



C21 – Interaction de deux orbitales atomiques



- Identifier les conditions d'interaction de 2 OA.
- Reconnaître le caractère liant, antiliant ou non liant d'une OM à partir de sa représentation conventionnelle ou d'une surface d'isodensité.
- Identifier la symétrie σ ou π d'une OM.
- Proposer une représentation conventionnelle d'une OM tenant compte d'une éventuelle dissymétrie du système.
- Justifier la dissymétrie d'une OM obtenue par interaction d'OA centrées sur des atomes d'éléments différents.

En chimie organique, deux modèles sont principalement utilisés pour décrire la structure électronique des molécules :

- **Le modèle de Lewis** associé à la **théorie VSEPR** et à celle de la **résonance** :
 - Avantage : formalisme réduit (lettres, traits, cases, points)
 - Prévisions souvent suffisantes, mais pas toujours.
- **Le modèle des Orbitales Moléculaires (OM)** issu d'une description quantique de la matière :
 - Plus long à mettre en œuvre
 - Fournit plus d'informations sur la molécule.

Deux limites du modèle de Lewis sont classiquement évoquées :

- Alors que le nombre total d'électrons du cation H_2^+ est égal à 1 (impossibilité d'écrire un doublet liant entre les deux atomes dans le modèle de Lewis), ce cation a été détecté dans des conditions expérimentales particulières,
- Le dioxygène présente des propriétés de paramagnétisme alors que la représentation de Lewis de l'entité O_2 prévoit un appariement de tous les électrons de valence.

L'objet principal de ce chapitre est de décrire la construction des orbitales moléculaires d'une entité polyatomique à partir des orbitales atomiques des atomes qui la constituent.

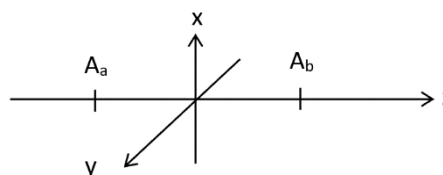
Afin de limiter le formalisme mathématique, seule l'interaction de deux OA identiques sur deux atomes est envisagée du point de vue formel. Les résultats obtenus dans les autres cas seront admis. Par ailleurs, les principes établis seront généralisés en vue d'être utilisés dans les chapitres suivants.

1. Combinaison de deux OA identiques

Soient deux atomes identiques notés A_a et A_b .

Ce système est constitué :

- de 2 noyaux
- de N électrons.



1.1. APPROXIMATIONS INDISPENSABLES

Le système est plus complexe que celui d'un atome polyélectronique. La multiplicité des interactions à prendre en compte (noyau-noyau, électrons-électrons et noyaux-électrons) empêche toute résolution analytique de l'équation de Schrödinger. Des approximations sont donc indispensables :

- **Solutions stationnaires :**
Seules les solutions stationnaires sont déterminées. La fonction d'onde ne dépend pas du temps.
- **Approximation de Born-Oppenheimer :**
Les électrons, de masse bien plus faible que les noyaux ($m_{\text{électrons}} \sim 10^{-3} m_{\text{nucléons}}$), sont considérés en mouvement dans le champ de noyaux immobiles. La position des noyaux constitue alors un paramètre fixé de l'étude. Cette approximation permet de réduire le nombre de variables dans le calcul : seules $3N$ (3 variables d'espace par électrons) au lieu de $3 \times (N+2)$.
- **Approximation orbitale :**
La fonction d'onde polyélectronique est exprimée comme le produit de fonctions d'onde monoélectroniques, appelées orbitales moléculaires (OM). Chaque OM décrit le comportement d'un électron dans la structure. Les répulsions interélectroniques sont prises en compte par l'intermédiaire d'un champ moyen, généré par les noyaux et les autres électrons, auquel paraît soumis l'électron considéré.

La fonction d'onde électronique globale ψ est le produit d'OM monoélectroniques φ_i :

$$\psi = \prod_i \varphi_i = \varphi_1 \cdot \varphi_2 \cdot \dots \cdot \varphi_N$$

Du point de vue des densités de probabilités et des énergies, cette relation implique :

$$|\psi|^2 = |\varphi_1|^2 \cdot |\varphi_2|^2 \cdot \dots \cdot |\varphi_N|^2$$
$$E_{\text{tot}} = E_1 + E_2 + \dots + E_N$$



Caractère délocalisé des OM

Chaque orbitale moléculaire décrit le comportement d'un électron dans tout l'espace, elle n'est **pas centrée sur un seul atome**. Il s'agit donc d'une vision délocalisée de la densité électronique.

1.2. Méthode CLOA

Disposant déjà des expressions des orbitales atomiques dans le cas d'atomes polyélectroniques, il est envisagé de construire les OM sur la base des OA des atomes impliqués dans la molécule.

Les **OM** sont construites par **Combinaison Linéaire des OA** des atomes qui la composent (méthode CLOA).

$$\varphi_i = \sum_j C_{ij} \chi_j$$

avec χ_j : OA de l'un des atomes

Les expressions des OA χ_i étant connues, tout l'enjeu consiste à déterminer les valeurs des coefficients C_{ij} .

Pour rendre cette tâche plus simple, il est d'usage de **restreindre la base d'OA aux seules OA des sous-couches de valence** des atomes A_a et A_b , voire, lorsqu'un degré de précision supplémentaire est recherché, aux OA inoccupées appartenant à des sous-couches proches en énergie.

1.3. ÉTUDE DU CATION DIHYDROGENE H_2^+

L'édifice H_2^+ est un édifice diatomique homonucléaire monoélectronique.

La configuration électronique d'un atome d'hydrogène étant $1s^1$, les orbitales atomiques de valence mises en jeu par les deux atomes se limitent aux OA $1s_a$ et $1s_b$. Ces OM seront notées χ_a et χ_b dans la suite du calcul.

On notera que les expressions des OA $1s_a$ et $1s_b$ ne sont pas rigoureusement les mêmes puisque les centres des deux atomes sont positionnés en des points différents.

Expression d'une OM φ

$$\varphi = C_a \chi_a + C_b \chi_b$$

Condition de normalisation de l'OM φ

$$\iiint_{\text{espace}} |\varphi|^2 d^3V = 1$$

Les OA χ_a et χ_b sont normées, elles prennent des valeurs réelles et le produit scalaire est commutatif, donc :

$$\begin{aligned} C_a^2 \underbrace{\iiint_{\text{espace}} \chi_a^2 \cdot d^3V}_{=1} + 2C_a C_b \iiint_{\text{espace}} \chi_a \cdot \chi_b \cdot d^3V + C_b^2 \underbrace{\iiint_{\text{espace}} \chi_b^2 \cdot d^3V}_{=1} &= 1 \\ C_a^2 + 2C_a C_b \iiint_{\text{espace}} \chi_a \cdot \chi_b \cdot d^3V + C_b^2 &= 1 \end{aligned}$$

Introduction de l'intégrale de recouvrement entre les OA χ_a et χ_b :

$$S = \iiint_{\text{espace}} \chi_a \cdot \chi_b \cdot d^3V$$

$$C_a^2 + 2C_a C_b S + C_b^2 = 1$$



Analyser cette relation d'un point de vue probabiliste.

$$C_a^2 + 2C_a C_b S + C_b^2 = 1$$

Prise en compte de la symétrie de l'édifice :



Attention, les coefficients n'ont pas de sens physique, mais leur carré est un indicateur de la densité de probabilité dans le voisinage de l'un des atomes.

Le cation H_2^+ présente une symétrie qui assure l'égalité des probabilités de présence de l'électron dans le voisinage de chacun des deux atomes d'hydrogène.

$$C_a^2 = C_b^2 \begin{cases} \rightarrow C_a = C_b \Rightarrow C_a = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} \rightarrow \varphi_+ = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} (\chi_a + \chi_b) \\ \rightarrow C_a = -C_b \Rightarrow C_a = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} \rightarrow \varphi_- = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} (\chi_a - \chi_b) \end{cases}$$

Remarque : Lors du passage à la « racine carrée », la solution retenue est celle pour laquelle $C_1 > 0$. Ce choix importe peu car si l'autre solution avait été privilégiée ($C_1 < 0$), les orbitales moléculaires construites auraient été l'exact opposé de celles proposées. Or, une fonction et son opposée sont rigoureusement porteuses des mêmes informations : elles sont associées à la même énergie et génèrent des densités de probabilité de présence identiques.

Complément : Accès aux énergies des OM

La condition de normalisation s'est avérée très pratique pour accéder aux expressions des coefficients de la combinaison linéaire (et donc aux expressions des OM), mais cette méthode ne permet pas d'accéder aux niveaux d'énergie associés à ces OM.

Pour cela, des méthodes alternatives existent. L'une d'elles consiste à projeter l'équation de Schrödinger sur la base des OA.

L'OM $\varphi = C_a\chi_a + C_b\chi_b$ est solution de l'équation de Schrödinger $H(\varphi) = E \cdot \varphi$. L'opérateur hamiltonien est linéaire, le produit de l'énergie par la fonction d'onde est commutatif.

$$H(C_a\chi_a + C_b\chi_b) = E \cdot (C_a\chi_a + C_b\chi_b)$$

Projection de l'équation de Schrödinger sur l'OA χ_a :

$$\chi_a \times H(C_a\chi_a + C_b\chi_b) = \chi_a \times E \cdot (C_a\chi_a + C_b\chi_b)$$

$$C_a \cdot \chi_a \times H(\chi_a) + C_b \cdot \chi_a \times H(\chi_b) = E \cdot (C_a\chi_a^2 + C_b\chi_a\chi_b)$$

Puis, par intégration :

$$C_a \cdot \underbrace{\iiint_{\text{espace}} \chi_a \times H(\chi_a) d^3V}_{=\alpha} + C_b \cdot \underbrace{\iiint_{\text{espace}} \chi_a \times H(\chi_b) d^3V}_{=\beta} = E \cdot \left(C_a \cdot \underbrace{\iiint_{\text{espace}} \chi_a^2 d^3V}_{=1} + C_b \cdot \underbrace{\iiint_{\text{espace}} \chi_a\chi_b d^3V}_{=S} \right)$$

L'introduction de notations simplifiées conduit à la première équation faisant intervenir les coefficients C_a et C_b :

$$\alpha \cdot C_a + \beta \cdot C_b = E \cdot (C_a + C_b \cdot S)$$

$$C_a \cdot (\alpha - E) + C_b \cdot (\beta - ES) = 0$$

Intégrale coulombienne α ($\alpha < 0$)

$$\alpha = \iiint_{\text{espace}} \chi_a \times H(\chi_a) d^3V$$

Représente approximativement l'énergie associée à l'OA χ_a (et donc celle associée à l'OA χ_b aussi puisque les deux atomes sont ici identiques).

$$\alpha = \iiint_{\text{espace}} \chi_a \times H(\chi_a) d^3V \approx \iiint_{\text{espace}} \chi_a \times E_{\chi_a} \chi_a d^3V = E_{\chi_a} \cdot \underbrace{\iiint_{\text{espace}} \chi_a^2 d^3V}_{=1} = E_{\chi_a}$$

Intégrale de résonance β ($\beta < 0$)

$$\beta = \iiint_{\text{espace}} \chi_a \times H(\chi_b) d^3V = \iiint_{\text{espace}} \chi_b \times H(\chi_a) d^3V$$

Caractérise l'intensité de l'interaction entre les OA χ_a et χ_b .
On peut montrer en particulier que si l'intégrale de recouvrement S est nulle, β l'est également.

Projection de l'équation de Schrödinger sur l'OA χ_b :

$$C_a \cdot (\beta - ES) + C_b \cdot (\alpha - E) = 0$$

Système à résoudre :

Les coefficients C_a et C_b sont solutions du système :

$$\begin{cases} C_a \cdot (\alpha - E) + C_b \cdot (\beta - ES) = 0 \\ C_a \cdot (\beta - ES) + C_b \cdot (\alpha - E) = 0 \end{cases}$$

La solution triviale $C_a = C_b = 0$ est physiquement inintéressante puisqu'elle conduit à $\varphi = 0$. L'existence d'autres solutions nécessite d'annuler le déterminant du système :

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

$$(\alpha - E)^2 = (\beta - ES)^2$$

$$\alpha - E = \pm(\beta - ES)$$

$$\alpha - E = \pm(\beta - ES) \begin{cases} \longrightarrow \alpha - E = ES - \beta \longrightarrow E_+ = \frac{\alpha + \beta}{1 + S} \\ \longrightarrow \alpha - E = \beta - ES \longrightarrow E_- = \frac{\alpha - \beta}{1 - S} \end{cases}$$

La combinaison de deux OA conduit ainsi à deux OM d'énergies différentes.

Les énergies étant désormais connues, la relation entre les coefficients peut être déterminée en injectant les expressions des énergies dans le système d'équations précédent (les coefficients ne peuvent être déterminés de manière univoque puisque le déterminant du système d'équations s'annule) :

$$\begin{aligned} C_a \cdot (\alpha - E) + C_b \cdot (\beta - ES) &= 0 \\ C_a \cdot \left(\alpha - \frac{\alpha + \beta}{1 + S} \right) + C_b \cdot \left(\beta - \frac{\alpha + \beta}{1 + S} \cdot S \right) &= 0 \\ C_a \cdot (\alpha + \alpha S - \alpha - \beta) + C_b \cdot (\beta + \beta S - \alpha S - \beta S) &= 0 \\ C_a \cdot (\alpha S - \beta) + C_b \cdot (\beta - \alpha S) &= 0 \\ C_a &= C_b \end{aligned}$$

Le niveau d'énergie E_+ correspond donc à l'OM

$$\varphi_+ = C_a(\chi_a + \chi_b)$$

$$\begin{aligned} C_a \cdot (\alpha - E) + C_b \cdot (\beta - ES) &= 0 \\ C_a \cdot \left(\alpha - \frac{\alpha - \beta}{1 - S} \right) + C_b \cdot \left(\beta - \frac{\alpha - \beta}{1 - S} \cdot S \right) &= 0 \\ C_a \cdot (\alpha - \alpha S - \alpha + \beta) + C_b \cdot (\beta - \beta S - \alpha S + \beta S) &= 0 \\ C_a \cdot (-\alpha S + \beta) + C_b \cdot (\beta - \alpha S) &= 0 \\ C_a &= -C_b \end{aligned}$$

Le niveau d'énergie E_- correspond donc à l'OM

$$\varphi_- = C_a(\chi_a - \chi_b)$$

Les expressions des coefficients s'obtiennent enfin grâce à la condition de normalisation utilisée précédemment. Les expressions obtenues sont bien entendu les mêmes.

Représentation conventionnelle des deux OM

Il s'agit d'un schéma qui représente la combinaison linéaire des OA : la **taille relative** des OA indique le poids de leur contribution (c'est-à-dire des coefficients en valeur absolue), les couleurs matérialisent les signes des coefficients.



Indiquer la représentation conventionnelle des deux OM.

$$\varphi_+ = C_1(\chi_1 + \chi_2)$$

$$\varphi_- = C_1(\chi_1 - \chi_2)$$

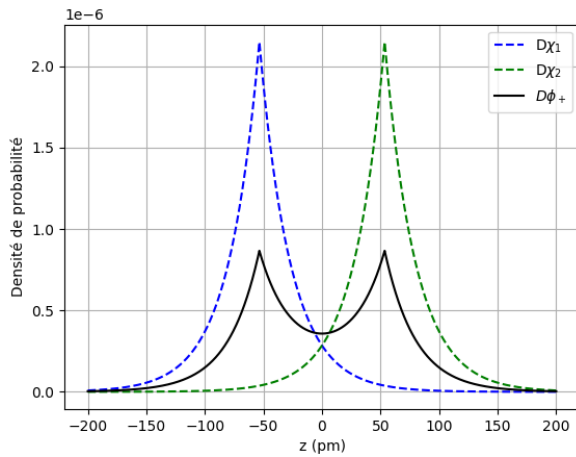
1.4. CARACTERISTIQUES DES DEUX OM CONSTRUITES

Densité de probabilité de présence

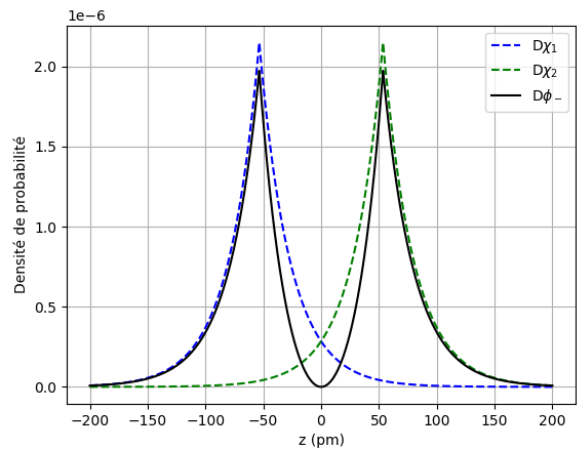
Les expressions des OM en fonction des OA étant désormais connues, et d'autre part, les expressions des OA étant disponibles, il devient possible de représenter les densités de probabilité de présence des électrons. Celles-ci renseignent sur les régions de l'espace où la probabilité de trouver l'électron est la plus forte.

$$D_+ = \varphi_+^2 = \frac{1}{2(1+S)} (\chi_1^2 + \chi_2^2 + 2\chi_1\chi_2)$$

$$D_- = \varphi_-^2 = \frac{1}{2(1-S)} (\chi_1^2 + \chi_2^2 - 2\chi_1\chi_2)$$



Densité de probabilité sur l'axe internucléaire pour les OA 1s des atomes d'hydrogène et pour l'OM φ_+



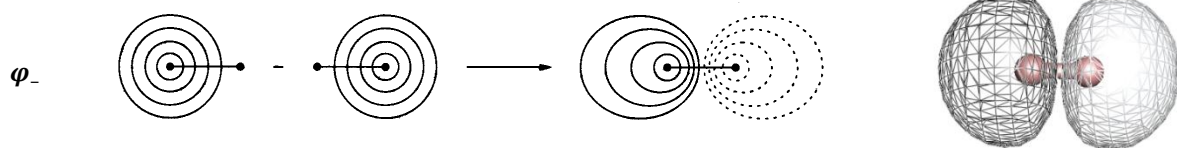
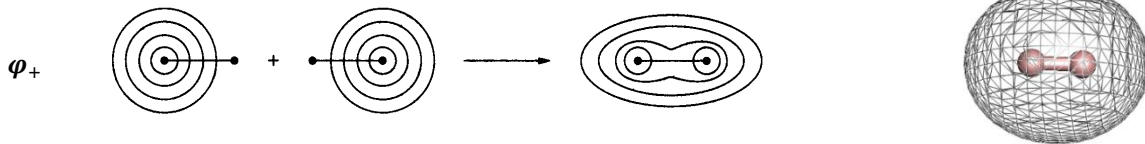
Densité de probabilité sur l'axe internucléaire pour les OA 1s des atomes d'hydrogène et pour l'OM φ_-



Analyser ces courbes

Surfaces d'isodensité

Les surfaces d'isodensité renseignent sur le volume au sein duquel l'électron a une probabilité donnée de se trouver. Les deux OM construites φ_+ et φ_- conduisent aux surfaces d'isodensité suivantes.





Capacité numérique : Représenter, à l'aide d'un langage de programmation, les densités de probabilité de présence sur l'axe internucléaire pour l'électron du cation dihydrogène dans les OM liante et anti-liante.

On considère les noyaux des atomes d'hydrogène situés aux abscisses $z = \pm d/2$ (avec $d = 107 \text{ pm}$). Pour cette distance, l'intégrale de recouvrement vaut $S = 0,6$.

L'expression d'une OA 1s est :

$$\chi(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{1}{(a_0)^{3/2}} \cdot e^{-\frac{r}{a_0}}$$

r : distance de l'électron au centre de l'atome.

Lien capytale : <https://capytale2.ac-paris.fr/web/c/05e9-761108/mln>

```
#IMPORTATION BIBLIOTHEQUES
#=====
from numpy import pi, exp, linspace
from matplotlib import pyplot as plt

#SAISIE DES DONNEES
#=====
a0 = 52.9      # Rayon de Bohr en pm
d = 107       # Distance internucléaire en pm
S = 0.6       # Intégrale de recouvrement pour la distance considérée

#INTERVALLE DE POSITIONS CONSIDERE
#=====
z=linspace(-200,200,10000)      # Création d'une banque de coordonnées sur l'axe

#SAISIE DES FONCTIONS D'ONDE
#=====
Chia = 1/pi**.5 * 1/a0**(3/2) * exp(-abs(z+d/2)/a0)      # OA 1s de l'atome a
Chib = 1/pi**.5 * 1/a0**(3/2) * exp(-abs(z-d/2)/a0)      # OA 1s de l'atome b
sigmaL = 1/(2*(1+S))**.5 * (Chia + Chib)                # OM liante
sigmaAL = 1/(2*(1-S))**.5 * (Chia - Chib)                # OM anti-liante

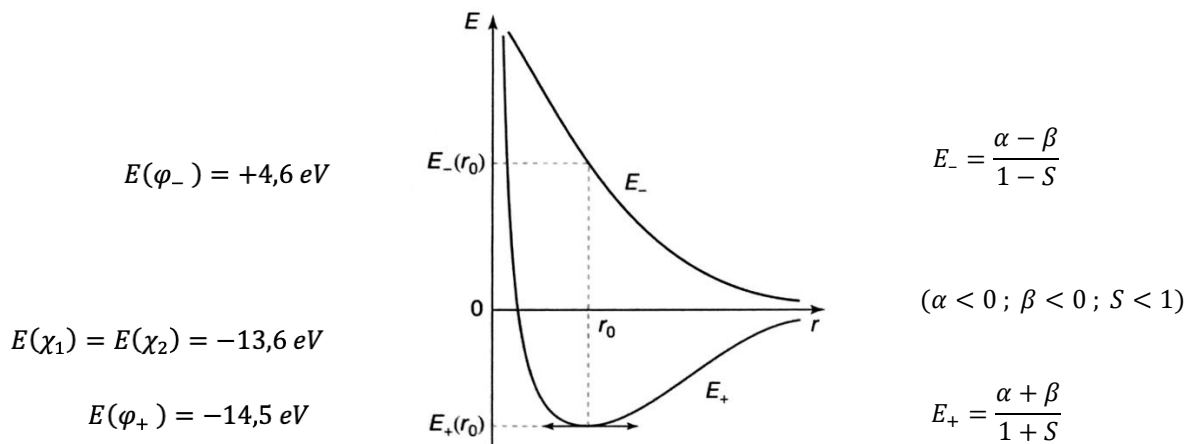
#TRACE DES DENSITES DE PROBABILITE SUR L'AXE
#=====
plt.subplot(211)
plt.plot(z,Chia**2, 'b--', label='OA$_a$')                # Carré pour densité de proba
plt.plot(z,Chib**2, 'g--', label='OA$_b$')
plt.plot(z,sigmaL**2, 'k-', label='OM$_{liante}$')
plt.xlabel('z (pm)')
plt.ylabel('Densité de probabilité')
plt.grid()
plt.legend()

plt.subplot(212)
plt.plot(z,Chia**2, 'b--', label='OA$_a$')
plt.plot(z,Chib**2, 'g--', label='OA$_b$')
plt.plot(z,sigmaAL**2, 'k-', label='OM$_{antiliante}$')
plt.xlabel('z (pm)')
plt.ylabel('Densité de probabilité')
plt.grid()
plt.legend()

plt.show()
```

Énergies des OM

L'énergie des OM φ_+ et φ_- dépend de la distance entre les atomes.



Analyser ces courbes.

Diagramme d'interaction

Le diagramme d'interaction reprend de manière qualitative les principales informations issues de la construction des OM :

- nombre, forme et énergies des OA qui sont combinées,
- nombre, formes et énergies des OM qui sont construites.

Des traits en pointillés, appelés traits de corrélation, représentent le lien de « parenté » entre une OM et les OA dont elle est la combinaison linéaire.

Le diagramme est peuplé par les électrons de valence des atomes (après retrait/ajout éventuel d'électrons pour des édifices chargés) en respectant les règles de l'Aufbau afin d'assurer une énergie totale minimale (principe d'exclusion de Pauli, peuplement par énergie croissante, règle de Hund pour des niveaux dégénérés non remplis).



Représenter le diagramme d'OM du cation dihydrogène. Justifier son existence sous conditions.



Interactions de deux orbitales atomiques

L'interaction de deux orbitales atomiques génère deux orbitales moléculaires :

- l'une liante, d'énergie inférieure aux OA combinées, issue d'une combinaison en phase des OA,
- l'autre anti-liante, et d'énergie supérieure aux OA combinées, issue d'une combinaison en opposition de phase des OA.

En règle générale, la déstabilisation de l'OM anti-liante est supérieure à la stabilisation de l'OM liante.

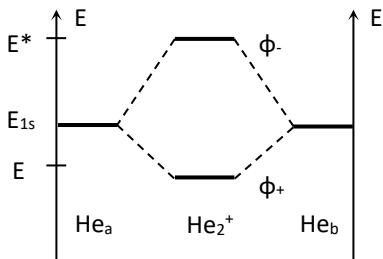
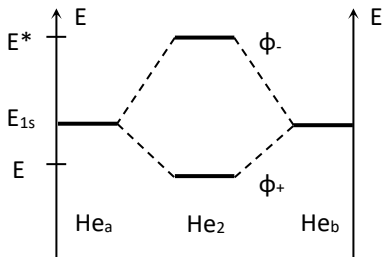
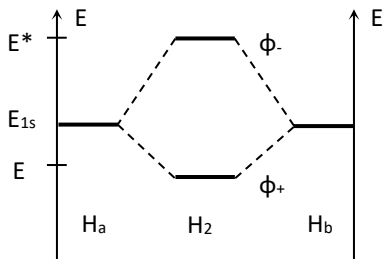
Indice de liaison

L'indice de liaison est une grandeur introduite pour établir un parallèle entre le modèle de Lewis et celui des OM dans le cas d'édifices diatomiques.

$$IL = \frac{n_{e^- \text{ dans OM liante}} - n_{e^- \text{ dans OM anti-liante}}}{2}$$



Évaluer, autant que faire se peut, la possibilité d'existence des structures H_2 , He_2 , He_2^+ (ou H_2^-).

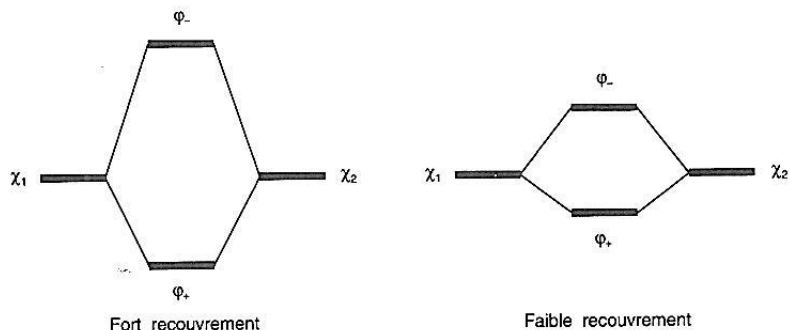




Caractère essentiel de l'intégrale de recouvrement

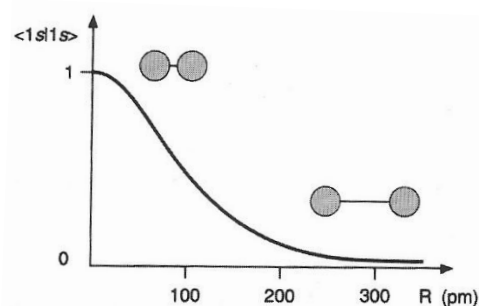
L'intégrale de recouvrement joue un rôle central dans le degré de stabilisation de l'OM liante par rapport aux OA combinées. On peut montrer que la différence d'énergie entre les OM liante et anti-liante est proportionnelle à S^2 .

Deux orbitales orthogonales (c'est-à-dire dont le recouvrement est nul) ne peuvent donc interagir.



La valeur de l'intégrale de recouvrement dépend de la nature des orbitales combinées, mais également de la distance internucléaire.

Expl.: évolution de l'intégrale de recouvrement entre 2 OA 1s selon la distance entre les atomes d'hydrogène



L'allure du diagramme d'OM est par conséquent impactée par les positions des noyaux, telle que fixée lors de l'application de l'approximation de Born-Oppenheimer.

Nature du recouvrement

RECOUVREMENT σ OU π

Une OM σ est issue d'un **recouvrement axial** entre deux orbitales. Celles-ci se recouvrent selon un axe de révolution commun. L'OM liante est étiquetée σ , l'anti-liante, σ^* .

Une OM π est issue d'un **recouvrement latéral** entre deux orbitales. Les OM π se recouvrent latéralement, de part et d'autre d'un plan nodal dans lequel est inscrit l'axe internucléaire. L'OM liante est étiquetée π , l'anti-liante, π^* .

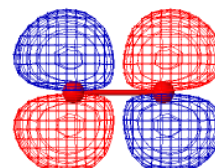
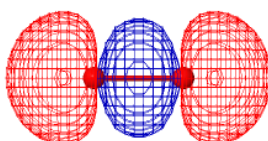
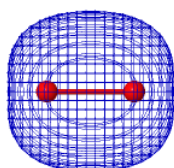
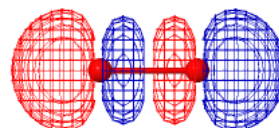
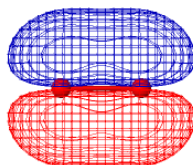
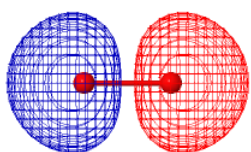


Représenter les diagrammes d'interaction pour les couples d'OA suivants (l'axe des z est orienté selon l'axe internucléaire). Qualifier la nature de l'interaction.

Couple d'OA	Représentation de l'interaction	Diagramme d'interaction
$2p_z-2p_z$		
$2p_y-2p_y$		
$2p_y-2p_z$		



Caractériser au moyen des termes liante/anti-liante, σ ou π , les orbitales moléculaires dont les surfaces d'isodensité sont reproduites ci-après.



2. Combinaison de deux OA différentes

2.1. PRINCIPAUX RESULTATS

Il s'agit de voir comment les résultats obtenus pour une combinaison de deux OA identiques se transposent à une combinaison de deux OA différentes non orthogonales.

Cette situation peut se retrouver par exemple lors de la combinaison d'une OA 1s d'un atome d'hydrogène et 1s d'un atome d'hélium. Comme précédemment, l'OM est recherchée sous la forme : $\varphi = C_a \cdot (1s_A) + C_b \cdot (1s_B)$



Interaction de 2 OA différentes non orthogonales

- **La combinaison de deux OA conduit à deux OM :**
 - l'une liante, stabilisée par rapport aux deux OA qui ont été combinées,
 - l'autre anti-liante, déstabilisée par rapport deux OA qui ont été combinées.
- **Perte de symétrie :**

Les contributions (coefficient en valeur absolue) des deux OA sont différentes dans les expressions des OM. Ainsi, les probabilités de présence de l'électron ne sont plus identiques dans le voisinage des deux atomes. Les OM sont dites polarisées. **Chaque OA contribue de manière préférentielle à l'OM dont elle est énergétiquement la plus proche.**
- **Écart d'énergie entre OM liante et OM anti-liante :**

Les énergies de stabilisation et de déstabilisation sont proportionnelles à $\frac{S^2}{\Delta E_{OA}}$ où ΔE_{OA} représente l'écart d'énergie entre les OA qui ont été combinées.



Représenter le diagramme d'interaction entre deux OA s dans le cas d'un écart d'énergie faible ou élevé. Fournir les représentations conventionnelles des OM en tenant compte de la dissymétrie du système.

Faible écart d'énergie entre OA

Fort écart d'énergie entre OA



Conditions d'interaction de 2 OA

- **Non orthogonalité** : l'intégrale de recouvrement entre les deux OA doit être non nulle.
- **Proximité énergétique** : lorsque la différence d'énergie entre les OA combinées est importante, l'interaction entre elles devient négligeable. Typiquement, un écart de l'ordre de 12-13 eV suffit généralement pour négliger une interaction.

Remarque : Pour des raisons de symétrie, parce qu'orthogonales à toutes les autres, certaines OA ne participent pas aux interactions. Elles restent inchangées en termes de forme et d'énergie lors de la construction du diagramme d'OM. Ces OA pures deviennent des OM qualifiées de « non liantes » parce qu'exclusivement localisées sur l'un des deux atomes.

2.2. APPLICATION A LA MOLECULE HF



Construire le diagramme d'orbitales moléculaires de HF en négligeant l'interaction $1s_H - 2p_F$

Données :

- Hydrogène (Z=1) :	$E_{1s_H} = -13,6 \text{ eV}$
- Fluor (Z=9) :	$E_{1s_F} = -707 \text{ eV}$
	$E_{2s_F} = -42,7 \text{ eV}$
	$E_{2p_F} = -19 \text{ eV}$

Méthode :

1. Choix des OA de valence à combiner à partir des configurations électroniques.
2. Identification des OA pouvant être combinées en appliquant les deux conditions d'interaction : non-orthogonalité des OA et écart énergétique raisonnable.
3. Tracé du diagramme d'interaction.
4. Caractérisation des OM construites : σ/π , liante/anti-liante/non-liante.
5. Représentation conventionnelle des OM.

La base de données Orbimol (<http://www.lct.jussieu.fr/pagesperso/orbimol/>) fournit des données orbitales pour un grand nombre d'édifices. Les OM qui y sont répertoriées sont calculées par des logiciels de modélisation spécifiques.



Comparer les résultats obtenus par l'approche qualitative menée précédemment et ceux fournis par des logiciels de calcul pour l'entité HF.

Formule brute : FH

Charge : 0

Multiplicité de spin : 1

Nombre d'OM : 5

Occupation totale : 4

n°	occ	E(eV)	
5		5.593031	BV
3 à 4		-13.986115	HO
2		-17.097739	
1		-48.155742	

