

### 1. Coudage de la molécule d'ozone [11 points]

Un diagramme d'orbitales moléculaires (OMs) de la molécule d'ozone *linéaire*, tel que l'on peut le trouver dans la littérature, est dessiné au centre de la Fig. 1.

- [2 pts] Indiquer directement sur la Fig. 1 (*n'oubliez pas de rendre la page 2 de l'énoncé avec votre copie !*) les OMs occupées dans l'état fondamental de la molécule d'ozone  $O_3$  linéaire, sachant que les électrons 2s ne sont pris en compte explicitement que sur l'atome d'oxygène central. Quelles sont les OMs (dégénérées) occupées de plus haute énergie (HOMOs en anglais) ?
- [4 pts] Les niveaux d'énergie des OMs  $\{\varphi_i\}_{i=5,6,7,8}$  sont-ils modifiés lorsque l'on coude légèrement la molécule d'ozone ? Justifiez clairement par écrit votre réponse pour chaque OM  $\varphi_i$ . Indiquer directement sur la partie droite de la Fig. 1 les déplacements énergétiques de ces OMs.
- [2 pts] Quelle est la HOMO (non dégénérée) dans la géométrie légèrement coudée de l'ozone ? Est-elle stabilisée ou déstabilisée énergétiquement par le coudage ? Que peut-on en déduire ?
- [3 pts] Quelles sont, dans l'état fondamental, les HOMOs dégénérées pour le cation  $[O_3]^{2+}$  dans sa géométrie linéaire ? Que peut-on conclure à la lumière des questions 1. b) et c) ? Que pourrait-on *a priori* en déduire pour la molécule  $CO_2$  ? Discuter ce résultat.

### 2. Déformation d'un triangle d'hydrogènes en théorie des orbitales moléculaires [11 points]

On souhaite dans cet exercice construire le diagramme d'énergie des orbitales d'un système moléculaire simple composé de trois atomes d'hydrogène (numérotés de 1 à 3, comme indiqué dans la Fig. 2) en configuration équilatérale. Cette dernière correspond à l'étape intermédiaire de la déformation du système triangulaire détaillée dans la Fig. 2. Pour ce faire, on s'intéresse tout d'abord aux deux configurations isocèles. La méthode de Hückel sera ensuite employée pour vérifier le diagramme obtenu.

- [2 pts] Construire le diagramme d'énergie des orbitales moléculaires du système dans sa configuration isocèle avec fort recouvrement (voir la Fig. 2) en faisant interagir les orbitales moléculaires du dimère  $H_1-H_2$  (que l'on construira au préalable) avec l'orbitale de l'atome d'hydrogène  $H_3$ .
- [1 pt] Que devient le diagramme de la question précédente dans la configuration isocèle avec un faible recouvrement (voir la Fig. 2) ?
- [1 pt] Déduire des deux questions précédentes le diagramme d'énergie des orbitales moléculaires du système dans la configuration équilatérale de la Fig. 2.

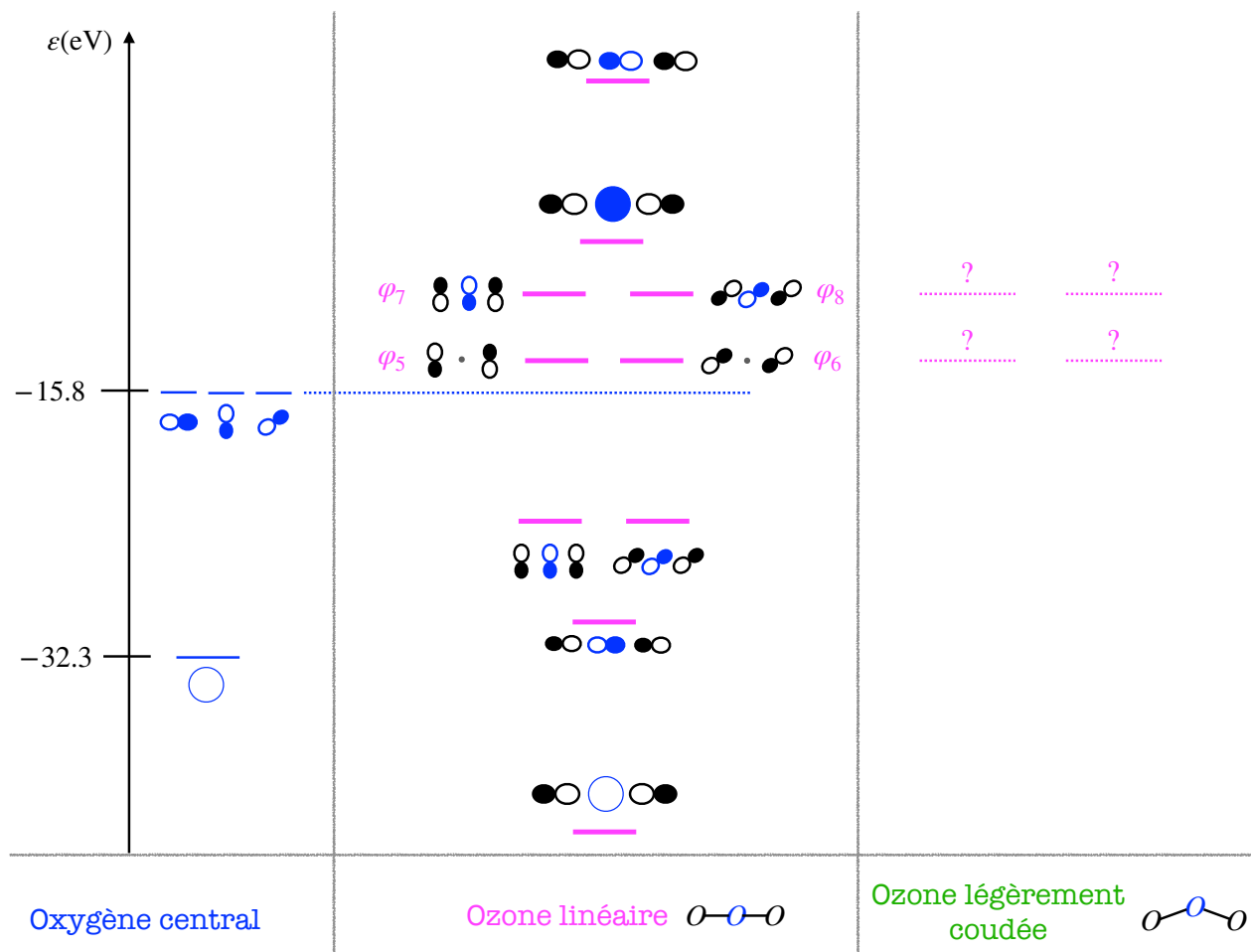


FIGURE 1 – De gauche à droite : orbitales atomiques  $2s$  et  $2p$  de l'atome d'oxygène central; diagramme des orbitales moléculaires de l'ozone linéaire (les orbitales  $2s$  des oxygènes latéraux ne sont **pas** prises en compte, par souci de simplification); niveaux d'énergie des orbitales  $\{\varphi_i\}_{i=5,6,7,8}$  dont le déplacement suite au léger cou dage de la molécule est à indiquer (qualitativement).

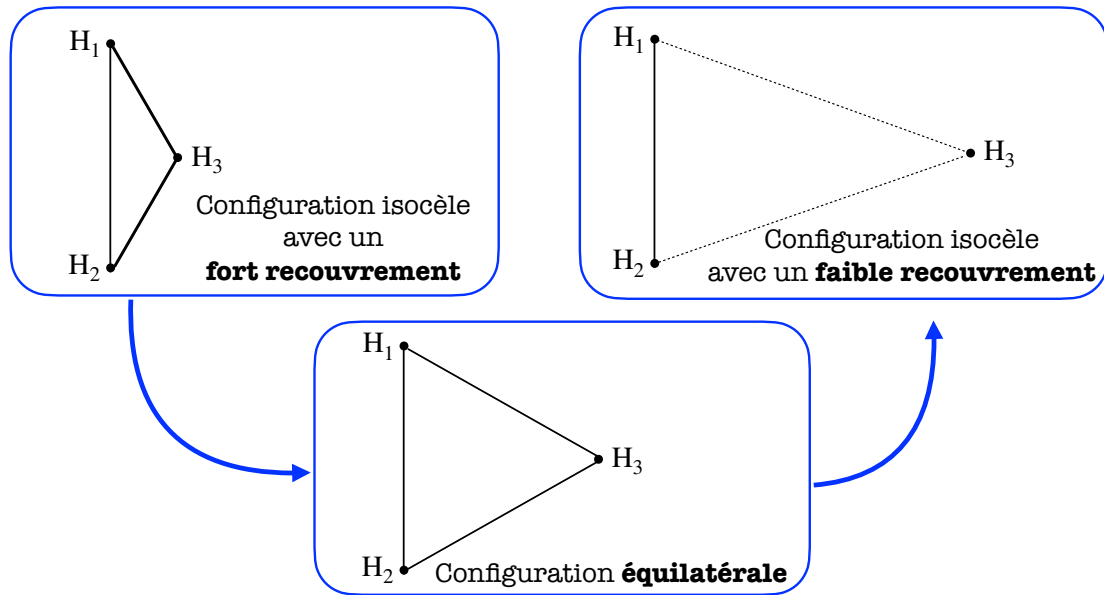


FIGURE 2 – Schéma de la déformation du triangle d’hydrogènes (les atomes sont numérotés de 1 à 3).

- d) [2 pts] On note  $\{s_1, s_2, s_3\}$  la base formée par les orbitales atomiques  $1s$  de chaque hydrogène ( $s_i$  étant l’orbitale centrée sur l’hydrogène  $H_i$ , où  $i = 1, 2, 3$ ). Expliquer pourquoi, dans cette base, la matrice hamiltonienne de Hückel du système dans sa configuration équilatérale s’écrit

$$\underline{h} = \begin{bmatrix} \varepsilon & \beta & \beta \\ \beta & \varepsilon & \beta \\ \beta & \beta & \varepsilon \end{bmatrix}, \quad (1)$$

où  $\beta \sim - \int d\mathbf{r} s_1(\mathbf{r})s_2(\mathbf{r})$ . Quelle est la valeur numérique de  $\varepsilon$  ?

- e) [5 pts] Vérifier que les orbitales moléculaires du système dans sa configuration équilatérale se décomposent comme suit dans la base des orbitales atomiques et donner leurs énergies :

$$\varphi_1^M(\mathbf{r}) = s_1(\mathbf{r}) + s_2(\mathbf{r}) + s_3(\mathbf{r}), \quad (2)$$

$$\varphi_2^M(\mathbf{r}) = -s_1(\mathbf{r}) - s_2(\mathbf{r}) + 2s_3(\mathbf{r}), \quad (3)$$

$$\varphi_3^M(\mathbf{r}) = -s_1(\mathbf{r}) + s_2(\mathbf{r}). \quad (4)$$

Comparer le diagramme obtenu par la méthode de Hückel à celui construit dans la question 2. c).