

Interactions entre orbitales de fragments

Dans le cadre de la théorie CLOA, les OM j prennent la forme suivante en considérant les différents atomes constitutifs du système étudié :

$$\varphi_i = \sum_j c_j \cdot \chi_j$$

Une méthode fréquemment utilisée pour construire les OM consiste à décomposer le système moléculaire étudié en deux sous-système plus simples dont les orbitales (atomiques ou moléculaires) sont connues. Les OM du système dans son ensemble sont alors obtenues en faisant interagir les orbitales des deux fragments A et B.

$$\varphi_i = \sum_j c_j \cdot \chi_j = \sum_{jA} c_{jA} \cdot \chi_{jA} + \sum_{jB} c_{jB} \cdot \chi_{jB}$$

On obtient les OM de la molécule en associant avec les règles usuelles les OM du fragment A et du fragment B (comme on a construit les OM d' H_2 à partir de deux atomes H).

Rappels : Les deux types d'interaction

1. Interactions de deux orbitales de même énergie

On forme une orbitale liante et une orbitale antiliante. Les stabilisations et déstabilisations sont proportionnelles au carré des recouvrements.

2. Interactions de deux orbitales d'énergies différentes

On forme une orbitale liante et une orbitale antiliante. Les stabilisations et déstabilisations sont proportionnelles au carré des recouvrements et inversement proportionnelles à la différence d'énergie entre les deux orbitales de départ. Les deux critères à mémoriser : ΔE doit être < 10 - 12 eV et les OA doivent avoir des recouvrements non nuls cad avoir des symétries adaptées.

Deux orbitales de fragments ne peuvent interagir que si :

1. Elles ont des énergies voisines

2. Des recouvrements non nuls c'est à dire des symétries adaptées.

On peut analyser directement les recouvrements ou classer les OM des deux fragments en respectant la symétrie moléculaire du système étudié. Pour cela on choisit un (ou plusieurs) élément(s) de symétrie du système étudié qui doit(vent) être également un (des) élément(s) de symétrie commun aux deux fragments étudiés.

I. Construction des OM de H_4 à partir de deux fragments H_2

1. Choix des fragments.

Orbitales de fragments : énergie et forme

2. Analyse des recouvrements

Choix des éléments de symétrie à prendre en compte

Bilan des interactions possibles

3. Diagramme d'interaction

II. H_3 et BH_3

1. H_3

Choix des fragments, orbitales de fragment, recouvrements

Bilan des interactions possibles ; Diagramme d'interaction

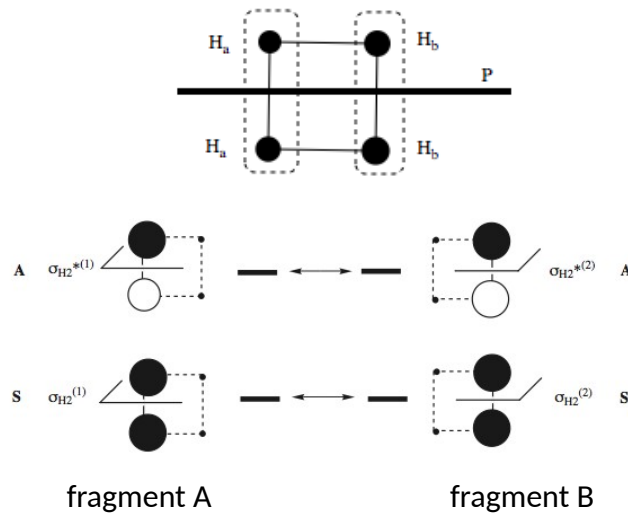
2. BH_3

Choix des fragments, orbitales de fragment, recouvrements

Bilan des interactions possibles ; Diagramme d'interaction

III. OM de H_6 octaédrique à partir de deux fragments H_2 et H_4 (exercice)

I. H_4 à partir de deux fragments H_2



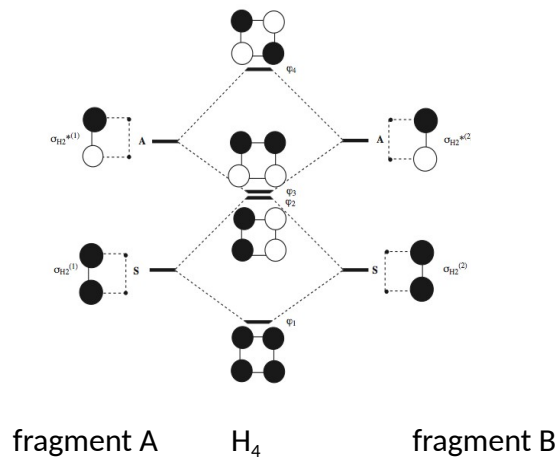
Énergies :

Analyse des recouvrements :

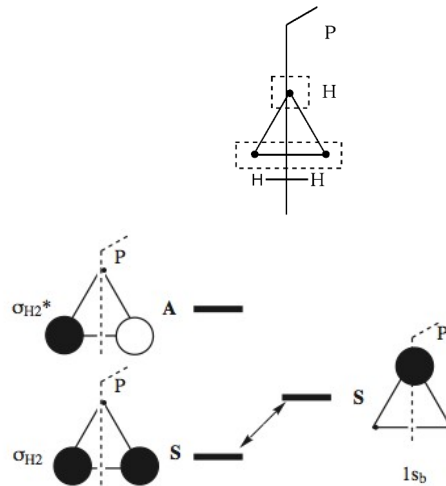
- Analyse directe possible (conseillée)
- Utilisation des symétries
Choix du ou des éléments de symétries

Le(s) élément(s) de symétrie doit(vent) être commun(s) aux fragments **et** à la molécule. Il(s) se détermine(nt) sur la molécule et non sur les Orbitales de Fragment.

Bilan des interactions :



H_3



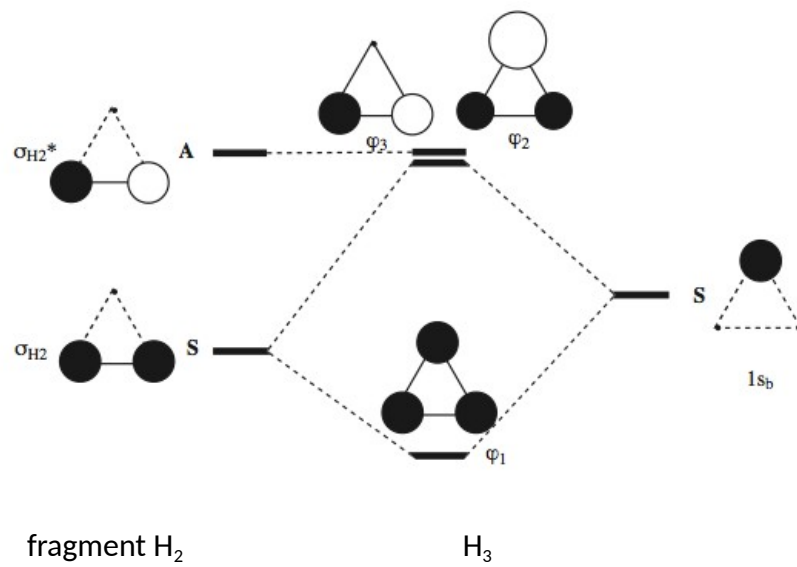
Énergies :

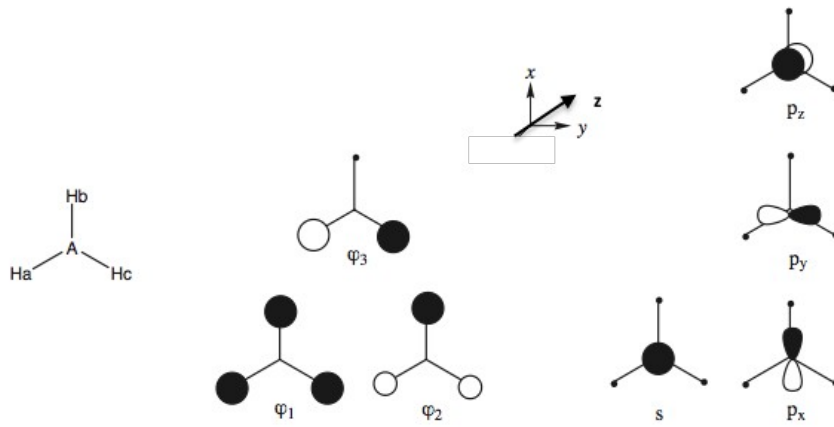
Analyse des recouvrements

- élément de symétrie

Bilan des interactions :

Diagramme d'interaction :





Énergies :

Analyse des recouvrements - tableau de symétries

Bilan des interactions :

Diagramme d'interaction :

