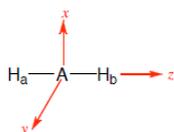


Méthodes des Orbitales de Fragment

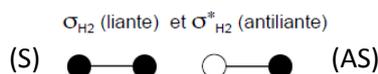
Dans cette méthode, on décompose une molécule « complexe » en deux parties plus simples dont les OM sont connues. On considère les OA de valence des atomes de la molécule. Puis on reconstitue alors les OM de la molécule entière en faisant interagir les orbitales de fragment dont le recouvrement est non nul c.-à-d. les orbitales qui ont mêmes propriétés de symétrie.

Les molécules de type AH₂ linéaire :



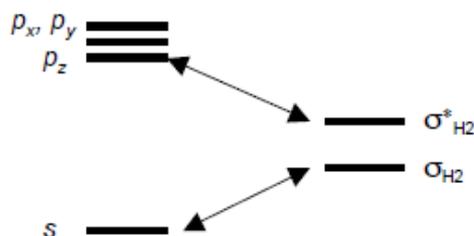
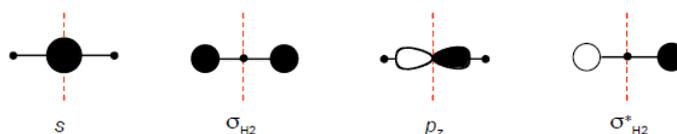
Ces molécules sont décomposées en fragments A et H—H

Les orbitales du fragment Ha...Hb (ou orbitales de symétrie, OS) sont obtenues par combinaison linéaire des OA 1s(H_a) et 1s(H_b). $\sigma(\text{H}_2)$ est symétrique (S) et $\sigma^*(\text{H}_2)$ est antisymétrique (AS) par rapport au plan σ_{xy} . Comme la distance Ha...Hb est plus longue que dans la molécule H₂, les énergies des deux OS se rapprochent.



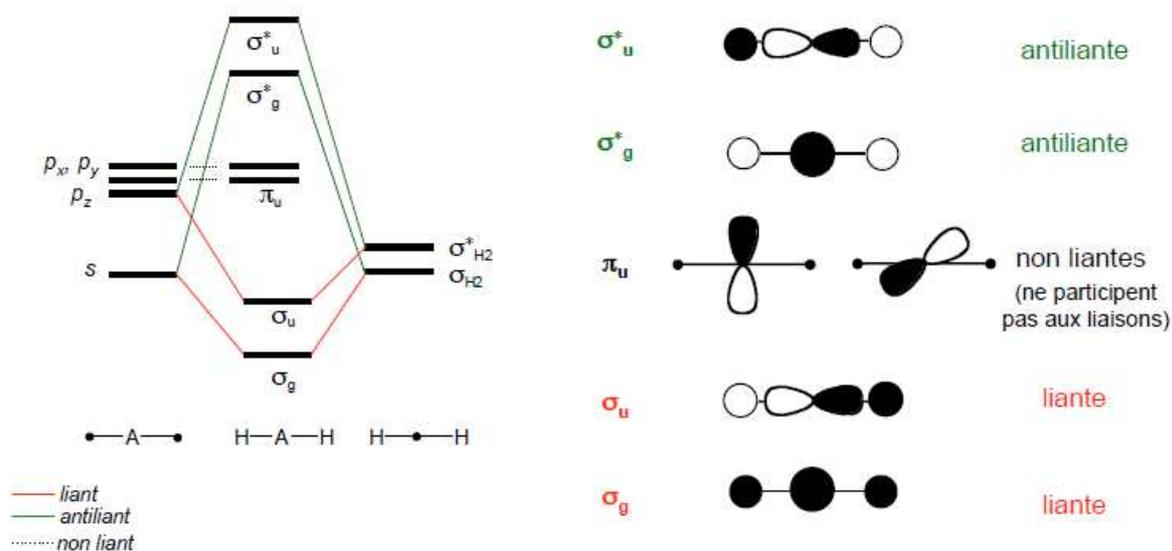
Sur l'atome central A, les OA $ns(\text{A})$, $np_x(\text{A})$, $np_y(\text{A})$ et $np_z(\text{A})$ ont des propriétés de symétrie suivantes :

- $ns(\text{A})$ est symétrique elle va donc se combiner avec $\sigma(\text{H}_2)$ qui possède la même propriété,
- $np_x(\text{A})$ est antisymétrique suivant son plan nodal σ_{yz} et $np_y(\text{A})$ est antisymétrique suivant son plan nodal σ_{xz} , elles ne peuvent donc pas se combiner,
- $np_z(\text{A})$ est antisymétrique suivant son plan nodal σ_{xy} , elle se combine avec $\sigma^*(\text{H}_2)$ qui possède la même propriété.



Par défaut, les OS sont placés entre les OA s et p de l'atome central. Plus l'atome A est électro-négatif et plus ses OA seront profondes.

On note en indice « g » si l'orbitale est symétrique par rapport à une inversion par rapport à l'atome central et « u » si elle est antisymétrique. Par exemple pour les deux OS, $\sigma_g(H_2)$ est symétrique donc elle est notée $\sigma_g(H_2)$ et la $\sigma_u^*(H_2)$ est antisymétrique donc elle est notée $\sigma_u^*(H_2)$.



Par exemple : diagramme orbitalaire de BeH₂

