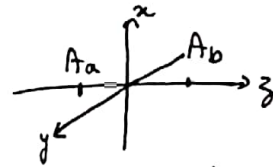


Annexe - et hors programme, ce n'est pas à retenir

Construction des ON σ d'une molécule diatomique avec un diagramme corré

Pour une molécule symétrique $A_a - A_b$:



- Les ON σ sont des C.L. des OA s et p_z de A_a et A_b , notés dans la suite:

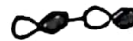
A_a : s_a et p_{3a} A_b : s_b et p_{3b}

donc σ de la forme: $\sigma = c_{s,a} s_a + c_{s,b} s_b + c_{p,a} p_{3a} + c_{p,b} p_{3b}$

Pour une molécule symétrique: $c_{s,a} = \pm c_{s,b}$ et $c_{p,a} = \pm c_{p,b}$

donc $\sigma = c_{s,a} (s_a \pm s_b) + c_{p,a} (p_{3a} \pm p_{3b})$

Or $s_a + s_b = \sigma_g$ $s_a - s_b = \sigma_g^*$ $p_{3a} + p_{3b} = \sigma_g^*$ et $p_{3a} - p_{3b} = \sigma_g$



σ va donc être une C.L. de - soit σ_g , soit σ_g^* (groupe 1)
- avec soit σ_g , soit σ_g^* (groupe 2)

- Pour construire ces ON σ du diagramme corré, on va donc les considérer comme des C.L. des ON σ du diagramme non corré.

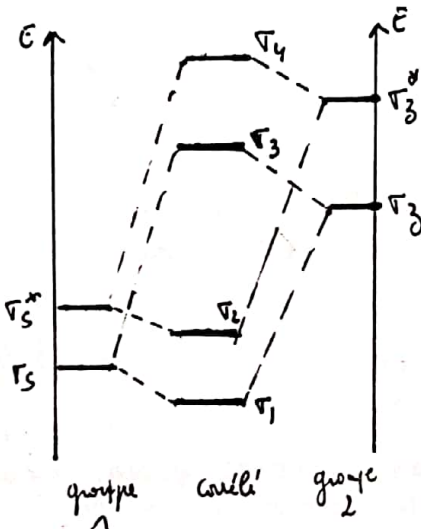
Étude des symétries des ON du diagramme non corré:

	σ_g	σ_g^*	σ_g	σ_g^*
xOy	S	A	S	A

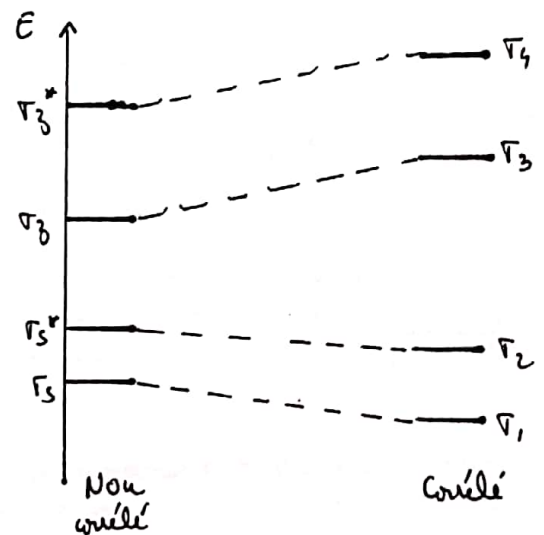
(Rq: on n'étudie pas les symétries par rapport à xOz ou yOz car elles sont toutes S)

On a donc 2 C.L. possibles: $\sigma_g / \sigma_g \rightarrow 2 \text{ ON}$
 $\sigma_g^* / \sigma_g^* \rightarrow 2 \text{ ON}$

- Diagramme énergétique: On sait que dans le diagramme non corré on a dans l'axe de E croissant: σ_g σ_g^* σ_g σ_g^*



donc:
pour les ON σ
uniquement

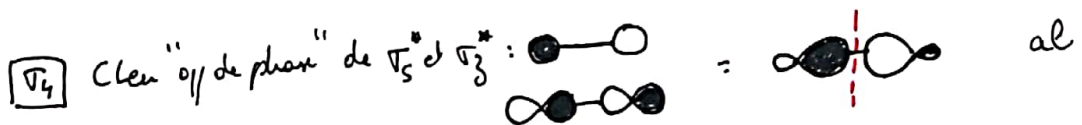
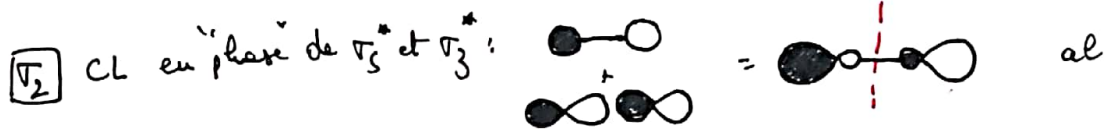
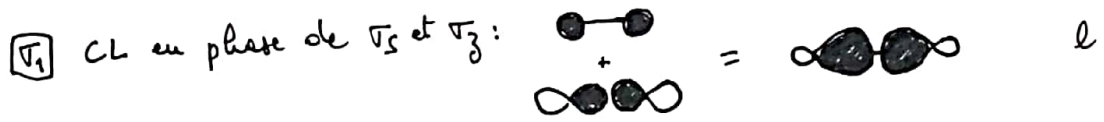


on retient le résultat du cours: en passant de non corré à corré, les 2 ON σ les $\oplus$ basses ont abaissées, les 2 autres relevées

• Représentation des ON et caractère liant / antiliant / non liant :

- * Préambule: il faut donc représenter sur chaque atome la contribution de OAs et OAs p_z . Convention:  = 
ex. $s + p_z$ OAs p_z de forme:
 - grosse lobe où s et p_z ont un signe
 - petite lobe où s et p_z ont signe $\neq$

* On a donc pour π_1 à π_4 :



Rp1: comment choisir "phase" ou "opposition de phase": il faut regarder la zone entre les noyaux:

- π_1 / π_3 : recouvrement > 0 entre les noyaux $\rightarrow$ liants; mais le recouvrement est élevé dans π_1 (forte densité de proba de présence), faible dans π_3 donc π_1 est plus stable que π_3 .

- π_2 / π_4 : recouvrement $< 0 \rightarrow$ antiliants; mais recouvrement (en valeur absolue) élevé dans π_4 , faible dans $\pi_2 \Rightarrow \pi_4$ est encore moins stable que π_2 .

Rp2: En considérant la présence ou non d'un plan nodal entre les noyaux, on voit que π_2 est al et π_3 est l. Cela dit, dans le 2^{es}, la densité de proba est faible entre les noyaux et élevée à l'extérieur; on peut les considérer comme non-liants.

Pour une molécule dissymétrique $A-B$:

C'est un peu plus compliqué car cette fois $|c_{s,a}| \neq |c_{s,b}|$ et $|c_{p,a}| \neq |c_{p,b}|$ donc il faudrait tenir compte de la polarisation des ON. Mais l'étude des symétries reste la même: l'ordre énergétique et la forme générale des ON π_1 à π_4 sera la même.