

**Comparaison
entre un système classique
et un système quantique
à n degrés de liberté :
modes normaux de vibration
d'une corde plombée
et orbitales moléculaires
d'un polyène linéaire**

**Application à une obtention intuitive
de la relation de Coulson
concernant les coefficients atomiques
des orbitales moléculaires π**

**par Jean-Marie Capon, Paul Blaise
et Olivier Henri-Rousseau**

*(Institut des Sciences Exactes, Université d'Oran Es-Sénia,
Algérie)*

Introduction

La théorie des orbitales moléculaires (OM) joue un rôle de plus en plus important dans certains domaines de la chimie organique (1), notamment dans le cas des réactions dont on disait, il y a quelques années encore, qu'elles étaient « sans mécanisme ».

Dans les ouvrages (2) de chimie organique qui traitent des OM π , les polyènes linéaires occupent une place privilégiée car ce sont eux qui ont les OM π les plus simples. Ces OM π sont le plus souvent traitées par la méthode de Hückel (3). Leur détermination suppose alors le développement d'un déterminant ou la diagonalisation d'une matrice. Toutefois, dans le cadre de certaines approximations, on peut arriver à des expressions analytiques pour les énergies et les coefficients atomiques des OM π , qui sont les formules de Coulson (4). L'ennui est que la dérivation par Coulson de ces formules est compliquée. Aussi, ces formules sont tout simplement données dans les ouvrages de chimie organique sans démonstration, ni justification; il est alors difficile, pour le non-initié, de percevoir le lien profond qui existe entre la méthode de Hückel et les formules de Coulson.

L'objet de cet exposé, qui se veut didactique, est de dégager ce lien, de manière intuitive, en utilisant l'analogie qui existe au niveau des équations entre les OM π d'un polyène linéaire ayant n atomes de carbone, et les modes normaux de vibration d'une corde plombée comportant n plomb.

1. Rappel concernant la méthode de Hückel appliquée aux polyènes linéaires conjugués

Considérons un polyène linéaire conjugué comprenant $n/2$ doubles liaisons conjuguées.

Méthode de Hückel

Particule dans un puits

$$E \begin{bmatrix} 1 & & & & & & & & & & \\ & 1 & & & & & & & & & \\ & & \dots & & & & & & & & \\ & & & 1 & & & & & & & \\ & & & & 1 & & & & & & \\ & & & & & \dots & & & & & \\ & & & & & & 1 & & & & \\ & & & & & & & \dots & & & \\ & & & & & & & & 1 & & \\ & & & & & & & & & 1 & \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_1 \\ C_2 \\ \dots \\ C_{n-1} \\ C_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha & \beta & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \beta & \alpha & \beta & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & \beta & \alpha & \beta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & \beta & \alpha & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_1 \\ C_2 \\ \dots \\ C_{n-1} \\ C_n \end{bmatrix} \rightarrow EC_x = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \right] C_x$$

$C_{1k} = C \sin \frac{i\pi k}{n+1}$

$x \in [0, L]$
 $C_{(0)} = 0; C_{(L)} = 0$

si $n \rightarrow \infty \rightarrow C_{ix} = C \sin \frac{i\pi x}{L}$

$$\omega^2 \begin{bmatrix} 1 & & & & & & & & & & \\ & 1 & & & & & & & & & \\ & & \dots & & & & & & & & \\ & & & 1 & & & & & & & \\ & & & & 1 & & & & & & \\ & & & & & \dots & & & & & \\ & & & & & & 1 & & & & \\ & & & & & & & \dots & & & \\ & & & & & & & & 1 & & \\ & & & & & & & & & 1 & \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_1 \\ C_2 \\ \dots \\ C_{n-1} \\ C_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{2T}{lm} & -\frac{T}{lm} & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{T}{lm} & \frac{2T}{lm} & -\frac{T}{lm} & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & -\frac{T}{lm} & \frac{2T}{lm} & -\frac{T}{lm} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & -\frac{T}{lm} & \frac{2T}{lm} & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_1 \\ C_2 \\ \dots \\ C_{n-1} \\ C_n \end{bmatrix} \rightarrow \omega^2 C_x = \left[-\frac{T}{\rho} \frac{d^2}{dx^2} \right] C_x$$

Corde plombée

Corde vibrante

Système à n degrés de liberté

Système continu

L'énergie E des OM π , ψ_i , peut être calculée à l'aide de l'équation

$$\frac{\int \psi_i \hat{H} \psi_i d\tau}{\int \psi_i \psi_i d\tau} = E$$

où \hat{H} est l'hamiltonien.

Dans le cadre de la méthode LCAO, on choisit pour les OM ψ_i des combinaisons linéaires des orbitales atomiques (OA) $2pz \varphi_k$

$$\psi_i = \sum_k C_{ik} \varphi_k \quad \text{où} \quad k = 1, 2, \dots, n \quad \text{(II)}$$

L'énergie des OM π est liée à la détermination des coefficients C_{ik} . On utilise, pour cela, la méthode des variations qui consiste à considérer l'énergie des OM π comme étant une fonction de ces coefficients, et à minimiser l'énergie par rapport à ces derniers. On est ainsi conduit à écrire n équations du type :

$$\frac{\partial E}{\partial C_k} = 0 \quad \text{avec} \quad k = 1, 2, \dots, n \quad \text{(III)}$$

Le développement des OM ψ_i selon les OA φ_k conduit à exprimer l'énergie de l'équation I en fonction de termes du type :

$$\beta_{ik} = \int \varphi_i \hat{H} \varphi_k d\tau \quad \text{et} \quad \alpha_{ii} = \int \varphi_i \hat{H} \varphi_i d\tau$$

Dans le cas d'un polyène, tous les termes du premier type sont égaux puisqu'ils font intervenir des atomes de même nature.

Dans le cadre de la méthode de Hückel, les interactions entre OA appartenant à des atomes de carbone non adjacents sont négligées et l'on fait l'approximation qui consiste à prendre la même énergie d'interaction pour les simples et pour les doubles liaisons. Dans ces conditions, tous les termes d'interaction β_{ik} restant sont égaux.

Enfin, on fait l'approximation de négliger les intégrales de recouvrement.

L'application de la condition III, conduit alors aux équations séculaires suivantes :

$$\begin{cases} C_1(\alpha - E) + C_2\beta + 0 + 0 + \dots + 0 = 0 \\ C_1\beta + C_2(\alpha - E) + C_3\beta + 0 + \dots + 0 = 0 \\ 0 + C_2\beta + C_3(\alpha - E) + C_4\beta + \dots + 0 = 0 \\ \vdots \\ 0 + 0 + 0 + 0 + \dots + C_{n-1}\beta + C_n(\alpha - E) = 0 \end{cases} \quad \text{(IV)}$$

Ces équations peuvent être réécrites sous forme matricielle :

$$-\omega^2 \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ \dots \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_1 \\ C_2 \\ \dots \\ C_{n-1} \\ C_n \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \frac{2T}{lm} & -\frac{T}{lm} & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{T}{lm} & \frac{2T}{lm} & -\frac{T}{lm} & \dots & 0 & 0 & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & -\frac{T}{lm} & \frac{2T}{lm} & -\frac{T}{lm} \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & -\frac{T}{lm} & \frac{2T}{lm} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_1 \\ C_2 \\ \dots \\ C_{n-1} \\ C_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ \dots \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (\text{VIII})$$

Considérons maintenant le cas où le nombre de plombs n de la corde devient très grand; on obtient alors une corde pesante continue. Dans ces conditions, l'intervalle, l , qui devient de plus en plus petit, peut être appelé δx . L'équation du mouvement de la masse k devient alors :

$$\frac{d^2 y}{dt^2} = \frac{T}{m} \left[\frac{(y_{(k+1)} - y_k)}{\delta x} - \frac{(y_k - y_{(k-1)})}{\delta x} \right]$$

soit :

$$\frac{d^2 y_k}{dt^2} = \frac{T}{m} \left[\left(\frac{y_k}{\delta x} \right)_{k+1} - \left(\frac{y_k}{\delta x} \right)_k \right]$$

Or, quand δx tend vers zéro, le second terme de cette dernière équation n'est autre que :

$$\frac{T}{m} \left(\frac{d^2 y}{dx^2} \right) dx$$

Or, le rapport $\frac{m}{dx}$ est la densité linéaire de masse ρ . Cette remarque conduit à l'équation bien connue :

$$\frac{T}{\rho} \left(\frac{d^2 y}{dx^2} \right) = \frac{d^2 y}{dt^2}$$

En tenant compte des conditions aux limites qui sont $y_{(0)} = 0$ et $y_{(L)} = 0$, les solutions de cette équation sont du type :

$$y_{(x)} = C_{ix} \cos(\omega_i t + \varphi),$$

et les C_{ix} obéissent à la relation :

$$C_{ix} = C_i \sin\left(\frac{i\pi x}{L}\right), \text{ où } x \in [0, L] \quad (\text{IX})$$

Revenons maintenant à la corde plombée. Il est tentant de chercher, pour les C_{ik} , des solutions du type :

$$C_{ik} = C_i \sin\left(\frac{i\pi d}{L}\right)$$

dans lesquelles la variable d ne peut plus prendre que des valeurs qui sont des multiples entiers de l'intervalle l : $d = 1l, 2l, \dots, nl$. La relation $(n+1)l = L$ conduit à :

$$C_{ik} = C_i \sin\left(\frac{i\pi k}{n+1}\right) \quad (\text{X})$$

On peut prouver que ces solutions, toutes intuitives et dont on comprend l'origine physique, sont les bonnes.

3. Analogie entre les modes normaux de vibration de la corde plombée et les OM π des polyènes linéaires

Nous allons voir, maintenant, qu'il y a une profonde analogie entre les modes propres de la corde plombée et les OM π des polyènes linéaires.

Considérons les équations linéaires V et VIII. Les deux matrices qui interviennent dans les deux équations, ont, pour une dimension donnée, des structures très voisines.

En effet, divisons dans la première matrice tous les éléments non nuls par $-T/lm$ et tous les éléments non nuls de la seconde matrice par β ; on obtient dans les deux cas une équation du type :

$$A \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ \dots \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_1 \\ C_2 \\ \dots \\ C_{n-1} \\ C_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a & 1 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ 1 & a & 1 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 1 & a & 1 \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 1 & a \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_1 \\ C_2 \\ \dots \\ C_{n-1} \\ C_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ \dots \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

Dans cette équation matricielle, on a $A = -\omega^2 lmT^{-1}$ et $a = -2$ dans le cas de la corde plombée, et $A = E/\beta$ et $a = \alpha/\beta$ dans le cas du polyène. Remarquons qu'il y a une petite différence au niveau des éléments diagonaux. En effet, dans le cas de la corde plombée les éléments non diagonaux sont égaux au signe près à la moitié des éléments diagonaux, tandis qu'il n'y a aucune relation simple entre les éléments non diagonaux et éléments diagonaux dans le cas du polyène linéaire. Mais, comme il est connu qu'on ne change rien aux vecteurs propres d'une matrice lorsqu'on ajoute ou retranche

une même quantité à chacun des éléments diagonaux, il en résulte que les matrices associées aux deux problèmes admettent les mêmes vecteurs propres.

Par ailleurs, comme dans le cas de la corde plombée, la relation X permet d'exprimer les composantes C_{ik} des vecteurs propres, en fonction de la position des plombs sur la corde, on peut prévoir que cette relation est également susceptible de rendre compte des valeurs des coefficients C_{ik} des OM π des polyènes correspondants.

Or, dans ce cas, cette relation n'est autre que la relation de Coulson. Il est bon de remarquer ici que l'on rencontre des relations identiques à celles de Coulson lorsqu'on s'intéresse au mouvement d'un électron dans un cristal monodimensionnel (6). Cela n'a rien d'étonnant puisqu'un cristal monodimensionnel est tout à fait analogue à un polyène linéaire étudié dans le cadre de l'approximation de Hückel.

Donc, en passant de l'équation X à l'équation IX en faisant tendre vers l'infini le nombre de degrés de liberté du système de la corde

plombée, il devrait en aller de même dans le cas du polyène linéaire. Or, dans ce dernier cas, l'équation IX n'est autre que la solution de l'équation de Schrödinger d'une particule dans un puits de potentiel :

$$-EC_x + -\left[\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}\right] C_x = 0$$

où $C_x = 0$ pour $x = 0$; $C_x = 0$ pour $x = L$

$\left[\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}\right]$ est l'opérateur énergie cinétique de la particule dans un puits de potentiel.

Il faut souligner que s'il y a une relation stricte entre le coefficient C_{ik} de l'OA ϕ_k dans l'OM ψ_i , et l'amplitude C_{ik} du mouvement de la masse k dans le mode ω_i , il n'en est pas de même pour ce qui est de l'énergie E_i de l'OM ψ_i et de la fréquence angulaire ω_i du mode ω_i .

4. Une approche intuitive des OM π des polyènes linéaires

Compte tenu de l'analogie entre les modes normaux de la corde plombée et les OM π des polyènes correspondants, il peut être intéressant de retrouver rapidement les valeurs relatives des coefficients atomiques dans les OM π sans avoir à utiliser la formule de Coulson.

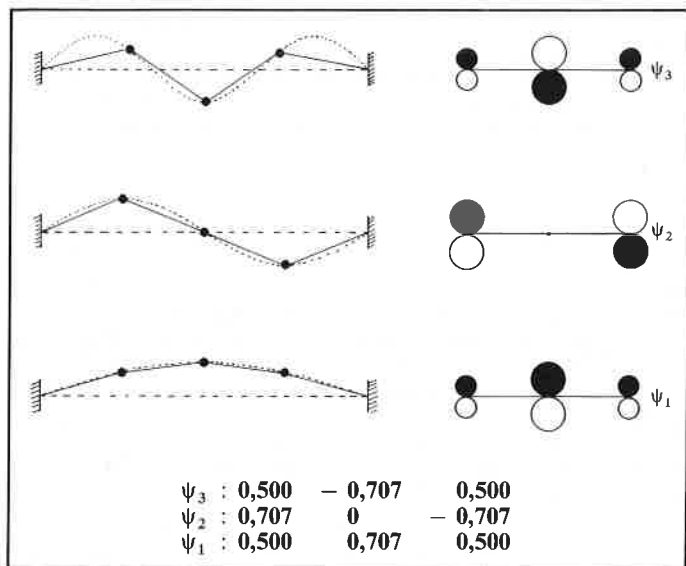


Figure 2a

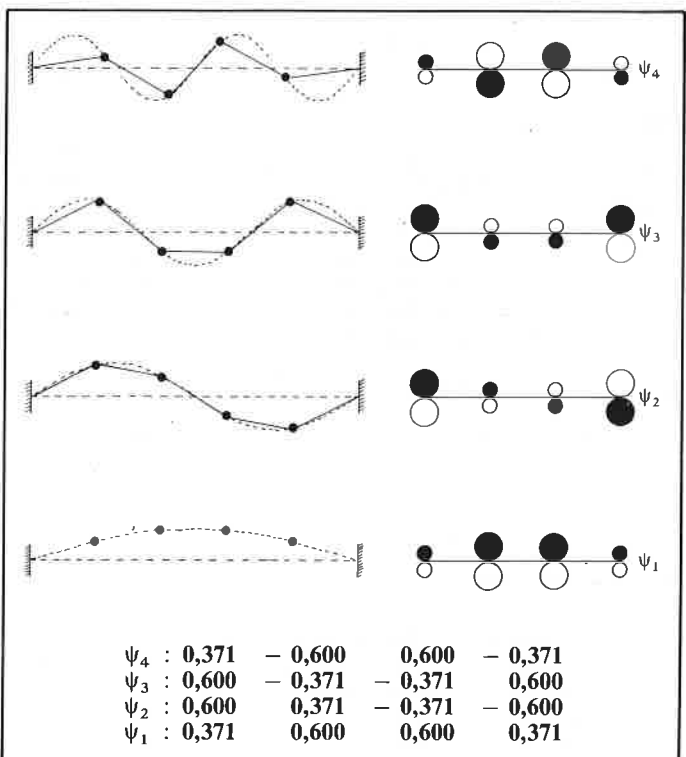


Figure 2b

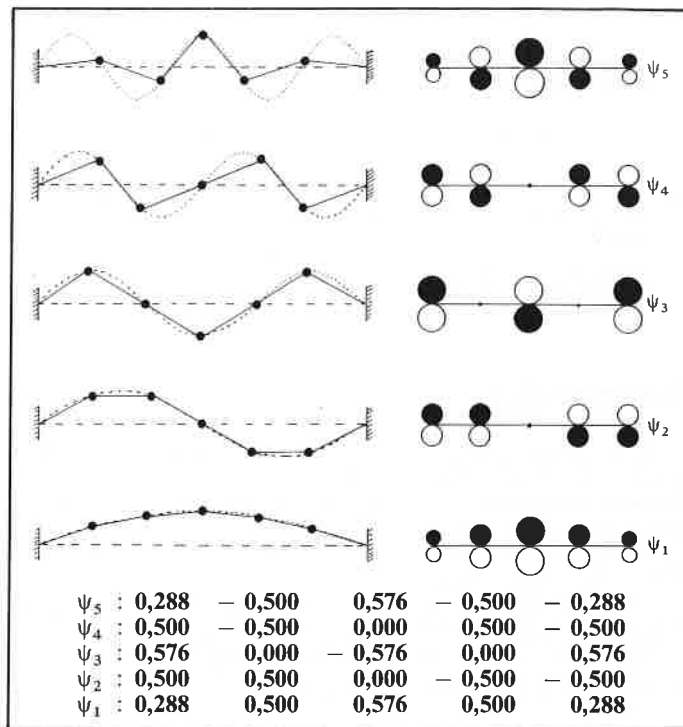


Figure 2c

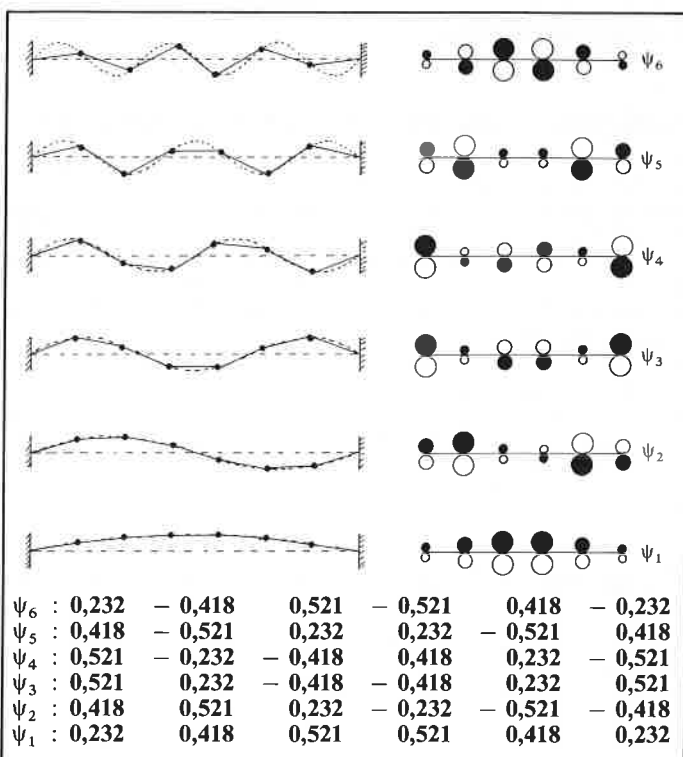


Figure 2d

Pour un polyène comprenant n atomes de carbone, on pourra procéder ainsi :

- tracer les n premières ondes stationnaires d'une corde vibrante,
- placer les n plombs sur la corde à l'équilibre,
- repérer l'amplitude du mouvement des plombs dans les n modes en plaçant les plombs sur la sinusoïde précédemment tracée,
- transposer les résultats obtenus aux polyènes correspondants.

Les figures 2 illustrent cela dans le cas de polyènes comprenant 3, 4, 5 et 6 OA $2p_z$ conjuguées.

Cette approche peut paraître faire double emploi avec la formule de Coulson. Elle présente cependant l'avantage de pouvoir

Conclusion

Au terme de cet exposé, il apparaît que, de même que l'on passe en mécanique classique de la corde plombée à la corde vibrante en augmentant indéfiniment le nombre de degrés de liberté du système, de même l'on passe, en chimie quantique, de la méthode de Hückel au modèle de l'électron libre en augmentant indéfiniment le nombre d'OA de base du polyène.

Cette analogie permet de voir intuitivement comment les propriétés

embrasser, d'un seul regard, l'importance relative des coefficients atomiques dans les différentes OM *tout en comprenant intuitivement le pourquoi physique de ces grandeurs relatives.*

Or, cela n'est pas sans intérêt lorsqu'on utilise, notamment en chimie organique, les valeurs relatives de ces coefficients pour expliquer la réactivité chimique.

Ainsi, l'explication apportée à la réactivité chimique tire alors son origine, non plus simplement de calculs dont on peut se demander dans quelle mesure ils sont significatifs, mais de principes physiques fondamentaux comme celui dû à Louis de Broglie et selon lequel les électrons ont des propriétés non pas seulement corpusculaires mais également ondulatoires.

ondulatoires des électrons se manifestent dans les systèmes π des polyènes, notamment en ce qui concerne les propriétés nodales des OM π et l'importance relative des coefficients atomiques.

Dans l'un et l'autre cas, le passage d'un nombre fini de degrés de liberté à un nombre infini entraîne le passage d'une équation linéaire matricielle à une équation différentielle linéaire dans laquelle on fait intervenir des conditions aux limites.

Bibliographie

- (1) R. Woodward, R. Hoffmann : « The Conservation of Orbital Symmetry », Verlag Chemie (1971).
Nguyen Trong Anh : « Les Règles de Woodward Hoffmann », Edisciences, Paris (1970).
- (2) C. Klopman : « Chemical Reactivity and Reaction Path », Wiley, New-York (1974).
T. Lowry, K. Richardson : « Mechanism and Theory in Organic Chemistry » (1976), p. 538, Harper Row, New-York.
I. Fleming : « Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions », p. 105, Wiley, New-York (1976).

- (3) E. Hückel, *Z. Physik.*, 1931, **70**, 204; 1932, **76**, 628.
- (4) C. Coulson, *Proc. Roy. Soc.*, 1939, **A-169**, 413.
- (5) H. Pain : « The Physics of Vibrations and Waves, Wiley, New-York (1968).
- (6) R. Feynman : « Mécanique Quantique » bilingue, Addison Wesley (1970).
- (7) N. Bayliss, *Quart. Rev.*, 1952, **6**, 323.
E. Heilbronner, H. Bock : « The HMO Model and its Application », **1**, Wiley, New-York (1976).

Communiqués

Colloque « Audio-visuel et formation des Maîtres »

Le troisième colloque « Audio-visuel et formation des Maîtres », organisé par le Groupe ReCoDic « Formation des Maîtres », avec la participation de la Division Enseignement de la Société Chimique de France, aura lieu le **mardi 29 septembre 1981, à Rennes**. Le colloque sera axé plus précisément sur l'utilisation des productions audio-visuelles dans la formation permanente des Maîtres scientifiques.

Une partie de la journée sera consacrée au visionnement de documents (Films, diapositives, transparents,...) réalisés et utilisés dans le cadre d'une action de formation permanente, suivi d'une discussion sur leur utilisation.

L'après-midi, des groupes de travail seront constitués pour tenter

de définir des critères permettant d'évaluer l'impact d'un document audio-visuel sur l'auditoire concerné (Maîtres, élèves,...). Ces critères doivent permettre d'analyser les documents produits et, à partir de là, construire une fiche où l'utilisateur potentiel serait susceptible de trouver divers renseignements, en particulier, les objectifs ayant servi de base à la réalisation du document, et surtout l'évaluation du document.

Pour tous renseignements complémentaires, s'adresser à Mme Danièle Cros, Laboratoire des interactions moléculaires, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Place Eugène-Bataillon, 34060 Montpellier Cedex.

Actes du colloque « Vidéoscopie et formation des Maîtres »

Les actes du colloque audio-visuel : « Vidéoscopie et formation des Maîtres », organisé par ReCoDic (Montpellier, juin 1979), et le fascicule « Enseignement expérimental de la chimie dans le Premier Cycle universitaire » tiré des Journées organisées par la Division Enseignement de la Société Chimique de France (Montpellier, mai

1980) sont actuellement disponibles à l'adresse suivante : Mme Danièle Cros, Laboratoire des interactions moléculaires, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Place Eugène-Bataillon, 34060 Montpellier Cedex, contre le paiement de la somme de 10,00 F pour chaque ouvrage.