

---

# ORBITALES ATOMIQUE

Projet Mécanique Quantique M1 PFA

MECHIN Loïc  
GRANGER Mathis

Année 2020 - 2021

---

## Sommaire

<b>1</b>	<b>Introduction</b>	<b>2</b>
<b>2</b>	<b>Harmoniques sphériques</b>	<b>2</b>
2.1	Equation de Schrödinger et position du problème . . . . .	2
2.2	Résolution de l'équation différentielle . . . . .	3
2.3	Propriétés des harmoniques sphériques . . . . .	5
2.4	Projection sur le plan complexe . . . . .	6
<b>3</b>	<b>Modélisation numérique des harmoniques sphériques</b>	<b>7</b>
3.1	Utilisation des bibliothèques python . . . . .	7
3.2	Création du plan . . . . .	7
3.3	Définition de la fonction des harmoniques sphériques . . . . .	8
3.4	Modelisation 3D . . . . .	9
3.5	Appel de la fonction . . . . .	9
<b>4</b>	<b>Orbitales Atomique</b>	<b>9</b>
4.1	Orbitale S . . . . .	10
4.2	Orbitale P . . . . .	10
4.3	Orbitale D . . . . .	11
4.4	Orbitale F . . . . .	12
<b>5</b>	<b>Conclusion</b>	<b>13</b>
<b>6</b>	<b>Bibliographie</b>	<b>13</b>
<b>7</b>	<b>Annexe</b>	<b>14</b>

# 1 Introduction

Connaître la structure fondamentale de la matière est un enjeu majeur de la Physique. Dès l'Antiquité, des personnages comme Aristote ou Démocrite cherchent à savoir de quoi est composé le monde qui nous entoure. Cependant, ce domaine de connaissances restera assez difficile à appréhender jusqu'au XIXème siècle où John Dalton, père de la théorie atomiste, montre expérimentalement que la matière est constituée de petites particules invisibles qu'il appellera "atome".

Il faudra attendre encore le début du XXème pour développer cette théorie atomiste : en 1904, Thompson découvre l'électron puis c'est le tour de Rutherford, en 1909, de montrer que l'atome est constitué d'un élément central : le noyau, et propose un modèle de l'atome où les électrons tournent autour du noyau tels les planètes autour du Soleil. Niels Bohr, en 1913, corrige ce modèle et présente le célèbre modèle de Bohr où les électrons orbitent autour du noyau sur des orbites bien définies. Il pose ainsi les bases de la mécanique Quantique. Enfin, Erwin Schrödinger, en 1925, s'appuie sur la théorie de la mécanique Quantique qui vient de voir le jour pour définir un nouveau modèle, qui est encore le même aujourd'hui, où les positions de l'électron ne peuvent être connues précisément mais où l'on va définir une probabilité de présence de l'électron.

Le but de ce projet est d'étudier la structure géométrique de ces orbitales atomiques et de les représenter. Une des caractéristiques de la géométrie de ces orbitales est qu'elle a une forte dépendance angulaire et finalement la dépendance radiale ne joue pas de rôle essentiel sur la forme de celle-ci. Nous verrons par la suite que cette géométrie est donnée par un ensemble de fonctions mathématiques appelées "Harmoniques sphériques". Pour étudier la géométrie des orbitales atomiques nous verrons donc dans un premier temps comment apparaissent ces fonctions dans ce genre de problème et quelles sont leurs propriétés. Nous créerons ensuite une modélisation numérique de ces fonctions qui nous permettra, pour terminer, de relier les différentes géométries offertes par les harmoniques sphériques aux orbitales atomiques que nous connaissons.

## 2 Harmoniques sphériques

Dans cette partie nous allons chercher à redémontrer l'expression mathématiques des harmoniques sphériques  $Y_l^m$  dont nous avons souligné l'importance lors de la partie précédente. Il existe plusieurs manières de les exprimer mais nous allons choisir la suivante (ce choix sera justifié au cours du dossier) :

$$Y_l^m(\theta, \varphi) = (-1)^m \sqrt{\frac{(2l+1)(l-m)!}{4\pi(l+m)!}} P_l^m(\cos(\theta)) e^{im\varphi} \quad \text{ou} \quad \begin{cases} l = 0, 1, 2, 3, \dots, \\ m = -l, -l+1, \dots, l-1, l \end{cases} \quad (1)$$

On peut noter dans cette expression la présence des polynômes de Legendre associés  $P_l^m$  et des polynômes de Legendre de degrés  $l$ ,  $P_l$ , dont les expressions sont les suivantes :

$$P_l^m(u) = (1-u^2)^{\frac{m}{2}} \frac{d^m}{du^m} (P_l(u)) \quad (2)$$

$$P_l(u) = \frac{(-1)^l}{2^l l!} \frac{d^l}{du^l} \left( (1-u^2)^l \right) \quad (3)$$

### 2.1 Equation de Schrödinger et position du problème

Afin de trouver l'expression mathématiques des harmoniques sphériques on va se placer dans le cas très simplifié d'un atome. En effet, on va supposer qu'il n'y a pas d'interactions entre les électrons de cet atome et que celui-ci est isolé de l'extérieur. On se placera dans le repère sphérique. Ainsi, dans le cas général, un électron appartenant à cet atome sera décrit par la fonction

d'onde  $\psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi, t)$  avec  $n$  le nombre quantique principal,  $l$  le nombre quantique azimutal et  $m$  le nombre quantique magnétique (pour plus de simplicité, on notera  $\psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi, t) = \psi_n(t)$ ) Dans ce cas, pour décrire cet électron, on utilise l'équation de Schrödinger :

$$\hat{H}\psi_n(t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_n(t) \quad (4)$$

Cependant, l'atome étant isolé et négligent les interactions entre électrons, on peut dire que dans notre cas l'équation de Schrödinger est indépendante du temps et l'équation (4) devient alors :

$$\boxed{\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n} \quad (5)$$

Où  $E_n$  est la valeur propre numéro  $n$  de  $\hat{H}$ .

De plus, on sait que dans le cas d'un atome :

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \hat{V}(r) \quad (6)$$

Ici,  $\hat{p}$  représente l'opérateur impulsion et  $\hat{V}(r)$  le potentiel (Coulombien pour un électron dans un atome). On a :

$$\hat{p} = i\hbar \overrightarrow{\text{grad}} \Rightarrow \hat{p}^2 = -\hbar^2 \Delta \text{ et } \hat{V} = -\frac{\alpha\hbar c}{r} \text{ avec } \alpha \in R^+ \quad (7)$$

En remplaçant dans l'équation (5) on obtient :

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{\alpha\hbar c}{r} \right) \psi_n = E_n \psi_n \quad (8)$$

Si on manipule l'équation (8) et que l'on introduit le rayon de Bohr  $a_0 = \frac{\hbar c}{\alpha m c^2}$  et le Rydberg  $R_y = \frac{1}{2} \alpha m c^2$  On arrive à l'équation que nous allons devoir résoudre afin de faire apparaître les harmoniques sphériques :

$$\boxed{\Delta \psi_n = \frac{-4}{a_0^2} \left( \frac{E_n}{4R_y} + \frac{a_0}{2r} \right) \psi_n} \quad (9)$$

## 2.2 Résolution de l'équation différentielle

On va maintenant chercher à résoudre l'équation différentielle de Laplace  $\Delta \psi(r, \theta, \varphi) = 0$  qui va nous permettre d'introduire les harmoniques sphériques  $Y_l^m$ . (Remarque : on prendra maintenant  $\hbar = 1$  pour simplifier les notations). Les nombres quantiques  $l$  et  $m$  sont respectivement les valeurs propres des opérateurs  $\hat{L}^2$  et  $\hat{L}_z$  tels que :

$$\hat{L}_z |\psi\rangle = m\hbar |\psi\rangle \text{ et } \hat{L}^2 |\psi\rangle = l(l+1)\hbar^2 |\psi\rangle \quad (10)$$

Pour résoudre cette équation nous allons chercher une solution à variables séparées, c'est-à-dire qu'on cherche  $\psi$  tel que :

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r)\Theta(\theta)\phi(\varphi) \quad (11)$$

On peut remarquer deux parties dans cette solution :

(1) La composante radiale des orbitales :  $R(r)$ .

(2) La composante angulaire des orbitales :  $\Theta(\theta)\phi(\varphi)$  qui correspond en fait aux harmoniques sphériques que l'on recherche . On a :

$$\boxed{Y_l^m = k\Theta(\theta)\phi(\varphi)} \text{ avec } k \text{ un nombre complexe a priori} \quad (12)$$

On a de plus montré en Annexe dans la partie "Opérateurs différentiels" qu'on peut réécrire le Laplacien  $\Delta$  comme ceci :

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2(\theta)} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \quad (13)$$

On a donc pour l'équation de Laplace :

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial (R(r)\Theta(\theta)\phi(\varphi))}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial (R(r)\Theta(\theta)\phi(\varphi))}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2(\theta)} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} (R(r)\Theta(\theta)\phi(\varphi)) = 0 \quad (14)$$

On peut simplifier cette écriture en remarquant que les fonctions  $R, \Theta, \phi$  peuvent sortir des dérivées partielles dont elles ne dépendent pas (par exemple  $R(r)$  peut sortir des dérivées par rapport à  $\theta$  et  $\varphi$ ) et en multipliant l'équation (14) par  $\frac{r^2}{R(r)\Theta(\theta)\phi(\varphi)}$  :

$$(14) \Leftrightarrow \frac{1}{R(r)} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR(r)}{dr} \right) + \frac{1}{\Theta(\theta) \sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin \theta \frac{d\Theta(\theta)}{d\theta} \right) + \frac{1}{\phi(\varphi) \sin^2 \varphi} \frac{d^2 \phi(\varphi)}{d\varphi^2} = 0 \quad (15)$$

On peut réarranger cette équation pour obtenir une équation différentielle en  $\phi$  que l'on saura résoudre :

$$\frac{1}{\phi(\varphi)} \frac{d^2 \phi(\varphi)}{d\varphi^2} = -\frac{\sin^2(\theta)}{R(r)} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR(r)}{dr} \right) - \frac{\sin(\theta)}{\Theta(\theta)} \frac{d}{d\theta} \left( \sin \theta \frac{d\Theta(\theta)}{d\theta} \right) = -m^2 \quad (16)$$

Car, nous savons que (preuve en Annexe partie "Opérateurs différentiels") :

$$\frac{d^2}{d\varphi^2} = -\hat{L}_z^2 = -m^2 \quad (17)$$

On obtient donc pour  $\phi$  :

$$\frac{d^2 \phi(\varphi)}{d\varphi^2} + m^2 \phi(\varphi) = 0 \quad (18)$$

Qui est une équation différentielle classique (équation harmonique) dont les solutions sont toutes les combinaisons linéaires de la forme :  $\phi(\varphi) = Ae^{im\varphi} + Be^{-im\varphi}$ .

Or, on sait que  $A$  et  $B$  sont des nombres réelles quelconques et  $m$  prend des valeurs entières entre  $-l$  et  $l$ , on a donc  $\phi_{-l} = \phi_l$  pour  $A = B$  on peut donc simplifier notre solution en prenant  $A = 1$  et  $B = 0$ , on trouve donc :

$$\boxed{\phi(\varphi) = e^{im\varphi}} \quad (19)$$

Afin de trouver  $\Theta$ , on peut repartir de l'équation (16) et écrire :

$$\frac{1}{R(r)} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR(r)}{dr} \right) = -\frac{1}{\Theta(\theta) \sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin \theta \frac{d\Theta(\theta)}{d\theta} \right) + \frac{m^2}{\sin^2 \theta} = l(l+1) \quad (20)$$

Car on a (preuve en Annexe partie "Opérateurs différentiels") :

$$-\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin \theta \frac{d}{d\theta} \right) + \frac{m^2}{\sin^2 \theta} = -\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin \theta \frac{d}{d\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{d^2}{d\varphi^2} = \hat{L}^2 = l(l+1) \quad (21)$$

On a donc :

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin \theta \frac{d\Theta(\theta)}{d\theta} \right) + \left( l(l+1) - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right) \Theta(\theta) = 0 \quad (22)$$

On effectue alors le changement de variables suivant :  $x = \cos(\theta), y = \Theta(\theta)$ . et on a les relations suivantes :

$$\frac{d \sin \theta}{d\theta} = \cos \theta \Leftrightarrow d \sin \theta = \cos \theta d\theta \text{ et } \frac{d \cos \theta}{d\theta} = -\sin \theta \Leftrightarrow d \cos \theta = -\sin \theta d\theta \quad (23)$$

En remplaçant ces éléments dans l'équation (22) et en calculant un peu on arrive à :

$$(1 - x^2) \frac{d^2 y}{dx^2} - 2x \frac{dy}{dx} + \left( l(l+1) - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right) y = 0 \quad (24)$$

Cette équation a pour solution les polynômes de Legendre associés, de la forme :

$$y(x) = P_l^m(x) = \frac{1}{2^l l!} (1 - x^2)^{\frac{m}{2}} \frac{d^{l+m}}{dx^{l+m}} \left( (x^2 - 1)^l \right) \quad (25)$$

Au final, on trouve donc :

$$\Theta(\theta) = P_l^m(\cos(\theta)) = \frac{1}{2^l l!} (1 - \cos^2(\theta))^{\frac{m}{2}} \frac{d^{l+m}}{d(\cos(\theta)^{l+m})} \left( (\cos^2(\theta) - 1)^l \right) \quad (26)$$

Et donc, on trouve l'expression des harmoniques sphériques suivante :

$$Y_l^m = k \Theta(\theta) \phi(\varphi) = k P_l^m(\cos(\theta)) e^{im\varphi} \quad (27)$$

### 2.3 Propriétés des harmoniques sphériques

Il nous reste donc maintenant à déterminer la valeur de  $k$  pour trouver l'expression finale des harmoniques sphériques, pour cela nous allons nous servir des propriétés de ces fonctions. Pour commencer, nous voulons que les harmoniques sphériques forment une base orthonormée, c'est-à-dire :

$$\int \int Y_l^m Y_{l'}^{m*} d\Omega = \begin{cases} 0 & \text{si } l \neq l' \\ 1 & \text{si } l = l' \end{cases} \quad (28)$$

Où  $d\Omega = \sin \theta d\theta d\varphi$  représente l'angle solide. En développant les expressions on a alors :

$$|k|^2 \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{-1}^1 P_l^m(\cos \theta) P_{l'}^m(\cos \theta) d\cos \theta = \delta_{ll'} \quad (29)$$

Car  $\sin \theta d\theta = d\cos \theta$ .

Or, on sait que les polynômes de Legendre forment une base orthogonale mais non normée telle que :

$$\int_{-1}^1 P_l^m(\cos \theta) P_{l'}^m(\cos \theta) d\cos \theta = \frac{2}{2l+1} \frac{(l+m)!}{(l-m)!} \delta_{ll'} \quad (30)$$

Pour obtenir la valeur de  $k$ , on se place dans le cas  $l = l'$  et on a donc :

$$(29) \Leftrightarrow 2\pi |k|^2 \frac{2}{2l+1} \frac{(l+m)!}{(l-m)!} = 1 \quad (31)$$

Ce qui nous amène à :

$$k = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} \quad (32)$$

Et donc :

$$Y_l^m = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_l^m(\cos \theta) e^{im\varphi} \quad (33)$$

Pour terminer, nous allons chercher une relation entre  $Y_l^{-m}$  et  $Y_l^m$ , on peut écrire :

$$Y_l^{-m} = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l+m)!}{(l-m)!}} P_l^{-m}(\cos \theta) e^{-im\varphi} \quad (34)$$

Or, on sait que :

$$P_l^{-m} = (-1)^m \frac{(l-m)!}{(l+m)!} P_l^m \quad (35)$$

En remplaçant dans l'équation (34), on trouve :

$$Y_l^{-m} = (-1)^m \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_l^m(\cos \theta) e^{-im\varphi} \quad (36)$$

Et on peut donc conclure cette partie :

$$\boxed{Y_l^{-m} = (-1)^m Y_l^{m*}} \Rightarrow \boxed{Y_l^m = (-1)^m \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_l^m(\cos \theta) e^{im\varphi}} \quad (37)$$

## 2.4 Projection sur le plan complexe

Afin de pouvoir faire une programmation pour représenter l'allure des harmoniques sphériques, il est nécessaire de distinguer les parties réelle et imaginaire de ces fonctions. En effet, on représente généralement pour les harmoniques sphériques la quantité suivante :

$$\boxed{\kappa |Y_l^m \pm Y_l^{-m}|^2} \text{ avec } \kappa \text{ une constante de normalisation} \quad (38)$$

Pour faire cela, on va distinguer 3 cas. Le cas  $m = 0$ ,  $m < 0$  et  $m > 0$ .

Le cas le plus simple est celui pour lequel  $m = 0$ , en effet, on voit directement que la partie complexe de  $Y_l^m$  "disparaît" car  $e^{im\varphi} = 1$  et on a directement :

$$\boxed{Y_l^0 = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} P_l^0(\cos \theta)} \quad (39)$$

Pour le cas  $m < 0$  on peut écrire :

$$Y_l^m = (-1)^m \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} P_l^{|m|}(\cos \theta) e^{-i|m|\varphi} \quad (40)$$

Or, on a :  $e^{-i|m|\varphi} = \cos(-|m|\varphi) + i \sin(-|m|\varphi)$ , on veut  $\Re(Y_l^m)$  et  $\text{Im}(Y_l^m)$  donc on garde seulement les parties correspondantes que l'on va multiplier par  $\sqrt{2}$  pour des raisons de normalisation à l'unité. De plus on a  $\cos(-|m|\varphi) = \cos(|m|\varphi)$  et  $\sin(-|m|\varphi) = -\sin(|m|\varphi)$  donc on obtient :

$$\Re(Y_l^m) = (-1)^m \sqrt{\frac{2l+1}{2\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} P_l^{|m|}(\cos \theta) \cos(|m|\varphi) \quad (41)$$

$$\text{Im}(Y_l^m) = (-1)^{m+1} \sqrt{\frac{2l+1}{2\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} P_l^{|m|}(\cos \theta) \sin(|m|\varphi) \quad (42)$$

Pour  $m > 0$  on garde le même raisonnement mais cette fois si on aura  $e^{im\varphi} = \cos(m\varphi) + i \sin(m\varphi)$  et donc :

$$\Re(Y_l^m) = (-1)^m \sqrt{\frac{2l+1}{2\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_l^m(\cos \theta) \cos(m\varphi) \quad (43)$$

$$\text{Im}(Y_l^m) = (-1)^m \sqrt{\frac{2l+1}{2\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_l^m(\cos \theta) \sin(m\varphi) \quad (44)$$

Pour résumer, on a les expressions réelle et imaginaire des harmoniques sphériques suivantes :

$$\Re(Y_l^m) = (-1)^m \begin{cases} \sqrt{\frac{2l+1}{2\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_l^m(\cos \theta) \cos(m\varphi) & \text{si } m > 0 \\ \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} P_l^0(\cos \theta) & \text{si } m = 0 \\ \sqrt{\frac{2l+1}{2\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} P_l^{|m|}(\cos \theta) \cos(|m|\varphi) & \text{si } m < 0 \end{cases} \quad (45)$$

$$\Im(Y_l^m) = \begin{cases} (-1)^m \sqrt{\frac{2l+1}{2\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_l^m(\cos \theta) \sin(m\varphi) & \text{si } m > 0 \\ 0 & \text{si } m = 0 \\ (-1)^{m+1} \sqrt{\frac{2l+1}{2\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} P_l^{|m|}(\cos \theta) \sin(|m|\varphi) & \text{si } m < 0 \end{cases} \quad (46)$$

### 3 Modélisation numérique des harmoniques sphériques

Cette simulation numérique a été réalisée avec le langage Python 3 avec l'IDE Anaconda. Elle a pour objectif de représenter la trajectoire des harmoniques sphériques dans un plan à 3 dimensions.

#### 3.1 Utilisation des bibliothèques python

Pour effectuer cette modélisation, nous avons eu recours à plusieurs bibliothèques de calcul scientifique.

```
1 import numpy as np
2 import matplotlib.pyplot as plt
3 from scipy.special import sph_harm
4 from scipy.special import factorial
5 from scipy.special import lpmv
```

Parmi ces bibliothèques, numpy permet de faire du calcul numérique et matplotlib permet de réaliser des graphiques. La bibliothèque scipy permet d'importer des fonctions spéciales telles que le polynôme de Lagrange (lpmv), la fonction factoriel (factorial) et la fonction des harmoniques sphériques (sph\_harm).

#### 3.2 Création du plan

Dans un premier temps, on définit les angles  $\theta$  et  $\varphi$ .

```
1 theta = np.linspace(0, np.pi, 100)
2 phi = np.linspace(0, 2 * np.pi, 100)
```

On effectue ensuite grille 2D à partir de  $\theta$  et  $\varphi$ .

```
1 theta, phi = np.meshgrid(theta, phi)
```

On définit ensuite les coordonnées cartésiennes dans cette grille. On effectue la transformation des coordonnées cartésiennes en coordonnées sphériques.

```
1 xyz = np.array([np.sin(theta)*np.cos(phi),
2                 np.sin(theta)*np.sin(phi),
3                 np.cos(theta)])
```

### 3.3 Définition de la fonction des harmoniques sphériques

On définit une fonction générale pour tracer les harmoniques sphériques. Cette fonction a pour variable l, m et ri.

```
1 def SimuSphHarm (ax, l, m, ri):
```

Pour décrire les harmoniques sphériques, on doit retranscrire les équations (45) et (46) sous forme numérique.

Dans un premier temps, on représente la fonction réelle.

```
1 def shr (m, l, phi, theta):
2     A = (2*l) / (4*np.pi)
3     b = l - np.abs(m)
4     B = factorial(b)
5     c = l + np.abs(m)
6     C = factorial(c)
7     D = lpmv(m, l, np.cos(theta))
8     E = np.cos( m * phi )
9     H = (-1)**m
10    G = H*(np.sqrt(2) * np.sqrt( A * (B/C) ) * D * E)
11    return G
```

On représente ensuite la partie imaginaire de la fonction.

```
1 def shc (m, l, phi, theta):
2     A = (2*l) / (4*np.pi)
3     b = l - np.abs(m)
4     B = factorial(b)
5     c = l + np.abs(m)
6     C = factorial(c)
7     D = lpmv(m, l, np.cos(theta))
8     E = np.sin( m * phi )
9     H = (-1)**m
10    G = H*(np.sqrt(2) * np.sqrt( A * (B/C) ) * D * E)
11    return G
```

On introduit ensuite une condition pour pouvoir utiliser l'une des deux parties de la fonction.

```
1 def realimg(ri):
2     if ri == 1:
3         R = shr (m, l, phi, theta)
4     elif ri == 0:
5         R = shc (m, l, phi, theta)
6     return R
7 SH = realimg(ri)
```



### 3.4 Modelisation 3D

Les harmoniques sphériques sont ensuite projetées sur les coordonnées cartésiennes x, y et z.

```
1 HSx, HSy, HSz = np.abs(HS) * xyz
```

On colore ensuite la surface des harmoniques sphériques en fonction de leurs signes. On représente le coté positif en vert et le coté négatif en rouge

```
1 cmap = plt.cm.ScalarMappable(cmap=plt.get_cmap('RdYlGn'))
2 cmap.set_clim(-0.35, 0.35)
```

On trace ensuite les surfaces dans le plan 3D

```
1 ax.plot_surface(HSx, HSy, HSz,
2                 facecolors=cmap.to_rgba(SH.real),
3                 rstride=1, cstride=1)
```

On termine en affichant les axes et le titre et en supprimant le cadre

```
1 ax_lim = 0.5
2 ax.plot([-ax_lim, ax_lim], [0,0], [0,0], c='0.5', lw=1, zorder=10)
3 ax.plot([0,0], [-ax_lim, ax_lim], [0,0], c='0.5', lw=1, zorder=10)
4 ax.plot([0,0], [0,0], [-ax_lim, ax_lim], c='0.5', lw=1, zorder=10)
5 ax.set_title("Titre")
6 ax_lim = 0.5
7 ax.set_xlim(-ax_lim, ax_lim)
8 ax.set_ylim(-ax_lim, ax_lim)
9 ax.set_zlim(-ax_lim, ax_lim)
10 ax.axis('off')
```

### 3.5 Appel de la fonction

Il ne reste plus qu'à appeler la fonction et définir les ordres et les degrés que l'on souhaite pour obtenir la représentation des harmoniques sphériques en 3D.

```
1 fig = plt.figure(figsize=plt.figaspect(1.))
2 ax = fig.add_subplot(projection='3d')
3 l, m, ri = 2, 2, 1
4 SimuSphHarm(ax, l, m, ri)
5 plt.show()
```

## 4 Orbitales Atomique

Les orbitales atomique correspondent à la probabilité de présence d'un électron d'un atome dans une région donnée de cet atome. Il est possible de représenter ceci à l'aide d'isosurfaces, qui délimitent la région à l'intérieur de laquelle la probabilité de présence de l'électron est supérieure à un seuil donné, en utilisant les harmoniques sphériques. On peut classer les orbitales en plusieurs catégories : S,P,D,F,G,H,I,... Ou chacune de ces catégories représente une valeur particulière du

moment angulaire  $l$ . Ainsi on a :

$$\begin{cases} l = 0 \rightarrow \text{orbitale S} \\ l = 1 \rightarrow \text{orbitale P} \\ l = 2 \rightarrow \text{orbitale D} \\ l = 3 \rightarrow \text{orbitale F} \\ \vdots \end{cases} \quad (47)$$

Les noms S, P, D, F viennent des termes "Sharp", "Principal", "Diffuse", "Fundamental" qui sont d'anciennes dénominations des raies spectrales des métaux alcalins. Ensuite, les orbitales suivent l'ordre alphabétique.

Cependant, on peut remarquer que nos harmoniques sphériques dépendent de  $l$  mais aussi de  $m$  et on a :  $|m| < l$ , ce qui veut dire qu'il existe plusieurs configurations possibles pour chaque orbitales. Par exemple, on en aura 1 pour F, 3 pour P, 5 pour D, 7 pour F ... Le but de cette partie sera donc d'illustrer ces configurations pour les quatres premiers niveaux.

#### 4.1 Orbitale S

L'orbitale S correspond au moment angulaire  $l = 0$  et donc on a qu'une seule configuration possible  $m = 0$ . L'harmonique sphérique correspondante est :

$$Y_0^0 = 1 \quad \forall \theta, \varphi \quad (48)$$

Ceci correspond simplement à une sphère, on peut la représenter comme ceci :

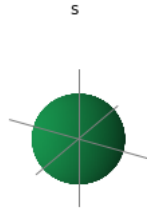


FIGURE 1 – Orbitale S

#### 4.2 Orbitale P

Pour l'orbitale P, on a cette fois-ci  $l = 1$  et donc  $m = -1, 0, 1$ , ce qui nous fait 3 configurations possibles que l'on va noter  $p_x, p_y, p_z$  telles que (tous les calculs relatifs à cette partie sont disponibles dans la partie dédiée en Annexe) :

$$\begin{cases} \frac{r}{\sqrt{2}}(Y_1^1 - Y_1^{-1}) = \frac{r}{\sqrt{2}}(Y_1^1 + Y_1^{1*}) = \frac{2r}{\sqrt{2}}\Re(Y_1^1) = -\sqrt{\frac{3}{4\pi}}x \Rightarrow p_x \\ \frac{r}{i\sqrt{2}}(Y_1^1 + Y_1^{-1}) = \frac{r}{\sqrt{2}}(Y_1^1 - Y_1^{1*}) = \frac{2r}{\sqrt{2}}\Im(Y_1^1) = -\sqrt{\frac{3}{4\pi}}y \Rightarrow p_y \\ rY_1^0 = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}r \cos \theta = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}z \Rightarrow p_z \end{cases} \quad (49)$$

On utilise aussi dans ce calcul la relation (37).

On peut les représenter comme ceci :

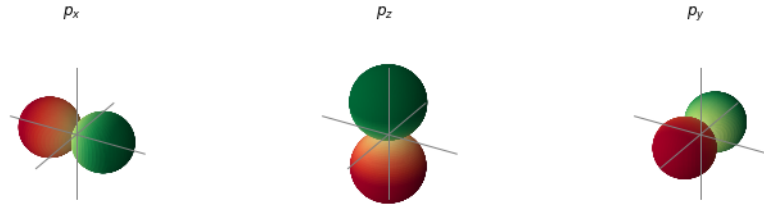


FIGURE 2 – Orbitales P

On remarque que ce sont les mêmes configurations, seule l'axe de symétrie entre les deux sphères change, un coup l'axe ( $Ox$ ) puis ( $Oy$ ) et enfin ( $Oz$ ).

### 4.3 Orbitale D

Pour l'orbitale D, on a  $l = 2$  donc  $m = -2, -1, 0, 1, 2$ , il y a donc 5 configurations possibles et on trouve en suivant le même raisonnement :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{r^2}{\sqrt{2}}(Y_2^2 + Y_2^{-2}) = \frac{r^2}{\sqrt{2}}(Y_2^2 + Y_2^{2*}) = \frac{2r^2}{\sqrt{2}}\Re(Y_2^2) = \sqrt{\frac{15}{16\pi}}(x^2 - y^2) \Rightarrow d_{x^2-y^2} \\ \frac{r^2}{i\sqrt{2}}(Y_2^2 - Y_2^{-2}) = \frac{2r^2}{\sqrt{2}}\Im(Y_2^2) = 2\sqrt{\frac{15}{16\pi}}xy \Rightarrow d_{xy} \\ \frac{r^2}{\sqrt{2}}(Y_2^1 - Y_2^{-1}) = \frac{r^2}{\sqrt{2}}(Y_2^1 + Y_2^{1*}) = \frac{2r^2}{\sqrt{2}}\Re(Y_2^1) = -\sqrt{\frac{15}{4\pi}}xz \Rightarrow d_{xz} \\ \frac{r^2}{i\sqrt{2}}(Y_2^1 + Y_2^{-1}) = \frac{2r^2}{\sqrt{2}}\Im(Y_2^1) = \sqrt{\frac{15}{4\pi}}yz \Rightarrow d_{yz} \\ r^2Y_2^0 = \sqrt{\frac{5}{16\pi}}(2z^2 - x^2 - y^2) \Rightarrow d_{2z^2-x^2-y^2} \sim d_{z^2} \end{array} \right. \quad (50)$$

On peut les représenter comme ceci :

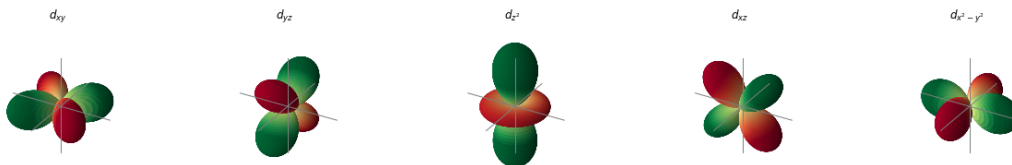


FIGURE 3 – Orbitales D

#### 4.4 Orbitale F

Pour finir, l'orbitale F est caractérisée par  $l = 3$  et donc  $m = -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$  et on obtient les 7 configurations suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{r^3}{\sqrt{2}}(Y_3^3 - Y_3^{-3}) = \frac{2r^3}{\sqrt{2}}\Re(Y_3^3) = -\sqrt{\frac{35}{32\pi}}(x^3 - 3xy^2) \Rightarrow f_{x(x^2-3y^2)} \\ \frac{r^3}{i\sqrt{2}}(Y_3^3 + Y_3^{-3}) = \frac{2r^3}{\sqrt{2}}Im(Y_3^3) = -\sqrt{\frac{35}{32\pi}}(-y^3 + 3yx^2) \Rightarrow f_{y(3x^2-y^2)} \\ \frac{r^3}{i\sqrt{2}}(Y_3^2 - Y_3^{-2}) = \frac{2r^3}{\sqrt{2}}Im(Y_3^2) = \sqrt{\frac{105}{4\pi}}xyz \Rightarrow f_{xyz} \\ \frac{r^3}{\sqrt{2}}(Y_3^2 + Y_3^{-2}) = \frac{2r^3}{\sqrt{2}}\Re(Y_3^2) = \sqrt{\frac{105}{16\pi}}(x^2z - zy^2) \Rightarrow f_{z(x^2-y^2)} \\ \frac{r^3}{i\sqrt{2}}(Y_3^1 + Y_3^{-1}) = \frac{2r^3}{\sqrt{2}}Im(Y_3^1) = -\sqrt{\frac{21}{32\pi}}(5yz^2 - y(x^2 + y^2 + z^2)) \Rightarrow f_{5yz^2-y(x^2+y^2+z^2)} \sim f_{yz^2} \\ \frac{r^3}{\sqrt{2}}(Y_3^1 - Y_3^{-1}) = \frac{2r^3}{\sqrt{2}}\Re(Y_3^1) = -\sqrt{\frac{21}{32\pi}}(5xz^2 - x(x^2 + y^2 + z^2)) \Rightarrow f_{5xz^2-x(x^2+y^2+z^2)} \sim f_{xz^2} \\ r^3Y_3^0 = \sqrt{\frac{7}{16\pi}}(4z^3 - z(x^2 + y^2)) \Rightarrow f_{4z^3-z(x^2+y^2)} \sim f_{z^3} \end{array} \right. \quad (51)$$

On peut les représenter comme ceci :

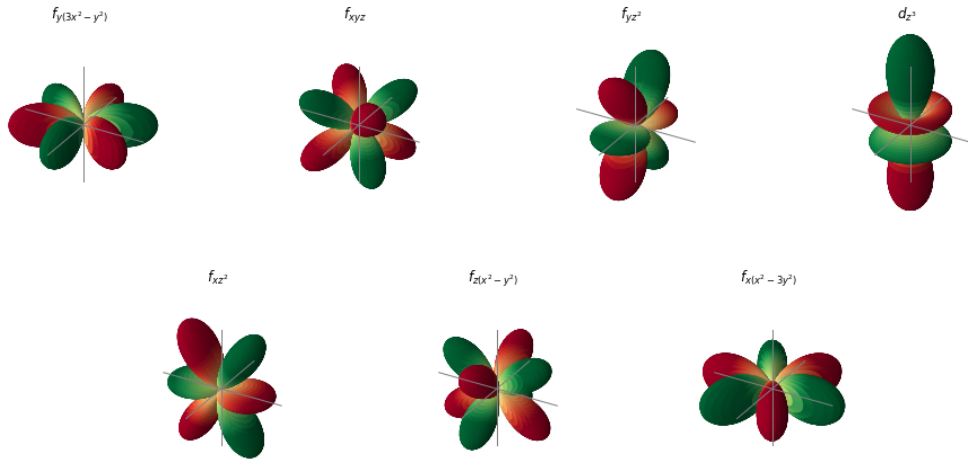


FIGURE 4 – Orbitales F

## 5 Conclusion

Cette étude a permis de mettre en valeur l'importance des harmoniques sphériques dans la représentation des orbitales atomiques. On voit que leur géométrie dépend essentiellement de ces fonctions. De plus, on remarque que les configurations qui composent les orbitales P,D,F possèdent des symétries deux à deux, i.e on a une configuration "fondamentale" ( $m=0$ ) et les autres semblent fonctionner par paires ( $m=1$ ,  $m=-1$ ) où leur géométrie est ressemblante mais elles diffèrent par des symétries ou rotations et des signes opposés.

Ces orbitales sont des fondations de la construction des orbitales hybrides. En effet, les orbitales hybrides sont une combinaison linéaire des orbitales atomiques, i.e l'hybridation  $sp^3$  qui explique les caractères tétra-valent et bi-valent des liaisons de l'atome de carbone. L'orbitale hybride  $sp^3$  est une combinaison linéaire de l'orbitale s et des 3 orbitales p. On aurait pu représenter ce type de liaison en faisant une combinaison linéaire avec les résultats de notre code et en représentant celle-ci. Les harmoniques sphériques ne sont pas utilisées que pour la représentation des orbitales atomiques en mécanique quantique. Elles sont aussi utilisées dans divers domaines tels que la cosmologie (analyse du fond diffus cosmologique), la géophysique/cristallographie (représentation de la texture des matériaux) et la météorologie (précision des modèles météorologiques).

## 6 Bibliographie

### Livre :

- Cours Physique Quantique Le Bellac
- Cours Mécanique Quantique Atomistique Olivier Deschamps
- Les cours de Paul Arnaud : Chimie Générale

### Documentation web :

- <https://mathworld.wolfram.com/SphericalHarmonic.html>
- [https://docs.abinit.org/theory/spherical\\_harmonics/](https://docs.abinit.org/theory/spherical_harmonics/)
- <https://mathworld.wolfram.com/SphericalHarmonic.html>
- The Spherical Harmonics
- Les harmoniques sphériques
- Le Laplacien et les Harmoniques sphériques

## Remerciement

Nous tenions à remercier Mr Vincent MORENAS pour nous avoir accompagné et aidé pendant toute la durée de ce projet.

## 7 Annexe

### Code source

```
1 import numpy as np
2 import matplotlib.pyplot as plt
3 from scipy.special import sph_harm
4
5 theta = np.linspace(0, np.pi, 100)
6 phi = np.linspace(0, 2*np.pi, 100)
7
8 theta, phi = np.meshgrid(theta, phi)
9
10 xyz = np.array([np.sin(theta)*np.cos(phi), np.sin(theta)*np.sin(phi), np.cos(theta)
11                ]])
12
13 def SimuSphHarm (ax, l, m):
14     def shr (m, l, phi, theta):
15         A = (2*l) / (4*np.pi)
16         b = 1 - np.abs(m)
17         B = factorial(b)
18         c = 1 + np.abs(m)
19         C = factorial(c)
20         D = lpmv(m, l, np.cos(theta))
21         E = np.cos( m * phi )
22         H = (-1)**m
23         G = H*(np.sqrt(2) * np.sqrt( A * (B/C) ) * D * E)
24         return G
25     def shc (m, l, phi, theta):
26         A = (2*l) / (4*np.pi)
27         b = 1 - np.abs(m)
28         B = factorial(b)
29         c = 1 + np.abs(m)
30         C = factorial(c)
31         D = lpmv(m, l, np.cos(theta))
32         E = np.sin( m * phi )
33         H = (-1)**m
34         G = H*(np.sqrt(2) * np.sqrt( A * (B/C) ) * D * E)
35         return G
36     def realimg(ri):
37         if ri == 1:
38             R = shr (m, l, phi, theta)
39         elif ri == 0:
40             R = shc (m, l, phi, theta)
41         return R
42     SH = realimg(ri)
43
44     HSx, HSy, HSz = np.abs(HS)*xyz
45
46     cmap = plt.cm.ScalarMappable(cmap=plt.get_cmap('RdYlGn'))
47     cmap.set_clim(-0.35, 0.35)
48
49     ax.plot_surface(HSx, HSy, HSz,
50                    facecolors=cmap.to_rgba(SH.real),
51                    rstride=1, cstride=1)
52
53     ax_lim = 0.5
54     ax.plot([-ax_lim, ax_lim], [0,0], [0,0], c='0.5', lw=1, zorder=10)
55     ax.plot([0,0], [-ax_lim, ax_lim], [0,0], c='0.5', lw=1, zorder=10)
56     ax.plot([0,0], [0,0], [-ax_lim, ax_lim], c='0.5', lw=1, zorder=10)
57
58     ax.set_title(r'$Y_{\{\{\},\{\}\}}$'.format(l, m))
```

```

58     ax_lim = 0.5
59     ax.set_xlim(-ax_lim, ax_lim)
60     ax.set_ylim(-ax_lim, ax_lim)
61     ax.set_zlim(-ax_lim, ax_lim)
62     ax.axis('off')
63
64 fig = plt.figure(figsize=plt.figaspect(1.))
65 ax = fig.add_subplot(projection='3d')
66 l, m = 1, 1, 1
67 SimuSphHarm(ax, l, m)
68
69 plt.show()

```

Lien vers GitHub : [GitHub](#)

## Opérateurs différentiels

On va dans cette section exprimer le Laplacien  $\Delta$  et les opérateurs  $\hat{L}^2$  et  $\hat{L}_z$  en fonction des opérateurs différentiels.

### Opérateurs $\hat{L}^2$ et $\hat{L}_z$

On sait que  $\hat{L} = \hat{r} \wedge \hat{p}$ . Soit, en coordonnées sphériques :

$$\hat{L} \begin{pmatrix} \hat{L}_r \\ \hat{L}_\theta \\ \hat{L}_\varphi \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \wedge i\hbar \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial r} \\ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \\ \frac{1}{r \sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \varphi} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ \frac{i\hbar}{\sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \varphi} \\ -i\hbar \frac{\partial}{\partial \theta} \end{pmatrix} \quad (52)$$

Il nous reste alors à calculer  $\hat{L}^2$  et  $\hat{L}_z$ , on peut dire avoir  $\hat{L}_z$  car il s'agit simplement de la projection de  $\hat{L}_\theta$  sur l'axe  $Oz$  soit :

$$\boxed{\hat{L}_z = -\sin(\theta) \hat{L}_\theta = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} = m\hbar} \quad (53)$$

Pour  $\hat{L}^2$  le calcul est un peu plus long mais on peut le résumer ainsi :

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left( \frac{1}{\tan(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{\sin^2(\theta)} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) \quad (54)$$

Et on remarque que :

$$\left( \frac{1}{\tan(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \right) = \frac{1}{\sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin(\theta) \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \quad (55)$$

On en déduit donc :

$$\boxed{\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left( \frac{1}{\sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin(\theta) \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2(\theta)} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) = l(l+1)\hbar^2} \quad (56)$$

## Laplacien $\Delta$

On va maintenant chercher à exprimer le Laplacien en coordonnées sphériques, on sait que :  $\Delta = \text{div}(\overrightarrow{\text{grad}})$ . Il est donc nécessaire d'exprimer dans un premier temps  $\text{div}$  et  $\overrightarrow{\text{grad}}$  dans

ce système de coordonnées. En notant le déplacement élémentaire en coordonnées sphériques  $\vec{dl} = dr\vec{e}_r + r d\theta\vec{e}_\theta + r \sin(\theta) d\varphi\vec{e}_\varphi$  on a :

$$df = \overrightarrow{grad}f \cdot \vec{dl} \Leftrightarrow \frac{\partial f}{\partial r} dr + \frac{\partial f}{\partial \theta} d\theta + \frac{\partial f}{\partial \varphi} d\varphi = (\alpha\vec{e}_r + \beta\vec{e}_\theta + \gamma\vec{e}_\varphi) f \cdot (dr\vec{e}_r + r d\theta\vec{e}_\theta + r \sin(\theta) d\varphi\vec{e}_\varphi) \quad (57)$$

On trouve donc facilement :

$$\overrightarrow{grad} = \frac{\partial}{\partial r} \vec{e}_r + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \vec{e}_\theta + \frac{1}{r \sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \varphi} \vec{e}_\varphi \quad (58)$$

On trouve pour la divergence :

$$div \vec{A} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial(r^2 A_r)}{\partial r} + \frac{1}{r \sin(\theta)} \frac{\partial(\sin \theta A_\theta)}{\partial \theta} + \frac{1}{r \sin(\theta)} \frac{\partial A_\varphi}{\partial \varphi} \quad (59)$$

On peut donc maintenant commencer le calcul du Laplacien sphérique :

$$\Delta = div(\overrightarrow{grad}) = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r \sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \frac{\sin \theta}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r \sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \varphi} \left( \frac{1}{r \sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \quad (60)$$

En sortant le  $\frac{1}{r}$  de la dérivée par rapport à  $\theta$  et le  $\frac{1}{r \sin \theta}$  de la dérivée par rapport à  $\varphi$  on retrouve directement l'expression du Laplacien en coordonnées sphériques :

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2(\theta)} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \quad (61)$$

## Calculs Relatifs aux Orbitales S,P,D,F

Dans cette partie nous allons montrer comment on obtient les valeurs des équations (49),(50) et (51). Nous ferons le calcul pour deux dispositions des orbitales à chaque fois. Pour faire ces calculs nous avons besoin de quelques éléments mathématiques :

(1) Relation de passage coordonnées cartésiennes à sphériques :

$$\begin{cases} x = r \sin(\theta) \cos(\varphi) \\ y = r \sin(\theta) \sin(\varphi) \\ z = r \cos(\theta) \\ r^2 = x^2 + y^2 + z^2 \end{cases} \quad (62)$$

(2) Quelques relations de trigonométrie :

$$\begin{cases} \cos^2(x) + \sin^2(x) = 1 \\ \cos^2(x) - \sin^2(x) = \cos(2x) \\ \sin(2x) = 2 \cos(x) \sin(x) \\ \cos(x+y) = \cos(x) \cos(y) - \sin(x) \sin(y) \\ \sin(x+y) = \sin(x) \cos(y) + \cos(x) \sin(y) \end{cases} \quad (63)$$

## Orbitales $p_x$ et $p_y$

On part de  $r^l Y_l^m(\theta, \varphi)$  et ici  $l = 1$  et  $m = \pm 1$  on trouve donc :

$$r Y_1^{\pm 1} = \mp r \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin(\theta) e^{\pm i\varphi} = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} (r \sin(\theta) \cos(\varphi) \pm i r \sin(\theta) \sin(\varphi)) \quad (64)$$



En utilisant les relations (62) on trouve donc directement :

$$rY_1^{\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}}(x \pm iy) \quad (65)$$

On obtient donc très facilement :

$$\begin{cases} \frac{r}{\sqrt{2}}(Y_1^1 - Y_1^{-1}) = -\sqrt{\frac{3}{4\pi}}x \Rightarrow p_x \\ \frac{r}{i\sqrt{2}}(Y_1^1 + Y_1^{-1}) = -\sqrt{\frac{3}{4\pi}}y \Rightarrow p_y \end{cases} \quad (66)$$

### Orbitales $d_{yz}$ et $d_{xz}$

On utilise la même méthode avec  $l = 2$  et  $m = \pm 1$ , on a :

$$r^2Y_2^{\pm 1} = \mp r^2 \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin(\theta) \cos(\theta) e^{\pm i\varphi} = \mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} (r^2 \sin(\theta) \cos(\theta) \cos(\varphi) \pm ir^2 \sin(\theta) \cos(\theta) \sin(\varphi)) \quad (67)$$

En utilisant les relations (62) on trouve donc :

$$r^2Y_2^{\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}}(xz \pm iyz) \quad (68)$$

Et on retrouve donc :

$$\begin{cases} \frac{r^2}{\sqrt{2}}(Y_2^1 - Y_2^{-1}) = \sqrt{\frac{15}{4\pi}}xz \Rightarrow d_{xz} \\ \frac{r^2}{i\sqrt{2}}(Y_2^1 + Y_2^{-1}) = \sqrt{\frac{15}{4\pi}}yz \Rightarrow d_{yz} \end{cases} \quad (69)$$

### Orbitales $f_{x(x^2-3y^2)}$ et $f_{y(3x^2-y^2)}$

Dans ce cas, on a  $l = 3$  et  $m = \pm 3$ , de plus :

$$r^3Y_3^{\pm 3} = \mp r^3 \sqrt{\frac{35}{64\pi}} \sin^3(\theta) e^{\pm 3i\varphi} = \mp r^3 \sqrt{\frac{35}{64\pi}} \sin^3(\theta) (\cos(3\varphi) \pm i \sin(3\varphi)) \quad (70)$$

Or, en utilisant les relations de trigonométrie (63), on trouve :

$$\begin{cases} \sin(3\varphi) = \sin(2\varphi + \varphi) = 3 \sin(\varphi) \cos^2(\varphi) - \sin^3(\varphi) \\ \cos(3\varphi) = \cos(2\varphi + \varphi) = \cos^3(\varphi) - 3 \sin^2(\varphi) \cos(\varphi) \end{cases} \quad (71)$$

Après remplacement et simplifications, on arrive donc avec (62) à :

$$r^3Y_3^{\pm 3} = \mp \sqrt{\frac{35}{64\pi}} ((x^3 - 3xy^2) \pm i(3x^2y - y^3)) \quad (72)$$

On obtient donc :

$$\begin{cases} \frac{r^3}{\sqrt{2}}(Y_3^3 - Y_3^{-3}) = -\sqrt{\frac{35}{32\pi}}(x^3 - 3xy^2) \Rightarrow f_{x(x^2-3y^2)} \\ \frac{r^3}{i\sqrt{2}}(Y_3^3 + Y_3^{-3}) = -\sqrt{\frac{35}{32\pi}}(-y^3 + 3x^2y) \Rightarrow f_{y(3x^2-y^2)} \end{cases} \quad (73)$$