

Méthode des orbitales de fragment

- Dès que l'on s'intéresse à des molécules plus complexes que H_2 ou ses ions dérivés, le problème de la construction des OM devient plus difficile (il faut considérer plusieurs orbitales atomiques de valence pour les atomes).
- La plupart des molécules comporte plus de 2 atomes → il y a donc plusieurs interactions orbitales à prendre en compte simultanément.
 - ⇒ méthodes de calculs qui permettent de déterminer la forme (*les coefficients*) et l'énergie des OM → moyens de calculs importants
 - ⇒ on peut essayer de trouver les formes et les énergies relatives des OM par une analyse qualitative → **méthode des orbitales de fragment**

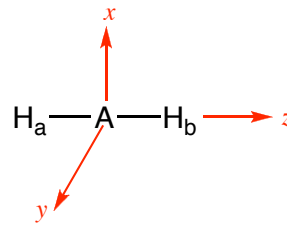
Méthode des orbitales de fragment:

- on décompose par l'esprit une molécule « complexe » en deux parties plus simples dont les OM sont connues;
- on reconstitue alors les OM de la molécule entière en faisant interagir les orbitales des deux sous-systèmes.

- On ne considère que les OA de valence des atomes.
- Les OM seront construites en faisant interagir les orbitales de fragment dont le recouvrement est différent de zéro, c'est à dire **des orbitales qui ont les mêmes propriétés de symétrie**.

Ainsi, les molécules de type AH_2 seront décomposées en fragments A et H_2 ,
les molécules AH en fragments A et H.

I. Cas des molécules linéaires AH_2



→ la molécule est divisée en 2 fragments:

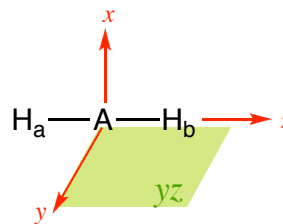
- le fragment $H_a - H_b$ qui porte les orbitales σ_{H_2} (liante) et $\sigma_{H_2}^*$ (antiliante)



- l'atome central A pour lequel on ne retient que les OA de valence s, p_x, p_y, p_z

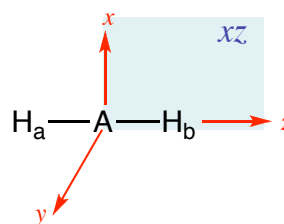
Cas des orbitales p :

- orbitale p_x :



- orbitale antisymétrique par rapport au plan nodal yz
 - les orbitales σ_{H_2} et $\sigma_{H_2}^*$ sont symétriques par rapport à ce plan
- } recouvrements nuls

- orbitale p_y :

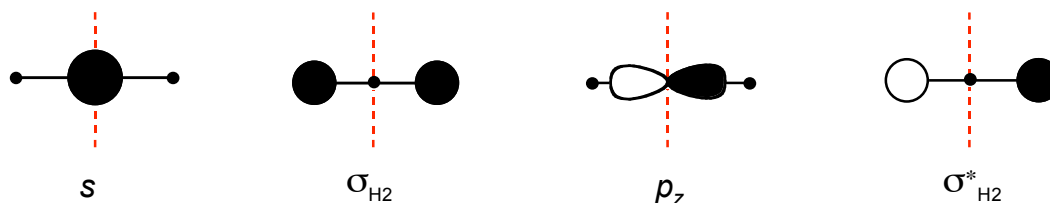


- orbitale antisymétrique par rapport au plan nodal xz
 - les orbitales σ_{H_2} et $\sigma_{H_2}^*$ sont symétriques par rapport à ce plan
- } recouvrements nuls

à noter: le recouvrement entre une orbitale p et une orbitale s centrée dans le plan nodal de l'orbitale p est nul.

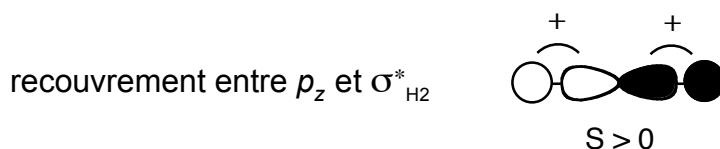
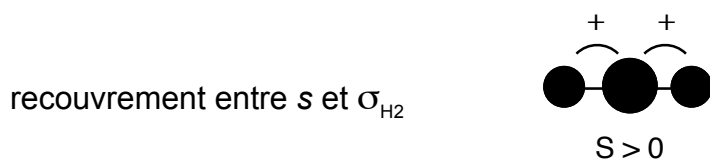
• orbitale p_z :

on regarde ce qui se passe par rapport au plan nodal xy :



$\left\{ \begin{array}{l} s \text{ et } \sigma_{H_2} \text{ sont symétriques par rapport au plan } xy \\ p_z \text{ et } \sigma^*_{H_2} \text{ sont antisymétriques par rapport au plan } xy \end{array} \right.$

↳ il n'y aura pas d'interaction entre s et $\sigma^*_{H_2}$ ni entre p_z et σ_{H_2}



La construction des OM d'une molécule AH_2 se résume donc à un problème de 2 interactions à 2 orbitales:

$\left\{ \begin{array}{l} s \text{ et } \sigma_{H_2} \text{ d'une part} \\ p_z \text{ et } \sigma^*_{H_2} \text{ d'autre part} \end{array} \right.$

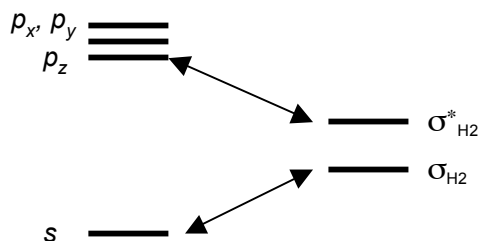
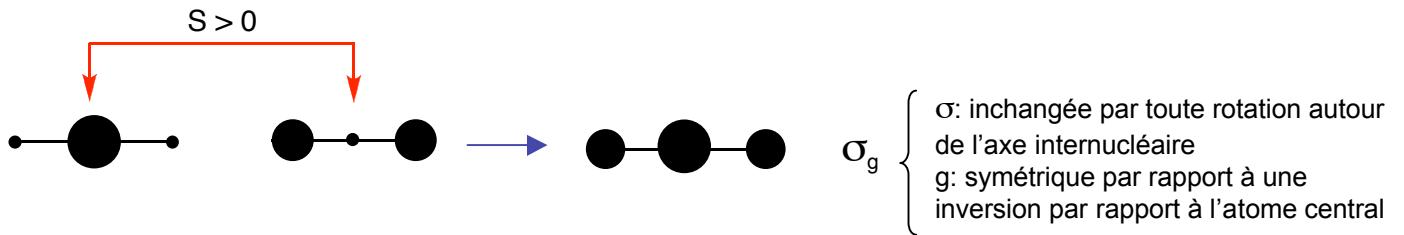


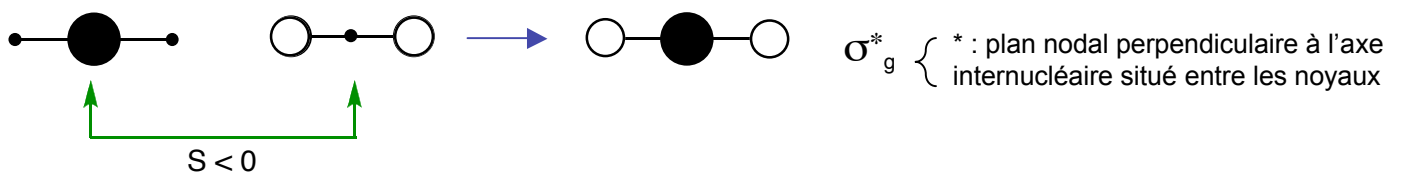
Schéma d'interaction valable pour toute molécule AH_2 linéaire (la position relative des niveaux d'énergie des orbitales de fragment dépend de la nature de l'atome A)

s et σ_{H_2}

orbitale liante

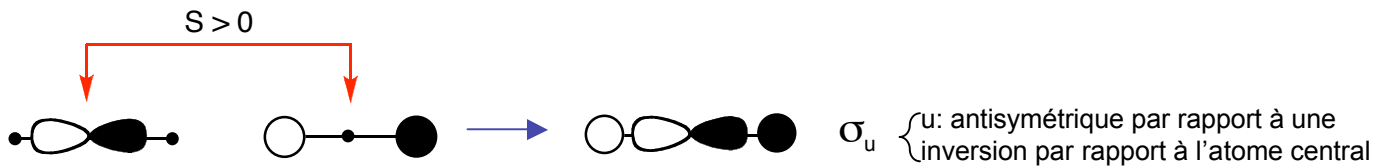


orbitale antiliante

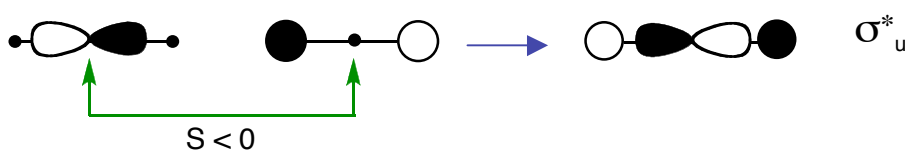


p_z et $\sigma_{H_2}^*$

orbitale liante



orbitale antiliante



p_x et p_y

non liantes

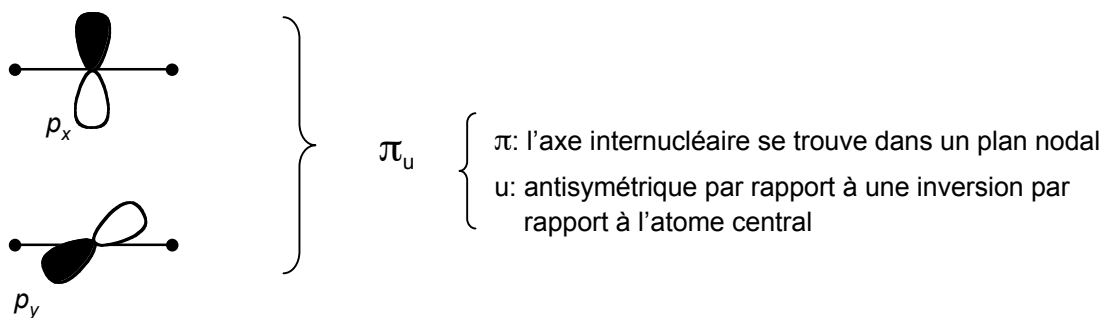
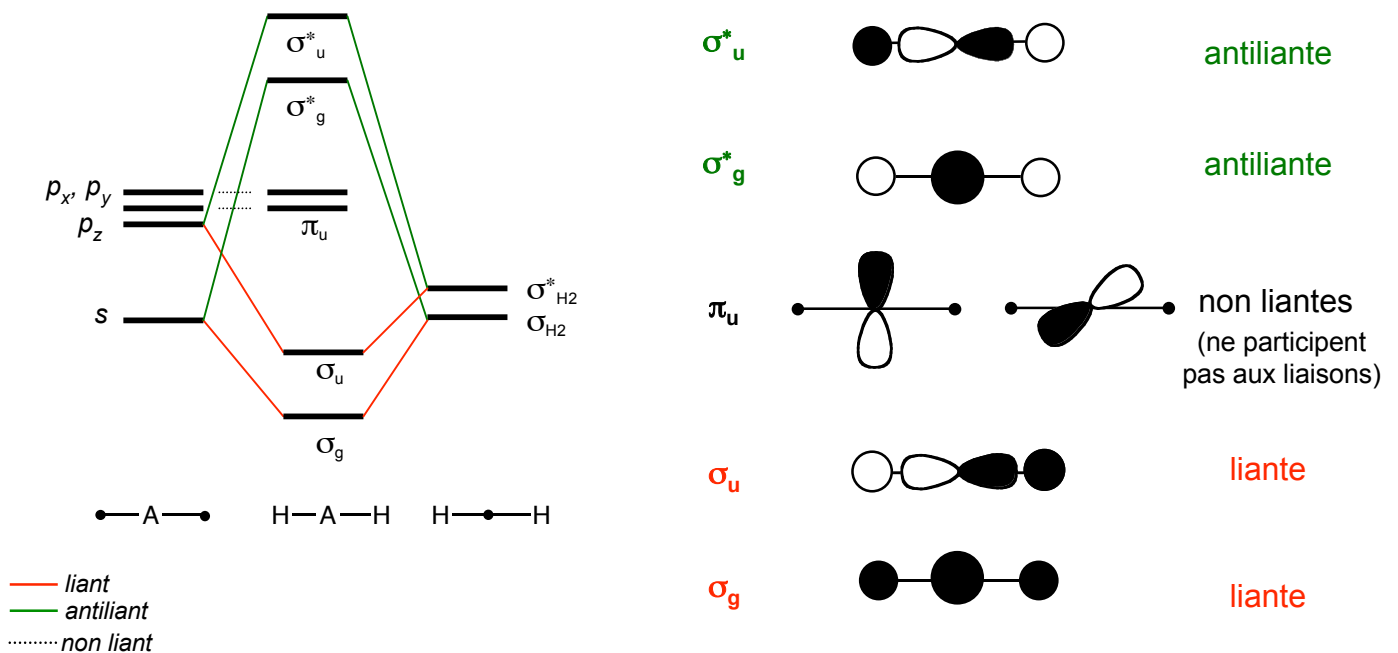


Diagramme d'interaction

- dans les molécules AH_2 linéaires, les 2 atomes d'hydrogène sont très éloignés:
 - les recouvrements entre les OA $1s_H$ seront faibles
 - les énergies de σ_{H_2} et de $\sigma^*_{H_2}$ sont voisines et proches de celle d'une OA $1s_H$
 σ_{H_2} (*liante*) un peu plus stable que $\sigma^*_{H_2}$ (*antiliante*)
- les niveaux énergétiques des OA s et p dépendent de l'atome A (+ l'atome est électronégatif, + ses OA de valence sont profondes)



II. Règles d'interaction de trois orbitales

- Pour la plupart des molécules, la construction des OM nécessite de considérer plus d'interactions que les interactions évoquées précédemment.
- Le plus souvent, on est obligé de considérer qu'une orbitale de fragment peut interagir avec plusieurs orbitales de même symétrie sur l'autre fragment.

⇒ {

- cela devient difficile à traiter même qualitativement
- utilisation de programmes appropriés pour faire ces calculs

- Il est cependant encore relativement simple d'étudier des systèmes dans lesquels la fragmentation fait apparaître des interactions mettant en jeu trois orbitales:

- une sur le premier fragment
- deux sur l'autre fragment

→ cas des molécules AH et AH₂ coudées

Application

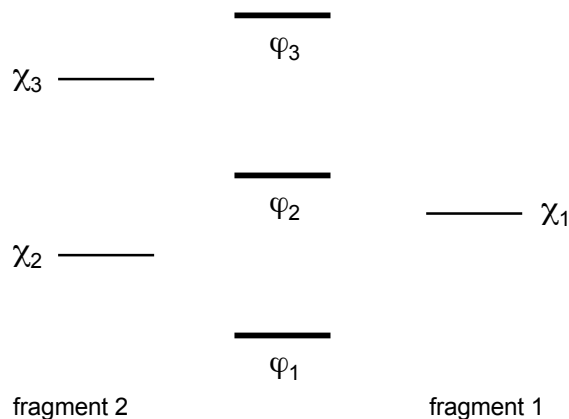
Soit le fragment 1 avec une orbitale χ_1 .

Soit le fragment 2 avec deux orbitales χ_2 et χ_3 .

Hypothèse:

- χ_1 peut interagir avec χ_2 et χ_3 → les recouvrements χ_1/χ_2 et χ_1/χ_3 sont différents de 0.
- Les orbitales χ_2 et χ_3 sont orthogonales (S=0) puisqu'elles sont situées sur le même fragment.

3 orbitales qui interagissent → formation de 3 OM



II. A. Règles pour la construction des OM

$$\varphi_i = \lambda_i(\chi_1) + \mu_i(\chi_2) + \gamma_i(\chi_3) \quad (i = 1, 2, 3)$$

- Chaque OM est caractérisée par son énergie, les valeurs absolues et les signes relatifs des coefficients λ_i , μ_i , γ_i .
- Il est difficile de donner des règles simples concernant les valeurs absolues des coefficients (dépendent entre autre de la position relative des trois orbitales de fragment).
- Il est possible de préciser le signe relatif de ces coefficients et de donner des indications sur les niveaux d'énergie des OM par rapport à ceux des orbitales de fragment de départ.

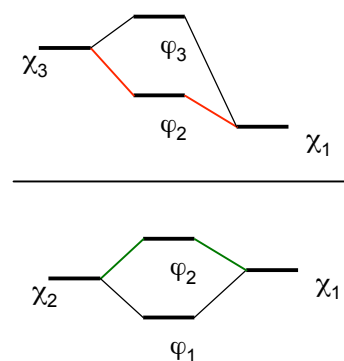
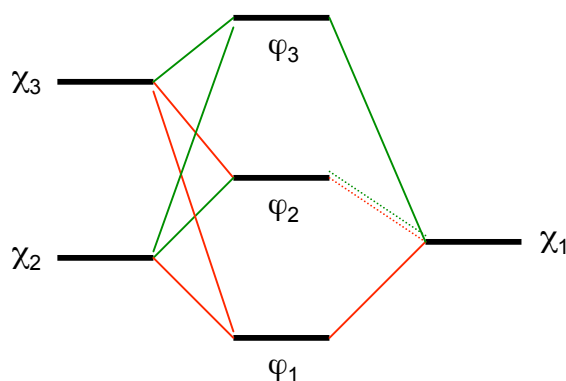
a. Signes des coefficients

- Dans l'OM la plus basse φ_1 , les interactions entre χ_1 et χ_2 et entre χ_1 et χ_3 sont liantes.
- Dans l'OM la plus haute φ_3 , les interactions entre χ_1 et χ_2 et entre χ_1 et χ_3 sont antiliantes.
- Dans l'OM d'énergie intermédiaire φ_2 , il y a une interaction liante entre χ_1 et χ_3 et une interaction antiliante entre χ_1 et χ_2 .

Explication pour φ_2 :

lorsque l'énergie de χ_1 est intermédiaire entre celles de χ_2 et de χ_3 :

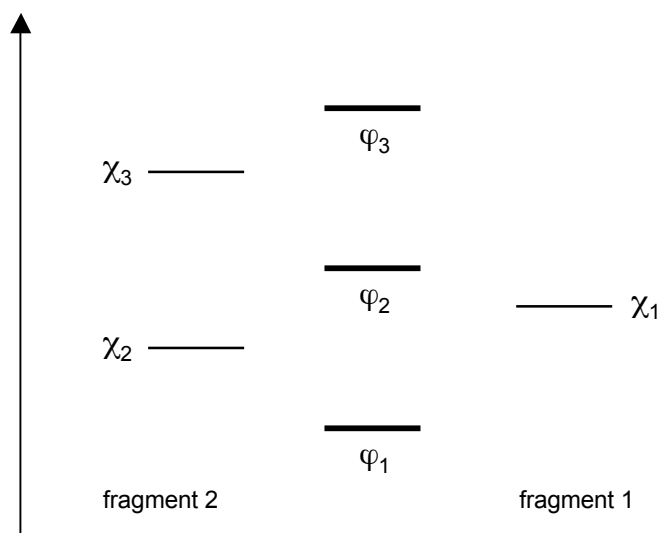
- en l'absence de χ_3 , φ_2 serait une combinaison antiliante de χ_1 et de χ_2 ;
- en l'absence de χ_2 , φ_2 serait une combinaison liante de χ_1 et de χ_3 ;
- en présence de χ_2 et de χ_3 , les deux effets s'additionnent.



b. Niveaux d'énergie

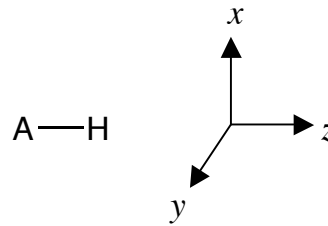
Les niveaux d'énergie des OM φ_i sont directement reliés à la nature liante ou antiliante des interactions qui se développent à l'intérieur de chacune d'entre elles.

- L'énergie de φ_1 est plus basse que celle de la plus basse des orbitales de départ (χ_2) car toutes les interactions sont liantes.
- L'énergie de φ_3 est supérieure à celle de l'orbitale de départ la plus haute (χ_3) car toutes les interactions sont antiliantes.
- L'énergie de φ_2 peut être supérieure, inférieure ou voisine de celle de l'orbitale de départ intermédiaire (χ_1) selon la force relative des interactions liante ou antiliante.

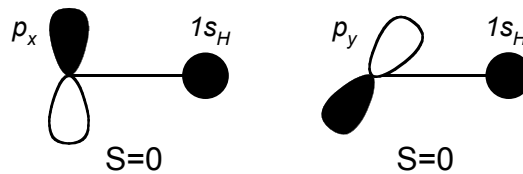


Molécule AH

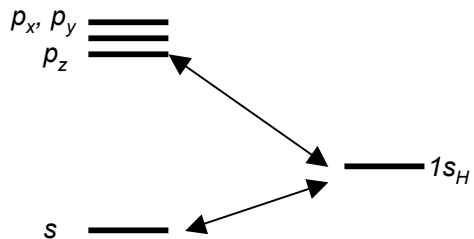
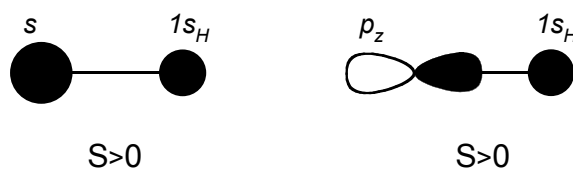
- orbitales de valence pour A: s, p_x, p_y, p_z
- orbitale de valence pour H: $1s_H$



$\left. \begin{matrix} 1s_H \text{ et } p_x \\ 1s_H \text{ et } p_y \end{matrix} \right\}$ recouvrements nuls $\rightarrow$ les orbitales p_x et p_y ne seront impliquées dans aucune interaction $\rightarrow$ OM non liantes
 (l'orbitale $1s_H$ se trouve dans leur plan nodal)



$\left. \begin{matrix} 1s_H \text{ et } p_z \\ 1s_H \text{ et } s \end{matrix} \right\}$ recouvrements $\neq 0$ (ce sont des orbitales de même symétrie)



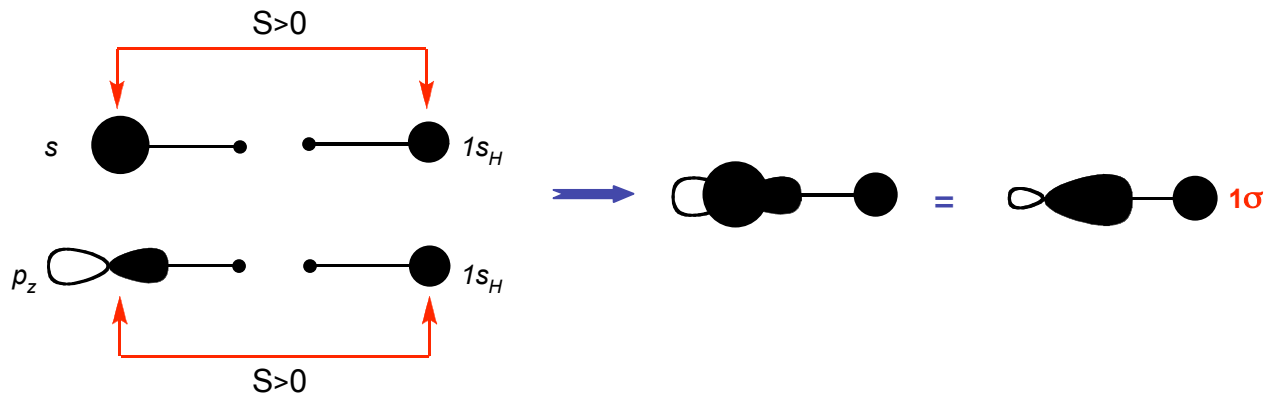
Interaction à 3 orbitales $\rightarrow$ formation de 3 OM σ
 (symétrie de révolution par rapport à l'axe internucléaire)

Les niveaux relatifs des orbitales de départ dépendent de la nature de l'élément A:

A très électropositif (ex. Li)	A électronégativité moyenne (ex. B, C)	A très électronégatif (ex. F)
---------------------------------------	---	--------------------------------------

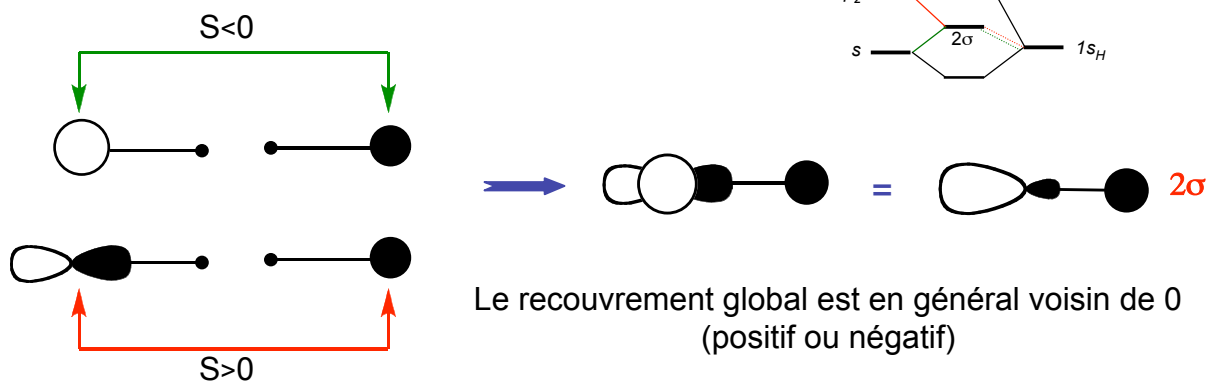
Forme des OM σ :

OM 1σ : combinaison linéaire des orbitales $1s_H$, s et p_z tels que les recouvrements soient liants



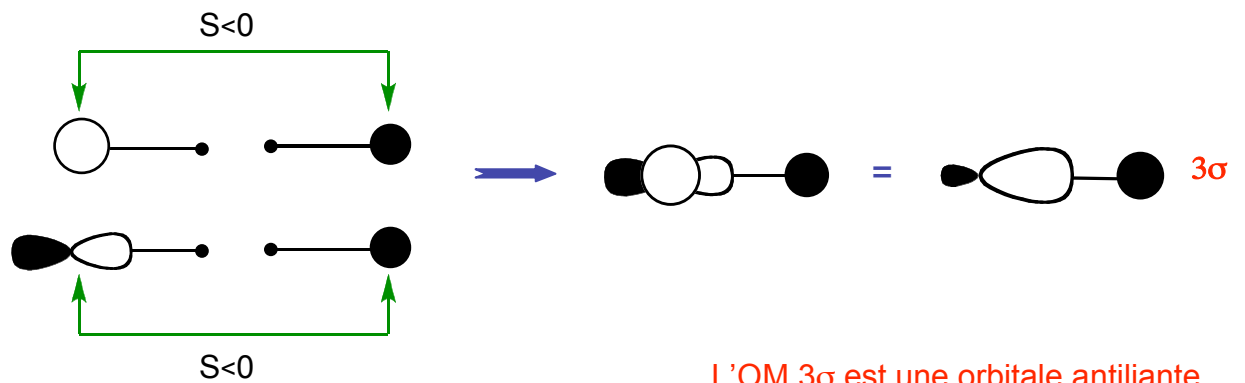
L'OM 1σ est une orbitale liante.

OM 2σ : combinaison linéaire des orbitales $1s_H$, s et p_z tels que le recouvrement entre $1s_H$ et s soit antiliant et celui entre $1s_H$ et p_z soit liant.



👉 L'OM 2σ est une orbitale essentiellement non liante.

OM 3σ : les recouvrements entre orbitales de fragment *sont tous* antiliants.



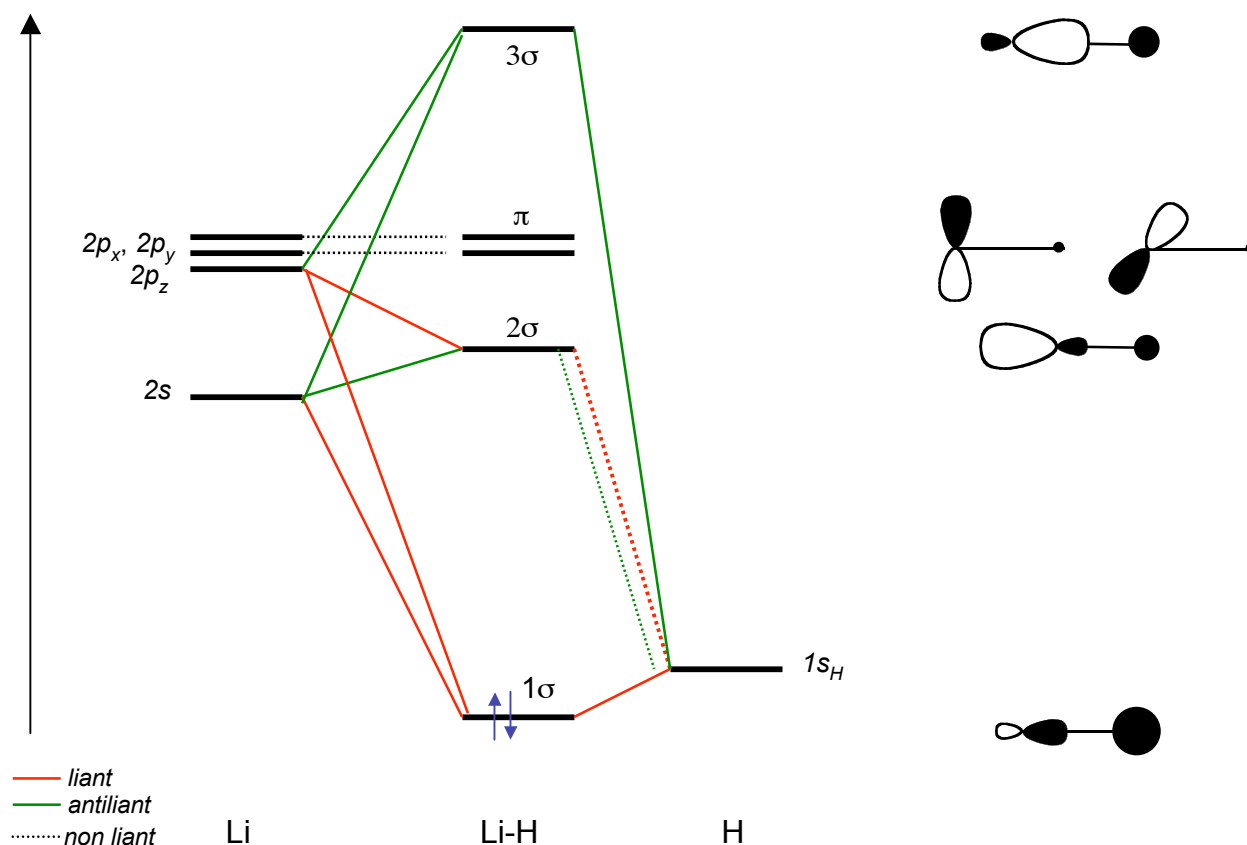
L'OM 3σ est une orbitale antiliante.

Il ne faut pas oublier les **deux orbitales dégénérées π** non liantes, constituées des orbitales p_x et p_y pures localisées sur l'atome A.

Cours V. Fritsch

Exemples:

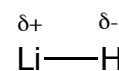
- LiH**
- Li: très électropositif (0,98 échelle de Pauling) (par comparaison H: 2,20)
 - OA de valence hautes en énergie (2s: -5,4 eV; 2p: -3,5 eV)
 - $1s_H$: -13,6 eV
 - $1s_{Li}$: -58 eV



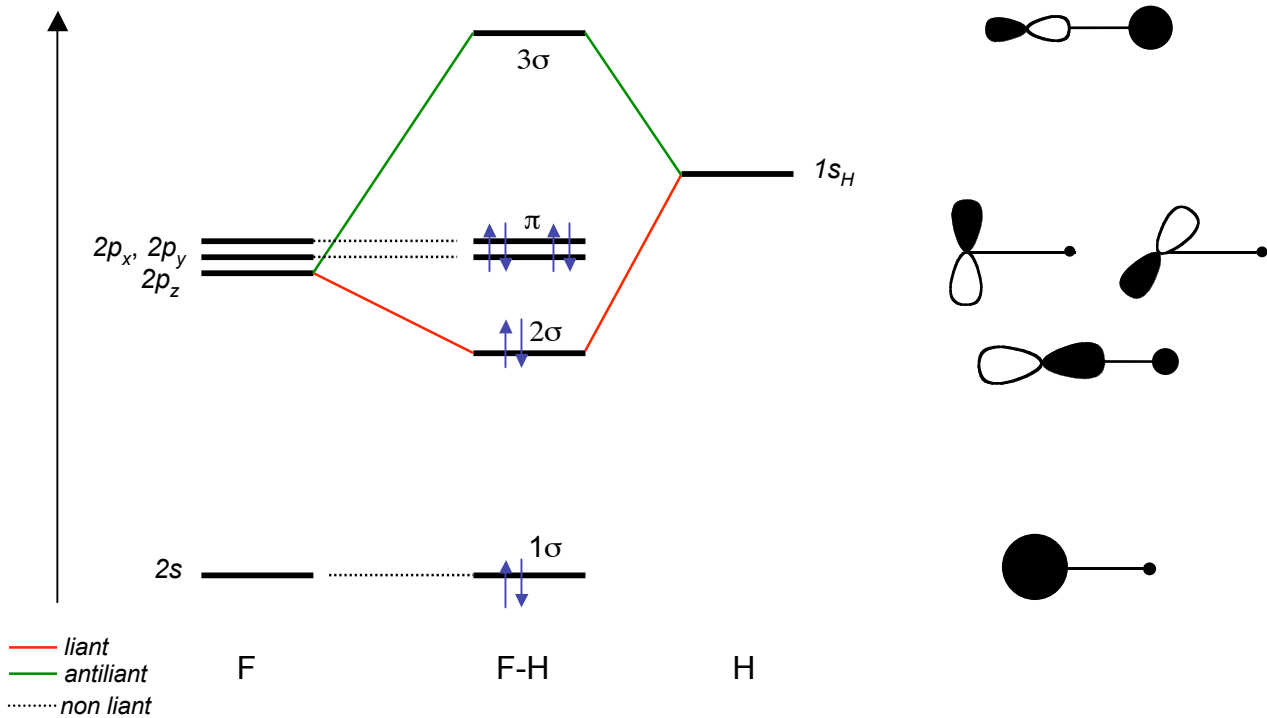
- OM 1σ : principalement développée sur l'orbitale de fragment la plus basse $1s_H$
- OM 2σ : principalement développée sur le lithium (coefficients $2s$ et $2p_z$ importants); caractérisée par une interaction liante ($2p_z$ et $1s_H$) et antiliante ($2s$ et $1s_H$)
- 2 OM π non liantes (entièrement développées sur Li)
- OM 3σ : principalement développée sur le lithium (coefficients $2s$ et $2p_z$ importants)

Li-H: 2 électrons de valence - configuration électronique fondamentale: $(1\sigma)^2$

- La polarité de la liaison découle de la forme de l'OM occupée.
- La densité électronique associée aux électrons qui occupent 1σ n'est pas symétrique.
- L'orbitale étant principalement développée sur H, il y a un « excès » d'électrons au voisinage de H et un « défaut » d'électrons au voisinage de Li → polarisation de la liaison.



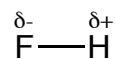
- FH**
- F: très électronégatif (3,98 échelle de Pauling)
 - OA de valence du fluor basses en énergie ($2s$: -40,1 eV; $2p$: -18,6 eV)
 - $1s_H$: -13,6 eV
 - très grande différence d'énergie entre $1s_H$ et $2s$: on néglige cette interaction (OM 1σ non liante)
 - $1s_F$: -694 eV (orbitale de cœur)
 - ce système d'interaction à 3 orbitales se transforme en un système d'interaction à 2 orbitales ($2s$ est inchangée) $\longrightarrow$ approche qualitative correcte.



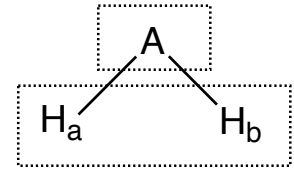
- OM 1σ : correspond à l'orbitale de fragment la plus basse $2s$ (non liante car sans contribution de H)
- OM 2σ : caractérisée par une interaction liante ($2p_z$ et $1s_H$) (surtout développée sur F car $\epsilon_{2p_z} < \epsilon_{1s_H}$)
- 2 OM π non liantes
- OM 3σ : antiliante avec un coefficient plus important sur H

F-H: 8 électrons de valence - structure électronique: $(1\sigma)^2(2\sigma)^2(\pi_x)^2(\pi_y)^2$

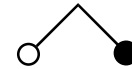
- parmi les 4 OM occupées, seule 2σ est liante - contribue à la liaison F-H.
- les autres OM, localisées sur F, sont non liantes.
- la correspondance avec la structure de Lewis est immédiate: $\text{F} \text{---} \text{H}$
(doublets libres sur les OM 1σ et π)
- La polarité de la liaison découle de la forme de l'OM 2σ occupée (les 2 électrons de la liaison sont plutôt localisés près du fluor puisque le coefficient de $2p_z$ est supérieur à celui de $1s_H$).



Molécules AH₂ coudées



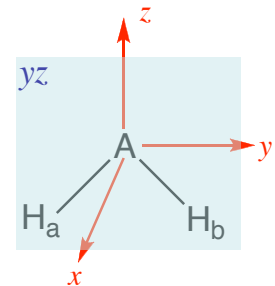
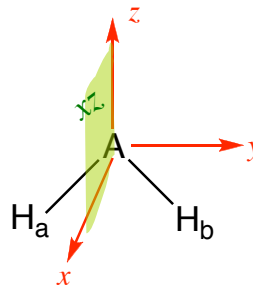
- décomposées en 2 fragments: - l'atome central A
- les deux atomes d'hydrogène
- orbitales associées au fragment H_a...H_b: σ_{H_2} (liante) et $\sigma_{H_2}^*$ (antiliante)
- orbitales associées au fragment A: orbitales de valence de l'atome A (s , p_x , p_y , p_z)



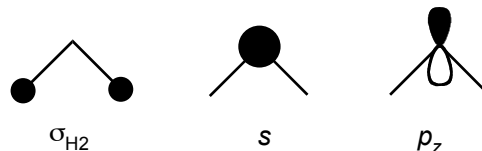
Symétrie des orbitales de fragment:

AH₂: 3 éléments de symétrie:

- rotation de 180° autour de l'axe z
- symétrie par rapport au plan xz
- symétrie par rapport au plan yz



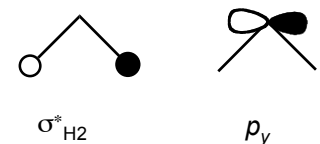
- σ_{H_2} , s et p_z sont symétriques / aux 3 éléments (SSS)



- $\sigma_{H_2}^*$ et p_y :

- antisymétriques / à l'axe z
- antisymétriques au plan xz
- symétriques par rapport au plan moléculaire yz

(AAS)



- p_x est antisymétrique / à l'axe z

symétrique / au plan xz

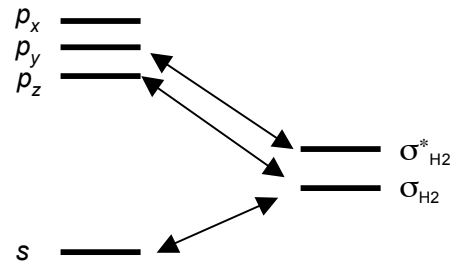
antisymétrique par rapport au plan moléculaire yz

(ASA)



3 interactions possibles:
(sur la base de critères de symétrie)

- interaction entre σ_{H_2} et s
- interaction entre σ_{H_2} et p_z
- interaction entre $\sigma_{\text{H}_2}^*$ et p_y



L'orbitale p_x ne peut pas interagir avec les orbitales du fragment $\text{H}_a \dots \text{H}_b$ car elle n'a pas les mêmes propriétés de symétries $\rightarrow$ orbitale non liante.

Exemple: H_2O

Interactions entre $\sigma_{\text{H}_2}^*$ et $2p_y$

orbitale liante ($1b_2$)

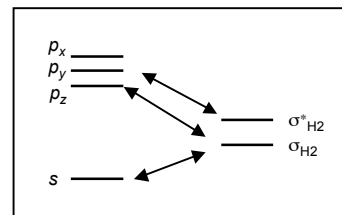
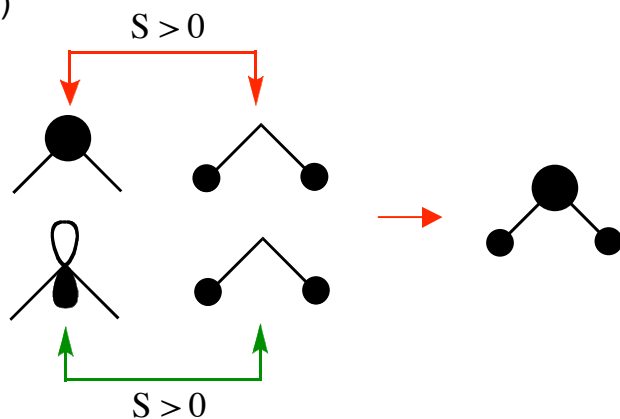


orbitale antiliante ($2b_2$)



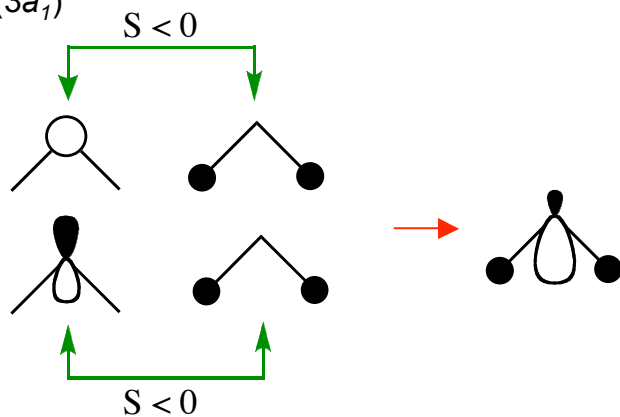
Interactions entre σ_{H_2} , $2s$ et $2p_z$

orbitale liante ($1a_1$)



Les calculs montrent que le coefficient de $2p_z$ est beaucoup plus petit que celui de $2s$. On le néglige dans la représentation de l'orbitale.

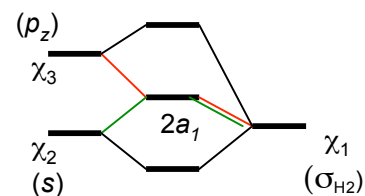
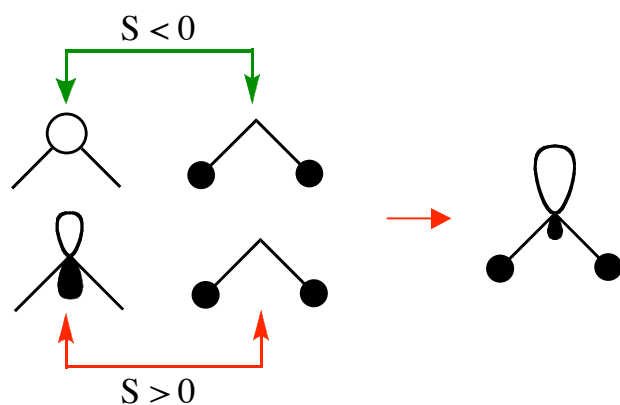
orbitale antiliante ($3a_1$)



orbitale intermédiaire, essentiellement non liante ($2a_1$)

contribution antiliante χ_2/χ_1

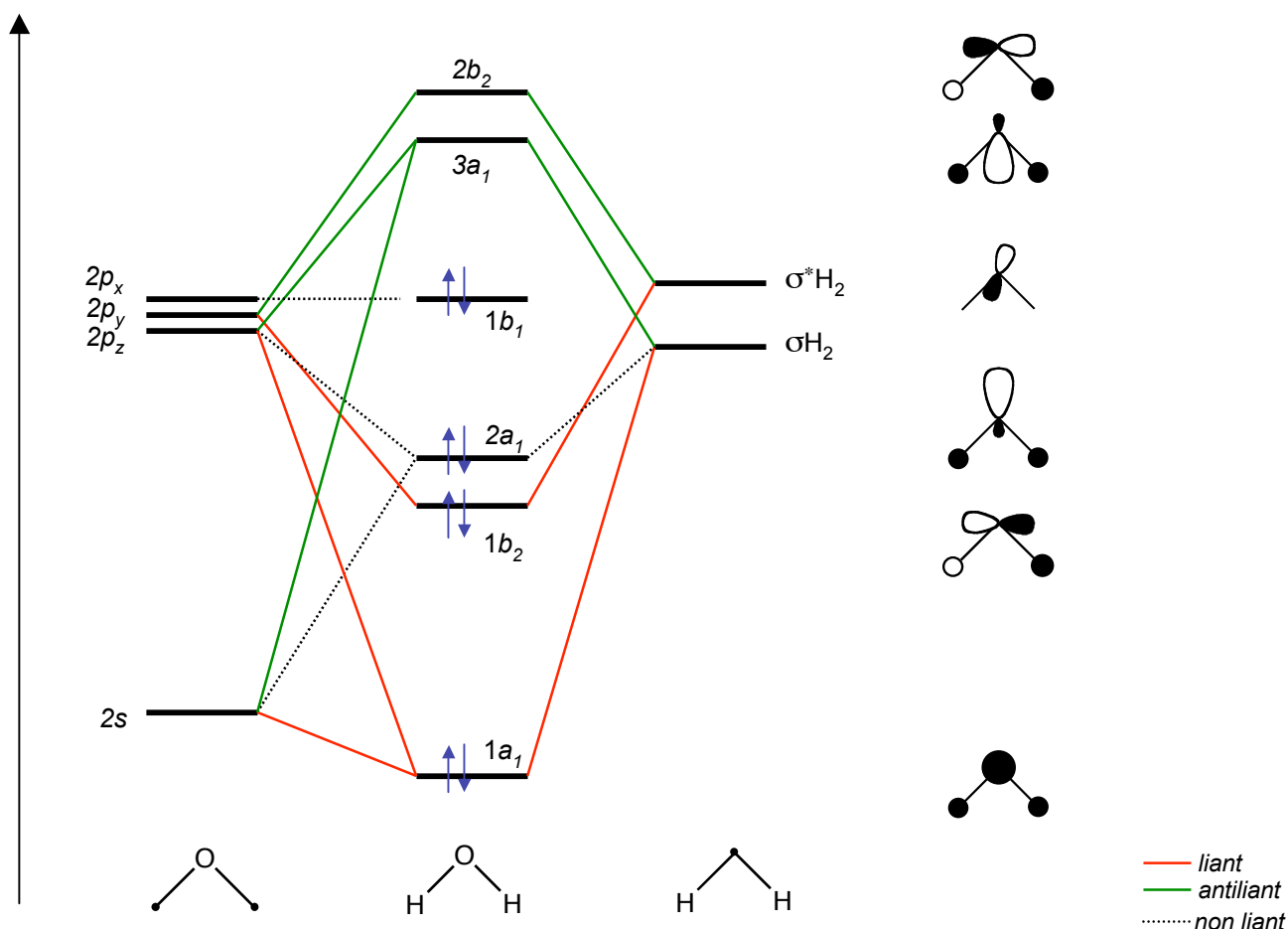
contribution liante χ_3/χ_1



Orbitale $2p_x \rightarrow 1b_1$



(non liante, localisée sur O)



Structure électronique de l'eau: $(1a_1)^2 (1b_2)^2 (2a_1)^2 (1b_1)^2$

Les niveaux énergétiques sont fournis par spectroscopie photoélectronique.

Remarques:

- il n'est pas possible de faire correspondre une OM particulière à l'une des liaisons O-H puisque les OM sont délocalisées sur toute la molécule.
- c'est l'ensemble des 2 OM $1a_1$ et $1b_2$ qui représente les 2 liaisons O-H.
- les électrons des 2 paires libres de l'oxygène se trouvent dans les OM $2a_1$ et $1b_1$ ($2a_1$ est essentiellement non liante car développée vers l'extérieur de la molécule; $1b_1$ est non liante).
- la théorie des OM montre que les 2 paires libres sur O ne sont pas équivalentes d'un point de vue énergétique ($2a_1$ et $1b_1$).

Ces résultats sont confirmés par spectroscopie photoélectronique. Les 2 premières énergies d'ionisation de l'eau (pour arracher 1 électron sur chaque paire libre) diffèrent de 2,1 eV.

➡ les 2 paires libres de l'eau ne sont pas équivalentes.