

1. Molécule H₂

Atome H (Fig. 1): état fondamental, 1 électron sur l'orbitale 1s. L'échelle est en Ångström, unité liée au système international (1 Å = 10⁻¹⁰ m = 0.1 nm = 100 pm).

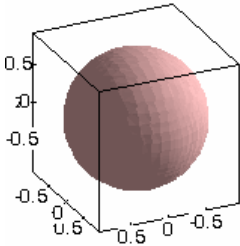


Fig. 1

Orbitales moléculaires antiliante σ^* et liante σ : surfaces iso-densité électronique. Les formules représentent les combinaisons linéaires donnant les 2 orbitales moléculaires antiliante et liante respectivement. Les lettres a et b, en indices, désignent chacun des deux atomes impliqués. Rappelons encore que, débarrassées du facteur temporel $\exp j\omega t$, toutes les fonctions d'ondes impliquées dans cette page, orbitales atomiques ou combinaisons linéaires d'orbitales atomiques, sont réelles car stationnaires ou, ce qui revient au même, fonctions propres de l'opérateur hamiltonien, avec la valeur propre $E = \hbar\omega = h\nu$. Il est donc sensé de parler de leur signe, positif ou négatif, en un point donné. Sur les Fig. 2 et 3 ci-dessous, rouge pour le signe (+) par exemple, et bleu pour le signe (-). Même échelle que pour la Fig. 1.

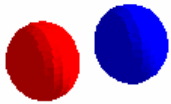


Fig. 2

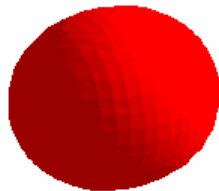


Fig. 3

$$\sigma^* = 2^{-1/2} (1s_a - 1s_b) \quad \sigma = 2^{-1/2} (1s_a + 1s_b)$$

Dans son état fondamental, la molécule possède 2 électrons sur l'orbitale liante σ et aucun sur l'orbitale antiliante σ^* . La seconde des deux figures ci-dessus représente donc la forme de la molécule. Même échelle que pour l'atome isolé.

2. Molécules d'hydrures simples: méthane, ammoniac, eau, fluorure d'hydrogène, sulfure d'hydrogène

La Fig. 9 montre une orbitale atomique hybride sp^3 (l'orbitale ψ_4 d'un atome d'oxygène). Les 4 orbitales sp^3 , notées $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4$ s'obtiennent, pour les atomes C, N, O, F à partir des orbitales atomiques de base selon:

$$\psi_1 = 2^{-1} (2s + 2p_x + 2p_y + 2p_z)$$

$$\psi_2 = 2^{-1} (2s - 2p_x + 2p_y - 2p_z)$$

$$\psi_3 = 2^{-1} (2s + 2p_x - 2p_y - 2p_z)$$

$$\psi_4 = 2^{-1} (2s - 2p_x - 2p_y + 2p_z)$$

La partie mauve représente la partie positive; en vert la partie négative. Même valeur absolue de la densité électronique en tout point de la surface et de manière générale en tout point de toutes les surfaces figurées dans ce document. Les Fig. 4, 6 et 8 montrent une orbitale moléculaire (OM) liante, respectivement pour les molécules de méthane, d'ammoniac et d'eau. L'OM liante σ_4 par exemple, s'obtient selon :

$$\sigma_4 = 2^{-1/2} (\psi_4 + 1s_H)$$

où $1s_H$ est l'orbitale atomique fondamentale d'un atome H, placé dans la direction de ψ_4 .

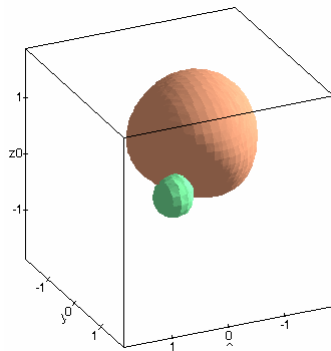


Fig. 4

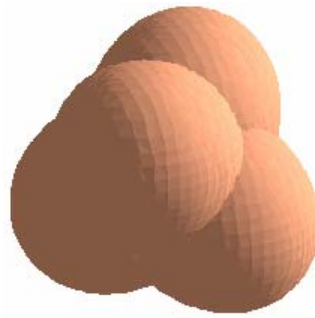


Fig. 5

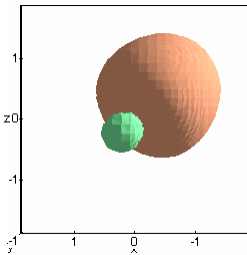


Fig. 6

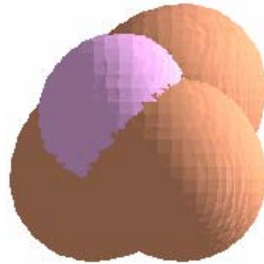


Fig. 7

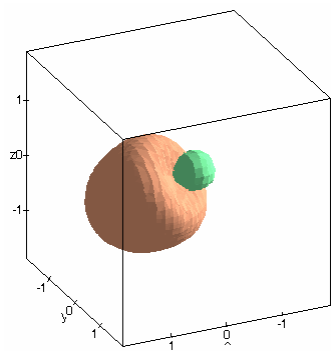


Fig. 8

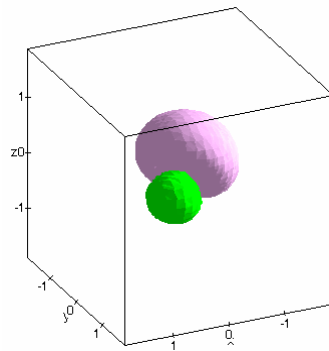


Fig. 9

Les figures des molécules complètes (Fig. 5, 7, 10 à 12) sont à la même échelle que les figures 1 à 3; les figures représentant des fragments (Fig. 4, 6, 8) sont à l'échelle 2/3 par rapport à ces dernières. Ces mêmes échelles sont employées dans toute la suite du document. La Fig. 11 montre la molécule d'eau en coupe: on constate l'extension comparable des orbitales O-H liantes et des orbitales des doublets électroniques appartenant en propre à l'atome O. Une remarque analogue peut être faite pour la molécule d'ammoniac (Fig. 7) et pour la molécule HF (Fig. 12), pour la représentation de laquelle une symétrie axiale selon la direction internucléaire de la liaison H-F a été respectée. Ces doublets libres, éloignés du noyau de l'atome central et occupant des directions bien définies permettent à ces 3 molécules d'engager, avec d'autres molécules hydrogénées polaires, des [liaisons hydrogènes](#).



Fig. 10

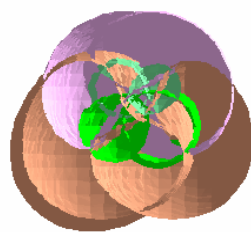


Fig. 11



Fig. 12

Les orbitales constitutives de la molécule H_2S sont montrées ci-dessous. L'angle entre les deux liaisons H-S est égal à 92° . Cette valeur est suffisamment proche de 90° pour que l'on puisse en première intention se passer d'hybridation entre les orbitales de la couche 3 de l'atome de soufre. Les Fig. 13 et 15 montrent respectivement l'orbitale $3s$ et l'orbitale $3p_z$, qui ne sont pas engagées

dans les liaisons et portent chacune deux électrons orbitant autour du noyau de soufre seulement. La Fig. 14 montre l'orbitale moléculaire liante σ_y obtenue par le modèle de combinaison linéaire:

$$\sigma_y = 2^{-1/2} (3p_y + 1s_H)$$

Finalement, la molécule complète apparaît sur les Fig. 16 et 17 (la seconde, vue en coupe). Contrairement au cas des hydrures simples des éléments de la période précédente, il n'apparaît pas ici de direction privilégiée pour les orbitales des électrons appartenant en propre à l'atome central, dont la forme est globalement sphérique. La même remarque pourrait être faite pour les molécules PH_3 , HCl et pour toutes les molécules analogues des périodes 4, 5 et 6. La molécule H_2S peut être engagée dans une liaison hydrogène où elle joue le rôle d'accepteur d'électrons (acide de Lewis; c'est l'un de ses atomes H qui est impliqué), mais pas dans une liaison hydrogène où elle serait donneuse d'électrons. La molécule H_2O , en revanche, peut exercer ces deux rôles. Ainsi les liaisons hydrogènes, liaisons covalentes faibles, peuvent-elles exister entre les molécules du corps pur H_2O , mais pas entre celles de H_2S . Ceci explique les propriétés physiques très particulières de l'eau, telles ses températures de changements d'états très supérieures à celles de ses homologues H_2S , H_2Se , H_2Te des périodes 3, 4 et 5 respectivement.

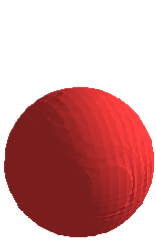


Fig. 13

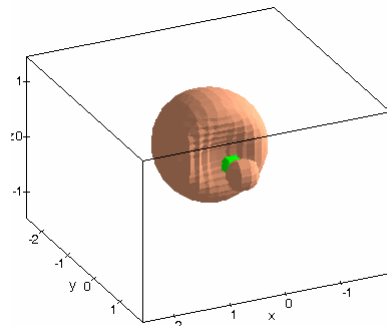


Fig. 14

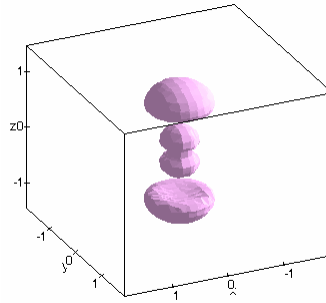


Fig. 15

Comparer les Fig. 16 et 17, pour H_2S , avec leurs homologues 10 et 11 pour H_2O .

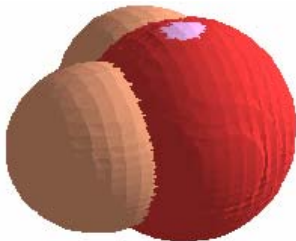


Fig. 16

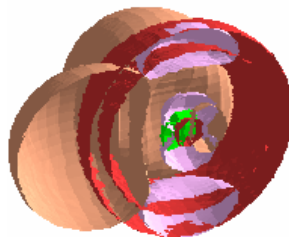


Fig. 17

3. Liaisons multiples

Une particularité des éléments de la seconde période, C, N et O est de pouvoir établir entre eux des liaisons multiples, doubles ou triples. Ces liaisons proviennent essentiellement d'un recouvrement important des orbitales p_y et p_z des atomes impliqués, x étant la direction de la liaison.

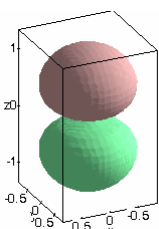
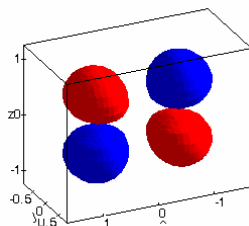
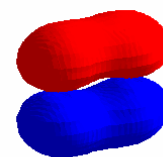


Fig. 18



$$\pi^* = 2^{-1/2} (2p_{za} - 2p_{zb})$$

Fig. 19



$$\pi = 2^{-1/2} (2p_{za} + 2p_{zb})$$

Fig. 20

Sur la Fig. 18, une orbitale atomique p_z (vert et rose pour les signes (-) et (+) de la fonction d'onde). Les Fig. 19 et 20 montrent les recouvrements antiliant et liant des orbitales p_z de deux atomes de carbone liés par une double liaison:

$$\begin{aligned} \text{orbitale antiliante } \pi_z^* &= 2^{-1/2} (2p_{za} - 2p_{zb}) \\ \text{orbitale liante } \pi_z &= 2^{-1/2} (2p_{za} + 2p_{zb}) \end{aligned}$$

Lors de l'établissement de la liaison, seule l'orbitale liante est occupée par un doublet liant.

4. Hydrocarbures à 2 atomes de carbone

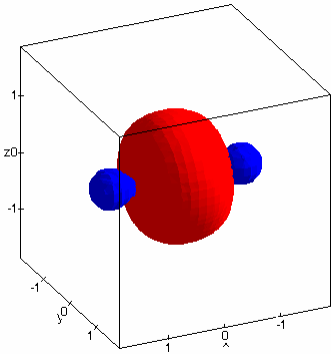


Fig. 21

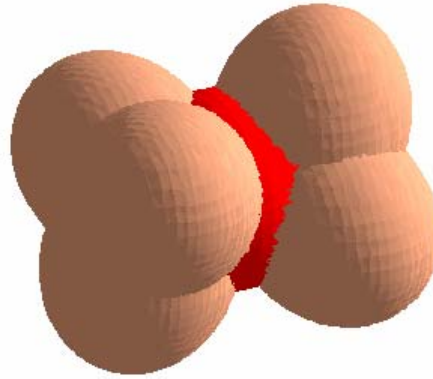


Fig. 22

La Fig. 21 montre l'orbitale liante $\sigma = 2^{-1/2} (2\psi_{xa} - 2\psi_{xb})$ entre les deux atomes C hybridés sp^3 de la molécule d'éthane C_2H_6 . Ici la liaison est une liaison simple, les autres orbitales hybridées sont engagées dans les 6 liaisons C-H. La molécule complète sur la Fig. 22.

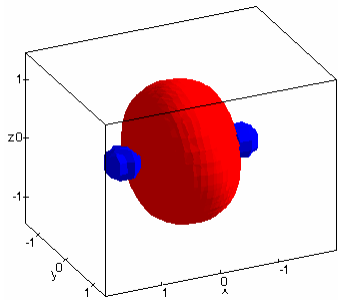


Fig. 23

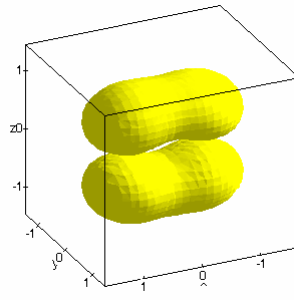


Fig. 24

Figure 23: orbitale liante σ entre deux atomes C hybridés sp^2 de la molécule d'éthène (éthylène) C_2H_4 . la Fig. 24 montre ensuite, pour la même molécule, l'orbitale liante π_z , sans distinction de couleur pour les signes. Molécule d'éthène complète sur les Fig. 25 et 26, la seconde vue en coupe sagittale. Les électrons π sont manifestement plus éloignés des noyaux de carbone que les électrons σ ; les premiers sont ainsi plus exposés, et vulnérables aux réactifs électrophiles.

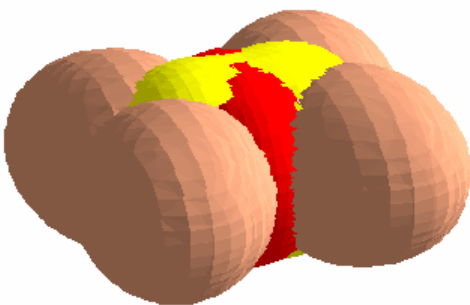


Fig. 25

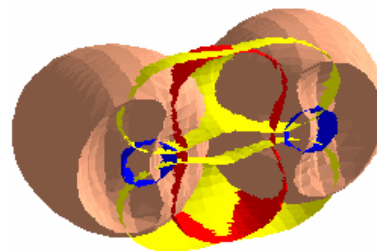


Fig. 26

Fonctions d'onde de l'hybridation sp^2 :

$$\psi_1 = 3^{-1/2} (2s + 2^{1/2} 2p_x)$$

$$\psi_2 = 3^{-1/2} (2s - 2^{-1/2} 2p_x + (3/2)^{1/2} 2p_y)$$

$$\psi_3 = 3^{-1/2} (2s - 2^{-1/2} 2p_x - (3/2)^{1/2} 2p_y)$$

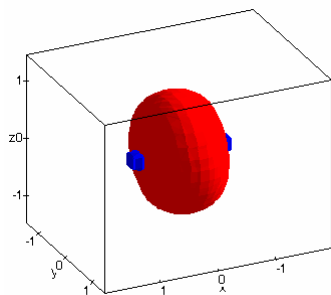


Fig. 27

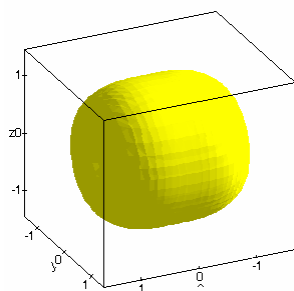


Fig. 28

Molécule d'éthyne (acétylène) C_2H_2 . L'hybridation des deux carbones est sp , laissant intactes les orbitales p_y et p_z pour l'établissement de deux liaisons π . Sur la Fig. 27, l'orbitale σ , et sur la Fig. 28, les deux orbitales π_y et π_z , indifférenciées dans une représentation qui respecte la symétrie axiale de la molécule. Le nuage électronique résultant a la forme d'un manchon. Molécule d'éthyne complète sur les Fig. 29 à 31, la dernière en coupe. Le plus grand éloignement des électrons π par rapport aux électrons σ est bien mis en évidence sur la figure 30 en transparence, ainsi que sur la coupe. Comme sur la coupe concernant l'éthène, les parties négatives des orbitales σ liantes C-H n'ont pas été représentées, pour plus de clarté.

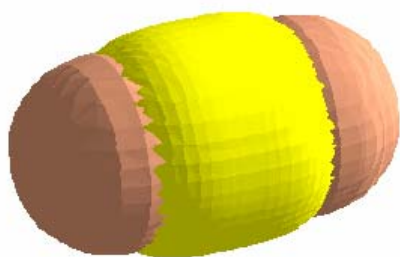


Fig. 29

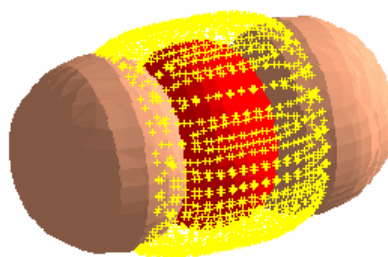


Fig. 30

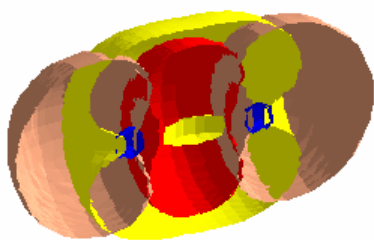


Fig. 31

5. Benzène C_6H_6

L'hybridation de chaque atome de carbone est sp^2 . Les 6 orbitales atomiques $2p_z$ non concernées par cette hybridation forment par recouvrement le nuage électronique π délocalisé sur l'ensemble des 6 atomes. On distingue (fig. 32) trois types d'orbitales liantes:

$$\pi_1 = 6^{-1/2} (2p_{za} + 2p_{zb} + 2p_{zc} + 2p_{zd} + 2p_{ze} + 2p_{zf})$$

$$\pi_2 = 6^{-1/2} (2^{1/2} 2p_{za} + 2^{-1/2} 2p_{zb} - 2^{-1/2} 2p_{zc} - 2^{1/2} 2p_{zd} - 2^{-1/2} 2p_{ze} + 2^{-1/2} 2p_{zf})$$

$$\pi_3 = 6^{-1/2} [(3/2)^{1/2} 2p_{za} + (3/2)^{1/2} 2p_{zb} - (3/2)^{1/2} 2p_{zd} - (3/2)^{1/2} 2p_{ze}]$$

Les énergies de recouvrement (négatives) E_2 et E_3 de π_2 et π_3 sont en première approximation égales; l'énergie de recouvrement E_1 de π_1 est égale à $2E_2 = 2E_3$.

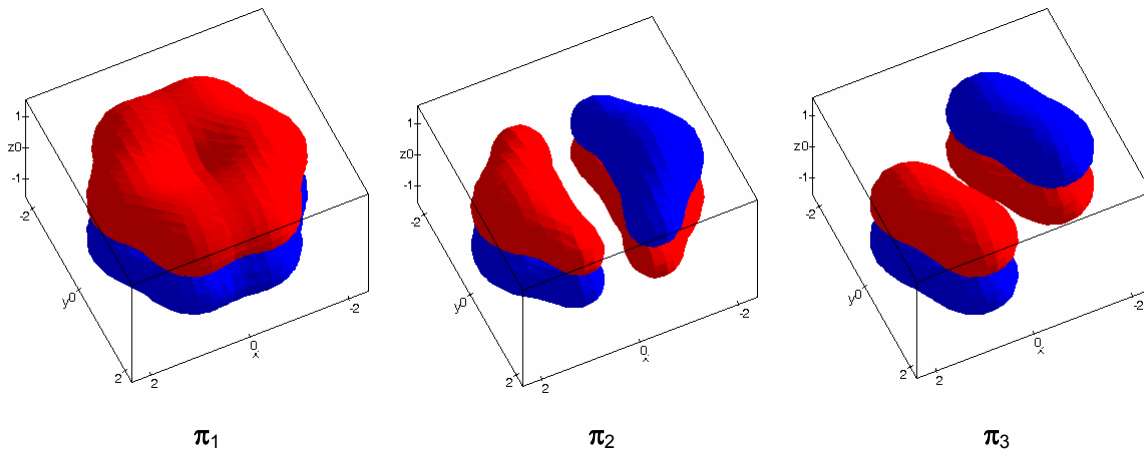


Fig. 32

Il existe encore (Fig. 33) trois types d'orbitales antiliantes:

$$\pi_1^* = 6^{-1/2} (2p_{za} - 2p_{zb} + 2p_{zc} - 2p_{zd} + 2p_{ze} - 2p_{zf})$$

$$\pi_2^* = 6^{-1/2} (2^{1/2} 2p_{za} - 2^{-1/2} 2p_{zb} - 2^{-1/2} 2p_{zc} + 2^{1/2} 2p_{zd} - 2^{-1/2} 2p_{ze} - 2^{-1/2} 2p_{zf})$$

$$\pi_3^* = 6^{-1/2} [(3/2)^{1/2} 2p_{za} - (3/2)^{1/2} 2p_{zb} + (3/2)^{1/2} 2p_{zd} - (3/2)^{1/2} 2p_{ze}]$$

dont les énergies de recouvrement E'_1 , E'_2 et E'_3 sont, toujours en première approximation, opposées à E_1 , E_2 et E_3 respectivement. Dans l'état fondamental de la molécule, les 6 électrons π occupent uniquement les 3 orbitales liantes; les orbitales antiliantes sont vides.

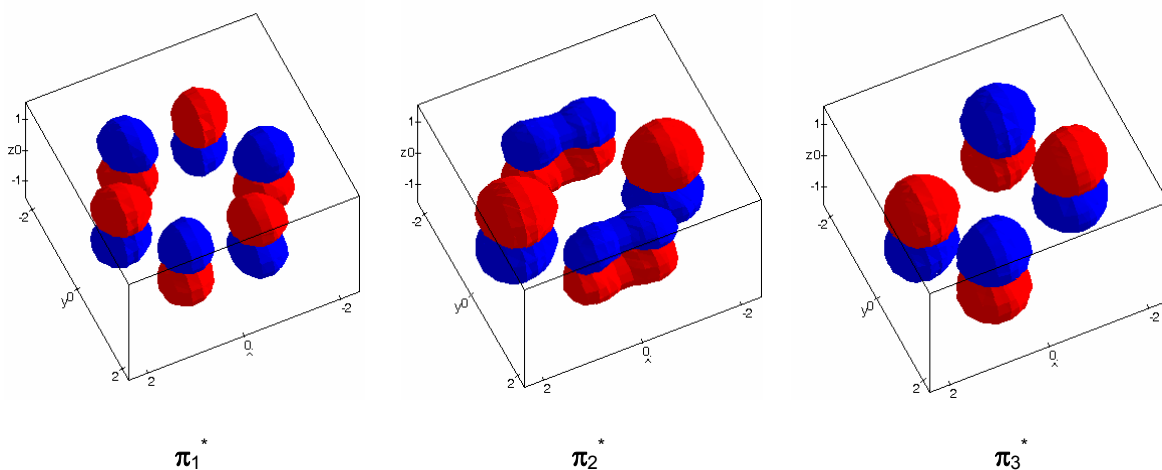


Fig.33

La superposition de π_1 , π_2 et π_3 respecte les éléments de symétrie d'un hexagone régulier. Le nuage électronique π complet est en forme de double beignet, de part et d'autre du plan contenant les 12 noyaux.

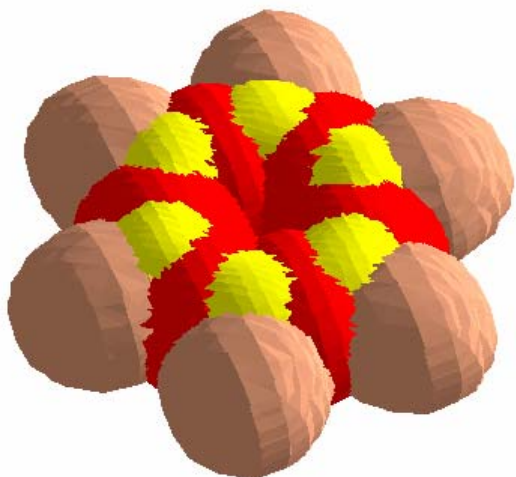


Fig. 34

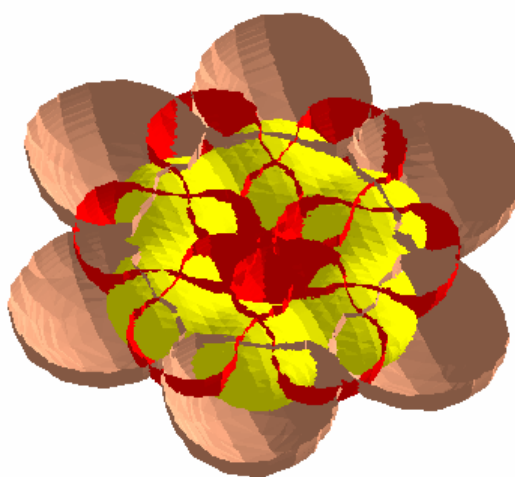


Fig. 35

Sur la Fig. 34, la molécule complète. Les Fig. 35, 36 et 37 présentent différentes coupes. Les électrons π sont saillants sur la molécule, autorisant une attaque électrophile. Ces électrons permettent aussi l'établissement de liaisons intermoléculaires spécifiques, lorsque deux molécules sont empilées (voir [liaisons intermoléculaires](#), ci-dessous). Ces liaisons interaromatiques assurent en partie la cohésion des doubles hélices d'ADN et d'ARN: les deux hélices sont reliées l'une à l'autre par des liaisons hydrogène entre les bases purique et pyrimidique; les bases de deux barreaux successifs sont reliées par liaisons interaromatiques.

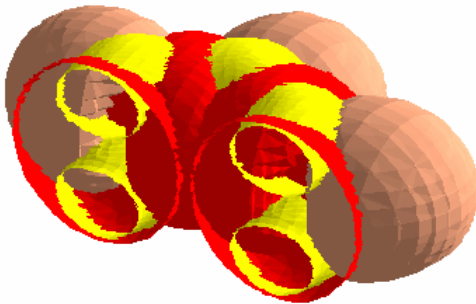


Fig. 36



Fig. 37

6. Oxydes de carbone

La molécule CO est isoélectronique de la molécule N_2 , elle comporte donc une triple liaison $C\equiv O$. Un modèle simplifié, sans hybridation, ne comprend que des liaisons faisant intervenir les orbitales atomiques 2p. Les orbitales 2s ne sont pas concernées, autrement dit les orbitales moléculaires σ_s^* , antiliante et σ_s , liante, sont toutes deux peuplées de 2 électrons. Les orbitales 2p donnent lieu à une orbitale liante σ_x (Fig. 38) et à 2 orbitales π : la Fig. 39 représente l'orbitale π_z tandis que la Fig. 40 montre la superposition indifférenciée $\pi_y \wedge \pi_z$. Chacune des 3 orbitales moléculaires σ_x , π_y et π_z contient 2 électrons. Les 3 orbitales antiliantes correspondantes sont vides.

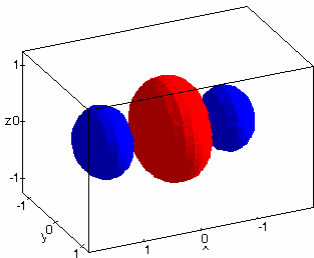


Fig. 38

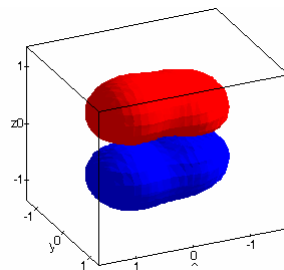


Fig. 39

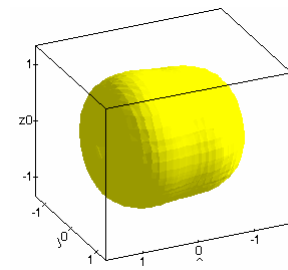


Fig. 40

La molécule est représentée sur les figures 41 à 43. Les orbitales 2s, ne participant pas à la liaison, ne sont pas dessinées. Les nuages électroniques sont plus dilatés du côté du carbone, dont la charge nucléaire effective est plus faible que celle de l'oxygène.

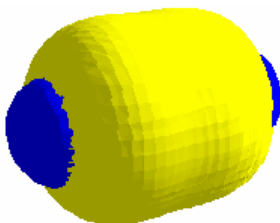


Fig. 41

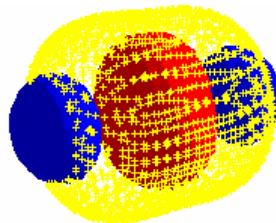


Fig. 42



Fig. 43

La structure de la molécule CO_2 est relativement complexe, faisant intervenir des orbitales délocalisées sur les 3 atomes. En première approximation, il n'y a pas d'hybridation et les orbitales 2s des oxygènes ne participent pas aux liaisons (elles ne sont pas représentées sur les figures). La Fig. 44 montre l'orbitale σ_s liante, combinaison linéaire de $2s_C$ et des $2p_{xa}$ et $2p_{xb}$ des oxygènes. L'orbitale σ_x liante de la Fig. 45 est issue de $2p_{xC}$ et de $2p_{xa}$ et $2p_{xb}$. Sur la Fig. 46,

orbitale liante π_z , combinaison de $2p_{zC}$, $2p_{za}$ et $2p_{zb}$. Les orbitales π_y et π_z sont superposées sur la Fig. 47. Enfin la Fig. 48 représente une orbitale ϖ_z , combinaison de $2p_{za}$ et $2p_{zb}$, orbitale d'énergie de recouvrement à peu près nulle, et la Fig. 49, la superposition de ϖ_y et ϖ_z . Au total, 12 électrons sont impliqués dans les liaisons, au lieu des 8 prévus par la formule de Lewis, trop simpliste dans le cas de cette molécule. Remarquons tout de même que, les 4 électrons des liaisons ϖ n'intervenant pas dans l'énergie de la molécule, il reste 8 électrons de liaison *stricto sensu*, ce qui rétablit un peu la crédibilité du modèle de Lewis concernant le nombre d'électrons impliqués, mais pas leur répartition. Formules de combinaisons ci-dessous :

$$\sigma_s = 2^{-1/2} 2s_C + 2^{-1} (2p_{xa} + 2p_{xb})$$

$$\sigma_x = 2^{-1/2} 2p_{xC} + 2^{-1} (2p_{xa} - 2p_{xb})$$

$$\pi_y = 2^{-1/2} 2p_{yC} + 2^{-1} (2p_{ya} + 2p_{yb})$$

$$\varpi_y = 2^{-1/2} (2p_{ya} - 2p_{yb})$$

$$\pi_z = 2^{-1/2} 2p_{zC} + 2^{-1} (2p_{za} + 2p_{zb})$$

$$\varpi_z = 2^{-1/2} (2p_{za} - 2p_{zb})$$

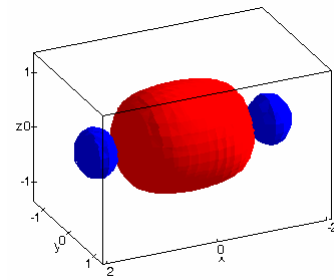


Fig. 44

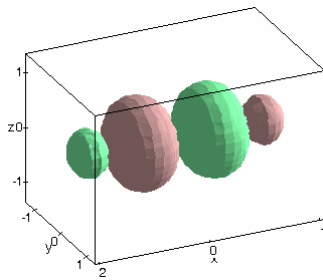


Fig. 45

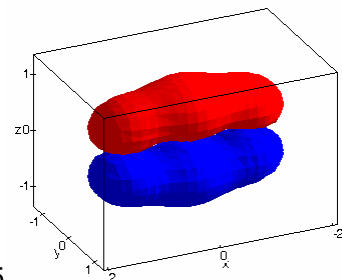


Fig. 46

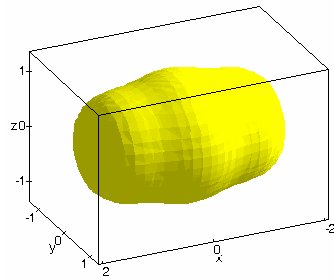


Fig. 47

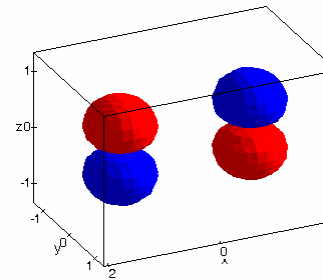


Fig. 48

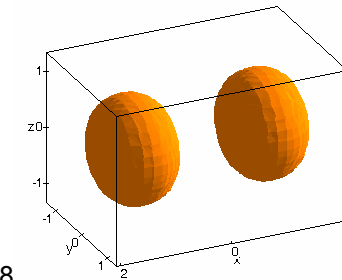


Fig. 49

Schéma complet de la molécule sur la Fig. 50, puis vue en coupe (Fig. 51). A remarquer, la grande compacité de la molécule (comparer avec les précédentes, représentées à la même échelle).

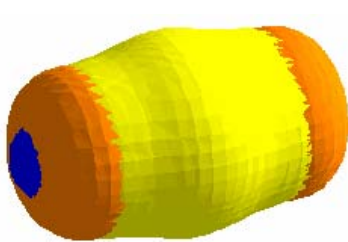


Fig. 50

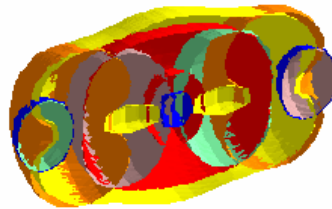


Fig. 51

7. Liaisons intermoléculaires faiblement covalentes

La Fig. 52 montre une interprétation de deux molécules d'eau liées par liaison hydrogène. Le noyau H est plus proche du noyau O de la molécule de gauche que du noyau O de droite. Le recouvrement a lieu entre l'orbitale liante de la molécule de gauche et le doublet non liant de celle de droite (la combinaison linéaire de ces deux orbitales est dessinée en vert).

Fig. 53: une interprétation, pour deux molécules de benzène exactement superposées, de la liaison interaromatique faiblement covalente. Seules les orbitales π , représentées en jaune, interviennent dans cette liaison. L'énergie de recouvrement est faible, tout comme dans le cas de la liaison hydrogène.

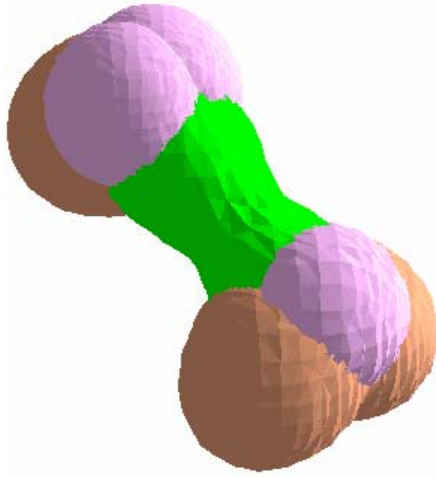


Fig. 52

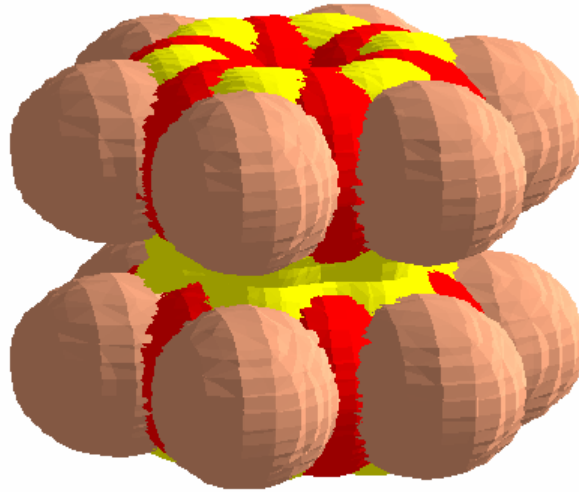


Fig. 53

8. Principes de la méthode CLOA (combinaison linéaire d'orbitales atomiques)

Dans un premier temps, on fabrique éventuellement des orbitales atomiques hybrides ψ_i à partir des orbitales de base ϕ_k de chaque atome:

$$\psi_i = \sum_k \lambda_{ki} \phi_k$$

Les ϕ_k sont les fonctions propres du hamiltonien H de l'atome seul, avec les énergies E_k , qui sont les valeurs propres de H . L'énergie moyenne E'_i de la fonction hybride est donnée par:

$$E'_i = \langle \psi_i | H | \psi_i \rangle = \sum_m \sum_k \lambda_{mi} \lambda_{ki}^* \langle \phi_m | H | \phi_k \rangle = \sum_m \sum_k \lambda_{mi} \lambda_{ki}^* E_k \delta_{mk} = \sum_k |\lambda_{ki}|^2 E_k$$

Les coefficients λ_{ki} sont choisis de façon à obtenir des hybrides qui satisfont au mieux les éléments de symétrie observés de l'entourage de l'atome. Les λ_{ki} doivent satisfaire impérativement les relations de normalisation:

$$\sum_k |\lambda_{ki}|^2 = 1 \quad \text{et} \quad \sum_i |\lambda_{ki}|^2 = 1$$

Si l'hybridation n'est pas nécessaire, on emploie directement les ϕ_k pour fabriquer les orbitales moléculaires, ce qui revient aussi à écrire: $\lambda_{ki} = \delta_{ki}$.

La seconde étape consiste à former les orbitales moléculaires par combinaisons linéaires d'orbitales atomiques. Les orbitales moléculaires devraient, en principe, être fonctions propres du hamiltonien \mathcal{H} de la molécule. Voyons cela sur un exemple: soit deux OM notées χ et χ^* , données par:

$$\chi = \mu_a \psi_a + \mu_b \psi_b \quad \chi^* = \mu_a^* \psi_a - \mu_b^* \psi_b$$

où ψ_a et ψ_b sont des orbitales, éventuellement hybrides, appartenant aux atomes a et b respectivement, d'énergies E_a et E_b . Les conditions de normalisation:

$$1 = \langle \psi_a | \psi_a \rangle, \quad 1 = \langle \psi_b | \psi_b \rangle$$

sont assurées et, de plus, les autres conditions de normalisation, obtenues par développement, concernant χ et χ^* :

$$1 = |\mu_a|^2 + |\mu_b|^2 + 2 \mu_a \mu_b \langle \psi_a | \psi_b \rangle$$

$$1 = |\mu_a^*|^2 + |\mu_b^*|^2 - 2 \mu_a^* \mu_b^* \langle \psi_a | \psi_b \rangle$$

doivent être respectées; l'intégrale $\langle \psi_a | \psi_b \rangle$ est appelée intégrale de recouvrement; on la note habituellement S . Si maintenant les combinaisons linéaires font intervenir à poids égal les deux orbitales atomiques, on a $\mu_a = \mu_b = \mu$ et $\mu_a^* = \mu_b^* = \mu^*$, puis finalement

$$\mu = (2 + 2S)^{-1/2} \quad \text{et} \quad \mu^* = (2 - 2S)^{-1/2}.$$

En pratique, on néglige S par rapport à 1, ce qui est une approximation souvent assez grossière, par exemple S est de l'ordre de 0.5 pour la molécule de dihydrogène, on le néglige cependant devant 1. Les relations précédentes deviennent alors :

$$\mu = \mu^* = 2^{-1/2}.$$

Comment les représentations des nuages électroniques peuvent-elles, dans ces conditions, être fiables? En fait, les fonctions d'onde décroissent exponentiellement avec les distances aux noyaux, de sorte que la différence entre les surfaces d'équidensité électronique qui délimitent le nuage électronique exact et le nuage approximé est faible, même lorsque les coefficients μ sont grossièrement estimés.

Calculons maintenant les énergies de χ et χ^* , soit \mathcal{E} et \mathcal{E}^* :

$$\mathcal{E} = \langle \chi | \mathcal{H} | \chi \rangle \quad \mathcal{E}^* = \langle \chi^* | \mathcal{H} | \chi^* \rangle$$

Il vient alors, par développement des relations précédentes:

$$\begin{aligned} \mathcal{E} &= |\mu_a|^2 E_a + |\mu_b|^2 E_b + 2 \mu_a \mu_b \langle \psi_a | \mathcal{H} | \psi_b \rangle \quad \text{et} \\ \mathcal{E}^* &= |\mu_a^*|^2 E_a + |\mu_b^*|^2 E_b - 2 \mu_a^* \mu_b^* \langle \psi_a | \mathcal{H} | \psi_b \rangle. \end{aligned}$$

Dans l'approximation $\mu = \mu^* = 1/2$, on obtient:

$$\begin{aligned} \mathcal{E} &= (E_a + E_b + 2 \beta) / 2 \quad \text{et} \\ \mathcal{E}^* &= (E_a + E_b - 2 \beta) / 2 \end{aligned}$$

où l'on a posé : $\beta = \langle \psi_a | \mathcal{H} | \psi_b \rangle$. β est appelée intégrale, ou énergie, d'échange, ou intégrale de résonance. On peut montrer qu'elle est toujours négative lorsque le recouvrement concerne des fonctions d'onde de même signe. Ainsi l'énergie \mathcal{E} de l'orbitale liante est-elle toujours inférieure à l'énergie \mathcal{E}^* de l'orbitale antiliante. Empiriquement, on constate dans de nombreux cas que β peut s'exprimer comme $k.S.(E_a + E_b) / 2$ ou $k.S.(E_a - E_b)^{1/2}$, la constante k sans dimension étant de l'ordre de 2.0, à condition que E_a et E_b aient des valeurs assez proches.

Pour ce qui est de la représentation des orbitales, il reste encore à approximer les orbitales atomiques de base ϕ_k . Dans cette page, il a été choisi des orbitales hydrogénoïdes correspondant à une charge nucléaire égale à la charge nucléaire effective, soit Z . Cette charge effective Z a elle-même été choisie comme la moyenne des charges effectives proposées par 3 auteurs: Clementi, Froese-Fischer et Slater. Ces 3 charges sont d'ailleurs très voisines les unes des autres pour les éléments chimiques envisagés, celles de l'hydrogène étant bien entendu toutes trois égales à $Z = 1$ (exprimé en nombre de charges élémentaires). Fonctions d'onde hydrogénoïdes utilisées:

$$\begin{aligned} \langle 1s | &= \pi^{-1/2} (Z/a)^{3/2} \exp(-Zr/a) \\ \langle 2s | &= 4^{-1} (2\pi)^{-1/2} (Z/a)^{3/2} (2 - Zr/a) \exp(-Zr/2a) \\ \langle 2p_x | &= 4^{-1} (2\pi)^{-1/2} (Z/a)^{5/2} \exp(-Zr/2a) \cdot r \sin\theta \cdot \cos\varphi \\ \langle 2p_y | &= 4^{-1} (2\pi)^{-1/2} (Z/a)^{5/2} \exp(-Zr/2a) \cdot r \sin\theta \cdot \sin\varphi \\ \langle 2p_z | &= 4^{-1} (2\pi)^{-1/2} (Z/a)^{5/2} \exp(-Zr/2a) \cdot r \cos\theta \\ \langle 3s | &= 81^{-1} (3\pi)^{-1/2} (Z/a)^{3/2} [27 - 18Zr/a + 2(Zr/a)^2] \exp(-Zr/3a) \end{aligned}$$

Avec Z = charge nucléaire effective; a = premier rayon de Bohr = $\epsilon_0 h^2 / \pi m e^2 = 0.52917 \text{ \AA}$.