

Chapitre

Orbitales atomiques

2.1 Équation de Schrödinger

Nombres quantiques

Pour chaque couche n , il existe n^2 Orbitales atomiques. Chaque OA est caractérisée par 3 nombres quantiques : n , l et m_l . Ce sont des entiers.

Une couche est l'ensemble des mêmes OA avec le même n .



Dégénérences

2 OA sont dites dégénérées si elles sont la même énergie.

Nombre	Utilité	valeurs	Nombre de valeurs
n	énergie/taille de l'orbitale	1,2,3	n
l	forme de l'orbitale	0,1,2,...,($n-1$)	n
m_l	orientation de l'orbitale	$l, l-1, \dots, 1, 0, -1, \dots, -(l-1), -l$	$(2l+1)$

Nomenclature des sous-couches

XY avec $X = n$ et Y : Voir tableau pour la correspondance $l \rightarrow$ lettre.

valeur de l	lettre correspondante
0	s
1	p
2	d
3	f
4	g
5	h

2.1.1 Le spin

Définition

Il existe un 4^e nombre quantique qui quantifie le moment cinétique intrinsèque, qui existe pour toutes les particules quantiques ^x :

- le nombre quantique de spin, noté s pour l'électron. Il vaut $\frac{1}{2}$. (Les fermions ont un nombre demi-entier)
- le nombre quantique magnétique de spin, m_s , qui ne peut prendre que $2s + 1$ valeurs. Il peut prendre 2 valeurs $\pm \frac{1}{2}$

^x Difficulté

Il ne faut pas confondre le nombre quantique de spin, le spin (=moment cinétique intrinsèque) et le nombre magnétique de spin.

2.1.2 Règle de Pauli

Selon Pauli, Dans la fonction d'onde, si j'inverse 2 électrons, cela génère un ⁱ.

^x Conséquence

Dans l'atome, 2 électrons ne peuvent pas avoir leur 4^e nombre quantique identique. Une OA ne peut donc décrire que 2 électrons

ⁱ Info

Il l'a dit selon ces termes : "La fonction d'onde d'un système fermionique est antisymétrique par permutation"

2.2 Présentation des fonctions

2.2.1 Orbitale atomique

$\hat{H}\Psi(r, \theta, \varphi) = E\Psi(r, \theta, \varphi)$. Les orbitales atomiques sont les solutions de cette équation et s'exprime en coordonnées sphériques ^x. On a :

$$\Psi_{n,l,m_l} = R_{n,l}(r)Y_{l,m_l}(\theta, \varphi)$$

^x Difficulté

Propriétés importantes de ces coordonnées :

- $dv = r^2 dr \sin \theta d\theta d\varphi$
- $\theta : 0 \rightarrow \pi$
- $\varphi : 0 \rightarrow 2\pi$

2.2.2 Sens physique de la fonction d'onde

Expression	Sens physique	Unité
$\Psi(r, \theta, \varphi)$	Aucun	$m^{-3/2}$
$ \Psi(r, \theta, \varphi) ^2$	densité de probabilité de présence de l'électron au point r, θ, φ	m^{-3}
$ \Psi(r, \theta, \varphi) ^2 d\tau$	Probabilité infinitésimale	m^{-3}
$\int \int \int \Psi(r, \theta, \varphi) ^2 d\tau$	Probabilité pour un certain volume	m^{-3}

2.2.3 Condition de normalisation



Définition

Toutes les fonctions d'onde sont normalisées car leur intégrale sur tout l'espace fait 1. Ainsi, on a :

$$\int_0^{+\infty} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} |\Psi(r, \theta, \varphi)|^2 d\tau = 1$$

et donc

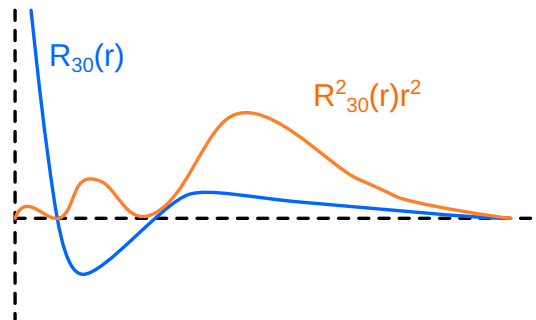
$$\int_0^{+\infty} R_{n,l}(r)^2 r^2 dr = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} |Y_{l,m_l}(\theta, \varphi)|^2 \sin \theta d\theta d\varphi = 1$$

2.3 Étude des fonctions

2.3.1 Fonction radiale

$R_{n,l}(r)$ est toujours nulle à l'origine. Les valeurs nulles en dehors de celle à l'origine de la fonction sont les noeuds radiaux.

Pour décrire où un électron peut se trouver, il faut utiliser $|R_{n,l}(r)|^2 r^2$ dont l'intégrale est normalisée.



Représentations

Un minimum de $R(r)^2 r^2$ indique qu'il y a un noeud radial, donc une valeur nulle sur $R(r)$!

Cela signifie qu'en un noeud radial, la croissance de $R(r)^2 r^2$ change et sa dérivée est donc nulle : Un noeud radial est donc une racine de la dérivée !

2.3.2 Partie angulaire

On fait des combinaisons linéaires de $\pm m_l$ pour trouver des fonctions réelles que l'on peut représenter.



Conséquence

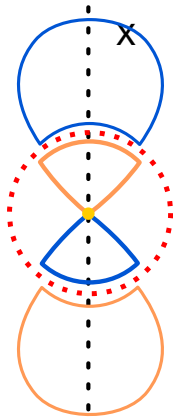
Toutes les orbitales atomiques sont définies au signe près.

On peut déterminer la sous-couche de la représentation en déterminant le nombre de surfaces nodales présentes sur une symétrie. ✗

2.3.3 Sur les noeuds

Il faut différencier les noeuds sphériques correspondant aux zéros de la fonction *radiale* et les noeuds plans (donnés par la fonction *angulaire*).

Le nombre de noeud sphérique est donné par $n - l - 1$ et les noeuds angulaires sont donnés par l .



Sur le schéma ci-contre, représentant l'OA $3p_x$ le noeud rouge représente le noeud radial et le jaune le noeud angulaire.

Orbitales	N. plans	N. sphériques
s	0	$n-1$
p	1	$n-2$
d	2	$n-3$

✗ Difficulté

Par exemple, sur le membre de droite des représentations des OA de type p , il y a une symétrie pour $n=2$, 2 pour $n=3$ et 3 pour $n=4$. De cette manière, on peut déterminer n . Pour le type p , il y a une symétrie pour $n=3$ et 2 pour $n=3$.

2.3.4 Multiplication des 2 parties

Lorsque l'on multiplie la partie angulaire avec la partie radiale, 2 choses se produisent :

- L'OA s'agrandit
- Elle se sépare selon les points nodaux de R : un nouveau noeud sphérique apparaît

Pour passer de l'OA $2p$ à l'OA $3p$, on regarde la représentation de $R_{3,1}(r)$ (Fig2.1) et on observe un noeud radial à une distance a .

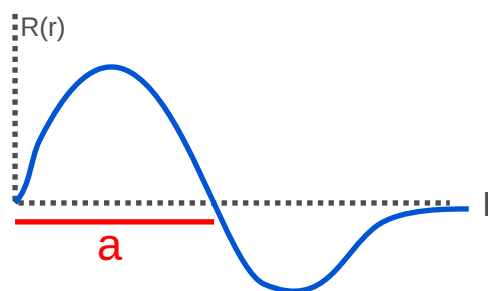
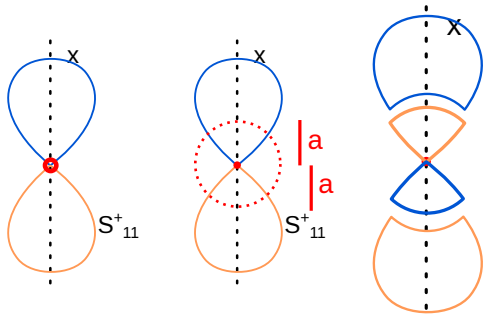


FIG. 2.1

Some here

On aura donc une nouvelle surface nodale sur la représentation sur le schéma ci-dessous :



2.4 Méthode

2.4.1 Trouver quelle formule utiliser sur la partie radiale

$\int_0^{+\infty} |R_{n,l}(r)|^2 r^2 dr = 1$ est utilisée pour la condition de normalisation.

Trouver la distance électron-noyau pour laquelle la probabilité de présence est maximale. On dérive $R_{n,l}(r)^2 r^2$.

2.4.2 Trouver la distance électron-noyau pour laquelle la densité de probabilité de présence radiale est maximale

1. On prend la formule $R_{n,l}(r)$ de l'OA étudiée
2. On la met au carré et on multiplie par r^2 : $R_{n,l}(r)^2 r^2$
3. On dérive la fonction
4. On factorise avec des racines évidentes ou d'autres méthodes pour trouver toutes les valeurs de r où la dérivée s'annule
5. Le maximum de probabilité est atteint pour le r le plus éloigné du noyau. On classe donc les racines trouvées par taille et on prend la plus grande

2.4.3 Représenter une fonction angulaire complexe en fonction angulaire réelle

On utilise des formules de linéarisation puis celles d'Euler ⁱ

ⁱ Info

$$\cos(\theta) = \frac{e^{i\theta} + e^{-i\theta}}{2}$$

$$\sin(\theta) = \frac{e^{i\theta} - e^{-i\theta}}{2i}$$



Théorème 4.1 : Formule de linéarisation de la partie angulaire

$$\cdot S_{l|m}^+ = \frac{Y_{l,m} + Y_{l,-m}}{\sqrt{2}}$$

$$\cdot S_{l|m}^- = \frac{Y_{l,m} - Y_{l,-m}}{i\sqrt{2}}$$

Exemple Pour $Y_{1,\pm 1}$:

$$\begin{aligned} S_{l|m}^+ &= \frac{Y_{l,m} + Y_{l,-m}}{\sqrt{2}} \\ &= \frac{\frac{1}{2} \left(\frac{3}{2\pi}\right)^{1/2} \sin(\theta) e^{i\varphi} + \frac{1}{2} \left(\frac{3}{2\pi}\right)^{1/2} \sin(\theta) e^{-i\varphi}}{\sqrt{2}} \\ &= \frac{\frac{1}{2} \left(\frac{3}{2\pi}\right)^{1/2} \sin(\theta) (e^{i\varphi} + e^{-i\varphi})}{\sqrt{2}} \\ &= \frac{\frac{1}{2} \left(\frac{3}{2\pi}\right)^{1/2} \sin(\theta) (2 \cos(\varphi))}{\sqrt{2}} \\ &= \frac{\left(\frac{3}{2\pi}\right)^{1/2} \sin(\theta) (\cos(\varphi))}{\sqrt{2}} \\ &= \frac{\left(\frac{3}{2\pi}\right)^{1/2} \sin(\theta) (\cos(\varphi))}{\sqrt{2}} \\ &= \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \sin(\theta) (\cos(\varphi)) \end{aligned}$$

2.4.4 Montrer que la partie radiale est normalisée

Il faut montrer que $\int_0^{+\infty} |R_{n,l}(r)|^2 r^2 dr = 1$

Exemple avec R de 1 et 0 :

$$\begin{aligned} \int_0^{+\infty} |R_{n,l}(r)|^2 r^2 dr &= \\ &= \left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 \times 4 \int_0^{+\infty} e^{-\frac{2Zr}{a_0}} r^2 dr \\ &= \left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 \times 4 \times \frac{2!}{\left(\frac{Z}{a_0}\right)^3} \\ &= \frac{4 \times 2}{8} = 1 \end{aligned}$$

Exemple avec R de 4 et 2 :

$$\begin{aligned}
 \int_0^{+\infty} |R_{4,2}(n)|^2 r^2 dr &= \\
 &= \left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 \times \frac{1}{384^2 \times 5} \int_0^{+\infty} \rho^4 \left(6 - \frac{1}{2}\rho\right)^2 e^{-\frac{Zr}{2a_0}} r^2 dr \\
 &= \left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 \times \frac{1}{384^2 \times 5} \int_0^{+\infty} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^4 \times r^4 \left(36 - 6\rho + \frac{1}{4}\rho^2\right) e^{-\frac{Zr}{2a_0}} r^2 dr \\
 &= \left(\frac{Z}{a_0}\right)^7 \times \frac{1}{384^2 \times 5} \int_0^{+\infty} r^6 \left(36 - 6\rho + \frac{1}{4}\rho^2\right) e^{-\frac{Zr}{2a_0}} dr \\
 &= \left(\frac{Z}{a_0}\right)^7 \times \frac{1}{384^2 \times 5} \int_0^{+\infty} 36r^6 e^{-\frac{Zr}{2a_0}} - 6\rho r^6 e^{-\frac{Zr}{2a_0}} + \frac{1}{4}\rho^2 r^6 e^{-\frac{Zr}{2a_0}} dr \\
 &= \left(\frac{Z}{a_0}\right)^7 \times \frac{1}{384^2 \times 5} \times \left(36 \int_0^{+\infty} r^6 e^{-\frac{Zr}{2a_0}} dr - 6 \int_0^{+\infty} \rho r^6 e^{-\frac{Zr}{2a_0}} dr + \frac{1}{4} \int_0^{+\infty} \rho^2 r^6 e^{-\frac{Zr}{2a_0}} dr\right) \\
 &= \left(\frac{Z}{a_0}\right)^7 \times \frac{1}{384^2 \times 5} \times \left(36 \int_0^{+\infty} r^6 e^{-\frac{Zr}{2a_0}} dr - 6 \frac{Z}{a_0} \int_0^{+\infty} r^7 e^{-\frac{Zr}{2a_0}} dr + \frac{1}{4} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^2 \int_0^{+\infty} r^8 e^{-\frac{Zr}{2a_0}} dr\right) \\
 &= \left(\frac{Z}{a_0}\right)^7 \times \frac{1}{384^2 \times 5} \times \left(36 \frac{6!}{\left(\frac{Z}{2a_0}\right)^7} - 6 \frac{7!}{\left(\frac{Z}{2a_0}\right)^7} + \frac{1}{4} \frac{8!}{\left(\frac{Z}{2a_0}\right)^7}\right) \\
 &= \left(\frac{Z}{a_0}\right)^7 \times \frac{1}{384^2 \times 5} \times \left(\frac{6!}{\left(\frac{Z}{2a_0}\right)^7} (36 - 6 \times 7 + \frac{1}{4} \times 8 \times 7)\right) \\
 &= \left(\frac{Z}{a_0}\right)^7 \times \frac{1}{384^2 \times 5} \times \left(\frac{6!}{\left(\frac{Z}{2a_0}\right)^7} (8)\right) \\
 &= \left(\frac{Z}{a_0}\right)^7 \times \frac{1}{384^2 \times 5} \times \left(\frac{6! \times 8}{\left(\frac{Z}{a_0}\right)^7 \times \frac{1}{2^7}}\right) \\
 &= \left(\frac{1}{384^2 \times 5} \times \left(\frac{6! \times 8}{\frac{1}{2^7}}\right)\right) \\
 &= \frac{1}{384^2 \times 5} \times 6! \times 8 \times 2^7 \\
 &= 1
 \end{aligned}$$

2.4.5 Montrer que la partie angulaire est normalisée

Il faut montrer que $\int_0^\pi \int_0^{2\pi} |Y_{l,m_l}(\theta, \varphi)|^2 \sin(\theta) d\theta d\varphi = 1$

Exemple avec Y de o et o :

$$\begin{aligned}
 \int_0^\pi \int_0^{2\pi} |Y_{l,m_l}(\theta, \varphi)|^2 \sin(\theta) d\theta d\varphi &= \\
 &= \left(\frac{3}{4\pi}\right) \int_0^\pi \cos^2(\theta) \sin(\theta) d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \\
 &= \left(\frac{3}{4\pi}\right) \left[-\frac{1}{3} \cos^3(x)\right]_0^\pi \int_0^{2\pi} d\varphi \\
 &= \left(\frac{3}{4\pi}\right) \times 2\pi \times \frac{2}{3} = 1
 \end{aligned}$$

2.4.6 Représenter des fonctions angulaires



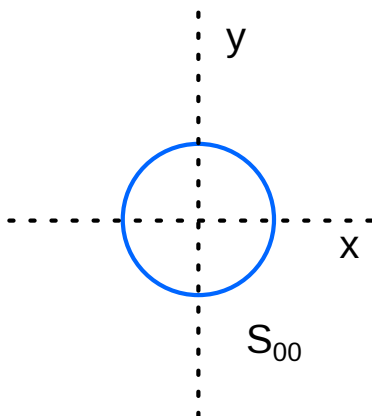
Modes de représentation : Isosurface et nuage de probabilité

On utilise des isosurfaces (On relie tous les points de l'espace qui ont la même valeur, choisie arbitrairement), où un nuage de probabilité de présence de l'électron (plus il y a de points présents dans une zone, plus l'électron a de chances de s'y trouver).

La fonction peut être positive ou négative. Les couleurs représentent le signe de la fonction. ✖

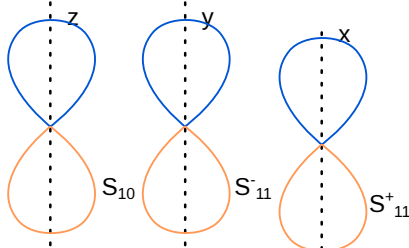
On utilise la fonction S générée dans le cas où la fonction originale est complexe.

Pour $l=0$



Pour $l=1$

On dit qu'elles ont une symétrie de révolution autour d'un certain axe



✖ Difficulté

L'électron est toujours négatif. Le spin n'est pas non plus influencé par le signe de la fonction. La forme de la fonction ne représente pas non plus un mur dans lequel l'électron se trouve. La fonction OA a des valeurs partout.

Pour $l=2$

