ce type d'émergence alors que ces mêmes perspectives peuvent permettre, bien au contraire, un débat enfin citoyen entre toutes les personnes concernées, par exemple, par la production inédite d'un OGM, les effets de certaines nanoparticules sur la santé, la synthèse d'un nouveau médicament.

Ce qui fait tenir ensemble ces perspectives-« affordances » est un problème dont l'enjeu reste à définir à chaque fois. Le concept d'émergence doit intégrer les démarches de stabilisation des praticiens et l'apparition de nouveaux problèmes. Pour ce faire, elle doit focaliser son attention, *non exclusivement sur un fondement situé en avant*, comme c'est le cas avec « l'ens commune », *mais aussi sur des perspectives en train de se faire*, sachant qu'il ne faut pas attendre qu'un désastre écologique ait eu lieu, qu'une personne ou qu'un collectif soit victime d'une injustice, pour penser. Le perspectivisme pensé en lien avec l'émergence ne doit pas être vidé de son sens, les « affordances » importent, elles changent la société, transforment les corps humains et non-humains, renouvèlent ou détruisent les niches écologiques, ouvrent ou rigidifient la pensée.

La trivialité est un danger, non une fatalité. L'ontologie devra apprendre à laisser des portes ouvertes à des intérêts pragmatiques qu'elle n'a pas perçus et qui ne constituent en rien pour elle des menaces. Enraciner le concept d'émergence dans les spécificités locales des pratiques humaines est un défi majeur pour la pensée contemporaine. Hilary Putnam a eu tort de renoncer au concept d'émergence en raison de sa prétendue trivialité, il aurait pu opter pour un réalisme pragmatique qui était compatible avec sa démarche philosophique¹¹¹⁸. Le sens a donné ou a redonné à ce concept est à réinventer à l'aune de ses conséquences pour le chimiste, le philosophe, le citoyen. Il est donc important de donner au concept d'émergence une dimension politique. La chimie peut contribuer à ce travail, je vais y revenir. Pour l'heure, analysons la deuxième façon de relier le concept « d'affordance » à celui d'émergence.

La deuxième approche consiste, selon Rom Harré, à qualifier une « propriété » d'émergente, lorsque la structure de l'entité fait qu'elle manifeste cette propriété alors que les parties en sont incapables, séparément. Définition somme toute classique qui rappelle les travaux des émergentistes britanniques, serions-nous tentés de croire. Et pourtant, cette ressemblance ne résiste pas à l'analyse, et une nuance de poids doit être ici signalée. La propriété en question est une « affordance », ce que j'ai appelé moi-même une « propriété-caractérisation » afin de me démarquer, je le rappelle, de toute interprétation réaliste, quelle qu'elle soit. Harré n'évoque pas, notons le, les notions d'irréductibilité et d'imprévisibilité du tout par rapport aux parties. Rien d'étonnant à cela car il s'agit précisément d'« affordances ». Dans des travaux récents, Rom Harré a montré qu'il existe deux sources d'erreurs méréologiques majeures qui mettent en danger les travaux scientifiques ou

¹¹¹⁸ EL-HALI, Charbel Niño & PIHLSTRÖM, Sami. « Emergence Theories and Pragmatic Realism », *Essays in Philosophy*, Vol. 3, Issue 2, 2002, Article 3.

philosophiques qui seraient insuffisamment attentifs. Ce sont ces mêmes considérations méréologiques qui empêchent justement le retour d'une discussion classique de l'émergence en termes de somme du tout par rapport à ses parties. Rappelons, une nouvelle fois, ces deux règles méréologiques de base : (1) ne pas attribuer à une partie un prédicat ou une propriété-caractérisation alors que l'un et l'autre n'acquièrent leur pertinence et leur sens qu'au niveau de l'entité envisagée, et ce par rapport à un mode d'accès ; (2) ne pas considérer que les corps produits par une interaction avec une entité sont des parties de cette entité¹¹¹⁹.

La présence du mode d'accès limite les inférences et impose de considérer ensemble les parties, le tout et la préparation technoscientifique, ce qui, reconnaissons-le, est très différent du raisonnement basé sur les « propriétés » intrinsèques défendu par les émergentistes britanniques. Les « affordances » sont les produits d'une interaction entre un équipement et le monde, mais bien souvent ne sont pas les constituants du complexe {appareil-monde} qui les « afforde », ni même certaines de ses « propriétés », et encore moins certaines de ses parties ou même un processus qui lui serait attaché ou propre. Les chimistes le savent bien, la nature des « affordances » peut différer du complexe qui est à l'origine de leur manifestation : il peut s'agir de produits différents du corps de départ et de l'instrument, de propriétés-caractérisations nouvelles, de processus inédits¹¹²⁰. Il n'y a pas de systématisme du lien entre la source et ce qu'elle « afforde ». En tant que grammaire d'interaction avec le monde, la méréologie se trouve toujours engagée dans la relation du faire et du connaître¹¹²¹.

Il est temps d'envisager une approche non ontologique de l'émergence, celle proposée par Michel Bitbol, et qui a été pensée à partir de la physique quantique. Mon but est d'interroger sa pertinence dans le cadre de la chimie et de procéder à des adaptations, si cela doit s'avérer nécessaire.

¹¹¹⁹ HARRÉ, Rom & LLORED, Jean-Pierre. « Mereology and Molecules », *Foundations of Chemistry*, July 2013, Volume 15, Issue 2, pp 127-144.

¹¹²⁰ *Ibid.*, voir en particulier la réflexion à propos des électrons et de leur apparente appartenance à la molécule de laquelle ils proviennent.

¹¹²¹ HARRÉ, Rom & LLORED, Jean-Pierre. « Mereologies as the Grammars of Chemical Discourses », *Foundations of Chemistry*, *op. cit.*

6.3 *Emergence et chimie : une voie non ontologique*

Michel Bitbol identifie, en premier lieu, puis dénonce une conception *asymétrique* des « niveaux d'organisation »¹¹²². De nombreuses analyses de l'émergence s'accordent à penser qu'il y aurait un niveau fondamental doté de particules, de corps ou de propriétés qui sont intrinsèques et un niveau, situé plus haut dans la hiérarchie des organisations existantes, dont nous connaissons uniquement des structures, des configurations. Bref, il y aurait un niveau fondamental qui contient tous les ingrédients du monde, authentique fondement de ce monde.

J'ai montré au début de ce manuscrit la circularité de certains raisonnements qui sont basés sur ce type de certitudes ou de prémisses. L'essentiel reviendrait, si nous nous en tenons à cette façon de poser le problème, à déterminer si, oui ou non, le niveau supérieur est autonome par rapport à son niveau-fondement. Répondre par l'affirmative revient à donner un caractère ontologique à l'émergence ; nier cette possibilité est équivalent à admettre une forme d'émergence qui serait, au plus, épistémique, conceptuelle ou computationnelle. Le niveau-fondement est semblable aux qualités premières de Locke alors que les niveaux-dérivés sont, comme les qualités secondes, uniquement *relatifs* aux modes d'accès instrumentaux ou cognitifs. Il y aurait l'être et le paraître, le volume dense et la surface lisse. Ces moyens d'accès sont en outre pensés comme étant insuffisamment élaborés pour rendre la détermination ascendante techniquement effective et complète alors qu'« en principe », elle serait, entièrement réalisable.

Michel Bitbol défend une position émergentiste non ontologique car il souhaite développer une philosophie ancrée dans le vécu. Pour ce faire, il a autant besoin de la notion d'émergence que de celle de rétrocausalité, en particulier s'il souhaite penser la conscience et les comportements psychosomatiques en alliant descriptions à la première et à la troisième personne¹¹²³.

Le problème, insiste Michel Bitbol, est que les résultats de la physique quantique invalident ce scénario fondationnaliste qui conduit à un dualisme des niveaux. Toute la question consiste à bien prendre la mesure des conséquences de la physique quantique. Résumons, sommairement, celles qui sont utiles au raisonnement de Michel Bitbol : (1) La

¹¹²² BITBOL, Michel. « Ontology, matter and emergence », *op. cit.*

¹¹²³ BITBOL, Michel. « Science as if situation mattered », *Phenomenology and the Cognitive Science*, 1, 2002, pp. 181-224. Pour une analyse plus fouillée de l'approche à la première personne proposée par Michel Bitbol, voir l'étude que la philosophe américaine Marina Banchetti-Robino et moi-même proposons : BANCHETTI-ROBINO, Marina & LLORED, Jean-Pierre. « Reality Without Reification: Philosophy of Chemistry's Contribution to Philosophy of Mind », in *An Oxford Handbook on the Philosophy of Chemistry*, FISHER, Grant & SCERRI, Eric (Eds.), Oxford University Press, Oxford, à paraître.

non-factorisabilité renverse le raisonnement basé sur la survenance ; (2) la notion de « propriété intrinsèque » laisse place à celle d' « observable relationnelle », constitutivement définie par un mode d'accès *inéliminable*, et formant des produits parfois non commutatifs ; (3) les nombres qui interviennent dans un hamiltonien sont des paramètres du système global incluant le mode d'accès et non les coordonnées de systèmes individuels ; (4) tous les niveaux sont configurationnels, aussi bien du point de vue de la mécanique quantique classique que de la théorie quantique des champs.

Ce qui apparaît, au final, c'est une stratification, non ontologique, des domaines d'objectivité constitués par des modes d'accès. La dualité des modes d'accès remplace la dualité ontologique. Cette approche resymétrisante rappelle le perspectivisme de Rom Harré basé sur la notion de conjonction d' « affordances » complémentaires, mais renonce toutefois à l'ontologie des pouvoirs causaux. Elle n'est en rien réaliste, quelles que puissent être par ailleurs la finesse d'analyse et la fertilité pour penser l'émergence apportées par le « policy realism » de Rom Harré.

Les déterminations de ces niveaux sont pensées comme intermédiaires « sur le continuum qui mène d'une connaissance partielle à une connaissance plus étendue du réseau de relations au sein duquel elles se codéfinissent »¹¹²⁴. Ainsi le « *monde des phénomènes physiques est de part en part privé de fondement (monadique)*. Ce dernier énoncé très fort ne signifie évidemment pas que *rien* n'existe (ce qui s'apparenterait à un nihilisme) ; seulement que le *processus* interactif global auquel nous participons avec nos relations cognitives ne doit se voir attribuer aucun niveau de base sur lequel tout le reste prendrait appui. »¹¹²⁵

Cette dernière phrase peut porter à confusion et laisser entendre que Michel Bitbol développerait, à l'instar par exemple de Richard Campbell et Bickhard Mark, une ontologie des relations ou des processus¹¹²⁶. L'accent porté dans son livre sur la dépendance mutuelle des relations et des *relata* lève cependant toute ambiguïté. Il invoque par ailleurs une double relativité de ces niveaux :

¹¹²⁴ BITBOL, Michel. *De l'intérieur du monde. Pour une philosophie et une science des relations*, op. cit., p. 665.

¹¹²⁵ *Ibid.*, pp. 659-660. L'italique marque l'insistance de Michel Bitbol.

¹¹²⁶ CAMPBELL, Richard. « A Process-based model for an interactive ontology », *Synthese*, 166, 2009, pp. 453-477. CAMPBELL, Richard, J. & BICKHARD, Mark, H. « Physicalism, Emergence and Downward Causation », *Axiomathes*, Vol. 21, No. 1, 2011, pp. 33-56, en particulier la page n°45 : « What our best contemporary physics reveals is that there are no elementary 'particles', elemental levels, or some such particulars; everything is composed of quantum fields, of various scales and complexity. (...) Quantum field theory shifts the basic ontology of the universe from micro-particles to quantum-fields-in-process. What have seemed to be 'particles' are now conceptualized as particle-like processes and interactions resulting from the quantization of field processes and interactions. »

« Il faut alors s’y résoudre : loin que les niveaux élémentaire et émergent soient donnés de manière indépendante, et qu’on doive secondairement identifier leurs rapports (de coexistence, d’épiphénoménalité, de survenance, ou de fusion), ils n’ont l’un et l’autre de consistance qu’à travers ces rapports. Ils dépendent à la fois de leur relation mutuelle de codéfinition, et des relations qu’ils entretiennent avec les instruments servant aussi bien à définir qu’à détecter leurs traits caractéristiques. »¹¹²⁷

Le raisonnement complet est le suivant¹¹²⁸. La multiplicité des modes d’accès ou d’intervention est en premier lieu reconnue. Ces modes participent activement à la définition et à la constitution de ces niveaux. Ce faisant, tous les niveaux définis par des modes d’accès s’identifient à des configurations relationnelles. Or les modes d’accès sont soumis à la condition de fournir des informations compatibles entre elles (d’un point de vue scientifique). Les niveaux d’organisation sont donc soumis, à leur tour, à une contrainte de compatibilité mutuelle. Ainsi sont-ils à la fois définis par un mode d’intervention mais aussi les uns par rapport aux autres. Les relations internes à chaque niveau et les relations entre niveaux sont donc subordonnées aux relations d’accès qui les définissent ou aux relations d’intervention qui les mobilisent. Au final, *les niveaux d’organisation qui émergent* [de ces interventions] *sont seulement objectifs* en un sens néokantien, puisqu’ils se trouvent constitués par les modes d’accès et d’intervention relatifs à un champ de pratiques donné, à un moment donné. Toute différence entre une émergence ontologique et une émergence épistémologique est donc dissoute. Comme le précise Michel Bitbol :

« Si tout le processus global est sans *fondement d’un bout à l’autre*, alors il peut y avoir une émergence sans propriétés émergentes. Non pas une émergence asymétrique des propriétés de haut niveau par rapport aux propriétés plus fondamentales, mais *une co-émergence symétrique* de caractéristiques microscopiques du niveau inférieur et du comportement du niveau supérieur. Non pas une émergence de propriétés absolues d’un niveau d’échelle supérieure par rapport à des propriétés absolues d’un niveau d’échelle inférieure, mais des émergences de phénomènes qui sont *co-relatives*. »¹¹²⁹

La dépendance mutuelle des relations et des *relata* en chimie ; la participation active du mode d’intervention à la constitution des corps et de leurs « propriétés-caractérisations », et

¹¹²⁷ BITBOL, Michel. *De l’intérieur du monde. Pour une philosophie et une science des relations*, *op. cit.*, p. 669.

¹¹²⁸ *Ibid.*, pp. 669-670.

¹¹²⁹ BITBOL, Michel. « Ontology, matter and emergence », *op. cit.*, pp. 304-305 : « If the whole process is *groundless throughout*, then there may be emergence without emergent properties. Not asymmetric emergence of high-level properties out of basic properties, but *symmetrical co-emergence* of microscopic low-level features and high level behavior. Not emergence of large scale absolute properties out of small scale absolute properties, but *co-relative* emergence of phenomena. » (Il s’agit de ma traduction, l’italique marquant l’insistance de Michel Bitbol).

donc la définition opératoire de ces mêmes corps ; la dépendance du type de parties et de tout par rapport au milieu associé, à l'instrument et au procédé ; la dépendance mutuelle de l'analyse et de la synthèse, et souvent de la recherche et du développement ; la négociation sans cesse reformulée des atomes, des noyaux, des « fragments », des molécules et du milieu associé en chimie quantique ; la stabilisation de ces mêmes rapports en analyse qualité ; bref la permanence de raisonnements à trois niveaux ; la complémentarité des niveaux de calculs DFT ; le sens pragmatique de la clause *ceteris paribus* dans ce cadre d'activité ; tout en chimie laisse une porte ouverte à une version non ontologique de l'émergence. Dans ce contexte, c'est bien l'expression de « propriété-caractérisation » qui devient pertinente et non celle d'« affordance », car il s'agit de focaliser l'attention non pas sur une réalité du complexe {appareil-monde}, ce qui serait contradictoire avec l'objectif, mais bel et bien sur un ensemble de pratiques performatives provisoirement stabilisées.

Il est clair que l'étude des pratiques chimiques apporte des arguments de poids à l'approche de Michel Bitbol qui, pour l'heure, ne fait pas référence à la chimie en dehors de quelques rares exemples isolés. Il est très étonnant de constater qu'une science des substances et de leurs transformations permet d'aboutir à certaines conclusions proches de celles où parvient la physique quantique qui est une science hautement abstraite. Ce résultat est contingent, ni plus ni moins, et dépend en l'occurrence d'interprétations du formalisme quantique et des pratiques chimiques. Cette version non ontologique appelle toutefois quelques réflexions.

Premièrement, elle se heurte, tout comme l'approche de Rom Harré, à la question de la trivialité qui rattrape, je l'ai signalé, toutes les définitions de l'émergence proposées par le biais des pratiques, des modes d'accès instrumentaux et cognitifs, incompatibles et incommensurables. La prolifération des rapports de co-émergence affaiblit la portée discriminatoire et l'intérêt du concept. La justification devra être extérieure à l'approche et de nature pragmatique. Ce qui fait que le concept d'émergence garde sa pertinence renvoie aux conséquences positives qu'il implique pour la poursuite de la recherche, la construction d'un mode commun, la traduction de vécus. Imaginons les conséquences de son retrait. Comment penser alors la conscience, la somatisation, la vie, la liberté d'agir, nos valeurs, nos « faits » ? D'où l'intérêt, dans le cas des travaux de Michel Bitbol, d'une approche à la fois néokantienne et pragmatique que l'auteur lui-même revendique, mais pour d'autres raisons. La trivialité est levée dès lors que l'émergence pose localement problème et qu'elle devient un enjeu où le tout, ses parties et le milieu associé s'entre-définissent. Solution que contient, à sa façon, l'approche bitbolienne.

Deuxièmement, il est tout à fait pertinent de se demander comment Michel Bitbol parviendra à concilier une épistémologie relationnelle « naturalisée » avec une épistémologie néokantienne *dans le cadre de la chimie*. Le défi est ouvert. Pour ce faire, il sera nécessaire de développer une épistémologie à partir des pratiques chimiques et non de puiser dans la chimie de simples exemplifications. La métachimie et la méréologie pourront, peut-être, l'y aider au même titre que la pensée du bouddhiste Madhyamaka à laquelle il fait souvent référence. Il s'agira de penser le procès, sachant que la chimie contribue à redéfinir la frontière entre le naturel et l'artificiel, comme n'a cessé de le rappeler Bernadette Bensaude-Vincent. Les corps nouveaux agissent sur le monde et le transforment. Cette technoscience, je l'ai indiqué en m'aidant des travaux de Gilbert Hottois, renvoie à une possible technicisation-opérationnalisation du monde, et non à une simple « naturalisation ». Bref, une discussion sur le type de naturalisation et son sens dans un cadre épistémologique devra être conduite.

Michel Bitbol a pour l'instant fondé son « épistémologie relationnelle naturalisée » sur la physique quantique et les sciences cognitives et, en particulier, pour ces dernières, sur les travaux de Varela. Ces domaines lui permettent de s'affranchir des schémas ontologiques préconstitués et de développer son approche en termes de codéfinition des *relata* et des relations. La chimie pourrait l'y aider aussi, même si elle subvertit la notion de nature et appelle à un autre type de relation entre le faire et le savoir.

Par ailleurs, après tout ce qui a été décrit dans ce manuscrit à propos du travail des chimistes, de cette prolifération des détails, de cette impossibilité de développer, soyons clairs, une philosophie transcendantale dans un cadre chimique ou métachimique, comment même oser, sans perdre toute cohérence, proposer une mise en relation entre une approche de l'émergence qui se veut, à juste titre, une ramification subtile du travail de Kant et la chimie ? Ce projet est-il simplement fou ?

Je ne le pense pas car Michel Bitbol défend, après tout, une version souple de néokantisme qui met en scène un *a priori* historicisé et relatif à un cadre de pratique particulier, à un type de recherche. Les pratiques chimiques sont aussi en partie normatives, et au-delà même de leur normativité, dépendent de présuppositions locales qui stimulent, orientent, et rendent possibles des recherches. Il sera nécessaire d'investiguer les pratiques locales, en particulier celles de stabilisation des résultats, pour identifier ces présuppositions, des invariants, leurs significations et leur rôle heuristique. Restera ensuite à articuler ces deux épistémologies de façon dynamique dans ce nouveau contexte.

Il reste à évoquer un dernier point afin de penser cette mise en relation. Michel Bitbol utilise, et cela n'est en rien surprenant, une autre approche de la causalité pour déployer la

version non ontologique de l'émergence sur la base d'une redéfinition de la rétrocausalité. Il ne s'agit pas d'une causalité efficiente entre niveaux préconstitués mais d'une causalité liée à une intervention, bref il fait référence la « théorie interventionniste de la causalité », développée, entre autres, par le philosophe wittgensteinien Georg Henrik Von Wright¹¹³⁰.

Michel Bitbol rappelle d'abord que Galilée lui-même définissait une cause comme ce qui, une fois posé, conduit à un effet alors que sa suppression implique également celle du même effet¹¹³¹. Que signifie qu'une configuration A cause une configuration B ? Cela revient à dire que : (1) lorsque la configuration A est réalisée par quelque moyen que ce soit, B est instanciée avec une probabilité p ; (2) lorsque A n'est plus réalisée ou disparaît, B n'est plus instanciée ou est instanciée avec une probabilité p' inférieure à p. Altérer une configuration revient à la perturber par une action venant de l'extérieur. Que deviennent les causalités ascendantes et descendantes dans ce cadre ?

Quand un antécédent de plus haut niveau a été produit par un instrument capable d'altérer des structures macroscopiques, certains phénomènes élémentaires sont ultérieurement observés, avec une certaine probabilité p, par un autre dispositif respectant les réquisits d'une exploration microscopique. Quand cet antécédent n'est pas ou plus instancié car l'instrumentation est désactivée, le groupe de phénomènes n'est plus mis en évidence par l'autre instrument. Telle est la définition de la causalité descendante dans ce cadre interventionniste, sachant qu'il suffit d'inverser ce schéma du bas vers le haut pour définir la causalité ascendante¹¹³².

Tout cela est fort cohérent avec le rôle que joue tout mode d'accès dans la définition et la constitution d'un niveau d'exploration. Nous retrouvons la dualité, non pas de niveaux définis intrinsèquement, mais celle des modes d'intervention, sachant que ces modes peuvent très bien être incompatibles entre eux. L'ampleur, l'échelle et la précision de l'action dépendent de la résolution de l'outil d'exploration qui a été choisi pour réaliser cette tâche, et non de quelconques ingrédients, provenant tant du corps étudié que de l'instrument utilisé, et qui préexisteraient à cette action¹¹³³. Ce propos reste, étonnamment, pertinent en chimie !

Lorsque vous changez un solvant ou lorsque vous modifiez la structure de la dichloro-s-tétrazine par le biais d'une réaction chimique, bref lorsque vous agissez à une « grande » échelle d'action, il est possible de mesurer ultérieurement des modifications dans l'émission de fluorescence en utilisant un fluorimètre de résolution adaptée à ce type d'échelle

¹¹³⁰ VON WRIGHT, Georg H. *Causality and determinism*, Columbia University Press, New York, 1974.

¹¹³¹ Galilée cité par Michel Bitbol dans le texte *Downward Causations Without Foundations*, op. cit., p. 6.

¹¹³² BITBOL, Michel. *Downward Causation Without Foundations*, op. cit.

¹¹³³ BITBOL, Michel. *Ontology, Matter, and Emergence*, op. cit., pp. 305-306.

intramoléculaire ou une modification du spectre infrarouge reliée à des modes de vibrations internes à la molécule. Reste ensuite à corréliser ces actions différentes et à stabiliser des résultats pour les rendre intelligibles, *ceteris paribus*.

Lorsque vous modifiez une fonctionnelle ou une base de calcul lors d'un calcul DFT dans le but d'intégrer à la description un effet de diffusion locale, un effet de polarisation, ou tout autre effet microscopique, vous pouvez faire converger le calcul qui agit à l'échelle globale de la molécule et qui peut, le cas échéant, inclure le milieu associé. Si vous ne faites pas cette modification, le calcul continuera à diverger jusqu'à ce que vous apportiez une modification judicieuse qui est le fruit de votre savoir-faire¹¹³⁴.

Les modes d'accès cognitifs et expérimentaux sont d'une importance cruciale en chimie. Les calculs en chimie quantique et les synthèses chimiques aussi bien dépendent de niveaux d'intervention (niveaux de calcul, niveaux d'accès, niveaux d'action, niveaux d'analyse). L'émergence, les causalités descendante et ascendante, sont, dans ce contexte, des concepts entièrement relationnels et opératoires. Un raisonnement basé sur la chimie permet en outre, comme je l'ai montré, de prendre le contrepois à tous les arguments de Kim à propos des versions, synchronique et diachronique, de la causalité descendante.

Il n'est pas question de cause efficiente mais d'interventions et de relations, sachant que *relata* et relation comptent et prennent sens ensemble. Un niveau n'altère pas l'autre par l'intermédiaire d'une chaîne causale linéaire qui se propage de l'un à l'autre. Il contraint seulement la gamme des évolutions possibles de l'autre, évolutions que nous mesurons sous la forme de « propriétés-caractérisations ». *La cause n'est pas autonomisée, elle est mise en avant dans le cadre d'un procédé performatif et est même constituée par le mode d'accès*. A la notion d'observable en physique quantique correspond celle de « propriété-caractérisation » dans un cadre non ontologique lié à la chimie. Nous faisons comme si une cause efficiente agissait entre les niveaux pour répondre à notre besoin d'unification de l'expérience. Cette recherche d'unité est une condition de possibilité de l'expérience, non un trait du monde, Kant n'a jamais cessé de nous le rappeler.

Cette approche est vraiment intéressante d'un point de vue philosophique et trouve dans les pratiques chimiques une consistance nouvelle qui peut permettre, en retour, d'approfondir sa base conceptuelle et argumentative. Pour autant, et pour aussi corrélationnistes qu'ils soient ou aussi pragmatiques qu'ils savent l'être, les chimistes, au même titre que de nombreux autres scientifiques dans leur ensemble, ne pourront pas se satisfaire de cette causalité. Elle

¹¹³⁴ LLORED, Jean-Pierre. *Emergence and quantum chemistry*, *op. cit.*

est tout simplement inacceptable du point de vue des objectifs des sciences contemporaines car les métaphysiques qui sont associées à ces préparations scientifiques procèdent encore, pour l'essentiel, par réification des choses ou des processus. En ce sens, l'approche de Michel Bitbol pourrait accompagner une réforme profonde de la pensée qui me paraît nécessaire pour penser les technosciences.

Il est temps à présent d'aborder un ultime point, et non des moindres, dans la mesure où il n'est pas discuté ni même pensé par les partisans de l'émergence ou de la réduction. Il est question de la dimension politique qu'une réflexion, qui cherche à mettre en relation l'émergence à la chimie, ne peut manquer d'apporter à ce concept, sans prendre le risque de se discréditer elle-même en se coupant du vécu des gens. Il ne *doit* pas être possible, ni acceptable, de penser comme si la pensée était coupée de la société, de ses enjeux, de ses espoirs et, surtout, de ses souffrances. Or les corps chimiques nouveaux agissent sur le monde et leurs conséquences sont nombreuses, positives comme négatives. Penser l'émergence n'est pas un simple jeu intellectuel, aussi élégant et cohérent soit-il. Penser concerne nos vies, nos besoins, nos intérêts, nos valeurs et nos espérances. Ouvrons à présent cette autre porte.

6.4 La dimension politique du concept d'émergence et la chimie

La définition, ouverte et provisoire, d'un corps a des *conséquences* philosophiques, métaphysiques, scientifiques et politiques, majeures. Nous avons exploré le sens que pouvaient prendre les trois premiers adjectifs de cette liste en lien avec la question de l'émergence, mais pas le sens que peut avoir le dernier, « politiques », pourtant aussi important que les autres.

D'un corps chimique, nous ne connaissons que certaines « propriétés-caractérisations », « affordances », ou « habitudes d'action », selon la façon avec laquelle le concept d'émergence est pensé à partir de la chimie. Ces caractérisations relationnelles sont toutes stabilisées dans des cadres opératoires sophistiqués parce qu'elles *nous* intéressent. Ce « nous » implique en premier lieu les chimistes et leurs créanciers, et devrait intégrer toujours davantage la société toute entière : l'agriculteur, le médecin, le malade, les décorateurs, les sportifs, le citoyen lambda, bref tout acteur qui utilise, à des degrés divers, ces corps. Mais pas seulement ! Ce « nous » devrait impliquer également, indirectement bien entendu, les non-humains sans lesquels, comme l'a montré Bruno Latour, nos collectifs perdraient toute consistance.

Or la production d'un nouveau corps déclenche la possibilité de nouvelles transformations qui déclenchent, à leur tour, l'apparition de nouveaux corps, et ainsi de suite. Nous ne maîtrisons pas, je l'ai dit, la distribution et l'action sur le globe et dans l'atmosphère de ces corps. Ils ont été disséminés dans les rivières¹¹³⁵, les nappes aquifères, les glaces des pôles, les mers, lacs et océans, le sol et les profondeurs de la terre, l'air, les corps des humains et des non-humains. Ils ont été répandus sous de multiples formes et états, collectifs distribués et dispersés ou amas de quelques nanocomposés, solides, liquides, gaz, gels ou colloïdes, fluides à l'état supercritique, plasmas, cristaux liquides, et autres formes hybrides et hétérogènes que nous sommes en train de créer au laboratoire. Ils agissent à de multiples échelles d'espace et de temps, diffusent inlassablement à travers les roches et nos membranes organiques, ils modifient des temporalités locales, bref, ils changent le monde et ses différentes niches écologiques. Ils touchent indifféremment tous les « Umwelt » mais aussi bien les non-vivants. *L'introduction de cette nouveauté génère une gamme de possibilités relationnelles qui nous dépasse et qui n'est pas sans conséquences sur nos collectifs.* Bref, l'émergence relationnelle, qu'elle soit pensée dans un cadre réaliste ou non ontologique, qu'elle importe, pose un problème *fondamental* en termes des conséquences qu'elle implique pour les formes de vie et les formes « inertes ». *Le fondamental n'est pas derrière, mais devant.* Comme l'écrit Joachim Schummer :

« Avec chaque production d'une nouvelle substance, l'étendue du non-savoir augmente considérablement, du fait à la fois du nombre de propriétés indéterminées de la nouvelle substance et de l'ensemble des réactions chimiques qu'elle aura avec les substances déjà existantes. »¹¹³⁶

Or, toujours, les impacts environnementaux et sanitaires de ces corps ne sont pas connus, et ne peuvent l'être exhaustivement, puisque nous ne pouvons explorer toutes les relations possibles qui participent à leur constitution. En ce sens, la chimie est une source permanente de création d'inconnu. Nous commençons à peine, je l'ai indiqué, et ce non sans grandes difficultés, à stabiliser, par inter-comparaisons, la notion de « toxicité relative » de certains corps, les uns par rapport à d'autres. Ces échelles sont relatives à des corps de référence qui répondent eux-mêmes à des choix et à des intérêts, et dont nous pourrions interroger, nous

¹¹³⁵ AUBERTOT, Jean-Noël, BARBIER, Jean-Marc, CARPENTIER, Alain, GRIL, Jean-Joël, GUICHARD, Guichard, LUCAS, Philippe, SAVARY, Serge, VOLTZ, Marc & SAVANI, Isabelle. *Pesticides, agriculture et environnement – Réduire l'utilisation des pesticides et en limiter les impacts environnementaux – Synthèse du rapport d'expertise – Expertise scientifique collective INRA – CEMAGREF*, Paris, Décembre 2005.

¹¹³⁶ SCHUMMER, Joachim. « Ethics of Chemical Synthesis », *HYLE - International Journal for Philosophy of Chemistry*, 7 (2), 2001, pp. 103-124, p. 110 : « With every production of a new substance, the scope of nonknowledge increases tremendously, by the number of undetermined properties of the new substance as well as by all chemical reactivities of the already existing substances with the new one. » (Ma traduction).

l'avons vu avec le problème des « matrices blanches » en chimie analytique, la signification. Nous sommes en train de mettre au point des couplages de méthodes hétérogènes, chimiques, toxicologiques et biochimiques, pour fonder des pratiques écotoxicologiques « robustes ». Les modes d'accès que nous fabriquons constitueront de nouveaux niveaux dans la co-émergence sera porteuse de sens, et nous donnera, *peut-être*, les moyens de penser la production d'une chimie effectivement verte ou durable. Comme l'écrit Olivier Godard :

« En raison du nombre massif de nouvelles substances chimiques introduites dans les écosystèmes, ce processus créatif engendre une imprévisibilité croissante des changements environnementaux. Inventer une nouvelle substance et la mettre sur le marché revient à créer de nouvelles possibilités imprévisibles de dommages à l'environnement et à la santé publique, ce qui ne peut qu'accroître les difficultés à exercer de façon fiable un contrôle *a priori* de ces dommages. Il y a là une source légitime de préoccupation : la chimie est l'un des facteurs majeurs qui rendent notre monde imprévisible. Il n'y a pas de meilleure justification à l'exigence de soumission des fruits de l'innovation chimique à des procédures rigoureuses de contrôle public et à la volonté de placer ces procédures sous l'égide du PP [Principe de Précaution]. »¹¹³⁷

Résumons notre raisonnement avant de proposer notre conclusion :

- (1) Les corps chimiques sont définis et constitués par leurs modes d'accès. Leur définition opératoire est toujours ouverte et provisoire.
- (2) Or, ils ont été disséminés partout sans que leurs effets sur l'environnement et la santé aient été testés, sachant en outre que nous commençons *à peine* à disposer de méthodes pour évaluer leur écotoxicité relative.

Conclusion :

- (3) Le concept d'émergence, pensé en lien avec la chimie, pose *donc* un problème politique et a, en ce sens, une dimension politique.

Je tiens à terminer cette thèse comme je l'ai commencée, c'est-à-dire en proposant des arguments précis. La notion de risques chimiques pose problème pour la construction d'un monde commun. Permettez-moi donc d'expliquer ma conclusion en prenant pour appui un dernier exemple, celui de la réglementation REACH¹¹³⁸, entrée en vigueur en Europe le 1^{er}

¹¹³⁷ Godard, Olivier. « Le principe de précaution et les risques chimiques », in *La chimie, cette inconnue ?*, Jean-Pierre Llored (Dir.), Hermann, Paris, à paraître en 2014.

¹¹³⁸ REACH signifie en anglais : « **R**egistration, **E**valuation and **A**uthorisation of **C**hemicals ».

juin 2007, et conditionnant l'enregistrement, l'évaluation, et l'autorisation de la mise sur le marché de produits chimiques¹¹³⁹.

Faisons, en premier lieu, quelques rappels du cadre législatif. En mars 2005, le Congrès français a adossé une Charte de l'environnement à la Constitution, donnant ainsi une *valeur* constitutionnelle à l'objectif de protection de l'environnement et exigeant que les politiques publiques promeuvent un développement durable. L'article 5 définit les obligations des autorités publiques en termes d'application du principe de précaution :

« Lorsque la réalisation d'un dommage, bien qu'incertaine en l'état des connaissances scientifiques, pourrait affecter de manière grave et irréversible l'environnement, les autorités publiques veillent, par application du principe de précaution et dans leurs domaines d'attributions, à la mise en œuvre de procédures d'évaluation des risques et à l'adoption de mesures provisoires et proportionnées afin de parer à la réalisation du dommage. »

Deux textes principaux exposent la doctrine de l'Union Européenne sur le principe de précaution : la communication présentée par la Commission en février 2000 et la résolution adoptée par les chefs d'Etat et de gouvernement européens au Sommet de Nice en décembre 2000¹¹⁴⁰. Voici deux réquisits importants de cette doctrine :

« (1) Les pouvoirs publics ont la charge d'organiser l'évaluation des risques, qui devrait être conduite de manière indépendante et transparente sur une base pluridisciplinaire ; ils doivent encourager la tenue de débats ouverts et le recours à des procédures contradictoires d'instruction des dossiers. Les rapports publics d'évaluation des risques qui en résultent doivent autoriser la mention des positions minoritaires maintenues après délibération. (2) Les mesures prises sur la base du PP devraient être réexaminées périodiquement à la lumière de l'évolution des connaissances scientifiques. À cette fin, les mesures prises devraient faire l'objet d'un suivi systématique pour en repérer les effets. Parallèlement des recherches devraient être réalisées afin de réduire le niveau d'incertitude. »

¹¹³⁹ Je m'appuie ici sur les travaux d'Olivier Godard cités *ut supra*, ceux produits par Sylvain Caillol à propos de l'analyse du cycle de vie des produits (texte intitulé *L'analyse de cycle de vie et l'écoconception : outils d'innovation pour une chimie industrielle soutenable*), et ceux proposés par Laura Maxim et Isabelle Rico-Lattes à propos de la chimie durable (texte intitulé *Sustainable Chemistry*). Je leur ai explicitement demandé de développer ces points dans le cadre des deux ouvrages que j'ai eu la chance de diriger pendant cette thèse. L'un déjà publié, *The Philosophy of Chemistry : Practices, Methodologies, and Concepts* ; l'autre, *La chimie, cette inconnue ?*, à paraître en 2014. Mon souci était d'ouvrir des études précises et documentées sur les risques chimiques, le principe de précaution et la chimie, les outils conceptuels de la chimie durable, et la fabrication des réseaux de cette chimie durable/verte. Eléments qui, je l'espère, pourront s'avérer utiles et stimuler de futures études en philosophie et en histoire de la chimie.

¹¹⁴⁰ Commission européenne, *Communication sur le principe de précaution*, COM (2000) 1, Bruxelles, 2 février 2000. Conseil européen, « Résolution du Conseil sur le Principe de Précaution », in *Conclusions de la Présidence, Conseil Européen de Nice*, Annexe III. Nice, 7-9 décembre 2000.

Pour faire apparaître clairement la dimension politique du concept d'émergence, je vais analyser la réglementation à l'aune du principe de précaution. Pour ce faire, définissons chacun des termes enregistrement, évaluation et autorisation.

L'enregistrement concerne tous les corps chimiques destinés au marché dont la production est au moins égale à une tonne par an et par producteur. Les producteurs et importateurs doivent fournir les informations permettant d'identifier et de caractériser les corps en termes de « propriétés » et d'usages et sont tenus de spécifier les niveaux de production et de vente envisagés. Si la production dépasse le seuil de dix tonnes par an et par producteur, ils sont obligés de présenter un rapport de sécurité chimique indiquant clairement les résultats des études toxicologiques et les conditions d'une utilisation sécurisée de ces corps. L'accent doit être mis systématiquement sur les propriétés de persistance, la bioaccumulation et la toxicité (PBT). Tout corps entrant dans ces catégories doit faire l'objet d'une évaluation supplémentaire de l'exposition aux dangers et d'une caractérisation du risque.

L'évaluation est menée par les États membres selon les directives et les critères proposés par la nouvelle Agence européenne des produits chimiques. Elle a pour but de vérifier la qualité des analyses et des résultats présentés par les pétitionnaires et de déterminer le statut réglementaire qui doit être accordé à ce type de corps, en particulier ceux devant être répertoriés « dangereux ». Les États membres font ensuite des propositions de classification à l'Agence Européenne pour l'Environnement qui les examine en faisant appel à trois comités (évaluation des risques ; analyses socio-économiques ; représentation des États membres), avant de transmettre les propositions définitives à la Commission Européenne.

L'autorisation de mise sur le marché repose sur l'évaluation et dépend de la dangerosité et des quantités impliquées. Les produits dangereux doivent être interdits en raison de leur dangerosité, à moins que les pétitionnaires ne démontrent que les avantages d'utilisation pour la société sont bien plus élevés que les dommages possibles pour la santé publique et l'environnement.

4300 corps produits en quantités supérieures à 10 000 tonnes par an et par producteur ont été enregistrés en 2010. Les autres dates limites prévues pour les autres catégories sont 2013 et 2018. La priorité est accordée à l'examen et aux décisions d'autorisation des corps « extrêmement préoccupants », c'est-à-dire persistants, bioaccumulables, toxiques, mutagènes, cancérogènes et reprotoxiques.

La réglementation REACH est-elle compatible avec le principe de précaution qui contraint l'action politique des états ?

Comme le principe de précaution, la réglementation REACH considère que l'incertitude n'est pas un motif valable pour différer toute intervention réglementaire dans un but de sécurité. Cette réglementation permet de « trier » les produits chimiques à partir d'évaluations combinant l'identification de possibles impacts et certaines caractéristiques des corps. Ce faisant, ces derniers sont destinés à faire l'objet d'un traitement réglementaire avant que tout dommage ait pu être observé. Il faut néanmoins garder à l'esprit l'évolution des pratiques de stabilisation et des méthodes et donc ajuster ces évaluations continuellement, ce qui n'est pas forcément le cas actuellement dans le cadre de la réglementation et qui est pourtant un des réquisits essentiels, que j'ai nommé réquisit (2), du principe de précaution¹¹⁴¹.

Tout comme ce principe, le dispositif REACH réaffirme le rôle essentiel de l'expertise scientifique dans l'évaluation des niveaux de risques et des degrés de sécurité liés à l'usage des corps chimiques. Il s'agit bel et bien de fonder l'évaluation sur une évaluation scientifique robuste qui est ensuite soumise aux avis « des parties prenantes ». De plus, si un produit chimique s'avère difficile à remplacer et pourrait procurer des avantages importants à la société, un bilan en termes de menaces et d'avantages doit être conduit afin de déterminer « la meilleure issue administrative » à donner. Cette démarche fait écho, selon Olivier Godard, et ce au moins partiellement, à l'idée centrale de proportionnalité de toute démarche de précaution¹¹⁴².

C'est ici, néanmoins, que la dimension politique d'un concept d'émergence pensé avec la chimie prend, en première instance, toute sa pertinence. Car si l'émergence des corps chimiques change le monde et nécessite des politiques du risque adaptées et indispensables à la « construction d'un monde commun », objectif par excellence du politique selon Isabelle Stengers et Bruno Latour, « les parties prenantes », « la meilleure issue administrative », ne donnent pas la parole à bon nombre d'acteurs de la société pour lesquels néanmoins tel ou tel problème lié à la mise sur le marché de ces produits chimiques importe. Il y a certes trois comités au sein de l'Agence Européenne pour l'Environnement et les experts désignés par les états membres pour vérifier le rapport proposé par les entreprises, mais la plupart des acteurs de la société sont absents de ces débats, ce qui ne respecte pas le réquisit (1) précédent.

¹¹⁴¹ VLEK, Charles. « Judicious management of uncertain risks: II. Simple rules and more intricate models for precautionary decision-making », *Journal of Risk Research*, 13 (4), 2010, pp. 545-569.

¹¹⁴² GODARD, Olivier. « Le principe de précaution et les risques chimiques », *op. cit.*

Des stratégies peu démocratiques, différentes selon les pays, se sont mêmes développées et influencent les rapports entre les médias, l'opinion publique, les politiques, les ONG, et les scientifiques¹¹⁴³. Or, comme l'écrit Isabelle Stengers :

« Etre capable de se situer, de situer ce qu'on sait, de le lier activement aux questions que l'on fait importer et aux moyens mis en œuvre pour y répondre, implique d'être redevable à l'existence des autres, de celles et de ceux qui posent d'autres questions, font importer autrement une situation, qui peuplent un paysage sur un mode qui en interdit l'appropriation au nom de quelque idéal abstrait que ce soit. »¹¹⁴⁴

Ce faisant, il s'agit de « civiliser les sciences » et de penser la création d'une « écologie politique » qui « fait entrer les sciences en démocratie », pour parler avec Isabelle Stengers et Bruno Latour. L'émergence pensée à partir de la chimie amène inévitablement à interroger nos façons de construire un monde commun en étant confrontés aux risques liés à notre participation active au monde. Comme le rajoute Isabelle Stengers :

« Des scientifiques civilisés seraient les premiers à affirmer que la fiabilité de leurs résultats, mais aussi de la compétence des collègues qui l'ont vérifiée par objections et mises à l'épreuve, est relative au milieu purifié et bien contrôlé du laboratoire, c'est-à-dire située sur un mode qui n'a rien de robuste. Ce qui a été ignoré ou éliminé au laboratoire attend à sa porte et tout « changement de milieu » impose donc, si une quelconque fiabilité doit être reproduite, le tissage de nouveaux rapports, impliquant tous ceux qui sont concernés et peuvent donc, par leurs objections, faire exister activement la différence entre ce milieu et le laboratoire. (...) En d'autres termes, une science enfin civilisée demanderait des scientifiques capables d'abandonner le « grand partage » entre le point de vue scientifique et le reste, qui serait valeurs subjectives ou facteurs contingents, des scientifiques capables de reconnaître ceux et celles à qui ils ont affaire comme porteurs de préoccupations qu'aucun jugement *a priori* ne doit faire taire, capables enfin de prendre part avec eux à la réinvention de la valeur qui sera éventuellement reconnue à ce qu'ils proposent. »¹¹⁴⁵

La réglementation REACH renvoie à la question politique de la création de rapports entre citoyens. Les corps chimiques entraînent avec eux une « longue chevelure de conséquences inattendues qui viennent hanter le collectif en l'obligeant à se reprendre »¹¹⁴⁶, pour parler avec Bruno Latour. Créer une maison commune, un « oikos », écrit-il, en se référant implicitement

¹¹⁴³ NILSON, Robert. « Control of chemicals in Sweden: an example of misuse of the precautionary principle », *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 57, 2004, pp. 107-117. SUNSTEIN, Cass. *Laws of Fear – Beyond the Precautionary Principle*, Cambridge University Press, Cambridge (RU), 2005. LOFSTEDT, Ragnar, BOUDER, Frédéric, WARDMAN, Jamie & CHAKRABORTY, Sweta. « The changing nature of communication and regulation of risk in Europe », *Journal of Risk Research*, 14 (4), 2011, pp. 409-429.

¹¹⁴⁴ STENGERS, Isabelle. *Une autre science est possible ! Manifeste pour un ralentissement des sciences*, Les Empêcheurs de Penser en Rond, La Découverte, Paris, 2013, p. 49.

¹¹⁴⁵ *Ibid.*, pp. 130-131.

¹¹⁴⁶ LATOUR, Bruno. *Politiques de la nature. Comment faire entrer les sciences en démocratie*, op. cit., pp. 256-257.

à Aristote, demandera la mise en place d'un débat citoyen fort dont Latour propose un modèle d'organisation qui fait travailler ensemble les scientifiques, les politiques, les économistes et les moralistes¹¹⁴⁷. La question de la prise en compte des acteurs est évidente, et touche toutes les démarches d'expertise scientifique dès lors que la société est touchée par la production, la distribution, le transport et la dissémination des produits des sciences dans notre quotidien. Le premier réquisit du principe de précaution que j'ai rappelé fait peser cette obligation sur les états membres de l'Union Européenne. Le chemin à construire pour actualiser cet objectif demandera beaucoup d'efforts, sachant que sa fabrication reste, en outre, bien incertaine. Il faudra que nous apprenions à penser les valeurs et les « faits » ensemble. Cela ne signifie pas, il est nécessaire de le rappeler, de remettre en question le travail scientifique, toujours aussi précieux, mais bien de le soutenir, à condition que soit ouverte la porte aux autres types de véridiction. La vérité du relatif engage cette coexistence des faits et des valeurs, elle n'est en rien synonyme d'une relativité de la vérité.

Poussons, en revanche, un petit peu plus loin l'exemple de la réglementation REACH pour finir de mettre en évidence la dimension politique inévitable du concept d'émergence en chimie. La question de l'ouverture de l'inclusion de l'ensemble des acteurs est une condition générale et un impératif à défendre. La réglementation REACH pose en plus un problème bien particulier, celui de l'évaluation.

L'imputation aux entreprises de la collecte des données primaires sur la sécurité et des études d'impacts environnementaux et sanitaires des produits chimiques est hautement problématique. Elles peuvent ne pas être incitées à réaliser *toutes* les recherches et *tous* les essais qui seraient jugés nécessaires dans un cadre public ou sous le contrôle d'une autorité publique. Elles ne sont pas non plus incitées à transférer la totalité de l'information qu'elles détiennent aux pouvoirs publics et aux autres parties prenantes, en particulier les usagers et le grand public. Comme l'écrit Olivier Godard :

« On attend de l'expertise des risques qu'elle soit conduite de façon indépendante selon des règles précises touchant à la pluridisciplinarité, à l'examen contradictoire, à la délibération et à la transparence méthodologique. Tout cela n'est pas aisément accessible à des entreprises privées et, de toute façon, cette manière de faire ne peut que susciter le scepticisme de l'opinion publique, *a priori* méfiante vis à vis de toute information et de toute expertise venant des milieux industriels : comment être assuré que les informations et résultats transmis aux instances d'expertise publiques ne sont pas

¹¹⁴⁷ *Ibid.* Bruno Latour indique comment ces quatre groupes d'acteurs pourraient travailler ensemble dans le cadre de plusieurs tâches qui définissent plusieurs types d'exigence (de réalité extérieure, de pertinence, de hiérarchie et de clôture), une séparation des pouvoirs, une scénarisation de la totalité occasionnée, et la possibilité de réintroduire dans le collectif des communautés qui en ont été exclues. Je ne peux ici développer ce travail mais simplement y faire référence.

incomplètes ou tronquées ? Tout cela plaide en faveur d'une séparation stricte entre l'imputation de la charge financière des études de risques et l'attribution de la responsabilité opérationnelle de ces études. La réalisation des études devrait être confiée à des organismes scientifiques indépendants placés sous la supervision d'instances publiques d'expertise, elles-mêmes ouvertes sur la société civile, ce qui n'est pas le cas en l'état actuel de la réglementation européenne. »¹¹⁴⁸

La construction d'un monde commun, la défense de cette valeur démocratique, impose de défendre un service public de recherche indépendant. Le risque de conflits d'intérêt est grand, et ce n'est certainement pas l'affaire contemporaine du MEDIATOR en France, même si elle ne concerne pas directement la réglementation REACH, qui apaisera le climat de suspicion envers l'industrie. Olivier Godard poursuit :

« Le principe de précaution demande une plus grande diversité de sources d'informations et d'études que celles diffusées par les entreprises directement intéressées à mettre leurs produits sur le marché. (...) Tout cela suggère qu'il faudrait continuer à créditer le principe de précaution d'un rôle régulateur pour les risques chimiques à côté de ce programme ambitieux d'enregistrement, d'évaluation et d'autorisation des produits chimiques que constitue REACH. De ce point de vue, le principe de précaution pourrait utilement éclairer les développements attendus d'une chimie conçue dès le départ en fonction d'un objectif de compatibilité écologique, ce qu'on appelle la chimie verte. »¹¹⁴⁹

La dimension politique est ici évidente car elle conduit à repenser le rapport entre une réglementation et un principe de guidage de l'action. La chimie verte ou durable est un défi. Cette « responsabilité soutenable » ne peut prendre sens que collectivement, avec des chimistes « civilisés », ouverts aux autres acteurs, et des acteurs sociaux eux-mêmes ouverts à la fabrication pragmatique d'un intérêt général. Les corps chimiques peuvent soigner aussi bien qu'ils peuvent tuer. Par ailleurs, une réflexion générale s'impose sur la signification et la portée des outils conceptuels qui fondent actuellement la chimie « verte », comme c'est le cas pour l'analyse du cycle de vie¹¹⁵⁰. L'émergence pensée avec la chimie pourrait aussi s'avérer être un outil conceptuel intéressant pour penser le principe de précaution lui-même, et en particulier les notions d'action, de sécurité, de risque, d'évaluation.

Le concept d'émergence se situe donc à un carrefour de problèmes où sciences, démocratie, économie et éthique doivent apprendre à exister ensemble. Oublier cette dimension politique de ce concept au profit d'une activité uniquement philosophique serait

¹¹⁴⁸ GODARD, Olivier. « Le principe de précaution et les risques chimiques », *op. cit.*

¹¹⁴⁹ *Ibid.*

¹¹⁵⁰ CAILLOL, Sylvain. « L'analyse de cycle de vie et l'écoconception : outils d'innovation pour une chimie industrielle soutenable », in *La chimie, cette inconnue ?*, *op. cit.*

une erreur grave impliquant des conséquences désastreuses tant pour la pensée que pour la construction d'un monde commun exposé aux risques chimiques et aux transformations auxquelles les corps chimiques participent. Mettre en relation un concept avec des pratiques scientifiques implique cette inscription et cette « in-corporation » de la pensée des êtres-reliés dans l'acte et le vécu. Comme l'écrit Isabelle Stengers dans le dernier tome de ses *Cosmopolitiques, Pour en finir avec la tolérance* :

« [P]artout où il y a du politique, il s'agit d'abandonner explicitement la référence fondatrice de notre politique, qui la renvoie à la « volonté d'humains réputés préexister au lien qui les tient ensemble », et d'affirmer hautement que nous tenons ensemble par des liens et des hybrides que nous fabriquons et qui nous fabriquent. La question cosmopolitique n'est donc pas du tout celle d'un « réenchancement du monde », mais d'une mise en coexistence de pratiques techniques disparates, correspondant à des entrecaptures distinctes, caractérisées par des contraintes logiques et syntaxiques différentes. »¹¹⁵¹

¹¹⁵¹ STENGERS, Isabelle. « Pour en finir avec la tolérance », in *Cosmopolitiques II*, La découverte, Paris, 2003 [Cosmopolitiques 7, 1997], pp. 342-343.

Conclusion

Ma conclusion sera résolument sobre et engagée. Elle souligne, d'un point de vue fonctionnel et dans le cadre d'une écologie des pratiques, quatre points cardinaux d'un plan d'immanence qu'il est utile de penser comme provisoirement stabilisé, sans fin, et sans fondement.

Revenons tout d'abord à Lewes qui, de toute évidence, a marqué cette étude. Lewes n'a pas pu connaître la physique quantique, le rôle multiple des interfaces en chimie, les pratiques d'inter-comparaison en analyse qualité, et bien d'autres propriétés-caractérisations liées à nos modes d'intervention. Il a néanmoins identifié et conceptualisé la plupart des réquisits que j'ai mis en évidence dans mon travail. J'en tire une leçon qui, me semble-t-il, est importante pour un chercheur en formation : savoir retourner aux textes pour respecter une œuvre et mieux comprendre son élaboration, et ce y compris lorsque la littérature contemporaine est uniquement focalisée sur un aspect, en l'occurrence réduit, de cette œuvre.

Non, Lewes, n'est pas seulement le philosophe qui a introduit le terme « émergent » contre celui de « résultant ». Il est aussi celui qui, au XIX^{ème} siècle, a pensé la question de l'émergence en lien avec une théorie du sentir et une réflexion à propos du particulier et du général ou des raisonnements analytiques et synthétiques ; ingrédients qu'il redevient urgent de repenser à l'aune de nos technosciences, voire, je l'appelle de tous mes vœux, à l'aune d'une métachimie affirmée. A mon sens, Lewes a montré que la question de l'émergence est bien plus ouverte que ne semble l'indiquer l'affrontement contemporain entre holistes et réductionnistes. Le retour aux pratiques chimiques ne peut qu'amplifier ce message. Dans l'espace topologique qui caractérise nos nouvelles formes de pensée, bien souvent opératives et procédurales, le double retour aux pratiques et aux textes clignote comme un phare à la fois lumineux, fragile et provisoire, et qui guide nos travaux de recherche en épistémologie et en philosophie des sciences.

Le deuxième point cardinal clignote également en émettant une lumière à la fois diffuse et intense. Il nous indique qu'il nous faut étudier le complexe {préparation technoscientifique-métaphysique(s) associée(s)} en explorant la dimension anthropologique et historique de nos machines logiques et nomologiques. Un concept d'émergence dépend, non pas seulement, d'un type de rapport entre un tout et ses parties, mais aussi bien d'une ontologie, de choix méréologiques, d'une conception du monde, de « ses » êtres et « étants », des instruments, et

du langage ; ingrédients hétérogènes indispensables, entre autres, à l'obtention d'une consistance locale et provisoire ; sachant, en outre, que la question de l'émergence a pu prendre activement part à l'élaboration de ces langages, formalismes et instruments qu'il s'agit de prendre en compte.

C'est la raison pour laquelle une enquête épistémologique fondée sur les pratiques doit être attentive aux traductions-transformations et aux transpositions de méthodes, de savoir-faire, et de modèles : elle se veut une épistémologie du détail. L'opposition entre la philosophie analytique et la philosophie continentale renvoie à une stratégie discursive et, probablement, à une question de pouvoir. Pourquoi ? Parce que la polarisation de la pensée prend activement part à la définition d'un « mouvement » intellectuel ou d'un « style » conceptuel. Elle permet, en outre, d'occuper un territoire, d'instituer un réseau, d'affuter des arguments, là où, au contraire, une coopération devient à présent nécessaire et urgente pour réinventer un monde commun. Unir sans conjoindre, respecter sans assimiler : voilà une autre leçon à laquelle conduit cette mise en relation d'un concept philosophique avec des pratiques chimiques. C'est précisément à la fabrication d'une forme collective d'intelligence philosophique que nous mène une clause *ceteris paribus* pensée avec la chimie. Le sens pragmatique, lié à la stabilisation d'un complexe {appareil-méthodes-corps-milieu associé}, que cette clause acquiert dans ce cadre d'activité remet en cause les traductions formelles classiques de l'émergence. Omettre ce sens, très particulier, local, singulier, rend la mise en relation de l'émergence avec la chimie hautement problématique.

Le troisième point cardinal porte en lui la flamme de la souffrance et de l'espérance humaine. Un concept d'émergence, qu'il soit intégré à une approche pragmatico-ontologique ou bien pragmatique et transcendantale, est inévitablement confronté, je l'ai signalé, au problème de la trivialité, dès lors que les modes d'accès prennent constitutivement part à la définition de ce à quoi nous disons avoir affaire. Bref, si tout émerge, rien n'émerge !

Il me semble toutefois que la question de la trivialité est un leurre, redoutable certes, et qu'il faut prendre très au sérieux, mais avant tout un leurre. Je reviens, bien volontiers, à la citation de Jankélévitch qui ouvre ce travail, et, notamment, à cette « irréductible responsabilité »¹¹⁵² qu'il souligne. Je la conçois comme positive et ouverte. Les corps chimiques transforment le monde, pour le meilleur et pour le pire. Ce sont justement ces actions et les conséquences qu'elles ont sur les humains et les non-humains qui empêchent la

¹¹⁵² JANKELEVITCH, Vladimir. *Le sérieux de l'intention. Traité des vertus I*, Flammarion, Champs essais, Paris, 1983, p. 4.

trivialité d'une réflexion à propos de l'émergence. La pensée est ancrée dans la vie, elle en émane, et prend activement part à sa transformation. Mettre le concept d'émergence en relation avec la chimie fait apparaître clairement la nécessité d'une approche pragmatique *et* politique de ce concept. Relier « faits » et « valeurs », sans les assimiler les uns aux autres, en sachant respecter chaque type de véridiction, chaque trajectoire d'apprentissage, chaque souffrance et chaque espérance, est un défi porteur de créativité, non une menace.

Ce point cardinal, véritable ligne de fuite pragmatique, luisante de jour comme de nuit, est essentiel pour penser les technosciences dans un cadre qui intègre la question de l'émergence comme source permanente de création d'inconnu. Nous ne maîtrisons pas notre action sur le monde, elle nous dépasse et touche tous les « Umwelt », toutes les formes d'existence à notre portée. C'est pourquoi la question de l'émergence ne peut être et, surtout, ne doit être coupée de questions éthiques à une époque où la construction d'un monde durable devient nécessaire, parce que vitale. L'inconnu que j'évoque est lié à la présence de corps dont l'action dépend des modes d'accès de façon constitutive. Cet inconnu peut échapper à nos prédictions, il change donc la conception que nous nous faisons du monde. En ce sens, la dimension pragmatique et politique du concept d'émergence ouvre des perspectives pour (re)penser le principe de précaution et pour relier des approches éthiques et citoyennes à propos de ce monde commun qu'il s'agit de construire *ensemble*. Bref, il relie les sciences aux autres activités humaines en leur pluralité pleine et entière. Ce point cardinal guide la recherche épistémologique dans *un* plan d'immanence en lien avec d'autres plans ; sachant, en revanche, et avec Jankélévitch, que : « les choses respectables sont relatives et contradictoires, mais [que] le fait de respecter ne l'est pas »¹¹⁵³.

Le dernier point cardinal concerne le rapport positif entre les sciences et la philosophie auquel Deleuze et Guattari font référence. Ce rapport devrait être un rapport de coprésence productive de sens et non un rapport de subordination. Il ne s'agit pas de chercher une « philosophie première », pas plus qu'il ne s'agit de naturaliser entièrement la philosophie. Il s'agit de rendre possible une coopération, ni plus ni moins. La chimie apporte des réquisits pour penser, le travail philosophique fait ensuite son œuvre, comme le montre la dernière partie de cette thèse. L'épistémologue, le philosophe, l'historien, le sociologue et l'anthropologue apportent à leur tour des éclairages sur les sciences ; éclairages qui peuvent influencer la construction de ces sciences.

¹¹⁵³ *Ibid.*

Le concept d'émergence noue un ensemble de problèmes soumis à des exigences. Ces problèmes sont situés et en devenir. Il les sublime aussi. Il s'agit donc d'agencer des modes de vérification et des formes de vie, locaux et provisoires, pour apporter des réponses à nos questions et du sens à nos vies. Il ne faut pas voir en ces lignes la dissolution de toute activité *a priori* de la pensée humaine. Au contraire, l'épistémologie distribuée en consacre la pertinence provisoire à l'intérieur d'un champ de recherche. A la purification qui oppose toute démarche *a priori*, même historicisée et provisoire, à toute démarche *a posteriori*, doit, une nouvelle fois, être associée une démarche de médiation qui permet de faire « vivre » ensemble ces approches en vue de résoudre un problème. La mise en relation de la question de l'émergence avec la chimie fait transparaître cette nécessité d'une nouvelle forme d'agencement entre jugements *a priori* et *a posteriori*. J'ose même m'aventurer à affirmer que la question de l'émergence elle-même dépend, localement, du type de rapport pensé entre les raisonnements analytiques et synthétiques ; rapports, nous l'avons vu, toujours associés à des engagements méréologiques, scientifiques, et métaphysiques.

Ces quatre points cardinaux sont lumineux ensemble, quoique différents. Ces guides d'exploration du monde nous poussent à penser et à produire instruments et abstractions. A l'heure où s'expansent les sciences de l'individu, Rouelle, chimiste du XVIII^{ème} siècle, aurait été certainement heureux de voir comment l'importance des opérations resurgit de nos jours, avec l'ensemble des changements que cela implique pour penser le particulier et le général, bref, pour ouvrir une nouvelle exploration de la question fondamentale de l'émergence en lien avec la transformation du monde et celle, la nôtre, qui lui est corrélative.

Annexes

Annexe 1 : Les fonctionnelles en chimie quantique

Les fonctionnelles de densité locale de spin, « LSDA » en anglais pour « Local Spin Density Approximation » ne dépendent que de la densité de spin locale. Bien que les résultats obtenus soient satisfaisants en physique de l'état solide, leur usage est peu commode en chimie en raison de sa fréquente sous-estimation des barrières d'énergie et de surévaluation de grandeurs relatives aux liaisons chimiques. La seconde génération dite « Approximation du Gradient Généralisé », « GGA » en anglais, concerne des fonctionnelles qui dépendent de la densité électronique et de son gradient. Elles permettent d'obtenir des résultats plus cohérents à propos des grandeurs thermochimiques mais sous-estiment toujours les barrières d'énergie qui permettent de comprendre les transformations chimiques. Elles sont utiles en particulier pour les gros systèmes moléculaires en raison du temps de calcul plus faible qu'elles contribuent à raccourcir¹¹⁵⁴. Il est possible d'ajouter un terme supplémentaire par rapport aux fonctionnelles GGA et qui dépend du laplacien de la densité. Les nouvelles fonctionnelles obtenues, dites méta-GGA, permettent d'obtenir un gain de précision dans la détermination des propriétés moléculaires mais posent certains problèmes au niveau de la stabilité numérique du résultat.

Les fonctionnelles LDA, GGA, et méta-GGA sont des fonctionnelles locales dans la mesure où la densité d'énergie électronique en un point particulier dépend uniquement de la densité électronique et de l'énergie cinétique en ce point et au voisinage immédiat de ce point. Il est possible de mélanger ces fonctionnelles locales avec des fonctions d'onde non locales de type Hartree-Fock représentant des termes d'échange (énergie d'interaction entre électrons)¹¹⁵⁵. La détermination du pourcentage d'échange Hartree-Fock à inclure dans le mélange qui définit la fonctionnelle est essentiellement déterminée de manière empirique. Ces *fonctionnelles hybrides* ou fonctionnelles de troisième génération permettent d'obtenir de bien

¹¹⁵⁴ ZHAO, Y. & TRUHLAR, D.G. « Density Functionals with Broad Applicability in Chemistry », *Accounts of Chemical Research*, 41, n°2, 2008, pp. 157-167.

¹¹⁵⁵ BECKE, A. D. « Density-functional thermochemistry III. The role of exact exchange », *Journal of Chemical Physics*, 98, 1993, pp. 5648–5652.

meilleurs résultats pour les grandeurs thermodynamiques associées aux réactions chimiques¹¹⁵⁶.

Annexe 2 : Les bases en chimie quantique

Les bases minimales les plus courantes sont les STO-nGTO ou STO-nG¹¹⁵⁷, où n est un entier. Les orbitales de cœur et de valence comprennent le même nombre de primitives gaussiennes. Les bases minimales donnent typiquement des résultats qui sont insuffisants pour des publications de recherche de qualité, mais sont moins coûteuses que leurs homologues plus étendues. Il faut donc inclure d'autres termes, au cas par cas, qui rendent compte de l'asymétrie de la répartition électronique en termes d'orbitales internes (électrons de cœur), d'orbitales de valence (qui concerne les électrons de valence), et d'orbitales diffuses (qui présentent une densité électronique non nulle loin du noyau). La figure suivante résume bien la situation :

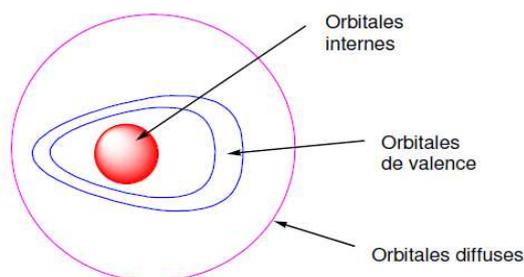


Figure 95 : Prise en compte pratique de la distance au noyau, de l'asymétrie de la densité et d'effets spécifiques en raisonnant à partir de trois types d'orbitale¹¹⁵⁸.

Pour décrire les orbitales de la zone interne où les électrons sont essentiellement situés à proximité d'un seul noyau, il est recommandé de choisir un nombre fixe et élevé de gaussiennes, relatif à chaque contexte, et ce afin de minimiser les influences dues au voisinage des autres noyaux. Pour la zone de valence, bien plus délicate à traiter de part l'influence plus forte de plusieurs noyaux à la fois, les chercheurs utilisent plus d'une fonction de base, chacune d'entre elles pouvant s'écrire comme la combinaison linéaire fixée de

¹¹⁵⁶ ZHAO, Y. & TRUHLAR, D.G. « Exploring the Limit of Accuracy of the Global Hybrid Meta Density Functional for Main-Group Thermochemistry, Kinetics, and Noncovalent Interactions », *Journal of Chemical Theory and Computation*, 4, 2008, pp. 1849-1868.

¹¹⁵⁷ L'écriture « STO-4 GTO » signifie, par exemple, que l'orbitale de Slater est approchée par une somme de quatre fonctions de type gaussien.

¹¹⁵⁸ Image extraite du cours en ligne du Professeur Patrick Chaquin : <http://www.lct.jussieu.fr/pagesperso/chaquin/>.

fonctions gaussiennes primitives ; bref ils utilisent plusieurs ensembles d'orbitales pour une même sous-couche de valence. Pour un élément de la deuxième période, les deux orbitales de type 2s et un ensemble de deux orbitales de type 2p. Cette base sera dite « double zéta (ζ) », notée DZ. De la même façon, il peut exister des bases triple ou quadruple zéta, respectivement notées TZ ou QZ. Les différentes orbitales ont des développements spatiaux différents, leur combinaison permet d'ajuster le développement spatial de la densité électronique de façon appropriée à l'environnement du système chimique spécifique étudié. Il est également possible d'adapter la « plasticité » de la densité par ajouts d'orbitales de nombre quantique azimutal supérieur, nombre lié, je le rappelle, à la géométrie de l'orbitale utilisée. Par exemple, la fonction de base localisée sur un atome d'hydrogène dans une base minimale est une fonction approchée de l'orbitale atomique 1s. Ajouter une polarisation à cette base revient à ajouter une fonction de type p, ce qui a pour effet d'ajouter une flexibilité supplémentaire nécessaire à cette base pour rendre compte de l'asymétrie de la densité autour des noyaux d'hydrogène impliqués dans des orbitales moléculaires plus vastes. De la même manière, des fonctions de type d peuvent être ajoutées à une base contenant des orbitales de valence p, et des fonctions f à une base contenant des orbitales d, et ainsi de suite. Il est possible d'ajouter également des orbitales de diffusion dans le cas où le coefficient α présent dans l'exponentielle est très petit (l'électron peut être éloigné du noyau). Cette correction de diffusion devient intéressante pour modéliser les anions et les interactions de faible portée de type van der Waals. Nous pouvons enfin inclure, pour les atomes appartenant au moins à la troisième période de la classification périodique, des pseudo-potentiels qui remplacent les électrons de cœur en décrivant leur interaction avec les électrons de valence. Cette méthode permet de réduire les temps de calcul.

En pratique, les bases à ondes planes sont parfois utilisées en combinaison avec des pseudo-potentiels de cœur. Ce faisant, elles ne sont utilisées que pour décrire la densité de charge de valence car la concentration des électrons de cœur à proximité du noyau implique l'existence de forts gradients de densité qui ne sont pas facilement décrits par une base d'ondes planes. Cette méthode est connue sous le nom de calcul PSPW¹¹⁵⁹.

J'ai introduit la notation de Pople pour désigner ces bases, une deuxième notation très commune est celle proposée par Dunning¹¹⁶⁰ :

aug-cc-PVDZ ; aug-cc-PVTZ ; aug-cc-PVQZ ; aug-cc-PV5Z ; aug-cc-PV6Z

¹¹⁵⁹ PSPW pour « Pseudopotential plane-wave (density functional theory) » en anglais.

¹¹⁶⁰ DUNNING, T. H. Jr. « Gaussian Basis Function for Use in Molecular Calculations. I. Contraction of (9s5p) Atomic Basis Sets for First-Row Atoms », *Journal of Chemical Physics*, 53, 1970, pp. 2823-2883.

Où aug est présent dans le cas où des orbitales diffuses sont utilisées ; cc signifie « consistent correlation » en anglais et renvoie un calcul auto-cohérent de type Hartree-Fock utilisé dès le départ pour optimiser les exposants des fonctions primitives afin d'obtenir les énergies atomiques les plus faibles, la base obtenue est ensuite contractée pour réduire les temps de calcul ; PV signifie « Polarisation valence » en anglais et renvoie aux effets de polarisation précédemment définis ; DZ, TZ, QZ, 5Z, 6Z désigne la multiplicité zéta telle qu'elle a été précédemment définie (Double Zéta, etc.).

Annexe 3 : Modélisation du milieu associé

Dans tous les cas, la variation d'enthalpie libre associée à cette solvation est donnée par la relation¹¹⁶¹ :

$$\Delta G_{\text{solv}} = \Delta G_{\text{elec}} + \Delta G_{\text{vdw}} + \Delta G_{\text{cav}}$$

ΔG_{elec} quantifie les interactions entre le solvant et le soluté. ΔG_{vdw} prend en charge les interactions de van der Waals. ΔG_{cav} quantifie l'énergie d'une cavité occupée par le solvant tout en tenant compte de la réorganisation du solvant autour de cette cavité et du travail nécessaire pour compenser la pression exercée par le solvant sur la cavité lors de sa création. Les deux derniers termes peuvent être regroupés en un terme unique de la façon suivante :

$$\Delta G_{\text{vdw}} + \Delta G_{\text{cav}} = a S + b$$

Les coefficients a et b étant constants pour un couple solvant/soluté donné et S la surface de contact entre le solvant et le soluté. La différence entre les modèles du solvant réside principalement dans la façon d'évaluer le terme ΔG_{elec} . Les méthodes quantiques prennent en charge le champ électrique créé par le solvant. C'est ce champ qui agit sur le soluté. La forme de la cavité et l'étude des effets de polarisation entre le solvant et le soluté n'ont cessé d'évoluer des premiers modèles proposés par Born (1920) et Onsager (1936) aux modèles plus récents comme le modèle PCM¹¹⁶². Dans le modèle PCM, la surface de la cavité est divisée en des fragments de surface appelés « tesserae »¹¹⁶³.

¹¹⁶¹ LEACH, Andrew A. *Molecular modelling. Principles and applications, op. cit.*, Chapitre 5 : « Four Challenges in Molecular Modelling », pp. 573-574.

¹¹⁶² COSSI, M. *et al.* « New developments in the polarizable continuum model for quantum mechanical and classical calculations on molecules in solution », *Journal of Chemical Physics*, 117, 2002, pp. 43-54. PCM vient de l'anglais « Polarizable Continuum Method ».

¹¹⁶³ Ce mot, qui vient probablement du grec « *Tessares* », ne devait désigner à l'origine que des objets carrés, rectangulaires ou cubiques, les tessères sont des carreaux de pierre avec lesquels étaient fabriquées les mosaïques. Il a pris bien d'autres sens depuis.

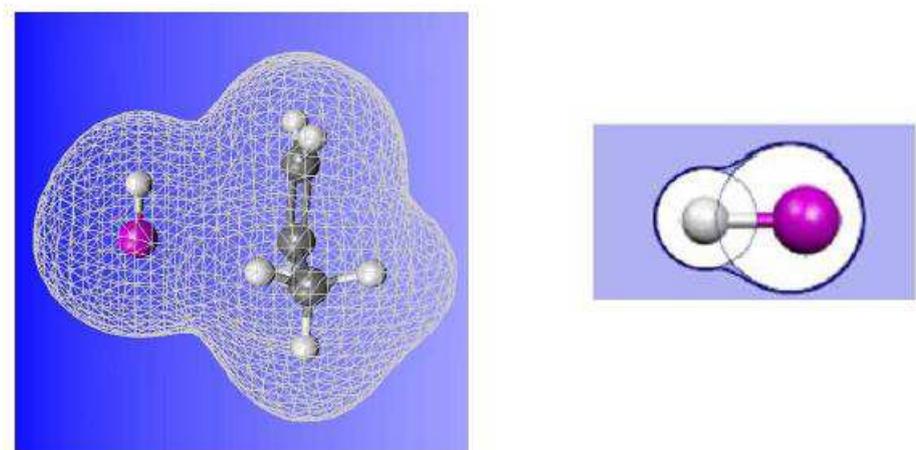


Figure 96 : Modèle des tessères pour modéliser les effets de polarisation entre le soluté et le solvant. A la découpe autour de chaque atome succède la découpe de la surface enveloppante elle-même.

Une charge ponctuelle polarisable est placée au centre de chaque tessère. L'ensemble des charges ponctuelles représente la polarisation du solvant et l'amplitude de chaque charge surfacique est proportionnelle au gradient du champ électrique en ce point. Le potentiel électrique total (du soluté et des charges des tessères qui modélisent le solvant) permet de déterminer l'hamiltonien du soluté par itération (méthode du champ auto-cohérent de Hartree-Fock) jusqu'à ce que la fonction d'onde du soluté et les charges surfaciques convergent. Cette méthode présente deux limites essentielles. La première consiste à modéliser une distribution continue de charges par un ensemble de charges ponctuelles situées au centre de chaque tessère. Ce problème est néanmoins limité parce que la longueur caractéristique des tessères est petite, typiquement $0,2 \text{ \AA}$. La seconde limite est liée à l'extension de la fonction d'onde du soluté à l'extérieur de la cavité ! Ainsi la charge totale de l'enveloppe n'est pas strictement égale et opposée à la charge du soluté.

Les chercheurs du laboratoire DCMR ont donc préféré utiliser une version améliorée de la méthode PCM pour effectuer l'étude des complexes du zinc, à savoir l'approche C-PCM qui dérive de la méthode COSMO¹¹⁶⁴. Cette dernière méthode est basée sur le pouvoir d'écrantage des conducteurs (dans un conducteur, la charge se répartit à la surface et fait écran aux charges situées à l'extérieur de cette surface) qui considère le solvant comme idéal (constante diélectrique infinie), ce qui à l'avantage de faciliter les calculs. Les chercheurs affirment que le solvant est modélisé par un continuum diélectrique). La méthode COSMO est utilisée avec le logiciel TURBOMOLE. Afin d'obtenir la cavité, la méthode construit des

¹¹⁶⁴ COSMO vient de l'anglais « Conductor-Like Screening Model », de la même façon que C-PCM vient de l'expression « Conductor-like PCM ».

segments hexagonaux, pentagonaux et triangulaires à partir d'une union de sphères construites autour de chaque atome et dont le rayon est déterminé par l'utilisateur (un peu comme la taille des grilles dans GAUSSIAN03). Ce rayon peut utiliser des valeurs optimisées pour chaque atome et prédéfinies dans le logiciel à partir de valeurs expérimentales. La méthode C-PCM utilisée pour les modèles du zinc est simplement une implémentation de la méthode COSMO à partir d'une version plus ancienne de GAUSSIAN, dite « GAUSSIAN94 », qui a été améliorée à partir de la version GAUSSIAN03. Le programme construit des cavités sur le modèle de *l'atome unitaire* (développé à l'origine par Hund) qui place une sphère autour de chaque atome lourd du soluté (les atomes d'hydrogène sont inclus dans la sphère de l'atome auquel ils sont liés). La construction cavité utilise le modèle topologique de l'atome unitaire, « UATM » en anglais, qui utilise lui-même un modèle de champ construit sur mesure, etc., etc.

L'application de ces méthodes permet d'évaluer le terme ΔG_{solv} à partir de la formule suivante issue du cycle thermodynamique illustré à la figure 97 ci-après.

$$\Delta G_{\text{water}} = \Delta G_{\text{gas}} + \Delta G_{\text{solv}}(\text{P}) - \Delta G_{\text{solv}}(\text{R})$$

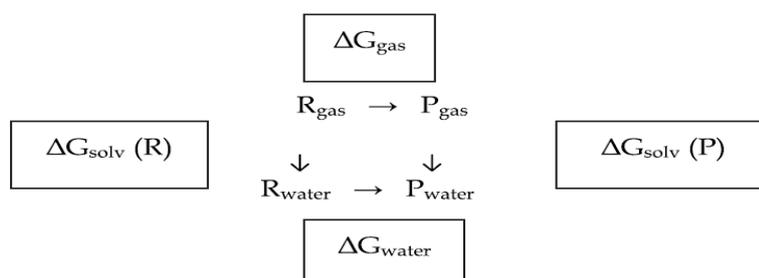


Figure 97 : Cycle thermodynamique qui permet de passer des grandeurs en phase gazeuse aux grandeurs dans le solvant. R désigne les réactifs et P les produits de la réaction étudiée¹¹⁶⁵.

Pour réaliser le calcul, les chercheurs intègrent ces nouveaux ingrédients dans le logiciel. La méthode C-PCM est menée à partir des géométries, préalablement définies par le niveau de calcul B3LYP/BS1 en phase gazeuse, en utilisant cette fois la fonctionnelle B3LYP et la base BS1 enrichie de fonctions diffuses de type gaussien pour tous les atomes sauf l'hydrogène. La taille des tessères est fixée à 0,2 Å, l'eau est définie comme le solvant dont la valeur de la constante diélectrique est fixée à 78,89 et le type des cavités est soigneusement défini.

¹¹⁶⁵ PICOT, D. « Modélisation de la réaction d'alkylation du motif zinc-thiolate », *op. cit.*, p. 81.

Références bibliographiques

AHO, Alfred V., LAM Monica S., SETHI, Ravi & ULLMANN Jeffrey D. *Compilers: Principles, Techniques, and Tools*, Second Edition, Prentice Hall, Englewood (New Jersey), 2007 [1986].

AIMABLE, A., BUSCAGLIA, M. T., BUSCAGLIA, V. & BOWEN, P. « Polymer-assisted precipitation of ZnO nanoparticles with narrow particle size distribution », *Journal of the European Ceramic Societ*, 30, 2010, pp. 591–598.

AIMABLE, A., JONGEN, N., TESTINO, A., DONNET, M., LEMAITRE, J., HOFMANN, H. & BOWEN P. « Precipitation of nanosized and nanostructured powders: process intensification and scale-out using the Segmented Flow Tubular Reactor (SFTR) », *Chemical Engineering and Technology*, 34, 2011, pp. 344-352.

AIMABLE, ANNE. « Synthèse par précipitation de particules céramiques », in « Interfaces chimiques : de la pratique au concept », LLORED Jean-Pierre, SARRADE Stéphane, AIMABLE Anne, BRAYNER Roberta & ROZET Mathieu, in *La chimie, cette inconnue ?*, LLORED, Jean-Pierre (Dir.), HERMANN, Paris, à paraître en 2014.

ALEXANDER, Samuel. *Space, Time, and Deity*, 2nd edition, The Humanity Press, New York, 1927 [1920].

AMARI, S., AIZAWA, M., ZHANG, J., FUKUZAWA, K., MOCHIZUKI, Y., IWASAWA, Y., NAKATA, K., CHUMAN, H. & NAKANO, T. « Viscana: visualized cluster analysis of protein-ligand interaction based on the ab initio fragment molecular orbital method for virtual ligand screening », *Journal of Chemical Information and modeling*, 46, n°1, 2006, pp. 221–230.

ANCELLE, Thierry. *Statistiques. Epidémiologie*, 3^{ème} édition, Maloine, Paris, 2011.

APAI, G., HAMILTON, J.F., STÖHR, J. & THOMSON, A. « Extended X-Ray-Absorption Fine Structure of Small Cu and Ni Clusters: Binding-Energy and Bond-Length Changes with Cluster Size », *Physical Review Letters*, 43, 1979, pp. 165-169.

APEL, Karl-Otto. *L'Ethique à l'âge de la science*, traduction française de R. Lelouch, Presses Universitaires de Lille, 1986.

APEL, Karl-Otto. *Philosopher avec Habermas contre Habermas*, traduction française de M. Charrière, Combas, Éditions de l'Éclat, Paris, 1989.

APEL, Karl-Otto. *Le logos propre au langage humain*, traduction française de M. Charrière et J.-P Cometti, Combas, Éditions de l'Éclat, Paris, 1994.

ARAGON, Louis. « Un homme passe sous la fenêtre et chante », in *Elsa*, Gallimard, 2009 [1959].

ARISTOTE. *De la génération et de la corruption*, traduction et notes par Jules Tricot, Vrin, Paris, 2006.

ARISTOTE. *Métaphysique*, Flammarion, Paris, 2008.

ARMSTRONG, D. M., PLACE, U. T., MARTIN, C. B. *Dispositions: A Debate*, Routledge, London, 1996.

ASCHAUER, U. *et al.* « Growth modification of hematite by phosphonate additives, *Journal of Crystal Growth* », 310, 2008, pp. 688–698.

ASHBY, W. R. « Principles of the self-organizing system », in *Principles of self-organization*, von FOERSTER, H. & ZOPF, G. W. (Eds.), Pergamon Press, New York, 1962.

ATKINS, Peter & DE PAULIA, Julio. *Atkins's Physical Chemistry*, Ninth Edition, The University of Oxford Press, Oxford, 2009.

ATMANSPACHER, H. & AMANN, A. « C^* - and W^* -Algebras of Observables, Their Interpretations, and the Problem of Measurement », in *On Quanta, Mind and Matter. Hans Primas in Context*, ATMANSPACHER, H., AMANN, A., MÜLLER-HEROLD, U. (Eds.), Springer, Fundamental Theories of Physics, Vol. 102, 1999, pp. 57-79.

ATMANSPACHER, H., AMANN, A. & MÜLLER-HEROLD, U. (Eds.), *On Quanta, Mind and Matter. Hans Primas in Context*, Springer, Fundamental Theories of Physics, Vol. 102, 1999.

AUBERTOT, Jean-Noël, BARBIER, Jean-Marc, CARPENTIER, Alain, GRIL, Jean-Joël, GUICHARD, Guichard, LUCAS, Philippe, SAVARY, Serge, VOLTZ, Marc & SAVANI, Isabelle. *Pesticides, agriculture et environnement – Réduire l'utilisation des pesticides et en limiter les impacts environnementaux – Synthèse du rapport d'expertise – Expertise scientifique collective INRA – CEMAGREF*, Paris, Décembre 2005.

AUTEBERT, Jean-Michel & BOASSON Luc. *Transductions rationnelles : Application aux Langages Algébriques*, Masson, Paris, 1988.

BACCHIN, Patrice. « *Génie des interactions physico-chimiques : Applications à la transformation de la matière molle* », Habilitation à diriger des recherches, Université Paul Sabatier, Toulouse, 2006.

BACHELARD, Gaston. *Essai sur la connaissance approchée*, Vrin, Paris, 1986 [1927].

BACHELARD, Gaston. *Le Pluralisme Cohérent de la Chimie Moderne*, 2^{ème} édition, Vrin, Paris, 1973 [1932].

BACHELARD, Gaston. *Le nouvel esprit scientifique*, Quadrige/PUF, 7^{ème} édition, Paris, 2012 [1934].

BACHELARD, Gaston. *La formation de l'esprit scientifique*, Vrin, Paris, 1938.

BACHELARD, Gaston. *La philosophie du non*, Quadrige/PUF, 6^{ème} édition, Paris, 2008 [1940].

BACHELARD, Gaston. *Le Rationalisme Appliqué*, Presses Universitaires de France, Paris, 1949.

BACHELARD, Gaston. *Le Matérialisme Rationnel*, Deuxième édition, Presses Universitaires de France, Paris, 1963 [1953].

BÄCHTOLD, Manuel. « Le possible, l'actuel et l'évènement en mécanique quantique », 633 pages, Thèse doctorale en philosophie, Université Paris I, 2005.

BADER, Richard, F. W. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford (U.K), 1990.

BAIRD, Davis. *Thing knowledge*, University of California Press, Berkeley, 2004.

BANCHETTI-ROBINO, Marina. « The Relevance of Boyle's Chemical Philosophy for Contemporary Philosophy of Chemistry », in *Philosophy of chemistry: methodologies, practices and concepts*, LLORED Jean-Pierre (Ed.), Cambridge Scholars Press, New Castle, 2013.

BANCHETTI-ROBINO, Marina & LLORED, Jean-Pierre. « Reality Without Reification: Philosophy of Chemistry's Contribution to Philosophy of Mind », in *An Oxford Handbook on the Philosophy of Chemistry*, FISHER, Grant & SCERRI, Eric (Eds.), Oxford University Press, Oxford, à paraître en 2014.

BARONE, V., IMPROTA, R. & REGA, N. « Computation of protein pK's values by an integrated density functional theory/polarizable continuum model approach », *Theoretical Chemistry Accounts*, 111, 2004, pp. 237-245.

BARRIOL, J. *Eléments de mécanique quantique*, Préface du professeur Louis de Broglie, Masson & Cie, Paris, 1966.

BATTERMAN, R. W. « Emergence, singularities, and symmetry breaking », *Foundations of Physics*, 41, 2011, pp. 1031–1050.

BATTERMAN, R. W. « Multiple Realizability and Universality », *British Journal for the Philosophy of Science*, 51, 2000, pp. 115–45.

BATTERMAN, R. W. *The devil in the details: asymptotic reasoning in explanation, reduction, and emergence*, Oxford studies in philosophy of science, Oxford University Press, Oxford, New York, 2002.

BAUDRIMONT, Alexandre Edouard. *Introduction à l'étude de la chimie par la théorie atomique*, L. Colas, Paris, 1833, (Gallica).

BAUDRIMONT, Alexandre Edouard. *Traité de chimie générale et expérimentale*, tome 1, Paul Renouard, Paris, 1844, (Gallica).

BECKE, A. D. « Density-functional thermochemistry III. The role of exact exchange », *Journal of Chemical Physics*, 98, 1993, pp. 5648–5652.

BECKERMANN Ansgar, FLOHR Hans & KIM Jaegwon (Eds.). *Emergence or Reduction? Essays on the Prospects of Nonreductive Physicalism*, Walter de Gruyter, Berlin, New York, 1992.

BECKERMANN, Ansgar. « Supervenience, Emergence, and Reduction », in *Emergence or Reduction? Essays on the Prospects of Nonreductive Physicalism*, Beckermann Ansgar, Flohr Hans, Kim Jaegwon (Eds.), Walter de Gruyter, Berlin, New York, 1992, pp. 94-118.

BEDAU, Mark A. « Weak Emergence », in *Philosophical perspectives: Mind, Causation, and World*, vol 11, Tomberlin J. (Ed.), Blackwell, Malden, Massachusetts, 1997, pp. 375-399.

BENSAUDE-VINCENT, Bernadette. « Le tableau de Mendeleïev », *La Recherche*, volume 15, 1984, pp. 1207-1215.

BENSAUDE-VINCENT, Bernadette. « Mendeleev's Periodic System of the Elements », *British Journal for the History of Science*, 19, 1986, pp. 3-17.

BENSAUDE-VINCENT, Bernadette. « Mendeleïev : histoire d'une découverte », in *Eléments d'histoire des sciences*, SERRES, Michel (Dir.), Bordas, Paris, 1989, pp. 447-468.

BENSAUDE-VINCENT, Bernadette. *Eloge du mixte. Matériaux nouveaux et philosophie ancienne*, Hachette Littératures, Paris, 1998.

BENSAUDE-VINCENT, Bernadette. *Faut-il avoir peur de la chimie ?*, Les empêcheurs de tourner en rond, Paris, 2005.

BENSAUDE-VINCENT, Bernadette. « Two Cultures of Nanotechnology », in *Nanotechnology Challenges. Implications for Philosophy, Ethics and Society* », SCHUMMER, Joachim & BAIRD, Davis (Eds.), World Scientific, 2006, pp. 7-28.

BENSAUDE-VINCENT, Bernadette. « Le mixte : un défi au tout comme somme des parties », in *Le tout et les parties dans les systèmes naturels*, MARTIN Thierry (Dir.), Vuibert, Collection Philosophie des sciences, Paris, 2007, pp. 157-165.

BENSAUDE-VINCENT, Bernadette. *Matière à penser. Essais d'histoire et de philosophie de la chimie*, Presses universitaires de Paris-Ouest, 2008.

BENSAUDE-VINCENT, Bernadette. *Les vertiges de la technoscience. Façonner le monde atome par atome*, Editions de la Découverte, Paris, 2009.

BENSAUDE-VINCENT, Bernadette. « Le Mixte, ou l'affirmation d'une identité de la chimie », in *La Chimie et l'Encyclopédie*, LEHMAN, Christine et PÉPIN, François (Dir.), Corpus des Œuvres de Philosophie en Langue Française, n°56, Presses de l'Université Paris Ouest Nanterre La Défense, 2009, pp. 117-142.

BENSAUDE-VINCENT, Bernadette. « Chemistry as a technoscience », in *Philosophy of chemistry: methodologies, practices and and concepts*, LLORED Jean-Pierre (Ed.), Cambridge Scholars Publishing, 2013.

BENSAUDE-VINCENT, Bernadette & STENGERS, Isabelle, *Histoire de la chimie*, La découverte, Paris, 1992.

BENSAUDE-VINCENT, Bernadette & SIMON, Jonathan. *Chemistry. The Impure Science*, Imperial College Press, London, 2008.

BERNABEN, N., LERICHE, A., THIERRY, B., NIEPCE, J.C., WASER, R. « Pure Barium Titanate Ceramics: Crystalline Structure and Dielectric Properties as a Function of Grain Size », *Fourth Euro Ceramics*, 5, 1995, pp. 203-210.

BERRY, R.S. « A Generalized Phenomenology for Small Clusters, However Floppy », *In Quantum Dynamics of Molecules: The New Experimental Challenge to Theorists*, WOOLLEY, R.G. (Ed.), Plenum Press, New York, 1980.

BIRD, Alexander. *Nature's Metaphysics: Laws and Properties*, Clarendon Press, Oxford, 2007.

BISHOP, R.C. & ATMANSPACHER, H. « Contextual Emergence in the Description of Properties », *Foundations of Physics*, Vol. 36, No. 12, 2006, pp. 1753-1777.

BITBOL, Michel. « La mécanique quantique comme théorie des probabilités généralisées », *in Prévission et Probabilité dans les Sciences*, Klein, E & Sacquin, Y. (Eds.), Éditions Frontières, Paris, 1988.

BITBOL, Michel. *Mécanique quantique. Une introduction philosophique*, Flammarion, Nouvelle Bibliothèque Scientifique, 1996.

BITBOL, Michel. *L'Aveuglante proximité du réel. Anti-réalisme et quasi-réalisme en physique*, Champs Flammarion, Paris, 1998.

BITBOL, Michel. « Arguments transcendants en physique moderne », *in La querelle des arguments transcendants*, Presses Universitaires de Caen, Cahiers de philosophie de l'Université de Caen, n°35, Caen, 2000, pp. 81-101.

BITBOL, Michel. « Science as if situation mattered », *Phenomenology and the Cognitive Science*, 1, 2002, pp. 181-224.

BITBOL, Michel. « Ontology, matter and emergence », *Phenomenological Cognitive Sciences*, 6, 2007, pp. 293-307.

BITBOL, Michel. *De l'intérieur du monde. Pour une philosophie et une science des relations*, Éditions Flammarion, Paris, 2010.

BITBOL, Michel. « Downward Causation without Foundations », *Synthese*, 185, 2012, pp 233-255.

BLANCHE, Robert. *Introduction à la logique contemporaine*, Collection Armand Colin, Paris, 1957.

BLANCHE, Robert. *Le raisonnement*, Presses Universitaires de France, Paris, 1973.

BLANCHIN Marie-Dominique, FABRE Huguette & PERRIN Catherine. *Qualification de l'Appareillage Analytique*, Editions des Techniques de l'Ingénieur, Paris, 2008.

BLONDEL-MEGRELIS, M. « Between disciplines: Jean Barriol and the Theoretical Chemistry Laboratory in Nancy », in *Chemical sciences in the 20th century. Bridging boundaries*, Reinhardt (Ed.), Wiley-VCH, New-York, 2001, pp. 105-118.

BOHM, David. *Quantum theory*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1951.

BOHM, David. « Hidden variables in the quantum theory », in *Quantum theory, vol. 3, Radiation and high energy physics*, BATES, D. R. (Ed.), Academic Press, New York, 1962, pp. 345-387.

BOHSTRÖM, Z., RICO-LATTES, I., HOLMBERG, K. « Oxydation of cyclohexene into adipic acid in aqueous dispersions of mesoporous oxides with built-in catalytical sites », *Green Chemistry*, 12 (10)s, 2010, pp. 1861-1869.

BOIS, Julien. *Détermination de la fidélité d'une procédure analytique au laboratoire de chimie ERASTEEL Commentry*, rapport interne, avril-mai 2002.

BORN, M. & OPPENHEIMER, R. « Zur Quantentheorie der Molekeln », *Annalen der Physik*, 84, 1927, pp. 457-484.

BOUCHONNET, Stéphane. & KINANI, Said. « Les limites de la chimie analytique contemporaine : aperçus métrologiques et épistémologiques », in *La chimie, cette inconnue?*, Llored, JP (Dir.), Hermann, Paris, à paraître en 2014.

BOURZAT, Jean-Dominique. *Lecture contemporaine du Cours de Nicolas Lemery*, Editions du Cosmogone, Paris, 2005.

BOUVERESSE, Jacques. *Essai V - Descartes, Leibniz, Kant*, Agone, Collection Banc d'essais, Marseille, 2006.

BOUYER, Jean. *Méthodes statistiques. Médecine et biologie*, Estem, Paris, 1996.

BOYLE, Robert. « Experiments and Notes About the Producibleness of Chymical Principles », in *The Works of Robert Boyle*, edited by Michael Hunter & Edward B. Davis, Vol. 9, Pickering and Chatto, London, 2000, pp. 19-120.

BOYS, S. F. « Electronic Wave Functions. I. A General Model of Calculation for the Stationary States of Any Molecular System », *Proceedings of the Royal Society*, London, A200, 1950, pp. 542-554.

BOWEN P. *et al.* « Control of morphology and nanostructure of copper and cobalt oxalates: Effect of complexing ions, polymeric additives and molecular weight », *Nanoscale*, 2, 2010, pp. 2470 –2477.

BORGES, Jorge Luis. *Fictions*, Gallimard, nouvelle édition augmentée, 2003.

BOUVERESSE, Jacques & WAGNER, Pierre (Dir.) *Mathématiques et expérience : L'empirisme logique à l'épreuve (1918-1940)*, Odile Jacob, Collection Collège de France, 2008.

BROAD, Charlie Dunbar. *The Minds and its Place in Nature*, Harcourt, Brace & Company, New York, 1925.

BROCHARD, Victor Charles Louis. *Etudes de Philosophie Ancienne et de Philosophie Moderne*, Édition Félix Alcan, Paris, 1912.

BROOKE, John Headley. « Wöhler's Urea and the Vital Force. A Verdict from the Chemists », *Ambix*, 15, 1968, pp. 84-114.

BROWN, H. C. & ZWEIFEL, G. « Hydroboration. VIII. Bis-3-methyl-2-butylborane as a Selective Reagent for the Hydroboration of Alkenes and Dienes », *Journal of American Chemical Society*, 83, issue 5, 1961, pp. 1241-1246.

BRUNETON, Jean. *Pharmacognosie - Phytochimie, plantes médicinales*, 4^{ème} édition revue et augmentée, Tec & Doc - Éditions médicales internationales, Paris, 2009.

BRUSTOLON, M & GIAMELLO, E. *Electron Paramagnetic Resonance: A Practitioner's Toolkit*, Wiley-Blackwell, 2009.

BUENO Octávio. « The Drexler-Smalley debate on nanotechnology: Incommensurability at work? », in *Nanotechnology Challenges. Implications for Philosophy, Ethics and Society*, SCHUMMER, Joachim & BAIRD, Davis (Eds.), World Scientific, 2006, pp. 29-48.

BUNGE, Mario. « Emergence and the Mind », *Neuroscience*, vol. 2, 1977, pp. 501-509.

CAGNIARD DE LA TOUR, Charles, « Mémoire sur la fermentation vineuse, présenté à l'Académie des sciences le 12 juin 1837 », *Annales de chimie et de physique*, 2^{ème} série, t. 68, 1838, pp. 206-222, consultable sur Google Books.

CALLON, Michel. « L'opération de traduction », in *Incidence des rapports sociaux sur le développement des sciences et des techniques*, Roquelo, Pierre (Ed.), Cordes, Paris, 1975.

CALLON, Michel. « Four Models for the Dynamics of Science », in *Handbook of Science and Technology Studies*, Jasanoff, S., Markle, G., Peterson, J.C. & Pinch, T. (Eds.), Sage, London, 1995, pp. 29-64.

CAMPBELL, Donald T. « Downward Causation in Hierarchically Organised Biological Systems », in *Studies in the Philosophy of Biology*, AYALA, F. J. & DOY, T. (Eds.), University of California Press, 1974.

CAMPBELL, Richard. « A Process-based model for an interactive ontology », *Synthese*, 166, 2009, pp. 453-477.

CAMPBELL, Richard, J. & BICKHARD, Mark, H. « Physicalism, Emergence and Downward Causation », *Axiomathes*, Vol. 21, No. 1, 2011.

CANGUILHEM, Georges. *La connaissance de la vie*, Vrin, Paris, 2009 [1965].

CARNAP, Rudolph. *The logical syntax of language*, Kegan Paul Trench, Trubner & Co, London, New York, 1937.

CARNAP, Rudolph. *Signification et nécessité*, traduction française de François Rivene et Philippe de Rouilhan, Gallimard, Bibliothèque de philosophie, Paris, 1977, pp. 101-102. Texte original: *Meaning and Necessity. A Study in Semantics and Modal Logic*, The University of Chicago Press, Chicago, 1947.

CARTWRIGHT, Nancy. *How the laws of physics lie*, Clarendon Press, Oxford, and The Oxford University Press, New York, 2002 [1983].

CARTWRIGHT, Nancy. *Nature's capacities and their measurement*, Clarendon Press, Oxford, and The Oxford University Press, New York, 2002 [1989].

CARTWRIGHT, Nancy. *The dappled World. A study of the boundaries of science*, Cambridge University Press, Cambridge, 1999.

CASATI, R. & VARZI, A. *Parts and Places: the structures of spatial representation*, MIT Press, Cambridge (Massachusetts), London, 1999.

CASSIRER, E. (1910). *Substance and function, and Einstein's theory of relativity*, Dover books, 1980.

CASSIRER E., COHEN H. & NATORP P. *L'Ecole de Marbourg*, Cerf, Paris, 1988.

CAVELL, Stanley. *The claim of Reason: Wittgenstein, Skepticism, Morality and Tragedy*, Oxford University Press, Oxford, New York, 1979.

CEVOLANI, J. *Notes sur diverses questions de logique formelle*, Revue néo-scholastique, 14^{ème} année, N°53, 1907, pp. 65-80.

CHABANEL, M. & GRESSIER, P. *Liaison chimique et spectroscopie*, Ellipses, Paris, 1991.

CHAKRAVARTTY, A. « The Structuralist Conception of Objects », *Philosophy of Science*, 70, n°5, 2003, pp. 867-878.

CHAKRAVARTTY, A. « The Reality of the Unobservable: Observability, Unobservability and Their Impact on the Issue of Scientific Realism », *British Journal for the Philosophy of Science* 54, n°2, 2003, pp. 359-363.

CHAQUIN, Patrick. *Manuel de chimie théorique. Application à la structure et à la réactivité en chimie moléculaire*, Ellipses, Paris, 2000.

CHARPENTIER-MORIZE, M. Jean Perrin (1870-1942). *Savant et homme politique*, Paris, Belin, 1997.

CHAUVIER, Stéphane (Dir). *La querelle des arguments transcendants*, Presses Universitaires de Caen, Cahiers de philosophie de l'Université de Caen, n°35, Caen, 2000.

CHEVREUL, Michel Eugène. *Recherches chimiques sur les corps gras d'origine animale*, Éditions du Centenaire, Imprimerie Nationale, Levrault, Paris, 1889, (réimpression de l'édition de 1823).

CHOMSKY, Noam. « Three Models for the description of a Language », *I.R.E. Transactions on Information Theory*, 2, (1956), pp. 113-124.

CHOURAKI, Pierre. *Philosophie gréco-latine*, Éditions France Loisirs, Collection « Philosophies », Paris, 2000.

CHRISTIEN, F., LE GALL, R., SAINDRENAN, G. *Endommagement interfacial des métaux. Ségrégation interfaciale et conséquences*, Technosup, les filières technologiques des enseignements supérieurs, Ellipses, Paris, 2002.

CLERICUZIO, Antonio. « A redefinition of Boyle's chemistry and corpuscular philosophy », *Annals of Science*, 47, 1990, pp. 561-89.

CLERICUZIO, Antonio. *Elements, Principles and Corpuscles: A Study of Atomism and Chemistry in the Seventeenth Century*, Springer, Dordrecht, 2000.

CONTE-DEVOLX, Bernard & HENRY, Jean-François. « Traitement de l'hyperparathyroïdie primitive », in *Médecine Thérapeutique Endocrinologie & Reproduction*, Volume 2, Numéro 4, Juillet-Août 2000, Thérapeutique, pp. 335-339.

CORRIU R. et TRONG ANH N. *Chimie moléculaire, sol-gel et nanomatériaux*, Les Éditions de l'Ecole Polytechnique, Paris, 2008.

COSSI, M. *et al.* « New developments in the polarizable continuum model for quantum mechanical and classical calculations on molecules in solution », *Journal of Chemical Physics*, 117, 2002, pp. 43-54.

COTE-BRUAND, Isabelle. *Etude théorique de la photophysique et de la photochimie de composés de coordination*, 183 pages, Thèse de doctorat en chimie quantique, Université Louis Pasteur Strasbourg I, 2002.

COULSON, C.A. *Valence*, Oxford University Press, New York and Oxford, 1952.

CROMBIE, A.C. *Styles of Scientific Thinking in the European Tradition*, 3 volumes, Duckworth, London, 1994.

CUNNINGHAM, B. « The Reemergence of 'Emergence' », *Philosophy of Science*, 68, 2001, pp. S62-S75.

CURTISS, L. A. *et al.* « Assessment of Gaussian-2 and density functional theories for the computation of enthalpies of formation », *Journal of Chemical Physics*, 1997, 106, issue 3, pp. 1063-1080.

DAGOGNET, François. *Rematéraliser*, Vrin, Paris, 1989.

DASTUR, Françoise. « Pour une phénoménologie de l'évènement : l'attente et la surprise », *Etudes phénoménologiques*, 25, 1997.

DAUDEL, A., LEFEBVRE, MOSER, C. *Quantum chemistry. Methods and applications*, Interscience Publishers, New York, 1959.

DAUMAS, Maurice. *L'acte chimique. Essai sur l'histoire de la philosophie chimique*, Editions du Sablon, Bruxelles-Paris, 1946.

DAVIDSON, Arnold. « Styles of reasoning, conceptual history, and the emergence of psychiatry », in *The Disunity of Science: Boundaries, Contexts, and Power*, GALISON, P. & STUMP, D. (Eds.), Stanford University Press, Stanford, 1996.

DAVIDSON, Donald. « Mental events », in *Experience and Theory*, FOSTER, L. & SWANSON, J. W. (Eds.), University of Massachusetts Press, Amherst, 1970, pp. 79-101.

DAVIDSON, Donald. « Mental Events » (1970), in Davidson (1980), *Essays on Actions and Events.*, traduction française de Pascal Engel, *Actions et événements*, Paris, P.U.F., 1993.

DAVIDSON, Donald. « On the Very Idea of a Conceptual Scheme », in *Inquiries into Truth and Interpretation*, Clarendon Press, Oxford, 1984 ; traduction française de Pascal Engel, *Enquêtes sur la vérité et l'interprétation*, Editions Chambon, Nîmes, 1993).

D'ESPAGNAT, Bernard. *Le réel voilé*, Fayard, Paris, 1994.

DE CRESCENZI M., DIOCIAIUTI M., LOZZI L., PICOZZI L., SANTUCCI S. « Surface electron-energy-loss fine-structure investigation on the local structure of copper clusters on graphite », *Physical Review*, B 35, 1987, pp. 5997-6003.

DELEUZE, Gilles & PARNET, Claire. *Dialogues*, Flammarion, Paris, 1977.

DELEUZE, Gilles. *La philosophie critique de Kant*, Presses Universitaires de France, Paris, 1963, p. 28.

DELEUZE, Gilles. *Différence et répétition*, Presses Universitaires de France, 11^{ème} édition, 2003 [1968].

DELEUZE, Gilles. *La logique du sens*, Éditions de minuit, Paris, 1969.

DELEUZE, Gilles & GUATTARI, Félix. *Mille plateaux*, Éditions de minuit, Paris, 1980.

DELEUZE, Gilles & GUATTARI, Félix. *Qu'est-ce que la philosophie ?*, Éditions de Minuit, Paris, 1991.

DENG, L. & ZIEGLER, T. « The determination of Intrinsic Reaction Coordinates by density functional theory », *International Journal of Quantum Chemistry*, 52, issue 4, 1994, pp. 731-765.

DERRIDA, Jacques. *De la grammatologie*, Éditions de Minuit, Paris, 1967.

DESCARTES, René. « Principes de la philosophie », in *Œuvres et lettres*, Gallimard, Paris, 1953.

DESCARTES, René. « Météores », in *Descartes, Oeuvres complètes : Tome 3, Discours de la Méthode suivi de La Dioptrique, Les Météores et la Géométrie*, BEYSSADE, J.-M et KANBOUCHNER, D. (dir), Gallimard, Paris, 2009.

- DESCOLA, Philippe. *Par-delà nature et culture*, Gallimard, Paris, 2005.
- DESCOLA, Philippe. *L'écologie de l'autre. L'anthropologie et la question de la nature*, Editions Quae, Versailles, 2011, p. 87.
- DESTOUCHES, Jean-Louis. *Principes fondamentaux de physique théorique*, volume 2, Hermann, Paris, 1942.
- DIDEROT, Denis. *Principes philosophiques sur la matière et le mouvement*, *Œuvres philosophiques*, Classiques Garnier, Paris, 1770.
- DIDEROT, Denis. *Pensées sur l'interprétation de la nature*, 1753-1754, *Œuvres philosophiques*, Classiques Garnier, Paris, 1770.
- DIDEROT, Denis. Article « Encyclopédie », V.
- DIRAC, Paul A. M. « Quantum Mechanics of Many-Electron Systems », *Proceedings of the Royal Society*, 123, London, 1929, pp. 714-733.
- DONET M., BOWEN P., JONGEN N., LEMAITRE J., & HOFMANN H. « Use of Seeds to Control Precipitation of Calcium Carbonate and Determination of Seed Nature », *Langmuir*, 21, 2005, pp. 100 –108.
- DREXLER, Eric. « Molecular engineering: An approach to the development of general capabilities for molecular manipulation », *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 78, n°9, 1981, pp. 5275-5278.
- DREXLER, ERIC. *Nanosystems, Molecular Machinery, manufacturing and computation*, John Wiley & Sons, New York, 1992.
- DUBOIS G., REYE C., CORRIU R., BRANDES S., DENAT F., GUILARD R. « Coordination Chemistry in the Solid: Study of the Incorporation of CuII into Cyclam-Containing Hybrid Materials », *Angewandte Chemie International Edition*, volume 40, issue 6, 2001, pp. 1087-1090.
- DUDLEY S., KALEM T., and AKINC M. « Conversion of SiO₂ diatom frustules to BaTiO₃ and SrTiO₃ », *Journal of the American Ceramic Society*, 89, 2006, pp. 2434-2439.
- DUHEM, Pierre. *Le Mixte et la Combinaison Chimique. Essai sur l'évolution d'une idée*. 1902, Fayard, Corpus des Œuvres de Philosophie en Langue Française, Paris, 1985.
- DUMON, Alain & LUFT, Robert. *Naissance de la chimie structurale*, EDP Sciences, Paris, 2008.

DUNNING, T. H. Jr. « Gaussian Basis Function for Use in Molecular Calculations. I. Contraction of (9s5p) Atomic Basis Sets for First-Row Atoms », *Journal of Chemical Physics*, 53, 1970, pp. 2823-2883.

DUNS, Scot. *Le Principe d'Individuation*, traduit en français par Gérard Sondag, Vrin, Paris, 2005.

EARLEY, J. E., Sir. « Varieties of Properties. An Alternative Distinction among qualities », in *Chemical Explanation. Characteristics, Development, Autonomy*, EARLEY, J. E. (Ed.), Annals of the New York Academy of sciences, 988, 1, 2003, pp 80-89.

EARLEY, J. E., Sir. « How Philosophy of Mind Needs Philosophy of Chemistry », *HYLE, International Journal for Philosophy of Chemistry*, volume 4, n° 1, 2008, pp. 1-26.

EARLEY, J. E., Sir. « Chemical closures », in *Philosophy of chemistry: methodologies, practices and and concepts*, LLORED Jean-Pierre (Ed.), Cambridge Scholars Publishing, 2013.

ECO, Umberto. « Peirce et la sémantique contemporaine », traduit en français par François Peraldi, in *Langages*, 14^{ème} année, n°58, 1980, pp. 75-91.

ECO, Umberto. *Sémiotique et philosophie du langage*, Presses Universitaires de France, Paris, 1988.

ECO, Umberto. *Lector in fabula. Le rôle du lecteur*, Grasset, Paris, 1989 [1985].

ECO, Umberto. *La production des signes*, Librairie Générale Française, 1992 [1976].

ECO, Umberto. *Les limites de l'interprétation*, Grasset & Fasquelle, 1992 [1990].

ECO, Umberto. *Kant et l'ornithorynque*, traduit de l'italien par Julien Gayraud, Grasset & Fasquelle, Paris, 1999 [1997].

ECO, Umberto. *De l'arbre au labyrinthe. Etudes historiques sur le signe et l'interprétation*, traduit de l'italien par Hélène Sauvage, Grasset, Paris, 2003.

EDELMAN, Gerald M. *Biologie de la conscience*, traduction française de GERSCHENFELD Ana, Odile Jacob, Paris, 2000.

ELLIS, Brian. *Scientific Essentialism*, Cambridge University Press, Cambridge, 2001.

ENGELS, Friedrich. (Ouvrage posthume publié en 1925). *La Dialectique de la nature*, traduit en français par Emile Bottigelli, Éditions Sociales, Paris, 1975.

FAGOT-LARGEAULT, Anne. « L'émergence », in *Philosophie des sciences, tome II*, ANDLER, Daniel, FAGOT-LARGEAULT, Anne & SAINT-SERNIN, Bertrand (Dir.), Gallimard, Paris, 2002.

FEIBLEMAN, James Kern. « Theory of Integrative Levels », *The British Journal for the Philosophy of Science*, volume 5, 1954, pp. 59-66.

FINK, Eugen. *De la phénoménologie*, traduction française D. Franck, Éditions de Minuit, Paris, 1975.

FOUCAULT, Michel. *Les mots et les choses. Une archéologie des sciences humaines*, Gallimard, Paris, 1966.

FOUCAULT, Michel. *Le jeu de Michel Foucault, Dits et écrits*, T. II., Gallimard, Paris, 1994 [1977].

FRUTON, Joseph Stewart. *Contrasts in Scientific Style: Research Groups in the Chemical and Biochemical Sciences*, American Philosophical Society, Philadelphia, 1990.

GABOCHE, G., CHAPUT, F., BOILOT, J.-P., NIEPCE, J.C. « Titanate de baryum à grains fins pour application diélectrique », *Silic. Indus.*, 58, 1993, pp. 103-107.

GALISON, P. & STUMP, D. (Eds.). *The Disunity of Science: Boundaries, Contexts, and Power*, Stanford University Press, Stanford, 1996.

GAMUT, L.T.F. *Logic, Language and Meaning. Volume 1: Introduction to Logic*, The University of Chicago Press, Chicago and London, 1990.

GAMUT, L.T.F. *Logic, Language and Meaning. Volume 2: Intentional Logic and Logical Grammar*, The University of Chicago Press, Chicago and London, 1990.

GAY, P.L., BOYES, E.D., HELVEG, S., HANSEN, P.L., GIORGIO, S., HENRY, C.R. « Atomic-Resolution Environmental Transmission Electron Microscopy (ETEM) for probing Gas-Solid Reactions in Heterogeneous Catalysis », *MRS Bull.*, 34, 2007, pp. 1044-1050.

GAVROGLU, Kostas. « Difference in style as a way of probing the context of discovery », *Philosophia*, 21, 1990, pp. 33-53.

GAVROGLU, Kostas & SIMÕES, Anna. «The Americans, the Germans and the beginnings of Quantum Chemistry», *Historical Studies in the Physical and Biological Sciences*, 25, 1994, pp 47-100.

GIANNINI, Adriana. « Trente-cinq ans plus tard », *Les génies de la science*, 35, 2008.

GIBSON, James J. *The senses considered as perceptual systems*, Allen & Unwin, London, 1966.

GIERE, Ronald N. *Sciences Without Laws*, The University of Chicago Press, Chicago and London, 1999.

GIERE, Ronald N. *Scientific Perspectivism*, University of Chicago Press, London, 2010.

GIRON, Didier. *Nicolas Lemery, 1645-1715*, 550 pages, Thèse de doctorat en pharmacie, Paris V, Université René Descartes, 1986.

GODARD, Olivier. « Le principe de précaution et les risques chimiques », in *La chimie, cette inconnue ?*, Jean-Pierre Llored (Dir.), Hermann, Paris, à paraître en 2014.

GOERIGK, L. & GRIMME, S. « A General Database for Main Group Thermochemistry, Kinetics, and Noncovalent Interactions - Assessment of Common and Reparameterized meta-GGA Density Functionals », *Journal of Chemical Theory and Computation*, 6, 2010, pp. 107-126.

GOULD, Jay Stephen. *Ontogeny and Phylogeny*, Belknap/Harvard, 1977.

GOULD, Jay Stephen. *Darwin et les grandes énigmes de la vie*, Seuil, collection Point Sciences, Paris, 1997.

GOULD, Jay Stephen. *Le renard et le hérisson*, Éditions du seuil, Paris, 2005.

GRAHAM, G. D., MARYNICK, D. S., LIPSCOMB, W. N. « Effects of Basis Set and Configuration Interaction on the Electronic Structure of Methyllithium, with Comments on the Nature of the C-Li Bond », *Journal of American Chemical Society*, 102, 1980, pp. 4572-4578.

GREV, R. S., JANSSEN, C. L. & SCHAEFER, H. F. « Concerning zero-point vibrational energy corrections to electronic energies », *Journal of Chemical Physics*, 95, 1991, pp. 5128-5132.

GRIMME, S. *et al.* « A consistent and accurate *ab initio* parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu », *The Journal of Chemical Physics*, 132, 2010, pp. 154104-154123.

GUERON, J & MAGAT M. « A history of physical chemistry in France », *Annual Review of Physical Chemistry*, 22, 1971, pp. 1-23.

GUINIER, André. *La structure de la matière. Du ciel bleu à la matière plastique*, Hachette, CNRS, Paris, 1980.

GUYTON DE MORVEAU, Louis-Bernard. « Laboratoire », in *Encyclopédie Méthodique. Chimie, Pharmacie, Métallurgie*, Volume 4, GUYTON DE MORVEAU, L.-B., MARET, H., GUILLOT-DUHAMEL, J.-P.-F, FOURCROY, A.-F., CHAUSSIER, F., VAUQUELIN, N.-L., WILLEMET, P.-R., Panckoucke, Paris, 1805.

HABERMAS, Jürgen. *Connaissance et intérêt*, traduction française de G. Cléménçon, Gallimard, Paris, 1976.

HABERMAS, Jürgen. *Vérité et justification*, traduction française de Rainer Rochlitz Gallimard, Nouvelle Revue Française, essais, Paris, 2001.

HACKING, Ian. *Concevoir et expérimenter*, Christian Bourgois, Paris, 1989.

HACKING, Ian. *Historical Ontology*, Harvard University Press, Cambridge, Massachusetts, 2002.

HAMMOND, G. S. « A Correlation of Reaction Rates », in *Journal of American Chemical Society*, 77, 1955, pp. 334-338.

HARRÉ, Rom. « Powers », *British Journal for the Philosophy of Science*, 21, 1970, pp. 1-101.

HARRÉ, Rom. *Varieties of Realism. A Rationale for the Natural Sciences*, Basic Blackwell, Frome and London, 1986.

HARRÉ, Rom. *Laws of Nature*, Duckworth, London, 1993.

HARRÉ, Rom. « Active Powers and Powerful Actors », *Royal Institute of Philosophy*, supplément n° 48, 2001, pp. 91-109.

HARRÉ, Rom. « Resolving the emergence-reduction debate », *Synthese*, 151, 2006, pp. 499-509.

HARRÉ, Rom. « The Materiality of Instruments in a Metaphysics for Experiment », in *The Philosophy of Scientific Experimentation*, H. Radder (Ed.), University of Pittsburg Press, Pittsburg, 2003.

HARRÉ, Rom. *Modeling: Gateway to the Unknown*, Daniel Rothbart (Ed.), Elsevier, 2004.

HARRÉ, Rom. *Pavlov's Dogs and Schrödinger's Cat: scenes from the living laboratory*, Oxford University Press, New York, 2010.

HARRÉ, Rom. « Affordances and Hinge: new tools for the philosophy of chemistry », in *Philosophy of chemistry: methodologies, practical roots and new concepts*, Cambridge Scholars Publishing, New Castle, 2013.

HARRÉ, Rom & LLORED, Jean-Pierre. « Mereologies as the Grammars of Chemical Discourses », *Foundations of Chemistry*, 13, 2011, pp. 63-76.

HARRÉ, Rom & LLORED, Jean-Pierre. « Mereology and Molecules », *Foundations of Chemistry*, July 2013, Volume 15, Issue 2, pp 127-144.

HARRÉ, Rom & MADDEN, Edward H. *Causal Powers: Theory of Natural Necessity*, Blackwell, London, 1975.

HECQUET-DEVIENNE, Myriam (traduction). *Aristote. Métaphysique Gamma : Edition, traduction, études*, Éditions Peeters, Louvain-La-Neuve, 2008.

HEISENBERG, Werner. *La nature dans la physique contemporaine*, traduction française de Karvélis U. et Leroy A.E., Collection « Idées », Gallimard, Paris, 1962.

HEITLER, Walter & LONDON, Fritz. « Wechselwirkung neutraler Atome und homoopolare Bindung nach der Quantenmechanik », *Zeitschrift für Physik*, 44, 1927, pp. 455-472.

HEMPEL, Carl. *Eléments d'épistémologie*, Traduction de Bertrand de Saint-Sernin, Deuxième Edition, Armand Colin, Paris, 2004 [1972]. Titre original : *Philosophy of Natural Science*, Prentice Hall, Englewood Cliffs (New Jersey), 1966.

HEMPEL, Carl & OPPENHEIM, Paul. « Studies in the Logic of Explanation », *Philosophy of Science*, 15, n°2, 1948, pp. 135-175.

HENDRY, R.F. « Models and Approximations in Quantum Chemistry », in *Idealization in Contemporary Physics*, SHANKS Niall (Ed.), *Poznan Studies in the Philosophy of the Sciences and the Humanities*, 63, Amsterdam, Atlanta, 1998.

HENDRY, R.F. « Is there Downward Causation in Chemistry? », in *Philosophy of Chemistry: The Synthesis of a New Discipline*, BAIRS D., SCERRI E.R., MCINTYRE L. (Eds.), Springer, Heidelberg, 2006.

HENDRY, R.F. « Ontological reduction and molecular structure », *Studies in History and Philosophy of Modern Physics*, 41, 2010, pp. 183-191.

HENRY, Christian. « Effets de taille sur la structure et la morphologie de nanoparticules libres ou supportées », in *Les nanosciences, volume 2, Nanomatériaux et nanochimie*, LAHMANI Marcel, BRECHIGNAC Catherine, HOUDY Philippe (Dir.), 2^{ème} édition revue et augmentée, Belin, Paris, 2012.

HEHRE, W. J., STEWART, R. F. & POPLE, J. A. « Self-Consistent Molecular Orbital Methods I. Use of Gaussian Expansions of Slater Type Atomic Orbitals », *Journal of Chemical Physics*, 51, 1969, pp. 2657-2664.

HEHRE, W. J., LATHAN, W. A., DITCHFIELD, M. D. N. & POPLE, J. A. *Gaussian 70* (Quantum Chemistry Program Exchange, Program No. 237), 1970.

HOLMES, F.L. *Eighteenth Century Chemistry as an Investigative Enterprise*, Office for History of Science and Technology, Berkeley, 1989.

HOFFMANN, Roald. « What might philosophy of science look like if chemists built it? », *Synthese*, vol. 155, n° 3, section 5, 2007, pp. 321-336.

HOFFMANN, Roald. « That's interesting », *American Scientist*, volume 99, 2011, pp. 374-377.

HOFFMANN, Roald. « Preface », in *The Philosophy of Chemistry: Practices, Methodologies, and Concepts*, LLORED Jean-Pierre (Ed.), Cambridge Scholars Publishing, New Castle, juin 2013.

HOHENBERG, P. & KOHN, W. « Inhomogeneous Electron Gas », *Physical Review B*, 136 (3B), 1964, pp. B864-B871.

HOLLAND, John. *Emergence: From Chaos to Order*, Perseus Books, Cambridge, Massachusetts, 1998.

HOTTOIS, Gilbert, *L'inflation du langage dans la philosophie contemporaine*, Éditions de l'Université libre de Bruxelles, Bruxelles, 1979.

HOTTOIS, Gilbert. *Entre symboles et technosciences. Un itinéraire philosophique*, Collection Milieux Champ Vallon, Paris, 1996.

HOTTOIS, Gilbert. *Philosophies des sciences, philosophies des techniques*, Odile Jacob, Paris, 2004.

HOTTOIS, Gilbert. « Some remarks on the origin, scope and evolution of the notion of “technoscience” », in *The Philosophy of chemistry: Practices, Methodologies, and Concepts*, Llored Jean-Pierre (Ed.), Cambridge Scholars Press, New Castle, 2013.

HÜCKEL, E. « On the quantum theory of the double bond. », traduction de HETTEMA, H., in *Quantum Chemistry. Classic Scientific Papers*, HETTEMA, H. (Ed.), World Scientific Series in 20th Century Chemistry, Volume 8, 2000, pp. 452-459.

HUHEEY James, KEITER Ellen & KEITER Richard. *Chimie inorganique*, traduit de l'anglais par POUSSE, André & FISCHER, Jean, DE Boeck Université, Paris, Bruxelles, 1996.

HULL, David. « Reduction in Genetics – Biology or Philosophy? », *Philosophy of Science*, 39, 1972, pp. 491-499.

HUMPHREYS, P. « Aspects of emergence », *Philosophical Topics*, 24, 1996, pp. 53-70.

HUMPHREYS, P. « Emergence, not supervenience », *Philosophy of Science*, 64, 1997, pp. S337–S345.

HUMPHREYS, P. « How properties emerge », *Philosophy of Science*, 64, issue 1, 1997, pp. 1-17.

HUMPHREYS, P. « A defence of ontological emergence », *International School on Complexity 9: Emergence in the Physical and Biological Worlds*, Ettore Majorana Foundation, Sicily, 2008.

HUND, F. « On the interpretation of some appearances in the molecular spectra », traduction de HETTEMA, H., in *Quantum Chemistry. Classic Scientific Papers*, HETTEMA, H. (Ed.), World Scientific Series in 20th Century Chemistry, Volume 8, 2000. [« Zur Deutung einiger Erscheinungen in den Molekelspektren », *Zeitschrift für Physik*, 36, 1926, pp 657-674].

HUND, F. « On the Interpretation of Molecular Spectra. I. », traduction de HETTEMA, H., in *Quantum Chemistry. Classic Scientific Papers*, HETTEMA, H. (Ed.), World Scientific Series in 20th Century Chemistry, Volume 8, 2000. [« Zur Deutung der Molekülspektren », *Zeitschrift für Physik*, 40, 1927].

HUND, F. « *The History of Quantum Theory* », Georges G. Harrap & Co. Ltd, 1974 [1967].

HUSSERL, Edmund. « Recherche III : De la théorie des tous et des parties », in *Recherches Logiques, Tome II, Recherche pour la phénoménologie et la théorie de la connaissance*, Traduit de l'allemand par Elie Hubert, Kelkel Arion L. et Schérer René, Presses Universitaires de France, 3^{ème} édition, 1993 [1961].

IJIMA S., ICHIHASHI T. « Structural instability of ultrafine particles of metals », *Physical Review Letters*, 56, 1986, pp. 616-619.

JACQUES, Jean. « Le vitalisme et la chimie organique pendant la première moitié du XIX^{ème} siècle », *Revue d'histoire des sciences et de leurs applications*, tome 3, n°1, 1950, pp. 32-66.

JACQUES, Jean. *Marcellin Berthelot. Autopsie d'un mythe*, Belin, Paris, 1987.

JAMES, William. *Pragmatism*, Dover Philosophical Classics, New York, 1995 [1907].

JAMES, William. *A Pluralistic Universe*, Hibbert Lectures at Manchester College on the Present Situation in Philosophy, Longmans and Co, London, Bombay, and Calcutta, 1909 ; *Philosophie de l'expérience. Un monde pluraliste*, traduction française de GELETIC Stephan préfacée par LAPOUJADE David, Les Empêcheurs de Penser en Rond, Paris, 2007.

JAMMER, Max. *The Philosophy of quantum mechanics. The interpretations of quantum mechanics in historical perspective*, Wiley, New York, 1974.

JANKELEVITCH, Vladimir. *Philosophie première*, Presses Universitaires de France, 3^{ème} édition « Quadrige », Paris, 2011 [1953].

JANKELEVITCH, Vladimir. *Le Pur et l'Impur*, Champs Flammarion, Paris, 1960.

JANKELEVITCH, Vladimir. *Le sérieux de l'intention. Traité des vertus I*, Flammarion, Champs essais, Paris, 1983.

JANKELEVITCH, Vladimir. *Les vertus de l'amour. Traité des vertus II*, Flammarion, Champs essais, Paris, 1986.

JOLY, Bernard. « Chimie et mécanisme dans la nouvelle Académie royale des sciences : les débats entre Louis Lémery et Etienne-François Geoffroy », *Methodos*, 8, 2008, pp. 2-22.

JONGEN N., BOWEN P., LEMAITRE J., VALMALETTE J.-C. & HOFMANN, H. « Precipitation of Self-Organized Copper Oxalate Polycrystalline Particles in the Presence of Hydroxypropylmethylcellulose (HPMC): Control of Morphology », *Journal of Colloid and Interface Science*, 226, 2000, pp. 189–198.

- JULLIEN, François. *Traité de l'efficacité*, Grasset, Paris, 1996.
- JULLIEN, François. *De l'Universel. De l'uniforme, du commun, et du dialogue entre les cultures*, Fayard, 2008.
- JULLIEN, François. *Les transformations silencieuses. Chantiers I*, Grasset, Paris, 2009.
- KANT, Emmanuel. *Critique de la Raison Pure*, Traduit en français par A Tremesayges et B Pacaud, Presses Universitaires de France, Collection « Quadrige », 1993 [1781-1787].
- KANT, Emmanuel. *Critique de la faculté de juger*, traduction française d'Alain Renaut, GF Flammarion, Paris, 1995 [1790].
- KANT, Emmanuel. « Sur une découverte selon laquelle toute nouvelle critique de la raison pure serait rendue superflue par une plus ancienne », in *Œuvres philosophiques II*, Gallimard (Pléiade), Paris, 1985.
- KANT, Emmanuel. *Opus Postumum*, traduit française de François Marty, Presses Universitaires de France, Collection Epiméthée, Paris, 1986 [1936-1938].
- KAUFFMAN, Stuart A. *The Origins of Order: Self-Organization and Selection in Evolution*, Oxford University Press, New York, 1993.
- KEMBLE, E.C., BIRGE, R.T., COLBY, W.F., LOOMIS, F.W., and PAGE, L. « Molecular spectra in gases », *National Research Council*, 11, 1926, pp 1-358.
- KEMENY, J. G. & OPPENHEIM, P. « On reduction », *Philosophical Studies*, 7, 1956, pp. 6-19.
- KIM, Jaegwon. « L'émergence : Idées et problèmes fondamentaux », in *Trois essais sur l'Émergence*, traduits de l'américain et présentés par Mulcey Mathieu, Éditions Ithaque, Paris, 2006.
- KLEIN, Ursula (Ed.). *Tools and Modes of Representation in the Laboratory Sciences*, Kluwer Academic Publishers, 2001.
- KLEIN, Ursula. *Experiments, Models, Papers tools. Culture of Organic chemistry in the Nineteenth Century*, Stanford University Press, 2003.
- KLEIN, Ursula & LEFEVRE, Wolfgang. *Materials in Eighteenth-Century Science. A Historical Ontology*, The MIT Press, Cambridge Massachusetts, 2007.
- KLEIN, Ursula & SPARY, E.C. (Eds.). *Materials and Expertise in Early Modern Europe: Between Market and Laboratory*, University of Chicago Press, Chicago, 2010.

KOCH, Wolfgang & HOLTHAUSEN, Max. C. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Wiley-VCH, 2000.

KOHLER, R. K. *Partners in Science. Foundations and Natural Scientists, 1900-1945*, University of Chicago Press, 1991.

KOHN, W. & SHAM, L. J. « *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects* », *Physical Review A*, vol. 140, 1965, pp. A1133-A1138.

LACASSAGNE, Antoine. « Préface », in *Cancérisation par les substances chimique et structure moléculaire*, Pullman A et Pullman B (Eds.), Masson & Cie, Paris, 1955.

LADYMAN, James. « What is structural realism? », *Studies in the History and Philosophy of Science*, 29, 1998, pp. 409-424.

LADYMAN James, DON Ross, SPURRETT David & COLLIER John. *Every thing Must Go. Metaphysics Naturalized*, Oxford University Press, Oxford, 2007.

LAHANN, Joerg (Ed.). *Click chemistry for Biotechnologies and Material Sciences*, John Wiley and Sons INC, 2009.

LAHMANI Marcel, BRECHIGNAC Catherine, HOUDY Philippe (Dir.). *Les nanosciences, volume 2, Nanomatériaux et nanochimie*, 2^{ème} édition revue et augmentée, Belin, Paris, 2012.

LAMARCK, Jean-Baptiste. *Philosophie zoologique*, Flammarion, collection GF, Paris, 1994 [1809].

LAMBERT, Jean-Henri. *Phénoménologie*, trad. Gilbert Fanfalone, Vrin, Paris, 2002.

LANGE, A. *et al.* « Altered sexual development in roach (*Rutilus rutilus*) exposed to environmental concentrations of the pharmaceutical 17alpha-ethinylestradiol and associated expression dynamics of aromatases and estrogen receptors », *Toxicol Sci*, 106 (1), 2009, pp. 113-123.

LANGFORD, K.H. & THOMAS K.V. « Determination of pharmaceutical compounds in hospital effluents and their contribution to wastewater treatment works », *Environment International* 35, 2009, pp. 766-770.

LANGMUIR, Irving. « The arrangement of electrons in atoms and molecules », *Journal of the American Chemical Society*, 41, 1919, pp 868-934.

LANOË, Catherine. « La cêruse dans la fabrication des cosmétiques sous l'Ancien Régime (XVIIe-XVIIIe siècles) », *Techniques & Culture* [En ligne], 38, 2002, mis en ligne le 11 juillet 2006, URL : <http://tc.revues.org/224>.

LATOURE, Bruno. « Pasteur et Pouchet : hétérogénèse de l'histoire des sciences », in SERRES, Michel (Dir.), *Eléments d'histoire des sciences*, Bordas, Paris, 1989, pp. 423-445.

LATOURE, Bruno. *Nous n'avons jamais été modernes. Essai d'anthropologie symétrique*, Éditions de la Découverte, Paris, 1991.

LATOURE, Bruno. *Petite réflexion sur le culte moderne des dieux faitiches*, Les empêcheurs de penser en rond, Paris, 1996.

LATOURE, Bruno. *Politiques de la nature. Comment faire entrer les sciences en démocratie ?*, Éditions de La découverte, 2^{ème} édition, 2004 [1999].

LATOURE, Bruno. *Le métier de chercheur, regard d'un anthropologue*, 2^{ème} édition revue et corrigée, INRA Editions, Paris, 2001.

LATOURE, Bruno. *L'espoir de Pandore. Pour une vision réaliste de l'activité scientifique*, Éditions de la Découverte, Paris, 2007 [2001].

LATOURE, Bruno & BIEZUNSKI, Michel. *La science en action, introduction à la sociologie des sciences*, Éditions de la Découverte, 2005.

LAUGIER, Sandra. « Langage, scepticisme et argument transcendantal », in *La querelle des arguments transcendants*, Presses Universitaires de Caen, Cahiers de philosophie de l'Université de Caen, n°35, Caen, 2000, pp. 11-34.

LEACH, Andrew A. *Molecular modelling. Principles and applications*, Second Edition, Pearson, Prentice Hall, 2001 [1996].

LECORNU LEHMAN, Christine. « Gabriel François Venel : sa place dans la chimie française du XVIII^e siècle », 702 pages, Thèse de doctorat en Epistémologie, Université Paris X Nanterre, 2006.

LEHN, Jean-Marie. *Supramolecular Chemistry: Concepts and perspectives*, Wiley VCH, 1995.

LE MOIGNE, Jean-Louis. *La théorie du système général. Théorie de la modélisation*, Presses Universitaires de France, 1977.

LEROI-GOURHAN, André. *L'Homme et la matière*, Albin Michel, Paris, 1943.

- LEROI-GOURHAN, André. *Milieu et techniques*, Albin Michel, Paris, 1945.
- LESNIEWSKI, Stanislas. *Collected Works*, Surma, S.J., Srzednicki, J.T., Barnett, D.I., and Rickey, F.V., eds. and trans. Kluwer, 1992.
- LEVINAS, Emmanuel. *Autrement qu'être ou Au-delà de l'essence*, Librairie Générale Française, Le Livre de poche, collection « Biblio-essais », Paris, 1990.
- LEVINAS, Emmanuel. *L'Éthique comme philosophie première*, Rivages, collection « Rivages poche », Paris, 1998.
- LEWES, George Henry. *Problems of Life and Mind* (5 vol.), Kegan Paul, Trench, Turbner & Co, London, 1874-1879.
- LEWIS, G. N. *Valence and the structure of molecules*, The Chemical Catalog Company, New York, 1923.
- LEWIS, D. *Parts of Classes*, Blackwell, Oxford, 1991.
- LIEBIG, Justus. *Lettres sur la chimie*, 2^{ème} édition, Masgana, Baillière, Paris, 1845.
- LIPKOWITZ, K. B. & BOYD, D. B. *Reviews in Computational Chemistry*, Volume 10, Wiley-VCH Publishers, 2003 [1997].
- LIVAGE, Jacques. « Vers une chimie écologique : Quand l'air et le feu remplacent le pétrole », *Journal Le Monde*, 26 octobre 1977.
- LLORED, Jean-Pierre. « Mereology and quantum chemistry: the approximation of molecular orbital », *Foundations of Chemistry*, 12, 2010, pp. 203-221.
- LLORED, Jean-Pierre. « Approche épistémologique et chimie pour le développement durable », in *La chimie durable. Au-delà des promesses*, Laura Maxim (Ed.), CNRS Editions, Paris, 2011.
- LLORED, Jean-Pierre. « The role and the status of thermodynamics in quantum chemistry calculations », in *Thermodynamics - Interaction Studies - Solids, Liquids and Gases*, Juan Carlos Moreno Ed, INTECH, 2011.
- LLORED, Jean-Pierre. « Towards a practical form of epistemology: the example of sustainable chemistry », in *Practical realism towards a realistic account of science*, Endla Lohkivi (Ed.), Studia Philosophica Estonica, 2012.
- LLORED, Jean-Pierre. « Emergence and Quantum chemistry », *Foundations of Chemistry*, 14 (3), 2012, pp. 245-274.

LLORED, Jean-Pierre. « Investigating the pragmatic meaning of the *ceteris paribus* clause in chemistry », in *Philosophy of Chemistry: Synthesis of a New Discipline*, Second Edition, Scerri Eric and Lee McIntyre (Eds.), Oxford University Press, Oxford, en préparation, à paraître en 2014.

LLORED, Jean-Pierre & BITBOL, Michel. « Molecular Orbitals: Dispositions or Predictive Structures? », in *Quantum Biochemistry*, Chérif F. Matta (Ed.), Wiley-VCH, Weinheim, 2010, pp. 873-895.

LLORED, Jean-Pierre & BITBOL, Michel. « Des pratiques chimiques à une philosophie des relations », in *La chimie, cette inconnue ?*, LLORED Jean-Pierre (Dir.), HERMANN, Paris, à paraître en 2014.

LLORED, Jean-Pierre & HARRÉ, Rom. « Developing the mereology of chemistry », in *Mereology and the sciences*, Calosi, C. & Graziani, P. (Eds.), Springer, sous presse, à paraître en 2013.

LOFSTEDT, Ragnar, BOUDER, Frédéric, WARDMAN, Jamie & CHAKRABORTY, Sweta. « The changing nature of communication and regulation of risk in Europe », *Journal of Risk Research*, 14 (4), 2011, pp. 409-429.

LUCRECE. *De la nature. De rerum natura*, Flammarion, Paris, 1999.

LUISI, Pier Luigi. « Emergence in chemistry: Chemistry as the embodiment of emergence », *Foundations of Chemistry*, 4, 2002, pp. 183-200.

LUPASCO, Stéphane. *L'expérience microscopique et la pensée humaine*, Presses Universitaires Françaises, 1941.

LUYBEN, William L. & CHIEN, I-Lung. *Design and Control of Distillation Systems for Separating Azeotropes*, Wiley-Blackwell, 2010.

MANAFU, A. « Emergence and reduction in science. A case study », 218 pages, Thèse de doctorat en philosophie, Université de Western Ontario, 2011.

MANAFU, A. « Concepts of Emergence in Chemistry », in *The Philosophy of Science: Practices, Methodologies, and Concepts*, LLORED Jean-Pierre (Ed.), Cambridge Scholars Publishing, New Publishing, Juin 2013.

MALATERRE, Christophe. *Les origines de la vie : émergence ou explication réductive ?*, Thèse de doctorat en philosophie, 700 pages, Université Paris 1-Panthéon Sorbonne, 2008.

MARCILLAUD, Benoît. « *Synthèse de dérivés de la s-tétrazine* », 75 pages, Rapport de stage de BTS chimiste, Académie de Clermont-Ferrand, 2009.

MARCUS, Rudolph, A. « On Quantum, Classical and SemiClassical Calculations of Electron Transfer Rates », in *Oxidases and related redox systems*, King, T.E & al. (Eds.), Pergamon Press, Oxford and New York, 1982.

MARCUS, P. « Chimie de surface », in *Surfaces et Catalyse*, Friend Cynthia, Pour la Science, n°188, 1993.

MARCUS, Rudolph, A. « Electron transfer reactions in chemistry. Theory and experiment », *Pure and Applied Chemistry*, Vol. 69, n° 1, 1997, pp. 13-29.

MARCUS, Rudolph, A. « Transition State Theory in Chemical Reactions », in *Femtochemistry & Femtobiology: Ultrafast Reaction Dynamics at the Atomic-Scale Resolutions*. Nobel Symposium 101, Sundström, V. (Ed.), Imperial College Press, London, 1997.

MARRE, S. & JENSEN, K. F. « Synthesis of micro and nanostructures in microfluidic systems », *Chemical Society Review*, 39, 2010, pp. 1183–1202.

MATTA, Chérif. F. (Ed.). *Quantum Biochemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 2010.

MAXIM, Laura & SPANGENBERG, Joachim H. « Driving forces of chemical risks for the European biodiversity », *Ecological Economics*, 69, 2009, pp. 43-54.

MCDOWELL, John Henry. *Mind and World*, Harvard University Press, Cambridge, Massachusetts, 1994 ; traduction française de Christophe Asaleh, *L'esprit et le monde*, Vrin, Paris, 2007.

MCINTYRE, Lee. « Emergence and reduction in chemistry: ontological or epistemological concepts? », *Synthese*, volume 155, issue 3, 2007, pp. 337-343.

MCLAUGHLIN, Brian. « The Rise and the Fall of British Emergentism », in *Emergence or Reduction. Essays on the Prospects of Nonreductive Physicalism*, BECKERMAN, A., FLOHR, H., and KIM, J. (Eds.), de Gruyter, Berlin, New York, 1992, pp. 49-93.

MCKITRICK, Jennifer. « A Case for Extrinsic Dispositions », *Australian Journal of Philosophy*, 81, 2003, pp. 155-174.

MELDRUM, Fiona C. & CÖLFEN, Elmut. « Controlling Mineral Morphologies and Structures in Biological and Synthetic Systems », *Chemical Review*, 108, 2008, pp. 4332-4432.

MERLEAU-PONTY, Maurice. *La structure du comportement*, Presses Universitaires de France, Paris, 1942.

MERLEAU-PONTY, Maurice. *Le visible et l'invisible*, Gallimard, Paris, 1964.

METZGER, Hélène, *Les Doctrines chimiques en France du début du XVII^{ème} siècle à la fin du XVIII^{ème} siècle*, Blanchard, Paris, 1969.

MEYERSON, Emile. *De l'explication dans les sciences*, Fayard, Corpus des Œuvres de Philosophie en Langue Française, Paris, 1995 [1921].

MILL, John Stuart. « A system of logic, ratiocinative and inductive: being a connected view of the principles of evidence and the methods of scientific investigation » [1843], in MILL, John Stuart. *Collected Works*, Vol VII, Toronto, 1973.

MILL, John Stuart. *Système de logique déductive et inductive. Exposé des principes de la preuve et des méthodes de recherche scientifique*, Volume 1, 3^{ème} édition traduite de la sixième édition anglaise par Louis Peisse, Louis Alcan Editeur, Paris, 1889.

MILLER, Stanley. « A Production of Amino Acids Under Possible Primitive Earth Conditions », *Science*, 117, 1953, pp. 528-529.

MILLOT, Nadine. « Synthèse et propriétés de ferrites nanométriques : influence de la taille des grains et de la nature de la surface sur les propriétés structurales de ferrites de titane synthétisées par chimie douce et mécanosynthèse », 400 pages, Thèse de doctorat en chimie physique, Université de Bourgogne, 1998.

MILLOT, Nadine. « *Rôle des interfaces sur les propriétés des nanomatériaux* », Habilitation à Diriger des Recherches, Université de Bourgogne, 2005.

MITCHELL, Sandra, A. *Unsimple Truths. Science, Complexity and Policy*, The University of Chicago Press, Chicago and London, 2009.

MOLNAR, George. *Powers: A Study in Metaphysics*, Oxford University Press, Oxford, 2003.

MOMPELAT, S., LE BOT, B., et THOMAS, O. « Occurrence and fate of pharmaceutical products and by-products, from resource to drinking water », *Environment International* 35, 2009, pp. 803-814.

MORANGE, Michel. *Les secrets du vivant. Contre la pensée unique en biologie*, Éditions La Découverte, Paris, 2005.

MORGAN, C.Lloyd. *Emergent Evolution*, Williams and Norgate, London, 1923.

MORGAN, C.Lloyd. *The Emergence of Novelty*, Williams and Norgate, London, 1933.

MORIN, Edgar. *La Méthode, Volume 1, La Nature de la Nature*, Éditions du Seuil, Paris, 1977.

MOTTET C., GONIAKOWSKI J., BALETTO F., FERRANDO R., TREGLIA G. « Modeling free and supported metallic nanoclusters: structure and dynamics », *Phase Transitions*, 77, 2004, pp. 101-113.

MULLIKEN, R. S. « The vibrational isotope effect in the band spectra of boron nitride », *Science*, 58, 1923, pp 164-66.

MULLIKEN, R.S. « The isotope effect in band spectra. II. The spectrum of boron nitride », *Physical Review*, 25, 1925, pp 259-294.

MULLIKEN, R. S. « Systematic relations between electronic structure and band-spectrum structure in diatomic molecules I », *National Academy of Sciences, Proceedings*, 12, 1926, pp 158-162.

MULLIKEN, R. S. « A class of one-valence-electron emitters of band spectra », *Physical Review*, 26, 1925, pp 561-572.

MULLIKEN, R. S. « The Assignment of Quantum Numbers for Electrons in Molecules. I », *Physical Review*, 32, 1928, pp 186-189.

MULLIKEN, R. S. « Interpretation of Band Spectra, Part I, IIa, IIb », *Reviews of Modern Physics* 2, 1, 1930, pp 60-115.

MULLIKEN, R. S. « Interpretation of Band Spectra, Part IIc, Empirical Band Types », *Reviews of Modern Physics*, 1, 1931, pp. 89-155.

MULLIKEN, R. S. « Bonding power of electrons and theory of valence », *Chemical Review*, 9, issue 3, 1931, pp. 347-388.

MULLIKEN, R. S. « Interpretation of Band Spectra, Part III. Electron Quantum Numbers and States of Molecules and their Atoms », *Reviews of Modern Physics*, 4, 1, 1932, pp. 1-86.

MULLIKEN, R. A. « Electronic structures of polyatomic molecules and valence I. ». *Physical Review*, 40, 1932, pp. 55-62.

MULLIKEN, R. S. « Electronic structures of polyatomic molecules and valence II. General consideration », *Physical Review*, 41, 1932, p. 50.

MULLIKEN, R. S. « Electronic structures of polyatomic molecules and valence IV. Electronic states, quantum theory of the double bond », *Physical Review*, 43, 1933, pp. 279-302.

MULLIKEN, R.S. « Electronic structures of polyatomic molecules and valence VI. On the method of molecular orbitals », *Journal of Chemical Physics*, volume 3, issue 7, 1935, pp. 375-378.

MULLIKEN, R. S. « Electronic structures and spectra of triatomic oxide molecules », *Reviews of modern Physics*, 14, 1942, pp. 204-215.

MULLIKEN, R. S. « Structure and ultraviolet spectra of ethylene, butadiene, and their alkyl derivatives », *Reviews of Modern Physics*, 14, 1942, pp. 265-274.

MULLIKEN, R. S. « Electronic Population Analysis on LCAO-MO Molecular Wave Functions. I », *The Journal of Chemical Physics*, volume 23, issue 10, 1955, pp. 1833-1840.

MULLIKEN, R. S. « Electronic Population Analysis on LCAO-MO Molecular Wave Functions. II. Overlap Populations, Bond Orders, and Covalent Bond Energies », *The Journal of Chemical Physics*, volume 23, issue 10, 1955, pp. 1841-1846.

MULLIKEN, R. S. « Electronic Population Analysis on LCAO-MO Molecular Wave Functions. III. Effects of Hybridization on Overlap and Gross AO Populations », *The Journal of Chemical Physics*, volume 23, issue 12, 1955, pp. 2338-2342.

MULLIKEN, R. S. « Electronic Population Analysis on LCAO-MO Molecular Wave Functions. IV. Bonding and Antibonding in LCAO and Valence Bond Theories », *The Journal of Chemical Physics*, volume 23, issue 12, 1955, pp. 2343-2346.

MULLIKEN, R. S. « The path to molecular orbital », *Pure and Applied Chemistry*, 24, 1970, pp. 203-215.

MULLIKEN, R. S. *Life of a scientist*, Edited by Bernard J.Ransil, Springer-Verlag, 1989.

MULLIKEN, R. S., RIECKE, C. A., and BROWN, W. G. « Hyperconjugation », *Journal of the American Chemical Society*, 63, 1941, pp. 41-56.

MUMFORD, Stephen. *Dispositions*. Oxford University Press, New York, 2008.

NAGEL, Ernest. *The Structure of Science. Problems in the Logic of Scientific Explanation*, Hackett Publishing Company, Indianapolis, Cambridge, 1979 [1961].

NÄPINEN, Leo. « Understanding of the World and the Scientific Paradigm of Self-Organization », *Studia Philosophica IV*, 40, Proceedings of the 7th summer symposium of the international society for the philosophy of chemistry, VIHALEMM Rein, EARLEY, Joseph, Sr., and HALLAP, Tiiu (Eds.), Tartu University Press, 2004, pp. 156-177.

NAYFEH, A. H. *Perturbations methods*, Wiley, New York, 1973.

NEL A., XIA T., MÄDLER L. & LI, N. « Toxic Potential of Materials at the Nanolevel », *Science*, 3, 311 (5761), 2006, pp. 622-627.

NEWMAN, David V. « Emergence and strange attractors », *Philosophy of Science*, 63 (2), 1996, pp. 245-261.

NEWTON, M. D., LATHAN, W. A. & POPLE, J. A. « Self-Consistent Molecular Orbital Methods. III. Comparison of Gaussian Expansion and PDDO Methods Using Minimal STO Basis Sets », *Journal of Chemical Physics*, 51, 1969, pp. 3927-3932.

NIEPCE Jean-Claude & PIZZAGALLI Laurent. « Structure et transitions de phase dans les nanocristaux », in *Les nanosciences, Volume 2, Nanomatériaux et nanochimie*, LAHMANI Marcel, BRECHIGNAC Catherine, et HOUDY Philippe (Dir.), 2^{ème} édition revue et augmentée, Belin, Paris, 2012.

NIETZSCHE, F. W. *All Too Human: A Book for Free Spirits*, Trans. R. J. Hollingdale, Cambridge University Press, Cambridge, 1926 [1878].

NIETZSCHE, F. W. *The will to power, in The complete works of Friedrich Nietzsche*, LEVY, O. (Ed.), Foulis T.N., Edinburgh and London, 1910 [1901].

NILSON, Robert. « Control of chemicals in Sweden: an example of misuse of the precautionary principle », *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 57, 2004, pp. 107-117.

NORDMANN, Alfred. « Metachemistry », in *The Philosophy of Chemistry: Practices, Methodologies, and Concepts*, LLORED J.-P (Ed.), Cambridge Scholars Publishing, New Castle, Juin 2013.

NYE, M. J. *The Question of the Atom: From the Karlsruhe Congress to the First Solvay Conference, 1860-1911*, Tomash, Los Angeles, 1984.

NYE, M. J. *From chemical philosophy to theoretical chemistry. Dynamics of matter and dynamics of disciplines, 1800-1950*, University of California Press, Berkeley, 1993.

NYE, M. J. « Physical and Biological Modes of Thought in the Chemistry of Linus Pauling », *Studies in History and Philosophy of Modern Physic*, Vol. 31, N° 4, 2000, pp. 475-491.

OBERDÖRSTER, G. *et al.* « Principles for characterizing the potential human health effects from exposure to nanomaterials: elements of a screening strategy », *Particle and Fibre toxicology*, volume 2, 2005.

O'CONNOR, Timothy & HONG YU Wong. « Emergent properties », *The Stanford Encyclopedia of Philosophy*, ZALTA Edward N. (editor), Winter 2002 Edition.

OYOLA, Yatsandra & SINGLETON, Daniel A. « Dynamics and the Failure of Transition State Theory in Alkene Hydroboration », *Journal of American Chemical Society*, 131, 2009, pp. 3130-3131.

PAPINEAU, David. « Why supervenience? », *Analysis*, 50, 1990, pp. 66-71.

PASCAL, Blaise. *Pensées*, Éditions Brunschvicg, Paris, 1897.

PASTEUR, Louis. *Œuvres de Pasteur Louis, Tome II, Fermentations et Générations dites Spontanées*, Œuvres réunies par Pasteur Vallery-Radot, Masson et Cie, Paris, 1922.

PASTEUR, Louis, VAN'T HOFF Jacobus Henricus & WERNER, Alfred. *Recherches sur la dissymétrie moléculaire (1860-1883)*, Christian Bourgois, Collection Epistémé, Paris, 1986.

PECHENKIN, Alexander A. « Understanding of the History of the Belousov-Zhabotinsky Reaction », *Studia Philosophica IV*, 40, Proceedings of the 7th summer symposium of the international society for the philosophy of chemistry, VIHALEMM Rein, EARLEY, Joseph, Sr., and HALLAP, Tiiu (Eds.), Tartu University Press, 2004, pp. 106-130.

PEIRCE, Charles Saunders. *The Collected Papers of C. S. Peirce*, Harvard University Press, Cambridge, Massachussets, 1931-1958, Volumes 1 et 2.

PEIRCE, Charles Saunders. *Ecrits sur le signe*, Textes rassemblés, traduits et commentés par Gérard Deledalle, Seuil, L'ordre philosophique, Paris, 1978.

PEIRCE, Charles Saunders. « Pragmatisme et pragmaticisme », in *Œuvres de C.S. Peirce*, vol. I, traduction française de C. Tiercelin, P. Thibaud et J.-P Cometti, Éditions du Cerf, Paris, 2006.

PEPIN, François. *La Philosophie expérimentale de Diderot et la chimie*, Classiques Garnier, Paris, 2012.

PEPIN, François. « Diderot, Philosopher of Chemistry, from the Enlightenment to Contemporary Science », in *Philosophy of chemistry: practices, methodologies, and concepts*, LLORED J.-P (Ed.), Cambridge Scholars Publishing, New Castle, Juin 2013.

PESTRE, D. *Physique et physiciens en France 1918-1940*, Éditions des Archives Contemporaines, Paris, 1992.

PERUTZ, Max Ferdinand. *Mechanisms of Cooperativity and Allosteric Regulation in Proteins*, Cambridge University, Cambridge, 1990.

PETITOT, Jean. *Morphogénèse du sens*, Volume 1, Presses Universitaires de France, Paris, 1985 et « Modèles morphodynamiques pour la grammaire cognitive et sémiotique modale », in *Recherches sémiotiques*, 9, 1-3, 1989, pp. 17-51.

PICHOT, André. *Histoire de la notion de vie*, Gallimard, collection TEL, Paris, 1997.

PICKERING, Andrew. *The Mangle of Practice. Time, Agency and Science*, The University of Chicago Press, Chicago, 1995.

PICOT, D., OHANESSIAN, G. & FRISON, G. « The Alkylation Mechanism of Zinc-Bound Thiolates Depends upon the Zinc Ligands », *Inorganic Chemistry*, 47, 2008, pp. 8167-8178.

PICOT, D. « Modélisation de la réaction d'alkylation du motif zinc-thiolate », 230 pages, Thèse de Doctorat en chimie, Ecole Polytechnique, France, 2008.

PIHLSTRÖM, Sami. *Naturalizing the Transcendental. A Pragmatic View*. Humanity Books, New York, 2003.

PIMPINELLI, Alberto. « Modélisations et simulations de la dynamique des nano-objets », in *Les nanosciences, volume 2, Nanomatériaux et nanochimie*, LAHMANNI Marcel, BRECHIGNAC Catherine, HOUDY Philippe (Dir.), 2^{ème} édition revue et augmentée, Belin, Paris, 2012, pp. 110-117.

PIRAM, A. *et al.* « Development and optimisation of a single extraction procedure for the LC/MS analysis of two pharmaceutical classes residues in sewage treatment plant3 », *TALANTA*, Vol 74/5, 2008, pp. 1463-1475.

POINCARÉ, H. « Sur les intégrales irrégulières des équations linéaires », *Acta Mathematica*, 8, 1886, pp. 295-344.

POPELIER, Paul. *Atoms in Molecules. An Introduction*, Prentice Hall, London, 2000.

POPELIER, Paul & AICKEN, Fiona. « Atomic Properties of Amino Acids: Computed Atom Types as a Guide for Future Force-Field Design », *CHEMPHYSICHEM*, 4, 2003, pp. 823-829.

POPELIER, Paul & BREMOND, Eric. « Geometrically Faithful Homeomorphisms Between the Electron Density and the Bare Nuclear Potential », *International Journal of Quantum Chemistry*, Vol. 109, 2009, pp. 2542–2553.

POPPER, Karl R. *The Logic of Scientific Discovery*, Basic Books, New York, 1957.

POPPER, Karl R. & ECCLES, J. C. *The Self and Its Brain*. Springer, New York, 1977.

PRIGOGINE, Ilya. « Chemicals Kinetics and Dynamics », in *Chemical Explanation: Characteristics, Development, Autonomy*, Joseph Earley, Sr. (Ed.), Annals of the New York Academy of Sciences, New York, 2003, pp. 128-132.

PRIGOGINE, Ilya & STENGERS, Isabelle. *La nouvelle alliance*, Editions Gallimard, Paris, 1979.

PRIGOGINE, Ilya & STENGERS, Isabelle. *Entre le temps et l'éternité*, Flammarion, Collection Champs, Paris, 1992 [1988].

PRIMAS, H. « Theory reduction and non-Boolean theories », *Journal of Mathematical Biology*, 4, 1977, pp. 281-301.

PRIMAS, H. *Chemistry, Quantum Mechanics and Reductionism?*, Springer, Second Edition, Berlin, 1983.

PRIMAS, H. « Emergence in Exact Natural Sciences », *Acta Polytechnica Scandinavica Ma*, 91, 1998, pp. 83-98.

PRIOR, E. W. *Dispositions*, Aberdeen University Press, Aberdeen, 1985.

PULLMAN, A. *Contribution à l'étude de la structure électronique des molécules organiques. Etude particulière des hydrocarbures cancérigènes*, Masson, Paris, 1946.

PULLMAN, A. & PULLMAN, B. *Les théories électroniques de la chimie organique*, Masson, Paris, 1952.

PULLMAN, A. & PULLMAN, B. *Cancérisation par les substances chimiques et structure moléculaire*, Masson, Paris, 1955.

PULLMAN, A. & PULLMAN, B. *Quantum Biochemistry*, Interscience Publishers, New York, 1963.

PULLMAN, A. & PULLMAN, B. « π Molecular orbitals and the processes of life », in *Molecular Orbitals in Chemistry, Physics and Biology, A Tribute to R.S. Mulliken*, LOWDIN, P.O. & Pullman, B. (Eds.), Academic Press, New-York and London, 1964.

PUTNAM, H. « Psychological Predicates », in *Art, Mind, and Religion*, CAPITAN, W. H. & MERRILL, D. D. (Eds.), University of Pittsburgh Press, Pittsburgh, 1967, pp. 37-48.

PUTNAM, H. « The Corroboration of Theories », in *Philosophical Papers*, Vol. 1, *Mathematics, Matter and Method*, second edition, Cambridge University Press, New York, 1979, pp. 250-269.

QUINE, Willard Van Orman. *Du point de vue logique. Neuf essais logico-philosophiques*, traduction française sous la direction de Laugier Sandra, Vrin, Paris, 2003. Titre original *From a logical point of view: 9 logico-philosophical essays*, Harvard University Press, Cambridge Massachusetts, 1953.

QUINE, Willard Van Orman. *Le mot et la chose*, traduit de l'américain par Dopp Joseph et Gochet Paul, Editions Champ, Flammarion, Paris, 1977. Titre original *Word and Object*, The MIT Press, Cambridge Massachusetts, 1960.

QUINE, Willard Van Orman. *Relativité de l'ontologie et autres essais*, traduction française proposée par Jean Largeault et présentée par Laugier Sandra, Aubier Philosophie, Paris, édition de 2008 [1977]. Titre original *Ontological Relativity and Others Essays*, Columbia University Press, New York, 1969.

QUINE, Willard Van Orman. *Theories and Things*, Harvard University Press, Harvard, 1981.

QUINE, Willard Van Orman. *La poursuite de la vérité*, traduit de l'anglais par Maurice Clavelin, Editions du Seuil, L'ordre philosophique, Paris, 1993. La version originale a été publiée sous le titre *Pursuit of Truth* par Harvard University Press en 1990.

RABELAIS. *Pantagruel*, Le livre de poche, Collection Classiques, 1979 [1532].

RAMSAY, FRANK. « Facts and propositions », *Aristotelian Society*, Suppl. Vol. 8, 1927, pp. 153-170.

RAMSEY, J.L. « When reduction leads to construction: Design considerations in scientific methodology », *International Studies in the Philosophy of Science*, 7:3, 1993, pp. 241-253.

RAMSEY, J.L. « Construction by reduction », *Philosophy of Science*, 62, 1995, pp. 1-20.

RAMSEY, J.L. « Molecular Shape, Reduction, Explanation and Approximate Concepts », *Synthese*, 111, 1997, pp. 233-251.

REHBEIN, J. & CARPENTER, B. K. « Do we fully understand what controls chemical selectivity », *Physical chemistry chemical physics: PCCP*, 13, 2011, pp. 20906-20922.

REINHARDT, Carsten. *Shifting And Rearranging: Physical Methods And the Transformation of Modern Chemistry*, Science History Pubns, 2006.

RENARD, Jean-Baptiste *et al.* « Validation of GOMOS-Envisat vertical profiles of O₃, NO₂, NO₃, and aerosol extinction using balloon-borne instruments and analysis of the retrievals », *Journal of Geophysical Research*, 113, A02302, doi: 10.1029/2007JA012345, 2008.

RHEINBERGER, Hans-Jörg. « Gaston Bachelard and the Notion of “Phenomenotechnique” », *Perspectives on Science*, vol. 13, n°3, 2005, pp. 313-328.

RHEINBERGER, Hans-Jörg. *On historicizing epistemology. An essay*, Translated by FERNBACH David, Stanford University Press, Stanford, California, 2010 [2007]; *Historische Epistemologie zur Einführung*, Junius Verlag GmbH, Hamburg, 2007.

RIVA, A. G., HÉNAUT, A., DAUGERON, D. « Current relations between chemistry and biology: The example of microarrays », in *Philosophy of chemistry: methodologies, practices and and concepts*, LLORED, J.-P (Ed.), Cambridge Scholars Publishing, sous presse.

RIVAIL, J.L. & MAIGRET, B. « Computational chemistry in France: a historical survey », *Reviews in Computational Chemistry*, 12, 1998, pp.367-380.

RIVAIL, Jean-Louis. *Éléments de chimie quantique à l'usage des chimistes*, Savoirs actuels, EDP Sciences, CNRS Éditions, Paris, 1999.

ROMANO, Claude. *L'évènement et le monde*, Presses Universitaires de France, Paris, 1998.

RORTY, Richard. *Philosophy and the Mirror of Nature*, Blackwell Publishers, Oxford, 1980.

ROSEN, Robert. *Dynamical Systems Theory in Biology*, Wiley Interscience, New York, 1970.

ROSEN, Robert. « Complexity as a system property », *International System of General Systems*, vol. 3, issue 4, 1977, pp. 227-232.

ROSEN, Robert. *Fundamentals of Measurement and Representation of Natural Systems*, Elsevier Science Ltd, 1978.

ROSEN, Robert. *Life Itself: A Comprehensive Inquiry into the Nature, Origin, and Fabrication of Life*, Columbia University Press, 1991.

ROSMORDUC, Jean. *La polarisation rotatoire naturelle, de la structure de la lumière à celle des molécules*, Université de Bretagne occidentale et Librairie Scientifique et Technique A. Blanchard, Paris, 1983.

ROUSE, Joseph. *Engaging Science. How to Understand Its Practices Philosophically*, Cornell University Press, 1996.

RUSSELL, Bertrand. *ABC de la relativité*, tr. fr., 10/18, Paris, 1985 [version originale : *ABC of relativity*, Allen & Unwin, London, 1925].

RUSSELL, Bertrand. *L'analyse de la matière*, tr. fr., Payot, Paris, 1965 [Version originale : *The Analysis of Matter*, Allen & Unwin, London, 1927].

SARKAR, S. (1992). « Models of Reduction and Categories of Reductionism », *Synthese*, 91, 1992, pp. 167-194.

SARTRE, Jean-Paul. *L'Être et le Néant*. Essai d'ontologie phénoménologique, Gallimard, Paris, 1976 [1943].

SCERRI, E. R. « Electronic Configurations. Quantum Mechanics and Reduction », *British Journal for the Philosophy of Science*, 42, 1991, pp. 309-325.

SCERRI, E.R. « Chemistry, Spectroscopy, and the Question of Reduction », *Journal of Chemical Education*, 68, 1991, pp. 122-126.

SCERRI, E.R. « Has the Periodic Table been Successfully Axiomatized », *Erkenntnis*, 47, 1997, pp. 229-243.

SCERRI, E. R. « Realism, Reduction, and the “Intermediate Position” », in *Of Minds and Molecules. New Philosophical perspectives on Chemistry*, BHUSHAN, N. & ROSENFELD, S. (Eds.), Oxford University Press, New York, 2000, pp. 51-72.

SCERRI, E.R. « The Ambiguity of Reduction », *Hyle*, Vol.13, 2, 2007, pp. 67-81.

SCERRI, E.R. « Reduction and Emergence in chemistry », *Proceedings of the Philosophy of Science Association*, 74, (5), 2007, pp. 920-931.

SCERRI, E.R. *Collected papers on the Philosophy of Chemistry*, Imperial College Press, London, 2008.

SCERRI, E.R. « Top-down causation regarding the chemistry-physics interface: a skeptical view », *Royal Society Publishing*, volume 2, issue 1, 2012, pp. 20-25.

SCERRI, E.R. « Philosophy of chemistry: Where has it been and where is it going? », in *Philosophy of chemistry: Practices, Methodologies and Concepts*, LLORED, J.-P. (Ed.), Cambridge Scholars Publishing, New Castle, 2013.

SCHUMMER, Joachim. « The Chemical of Chemistry I: A Conceptual Approach », *HYLE, International Journal for Philosophy of Chemistry*, Vol. 4, n°2, 1998, pp. 129-162.

SCHUMMER, Joachim. « Ethics of Chemical Synthesis », *HYLE - International Journal for Philosophy of Chemistry*, 7 (2), 2001, pp. 103-124

SCHUMMER, Joachim. « The philosophy of chemistry: from infancy toward maturity », in *Philosophy of chemistry*, D. Baird, E. Scerri and L. McIntyre (Eds.), Springer, Dordrecht, 2006, pp. 19-39.

SCOT, Duns. *L'Image*, traduit en français par Gérard Sondag, Vrin, Paris, 1993.

SCOT, Duns. *Le principe d'individuation*, traduit en français par Gérard Sondag, Vrin, Paris, 2005.

SEIBT, Johanna. « Forms of emergent interaction in General Process Theory », *Synthese*, 166, 2009, pp. 479-512.

SERRES, Michel. *Hermès II. L'interférence*, Éditions de Minuit, Paris, 1972.

SERRES, Michel. *Hermès III. La traduction*, Éditions de minuit, Paris, 1974.

- SERRES, Michel. *Hermès IV. La distribution*, Éditions de Minuit, Paris, 1977.
- SERRES, Michel. *Hermès V. Le passage du Nord-Ouest*, Éditions de Minuit, Paris, 1980.
- SERRES, Michel. *Le Tiers-Instruit*, Editions François Bourin, Paris, 1991.
- SERRES, Michel. *Retour au Contrat naturel*, Bibliothèque Nationale de France, Paris, 2000.
- SERRES, Michel. *Rameaux*, Éditions le Pommier, Paris, 2004.
- SERRES, Michel & FAROUKI, Nayla (Dir). *Paysages des sciences*, Éditions le Pommier-Fayard, Paris, 1999.
- SHOEMAKER, Sydney. « Causality and Properties », in *Time and cause*, van INWAGEN P. (Ed.), Dordrecht, Reidel, 1980, pp. 109-135 ; republié in SHOEMAKER, Sydney. *Identity, cause, and mind*, Cambridge University Press, Cambridge, 2003, pp. 206-233.
- SIMONS, Peter. *Parts. A study in ontology*, Oxford University Press, Oxford, 2003 [1987].
- SILVERSTEIN, R.M., BASSLER, G.C., MORRILL, T.C. *Spectrometric identification of organic compounds*, Fifth edition, John Wiley & Sons, INC, 1991.
- SIMÕES, Ana. *Converging trajectories, diverging traditions: chemical bond, valence, quantum mechanics and chemistry, 1927-1937*. Ph.D. dissertation, University of Maryland, 1993.
- SIMÕES, Ana & GAVROGLU, Kostas. « 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, 1994, pp. 47-110.
- SIMÕES, Ana & GAVROGLU, Kostas. « Different legacies and common aims: Robert Mulliken, Linus Pauling and the origins of quantum chemistry », in *Conceptual perspectives in quantum chemistry*, CALAIS, J.L. & KRYACHKO, E.S. (Eds.), Kluwer Academic Press, Netherlands, 1997.
- SIMÕES, Ana & GAVROGLU, Kostas. « Issues in the History of Theoretical and Quantum Chemistry, 1927-1960 », in *Chemical Sciences in the 20th century. Bridging Boundaries*, REINHARDT, C. (Ed.), Wiley-VCH, New-York, 2001, pp. 51-74.
- SIMÕES, Ana & GAVROGLU, Kostas. *Neither Physics, nor Chemistry. A History of Quantum Chemistry*, The MIT Press, Cambridge, London, Massachusetts, 2011.

SIMONDON, Gilbert. (1958). *Du mode d'existence des objets techniques*, Aubier, Paris, 1999.

SINGLETON, D. A. *et al.* « Mechanism of Ene Reactions of Singlet Oxygen. A Two-Step No-Intermediate Mechanism », *Journal of American Chemical Society*, 125, 2003, pp. 1319-1328.

SMETS, Alexis. « The Controversy Between Leibniz and Stahl on the Theory of Chemistry », in *Neighbours and Territories: The Evolving Identity of Chemistry*, BERTOMEU-SÁNCHEZ, J.R., BURNS, D.T., VAN TIGGELEN, B., Memosciences, Louvain, 2008, pp. 291-305.

SMITH, D. R. « The multivariable method in singular perturbation analysis », *SIAM Review*, 17, 1975, pp. 221-273.

SOMMERFIELD, Arnold. *Atomic structure and spectral line*, traduit par BROSE, Henry L. à partir de la cinquième édition en allemand, Methuen and Co, London, 1923.

SPERRY, Roger W. « Macro- Versus Micro-Determinism », *Philosophy of Science*, 53, 1986, pp. 265-270.

SPINOZA. *L'Éthique*, Gallimard, Folio essais, Paris, 1994 [1677].

STENGERS, Isabelle. *D'une science à l'autre : des concepts nomades*, Éditions du Seuil, Paris, 1987.

STENGERS, Isabelle. « L'affinité ambiguë : le rêve newtonien de la chimie du XVIII^e siècle », in *Éléments d'histoire des sciences*, SERRES, Michel (Dir.), Bordas, Paris, 1989.

STENGERS, Isabelle. « Une science au féminin », in *Les concepts scientifiques*, STENGERS, Isabelle & SCHLANGER, Judith, Folio essais, Gallimard, Paris, 1991.

STENGERS, Isabelle. *L'invention des sciences modernes*, Flammarion, Paris, 1995.

STENGERS, Isabelle. *Penser avec Whitehead : une libre et sauvage création de concepts*, Seuil, Paris, 2002.

STENGERS, Isabelle. « La vie et l'artifice : visages de l'émergence », in *Cosmopolitiques II*, Édition La découverte, Paris, 2003.

STENGERS, Isabelle. *La vierge et le neutrino. Les scientifiques dans la tourmente*, Les Empêcheurs de penser en rond, Paris, 2006.

STENGERS, Isabelle. *Une autre science est possible ! Manifeste pour un ralentissement des sciences*, Les Empêcheurs de Penser en Rond, La Découverte, Paris, 2013.

STENGERS, Isabelle & LATOUR, Bruno. « Le sphinx de l'œuvre », in SOURIAU Etienne, *Les différents modes d'existence*, suivi *Du mode d'existence de l'œuvre à faire*, Presses Universitaires de France, Paris, 2009.

STEPHAN, Achim. « Emergence. A Systematic View on its Historical Facets », in *Emergence or Reduction? Essays on the Prospects of Nonreductive Physicalism*, BECKERMANN Ansgar, FLOHR Hans & KIM Jaegwon (Eds.), Walter de Gruyter, Berlin, New York, 1992.

STRAUMANN, N. « A simple proof of the Kochen-Specker Theorem on the problem of Hidden Variables », invited talk (birthday contribution for Ruth Durrer, Geneva, January 25, 2008), disponible en ligne : arXiv:0801.4931v1.

STRAWSON, Peter Frederick. *The Bounds of Sense. An Essay on Kant's "Critique of Pure Reason"*, Methuen, Londres, 1966.

STRAWSON, Peter Frederick. *Scepticism and Naturalism. The Woodbridge Lectures 1983*, Methuen, Londres, 1985.

SONDAG, Gérard. « Introduction », in *Le Principe d'Individuation* de Duns Scot, traduit en français par Gérard Sondag, Vrin, Paris, 2005.

SUNSTEIN, Cass. *Laws of Fear – Beyond the Precautionary Principle*, Cambridge University Press, Cambridge (RU), 2005.

SUTCLIFFE, B. T. & WOOLLEY, R. G. « On the Quantum Theory of Molecules », *Journal of Chemical Physics*, vol. 137, 22A544, 2012, <http://dx.doi.org/10.1063/1.4755287>.

TAKANO, Y. & HOUK, K. « Benchmarking the Conductor-like Polarizable Continuum Model (CPCM) for Aqueous Solvation Free Energies of Neutral and Ionic Organic Molecules », *Journal of Chemical Theory and Computations*, 1, 2005, pp. 70-77.

TERRAPON, Michel. *L'eau-forte*, Bonvent, Collection les métiers de l'art, Genève, 1975.

TEISSIER, Pierre. « L'émergence de la chimie du solide en France (1950-2000). De sa formation d'une communauté à sa dispersion », Thèse de doctorat en épistémologie et histoire des sciences et des techniques, 664 pages, Université Paris X-Nanterre, 2007.

THOMAS-FOGIEL, Isabelle. *Référence et autoréférence. Etude sur le thème de la mort de la philosophie contemporaine*, Vrin, Paris, 2005.

TIERCELIN, Claudine. *C.S. Peirce et le pragmatisme*, Presses Universitaires de France, Paris, 1993.

TIERCELIN, Claudine. *Le ciment des choses. Petit traité de métaphysique scientifique réaliste*, Editions Ithaque, Paris, 2011.

TIERCELIN, Claudine. *La connaissance métaphysique*, Collège de France, Fayard, Paris, 2011.

THOMPSON, I. J. « Real Dispositions in the Physical Word », *British Journal for the Philosophy of Science*, 39, 1988, pp. 67-79.

TOMIC, Sacha. *Aux origines de la chimie organique. Méthodes et pratiques des pharmaciens et des chimistes (1785-1835)*, Presses Universitaires de Rennes, Paris, 2010.

TRONG ANH, Nguyễn. *Introduction à la chimie moléculaire*, Presses de l'Ecole Polytechnique, Ellipses, Paris, 1994.

TRONG ANH, Nguyễn. *Orbitales frontières. Manuel pratique*, InterEditions/CNRS Editions, Collection Savoirs Actuels, Paris, 1995.

URBAIN, George. *Essai de discipline scientifique*, La Grande Revue, Paris, 1920.

VARELA, Francisco, THOMPSON, Evan & ROSCH, Eleanor. *L'inscription corporelle de l'esprit*, Seuil, Paris, 1999.

VAN BRAKEL, J. *Philosophy of Chemistry*, Leuven University Press, Leuven, 2000.

VAN SPRONSEN, Johannes Willem. *The periodic system of elements. A history of the First Hundred Years*, Elsevier, Londres, Amsterdam, 1969.

VEMULAPALLI, G. K. « Property reduction in chemistry. Some lessons », in *Chemical Explanation. Characteristics, Development, Autonomy*, EARLEY, J. E., Sir. (Ed.), *Annals of the New York Academy of sciences*, 988, 1, 2003, pp. 90-98.

VENEL, Gabriel-François. « Mixte », in *Encyclopédie*, tome III, 1753, pp. 585 b-586 a.

VERLEY, Patrick. *La révolution industrielle*, Gallimard, Folio Histoire, Paris, 2010.

VIDAL, B. *La liaison chimique : le concept et son histoire*, Librairie philosophique Vrin, Paris, 1989, pp. 99-108.

VIRVOULET, G. *Environnement Risques et Santé*, Volume 5, n°4, 2006.

VLEK, Charles. « Judicious management of uncertain risks: II. Simple rules and more intricate models for precautionary decision-making », *Journal of Risk Research*, 13 (4), 2010, pp. 545-569.

VON WRIGHT, Georg H. *Causality and determinism*, Columbia University Press, New York, 1974.

WALSH, A. D. « The electronic orbitals, shapes, and spectra of polyatomic molecules. Part I. AH₂ molecules », *Journal of the American Chemical Society*, 1953, issue 0, pp. 2260-2266.

WATSON, James & CRICK, Francis H.C. « A Structure for Desoxyribose Nucleic Acid », *Nature*, 171, 1953, pp. 737-738.

WEISSKER H.-Ch., FURTHMULLER J., BECHSTED F. « Structural relaxation in Si and Ge nanocrystallites: Influence on the electronic and optical properties », *Physical Review*, B, 66, 2003, pp. 1-18.

WEISSMAN, D. *Dispositional Properties*, Carbondale, Southern Illinois University Press, 1965.

WEISSMAN, D. « Dispositions as Geometrical-Structural Properties », *Review of Metaphysics*, n°32, 1978, pp. 275-297.

WHEWELL, William. *Theory of Scientific Method*, Butts, Robert. E. (Ed.), University of Pittsburg Press, 1968.

WHITEHEAD, Alfred North. *The concept of Nature*, Cambridge University Press, Cambridge, 1983 [1920].

WHITEHEAD, Alfred North. *Adventures of Ideas*, The Macmillan Co., New York, 1933; *Aventures d'idées*, trad.fr. J-M. Breuvar et A. Parmentier, Le Cerf, Paris, 1993.

WHITEHEAD, Alfred North. *Procès et réalité. Essai de cosmologie*, trad.fr. D. Janicaud et alii, Gallimard, Paris, 1995 [1929].

WHITESIDES, G.M., « The origins and the future of microfluidics », *Nature*, vol. 442, n° 7101, 2006, pp. 368–373.

WILKER, J. J. & LIPPARD, S.J. « Alkyl Transfer to Metal Thiolates: Kinetics, Active Species Identification, and Relevance to the DNA Methyl Phosphotriester Repair Center of *Escherichia coli* Ada », *Journal of the American Chemical Society*, 36, 1997, pp. 969-978.

WILLIAMS, Neil. E. « Puzzling Powers: The Problem of Fit », in *The Metaphysics of Powers: Their Grounding and their Manifestations*, MARMODORO, Anna (Ed.), Routledge Press, New York, 2010, pp. 84-105.

WIMSATT, W. « Reductive Explanation: A Functional Account », in *PSA 1974*, Part II, COHEN, R., HOOKER, C.A., MICHALOS, A.C., EVRA, J.W. (Eds.), Reidel, Dordrecht, 1976, pp. 671-710.

WIMSATT, W. « The Ontology of Complex Systems: Levels of Organization, Perspectives, and Causal Thickets », in *Biology and Society*, MATTHEN, M. & WARE, R.X. (Eds.), *Canadian Journal of Philosophy*, supplementary volume 20, 1995, pp. 207-274.

WIMSATT, William C. *Re-Engineering Philosophy for Limited Beings. Piecewise approximations to reality*, Harvard University Press, Cambridge, Massachusetts, and London, 2007.

WITTGENSTEIN, Ludwig. *Le cahier brun et le cahier bleu*, traduit de l'allemand par M. Golberg et J. Sackur, Gallimard, Paris, 1996.

WITTGENSTEIN, Ludwig. *Philosophical Investigations*, Translated by Anscombe, G.E.M. 2nd edition, Blackwell, Oxford, 1997 [1953]. *Recherches philosophiques*, traduit de l'allemand par Françoise Dastur, Maurice Elie, Jean-Luc Gautero, Dominique Janicaud, Elisabeth Rigal, La Nouvelle Revue Française, Gallimard, Paris, 2004.

WITGENSTEIN, Ludwig. *De la certitude*, traduit par Moyal-Sharrock Danièle, Bibliothèque de Philosophie, Éditions Gallimard, Paris, 2006.

WÖHLER, Friedrich. « On the Artificial Production of Urea », *Annalen der Physik und Chemie*, 88, Leipzig, 1828.

WONG, H. Y. (2006). « Emergents from fusion », *Philosophy of Science*, 73, issue 3, 2006, pp. 345–367.

WOOLLEY, R. G. « Quantum theory and molecular structure », *Advances in Physics*, 25, 100, 1976, pp. 27-52.

WOOLLEY, R. G. « Must a molecule have a shape? », *Journal of American Chemical Society*, 100, (4), 1978, pp. 1073–1078.

WOOLLEY, R. G. « Is there a quantum definition of a molecule? », *Journal of Mathematical Chemistry*, 23, 1998, pp. 3-12.

WOOLLEY, R. G. « Quantum chemistry beyond the Born-Oppenheimer Approximation », *Journal of Molecular Structure*, 230, 1991, pp. 17-46.

YONG-HUA, G., MIOMANDRE, F., MEALLET-RENAULT, R., BADRE, S., GALMICHE, L., TANG, J., AUDEBERT, P. & CLAVIER, G. « Synthesis and Physical chemistry of s-Tetrazines: Which Ones are Fluorescent and Why? », *Chemical European Journal of Organic Chemistry*, 2009, pp. 6121-6128.

ZANELLA R., GIORGIO S., HENRY C.R. and LOUIS C. « Alternative Methods for the Preparation of Gold Nanoparticles Supported on TiO₂ », *Journal of Physical Chemistry B*, 106 (31), 2002, pp. 7634–7642.

ZHAO, Y. & TRUHLAR, D.G. « Density Functionals with Broad Applicability in Chemistry », *Accounts of Chemical Research*, 41, n°2, 2008, pp. 157-167.

ZHAO, Y. & TRUHLAR, D.G. « Exploring the Limit of Accuracy of the Global Hybrid Meta Density Functional for Main-Group Thermochemistry, Kinetics, and Noncovalent Interactions », *Journal of Chemical Theory and Computation*, 4, 2008, pp. 1849-1868.

ZHENG, J., PAPAIAK, E., TRUHALR, D. G. « Phase space prediction of product branching ratios: canonical competitive nonstatistical model », *Journal of American Chemical Society*, 2009, 131, issue 43, pp. 15754- 5760.

Table des illustrations

Numéro de figure	Page	Titre
1	45	Exemple de dérivé de la s-tétrazine
2	45	Schéma simplifié d'un ion complexé par la s-tétrazine
3	46	Exemples de nouvelles molécules dérivées de la s-tétrazine
4	48	Synthèse de la dichloro-s-tétrazine
5	48	Purification de la dichloro-s-tétrazine
6	49	Absence de fluorescence d'un échantillon à l'état solide
7	49	Rétablissement de la fluorescence à l'état solide
8	52	Processus énergétiques moléculaires
9	53	Corrélation entre propriétés collectives
10	57	Synthèse de l'adamantane méthanoxy chloro-s-tétrazine
11	58	Purification par chromatographie sur colonne
12	59	Spectre infrarouge de l'adamantane méthanoxy chloro-s-tétrazine
13	63	Spectre de RMN ¹³ C
14	65	Appareil de RMN
15	65	Echantillon pour la RMN
16	65	Passeur et dispositif d'introduction de l'échantillon
17	67	Spectre de RMN ¹ H
18	68	Spectre HETCOR de corrélation entre une analyse de RMN ¹ H et une analyse RMN ¹³ C
19	73	Nanoprécipitation de CaCO ₃ selon le milieu associé
20	73	Effet du procédé sur la précipitation
21	74	Effet de la concentration d'un « agent » extérieur sur la morphologie d'un corps chimique
22	75	Effet du pH sur la morphologie d'un corps chimique
23	76	Réacteur tubulaire à segmentation
24	77	Rôle des types de mélangeurs et de réacteurs
25	81	Transformation du cyclohexène en acide adipique

Numéro de figure	Page	Titre
26	89	Représentations d'une structure hexagonale compacte
27	89	Structure de la maille élémentaire de type CsCl
28	91	Conversion chimique à structure globale constante
29	95	Contraction du paramètre de maille
30	96	Stabilité des différentes structures
31	97	Fluctuation entre structures
32	99	Structure cristalline pérovskite
33	100	Structure et taille des grains
34	101	Structure et interfaces
35	105	Diagrammes ternaires des ferrites de titane
36	106	Variation de la longueur de liaison
37	115	Image par microscopie de l'hétérogénéité
38	117	Procédé sol-gel
39	118	L'hétérogène fonctionnalisé
40	119	Couplage interactif de propriétés localisées
41	120	La richesse et la diversité de la chimie contemporaine
42	122	Auto-assemblage et instrumentation
43	122	Les pratiques d'articulation et l'auto-assemblage
44	130	Formes, composition, nombre, arrangements et rapports
45	137	Cyano bactérie et nanoparticules d'or
46	140	Exemples d'architectures complexes obtenues par chimie intégrative
47	146	Représentations chimiques contemporaines
48	256	Propanone et Propanal
49	380	Réacteur de dégradation photochimique
50	380	Mélange avant et après dégradation photochimique
51	381	Détermination des longueurs d'onde d'absorption maximale

Numéro de figure	Page	Titre
52	386	Courbe obtenue par chromatographie
53	387	Paramètres mesurant la variation
54	387	Modélisation et maillage du complexe
55	390	Détermination des coefficients du modèle
56	390	Etude ciblée des conditions optimales
57	391	Evolution en fonction du temps du rapport de l'absorbance A sur l'absorbance A ₀ avant irradiation.
58	424	La dynamique de « l'atome-foule »
59	458	La fusion selon Humphreys
60	459	Liaison chimique et énergie de l'entité dans le cas du dihydrogène
61	471	Profil d'énergie en deux dimensions
62	472	Courbe d'énergie potentielle en trois dimensions avec zone « VRI »
63	473	Hydroboration d'un alcène
64	474	Stabilisation et inter-comparaison
65	476	Structures jugées pertinentes
66	476	Travail de tissage
67	477	Affinage du modèle, rôle du solvant en associant d'autres outils de calcul hétérogènes
68	478	De modèle de l'état de transition à celui de trajectoires dynamiques
69	490	Diagrammes d'énergie de la molécule BO et de l'atome de sodium
70	497	Mixte empirico-théorique
71	500	Négocier et non réduire
72	501-502	Diagrammes de corrélation de molécules diatomiques
73	510	Méthode des « fragments »
74	511	Diagramme de corrélation du méthane et spectre photoélectronique
75	531	Carte en relief de la densité électronique ρ
76	532	Gradient de densité électronique

Numéro de figure	Page	Titre
77	532	Courbes QTAIM
78	539	Ligne d'interaction atomique entre les noyaux A et B
79	547	Compilation d'une banque de « données »
80	549	Comparaison de l'orbitale 1s de Slater avec une fonction gaussienne
81	552	Création progressive d'un réseau par inter-comparaison
82	553	Le rôle des meilleures estimations dans l'articulation pour <i>une</i> réaction donnée
83	556	Rôle structurant du zinc central
84	556	Réaction d'alkylation du soufre du groupement thiolate relié au zinc
85	557	Réaction de réparation de l'ADN par alkylation (méthylation) du groupement thiolate de la protéine ADA
86	557	Réaction du groupement thiolate
87	558	Les deux voies d'un mécanisme associatif
88	559	Complexes biomimétiques du zinc : création de faitiches moléculaires
89	560	Complexes du zinc
90	560	Réaction d'iodation
91	561	Mécanismes de réactions possibles
92	563	Principales caractéristiques géométriques du modèle $[ZnNS_3]^0$
93	568	Différentes structures géométriques obtenues pour le complexe
94	568	Enthalpie de réaction en phase gazeuse et dans l'eau pour l'alkylation du site actif des complexes 1
95	619	Types d'orbitales
96	622	Modèle des tessères
97	623	Cycle thermodynamique

Résumé en français

Chimie, chimie quantique et concept d'émergence :

Etude d'une mise en relation.

Jean-Pierre LLORED.

RÉSUMÉ

Cette thèse prend pour point de départ l'exploration de quelques pratiques chimiques contemporaines en vue d'identifier certains réquisits que devrait satisfaire un concept d'émergence pour être mis en relation avec la chimie. Cette épistémologie distribuée prend appui sur l'histoire de la chimie. Dans cette perspective seront mis en évidence : la dépendance mutuelle des niveaux d'organisation ainsi que celle des relations et des *relata*, et le rôle constitutif des modes d'intervention dans la définition, toujours ouverte et provisoire, de ce à quoi les chimistes disent avoir affaire. Un détour par l'histoire de la philosophie est alors envisagé pour étudier comment les émergentistes britanniques ont mis en relation la chimie avec l'émergence. L'étude attentive de ces textes est l'occasion d'une mise au banc d'essai de mon étude préliminaire. Nous revenons ensuite aux définitions formelles de l'émergence, et en particulier aux analyses de Kim, en montrant que la clause *ceteris paribus* sur laquelle elles s'appuient prend un autre sens en métrologie chimique. Cette étude nous permet d'insister sur le rôle et l'importance de deux types de méréologie pour penser l'émergence d'un point de vue formel en tenant compte de la spécificité du travail des chimistes. La thèse envisage enfin de prolonger son enquête en explorant les travaux en chimie quantique et la façon très particulière avec laquelle ils entre-définissent un tout, ses parties et le milieu qui leur est associé. Une mise en relation est alors tentée et ouvre plusieurs pistes : une approche ontologique et pragmatique adaptant à la chimie le concept d'habitude de Peirce repris par Claudine Tiercelin ou celui d'« affordance » proposé par Rom Harré ; une approche pragmatique et transcendantale inspirée des travaux menés par Michel Bitbol en philosophie de la physique quantique ; et, enfin, une approche qui prend en charge les conséquences des transformations chimiques sur les humains et les non-humains, en réintégrant les conditions pragmatiques, socio-politiques, institutionnelles et technologiques de la chimie dans le débat à propos de l'émergence.

DISCIPLINES : Épistémologie, Histoire des sciences et des techniques, Philosophie.

Mots-clés : Tout, parties, milieu associé, méréologie, métachimie, « affordance », dépendance aux modes d'accès, codéfinition des niveaux, relations, *relata*, clause *ceteris paribus*, complexe {préparation technoscientifique-métaphysique(s) associées}, individu chimique, connaissance opérative, faisceaux de performances, pragmatisme, transcendantalisme.

Résumé en anglais

Chemistry, quantum chemistry, and emergence: Connecting a concept with chemical practices

Jean-Pierre LLORED.

ABSTRACT

This PhD dissertation starts from the scrutiny of some contemporary chemical practices in order to identify some requisites that a concept of emergence must integrate in order to fit chemists' works. This distributed epistemology takes support on the history of chemistry. Following this line of reasoning, we highlight: (1) the mutual dependence of the levels of organization; (2) the codefinition of relations and *relata*; and (3) the constitutive role of the modes of intervention in the definition, always open and provisory, of chemical "individuals". A return to the history of philosophy is envisaged so as to study how the British emergentists connected chemistry with emergence. This careful study allows us to discuss our preliminary study. We then consider the formal definitions of emergence, and especially Kim's work, by showing that the *ceteris paribus* clause on which all those (nomo)logical strategies rest takes another meaning within chemical metrology. In doing so, we stress the role and the importance of two kinds of mereology that enable us to think about emergence from a formal standpoint. We then widen and deepen our investigation by exploring how quantum chemists specifically negotiate a chemical whole, its parts, and the surroundings, within a calculation. A connection is eventually tried and opens several perspectives such as: (1) an ontological and pragmatic approach adapted from Peirce's concept of habits or from Rom Harré's affordances; (2) a pragmatic and transcendental approach first proposed by Michel Bitbol within the framework of quantum physics and which is adapted to chemistry; and (3) a reconceptualization of the concept of emergence which addresses the consequences of the chemical transformations on humans and non-humans by integrating the pragmatic, socio-political, technological, and institutional conditions of chemical activities into the philosophical reflection about emergence.

DISCIPLINES: Epistemology, History of sciences and technologies, Philosophy.

Keywords: Whole, parts, associated milieu, mereology, metachemistry, affordance, mode of access dependence, codefinition of levels, relations, *relata*, *ceteris paribus* clause, the "technoscientific preparation-associated metaphysics" complex, chemical individuals, operative knowledge, bundles of habits, pragmatism, transcendentalism.