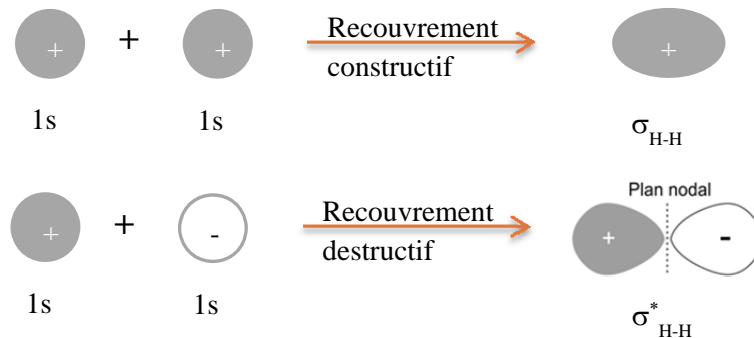
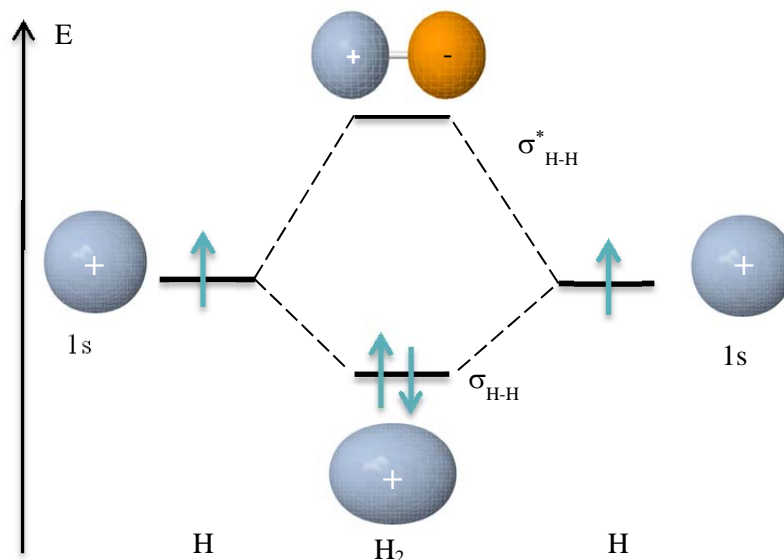


Orbitales Moléculaires : diatomiques A₂

Comme première approche, pour construire les O.M. il suffit de faire une combinaison linéaire d'OA. Prenons par exemple la liaison des molécules diatomiques homonucléaires - molécules de la forme A₂ : la molécule la plus simple de ce modèle est le dihydrogène H₂. Chaque atome d'hydrogène dans H₂ possède une seule orbitale 1s. Les fonctions d'onde atomiques peuvent avoir des phases soit positive ou négative : il y a deux façons d'ajouter des fonctions d'onde, soit en phase (soit + avec + ou - avec -) ou hors-phase (+ avec -) :



Le recouvrement résultant de la combinaison en phase (+ et +) conduit à la formation OM, dite liante, et appelée sigma (σ_{H-H}). Cette OM est stabilisée. A contrario, le recouvrement résultant de la combinaison hors-phase conduit à la formation d'une OM antiliante σ_{H-H}^* et elle est déstabilisée (plus que la stabilisation de l'OM sigma). D'où le diagramme d'OM de l'hydrogène¹ :

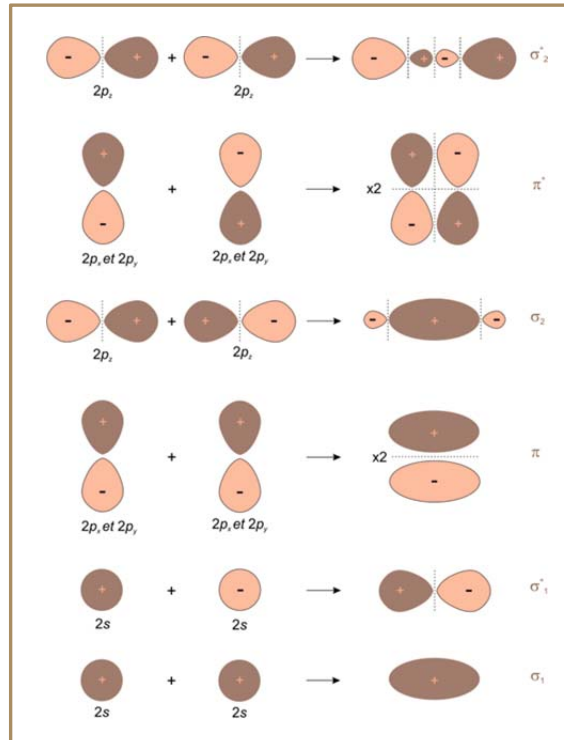


La configuration électronique de H₂ dans son état fondamental est donc : $(\sigma_{HH})^2$

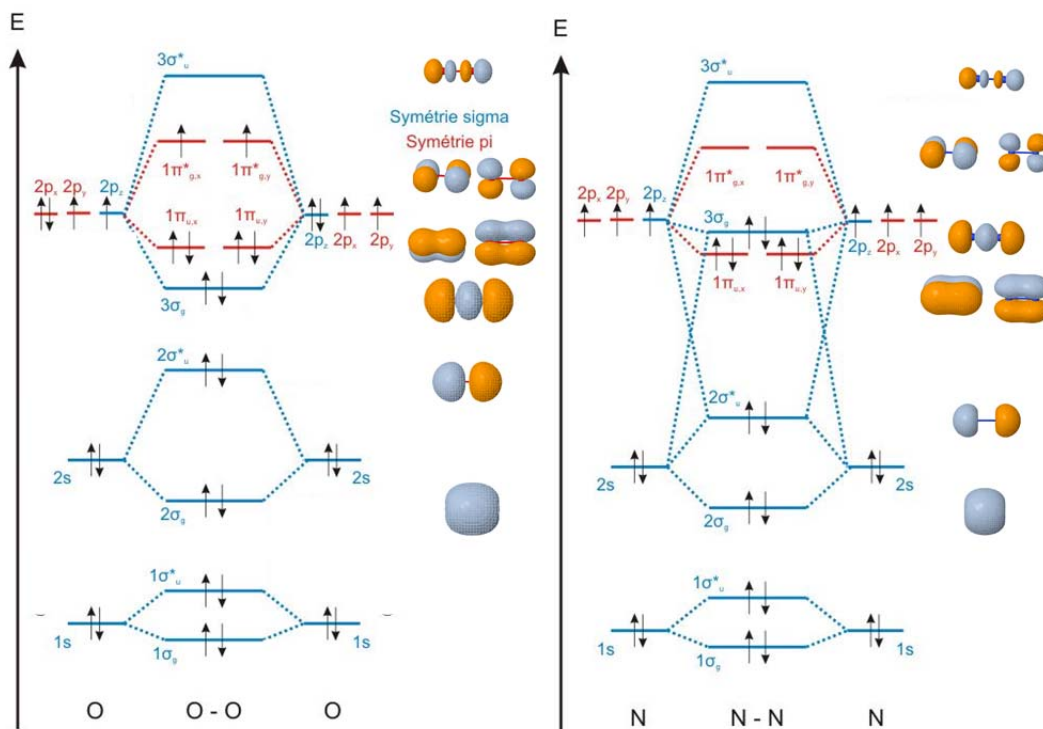
L'indice de liaison est donné par la formule : $i_l = \frac{\sum n_l - \sum n_{al}}{2}$ où n_l est le nombre d'électrons dans des OM liantes et n_{al} le nombre d'électrons dans des OM anti-liantes. Pour le dihydrogène :

$$i_l(H_2) = (2 - 0)/2 = 1.$$

Pour les diatomiques homonucléaires dont les atomes sont de la 2^{ème} période de la classification périodique des éléments, il y a des recouvrements entre les OA 2p (l'axe z étant l'axe de la diatomique) :



Si la différence d'énergie entre la 2s de A⁽¹⁾ et la 2p de A⁽²⁾ est supérieure à 12eV alors le diagramme est dit « non corrélé ». Sinon, il faut tenir compte de l'interaction 2s-2p : on dit que le diagramme est « corrélé ». Généralement, les OM σ_{2s} sont stabilisées et les σ_{2p} sont déstabilisées (d'où inversion possible entre la σ_{2p} et les π). Ici les cas O₂ (non corrélé) et N₂ (corrélé)¹ :



¹ OrbiMol : bases de données d'orbitales moléculaires – section diatomiques. <http://www.lct.jussieu.fr/pagesperso/orbimol> par P. Chaquin et F. Fuster, Laboratoire de Chimie Théorique, UPMC Univ. Paris 06- UMR CNRS 7616, Paris.