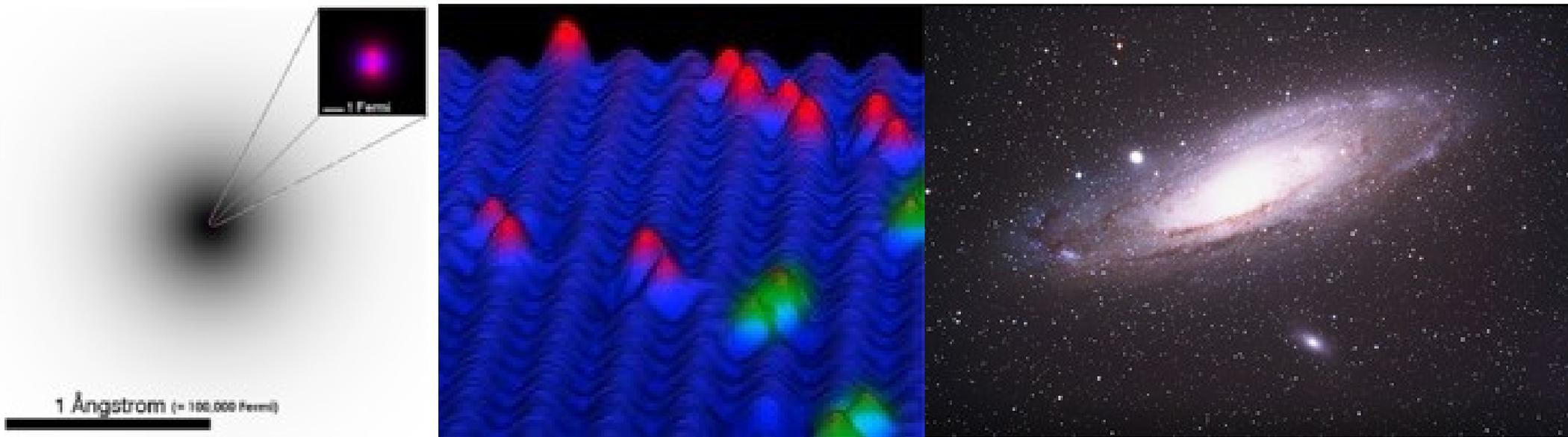


Cours ARCHITECTURE DE LA MATIÈRE (ATOMISTIQUE)

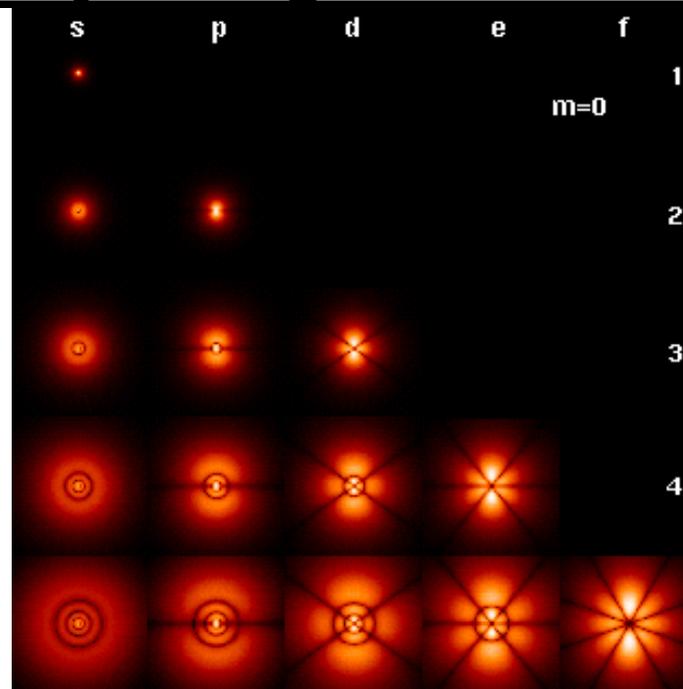


Isabelle Ramade
Professeur agrégé de Sciences Physiques (dominante chimie)
à l'Université Paris-Sud

Chapitre 2

Éléments de physique quantique

Orbitales atomiques des systèmes hydrogénoïdes



Historique rapide de la physique quantique

- les expériences de la fin du XIXe siècle et début XXe siècle¹ avaient mis en évidence l'insuffisance de la physique classique ;
- début du siècle : 1^{ère} théorie des quantas (Planck : corps noir / Einstein : quantum de rayonnement (=photon) $E = h\nu$ / Bohr : modèle de H et hydrogéoïdes en 1913) ;
- 1924 : dualité onde-corpuscule pour la matière (relation de De Broglie²) exposée dans la thèse de Louis De Broglie, physicien français³ ;
- 1924 : modèle de l'atome de De Broglie : ondes stationnaires (onde pilote associée à l'électron) exposée dans sa thèse ;
- 1926 : mécanique quantique (Schrödinger / Heisenberg / Dirac / Pauli). Ils formulent trois descriptions mathématiques différentes des systèmes quantiques (ex. particules, atomes, molécules...).

Thèse de Louis De Broglie :

Louis De Broglie. Recherches sur la théorie des Quanta. Physique [physics]. Migration - université en cours d'affectation, 1924. Français. <tel-00006807>

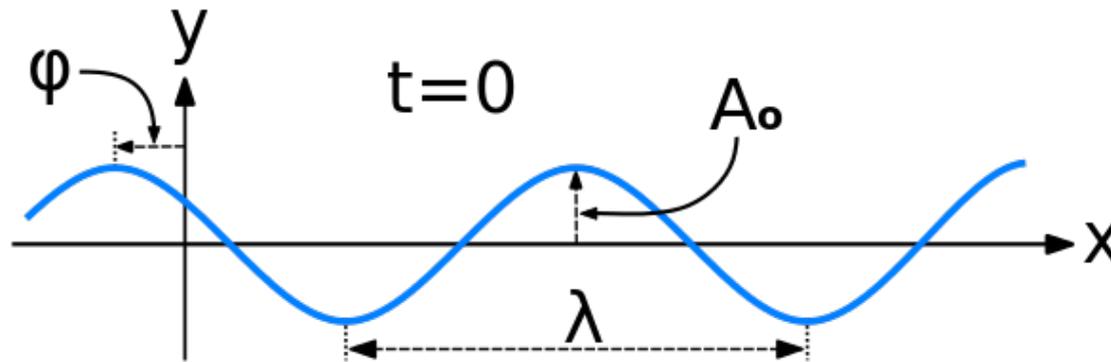
<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00006807/document>

L'étrange monde quantique



Retour sur les ondes de De Broglie

non
exigible



Onde plane

Equation d'ondes

$$1D \quad \psi(x, t) = \psi_0 e^{i(kx - \omega t)} = \psi_0 e^{\frac{i}{\hbar}(p_x x - Et)}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x, t)}{\partial x^2} = i\hbar \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t}$$

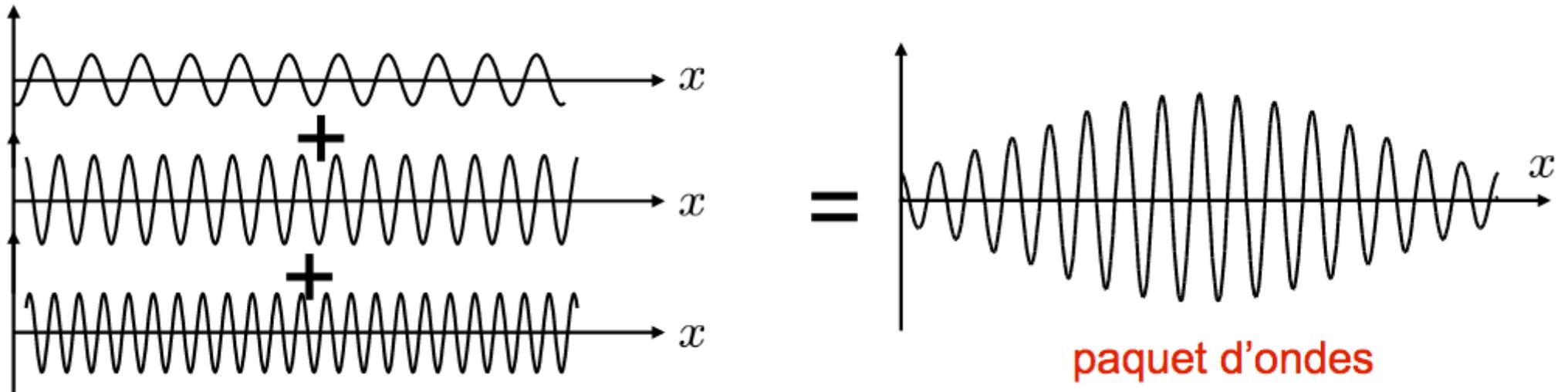
$$3D \quad \psi(r, t) = \psi_0 e^{i(kr - \omega t)} = \psi_0 e^{\frac{i}{\hbar}(pr - Et)}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(r, t) = i\hbar \frac{\partial \psi(r, t)}{\partial t}$$

où k est le vecteur d'onde ($k = p/\hbar = 2\pi/\lambda$) et ω la pulsation de l'onde ($\omega = 2\pi\nu$).

Particules et paquets d'onde

non
exigible



Définition : paquet d'ondes

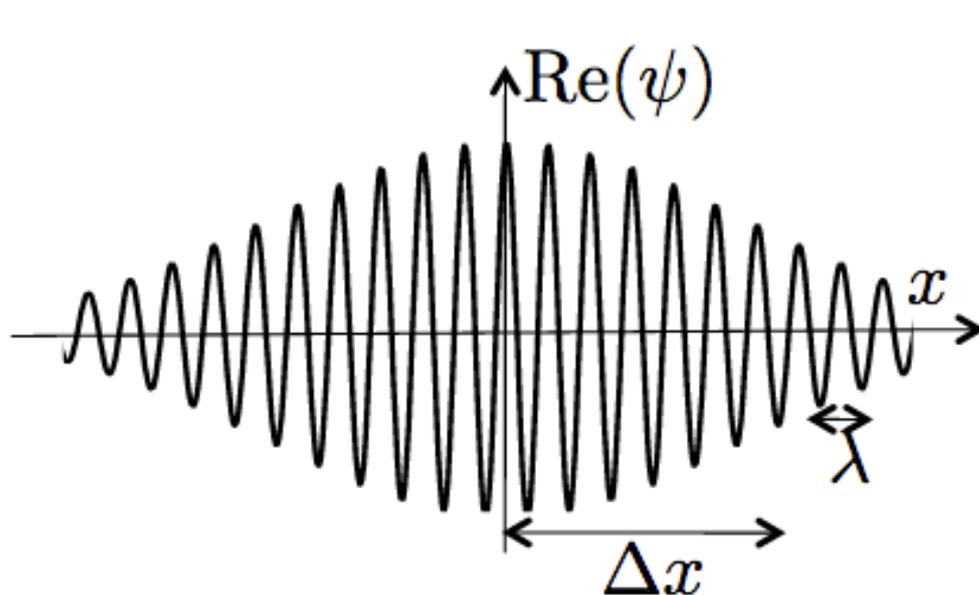
Superposition d'ondes planes de fréquences (ou longueurs d'onde) différentes, résultant en un « paquet » étalé sur Δx en position, et Δp en impulsion

Particules et paquets d'onde

non
exigible

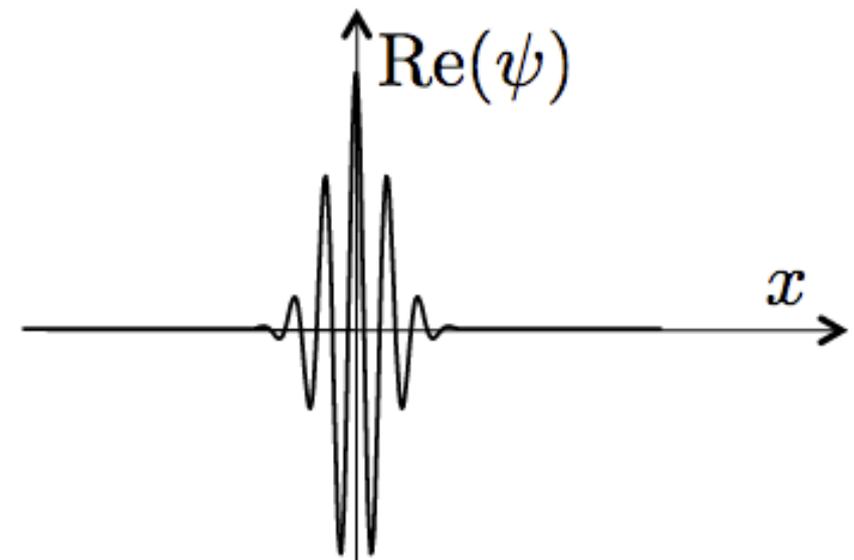
Définition : paquet d'ondes

Superposition d'ondes planes de fréquences (ou longueurs d'onde) différentes, résultant en un « paquet » étalé sur Δx en position, et Δp en impulsion



Paquet étalé :

dispersion en position Δx grande
mais quasi monocinétique (v précise)

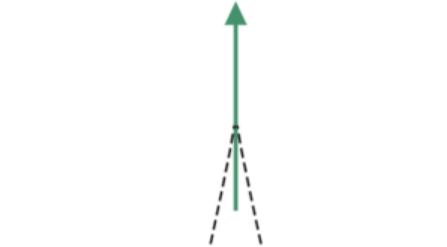
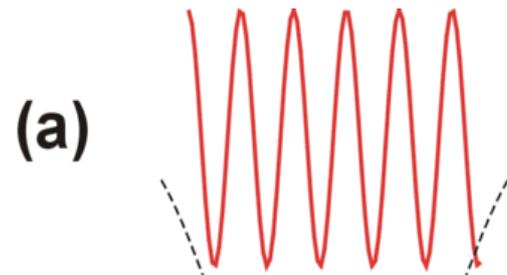


Paquet bien localisé :

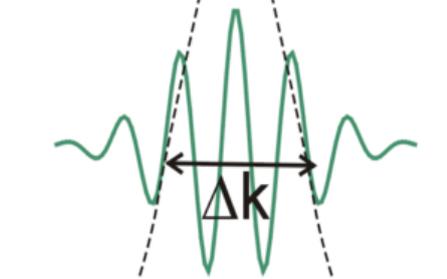
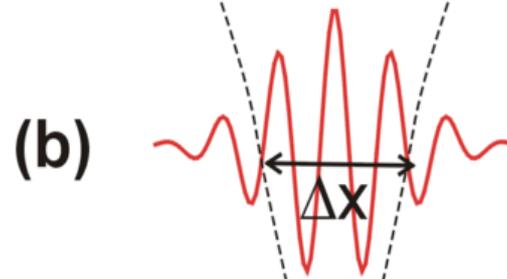
dispersion en position Δx faible
mais de v dispersée

Inégalité d'Heisenberg pour la position et l'impulsion

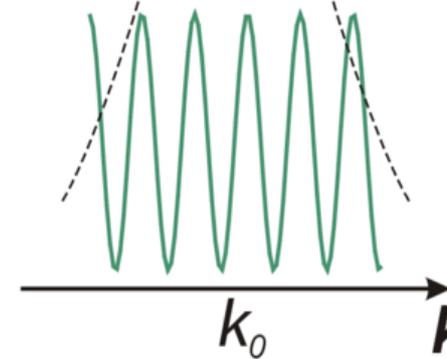
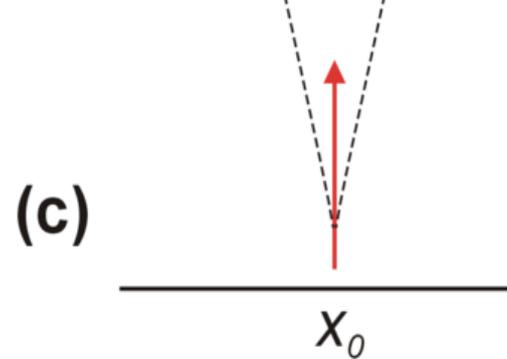
Onde



Paquet d'ondes



Particule localisée



x position

p impulsion, ou k vecteur d'onde

proportionnels : $p = \hbar k$

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$$

$\hbar = h/2\pi =$
quantum d'action (J.s)

Inégalité d'Heisenberg pour la position et l'impulsion

Inégalité d'Heisenberg pour la position et l'impulsion :

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$$

où ΔG est la dispersion (écart-type) sur la mesure de la grandeur G pour une population de particules :

$$\Delta G = \sqrt{\langle G^2 \rangle - \langle G \rangle^2}$$

non
exigible

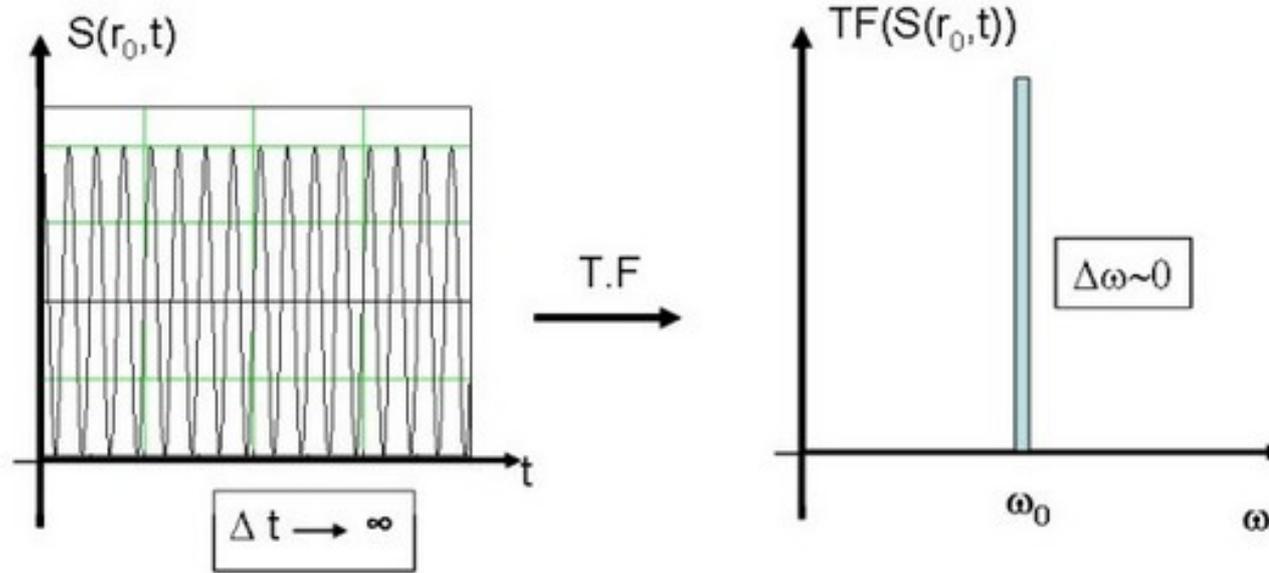
Interprétation :

- *on ne peut pas déterminer avec une précision simultanément grande, à la fois la position et l'impulsion d'une particule.*
- *il est impossible de préparer une particule dans un état où sa position et son impulsion sont simultanément arbitrairement bien définies.*

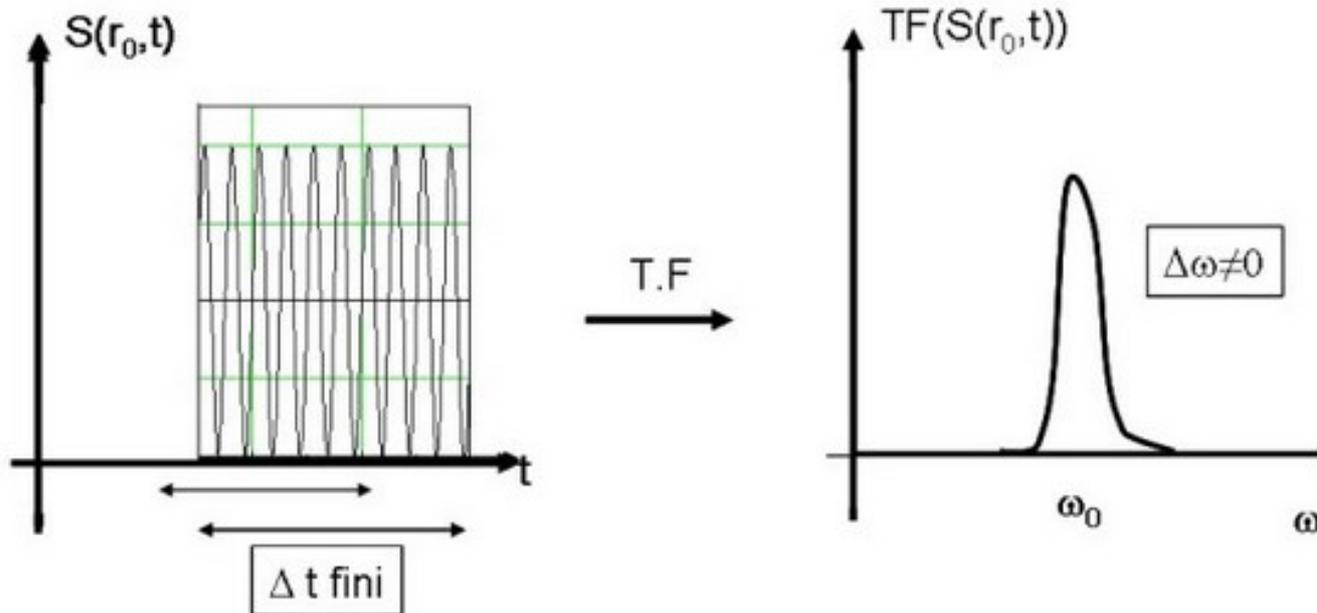
Se justifiera ultérieurement par : les opérateurs x et p ne commutent pas $[x,p]=i\hbar$

Inégalité d'Heisenberg pour l'énergie et le temps

onde



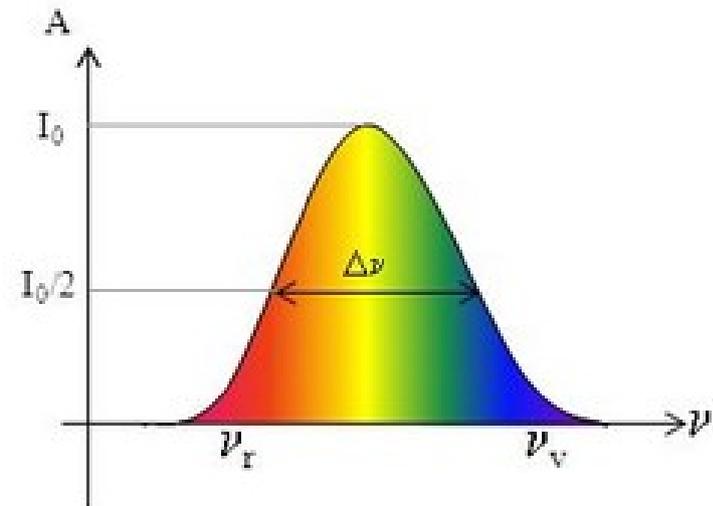
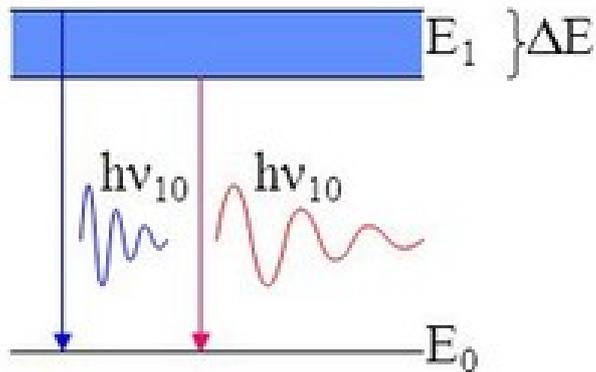
onde
tronquée



Rappel
 $E = h\nu = \hbar\omega$

Inégalité d'Heisenberg pour l'énergie et le temps

Largeur de raie naturelle
due à l'indétermination ΔE quantique sur l'énergie,
reliée au temps de vie τ du niveau d'énergie



$$\Delta E \cdot \tau \geq \hbar$$

Inégalité d'Heisenberg pour l'énergie et le temps

Inégalité d'Heisenberg pour l'énergie et le temps :

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar$$

*Attention cette inégalité n'a pas le même statut que la précédente :
en effet en physique quantique le temps n'est pas une observable
mais une variable*

Interprétation :

*la mesure de l'énergie est limitée en précision par le **temps**
caractéristique d'évolution du système étudié :*

plus il évolue vite, moins son énergie peut être déterminée précisément.

Retour sur le modèle de Bohr !

Réconciliation avec Maxwell, via les inégalités d'Heisenberg

« En mécanique quantique, un électron dans un atome (disons non excité par simplicité) passe son temps à émettre et réabsorber des photons. Pourquoi émet-il ces photons? Car **toute charge accélérée rayonne**. C'est une conséquence imparable et merveilleuse des **équations de Maxwell** (les ondes radio proviennent des courants alternatifs dans les antennes d'émission). Or l'électron, dans un atome non excité, a une vitesse nulle en moyenne, mais pas de façon permanente **à cause des relations d'incertitude de Heisenberg**. Il "passe donc son temps à changer de vitesse" et à rayonner, ce qui quantiquement veut dire émettre des photons. Mais il doit réabsorber ces photons ("réceptionner" ce rayonnement) car sinon il y aurait non conservation de l'énergie. **Pendant un temps Δt il peut émettre ainsi, puis réabsorber, un photon "virtuel" d'énergie ΔE telle que $\Delta E \times \Delta t = h$ soit un temps $\Delta t = h / \Delta E$.** Cet effet est fondamental et sa conséquence est mesurable dans la structure fine du spectre des atomes. C'est le célèbre "Déplacement de Lamb" des niveaux atomiques, où calculs théoriques et mesures expérimentales sont en accord à 10^{-12} ou 10^{-13} près.

Jean-Louis BASDEVANT, physicien, professeur à l'école Polytechnique.

Source : <http://www.maths-et-physique.net/article-3113016.html>

Des ondes de De Broglie à la fonction d'onde

- Les objets quantiques ne sont ni des particules, ni des ondes : on peut les nommer *particlondes* (Dirac) ou *quantons* (Balibar/Levy-Leblond)
- Abandon de la notion de trajectoire (propre aux particules) et donc d'orbite dans les atomes
- Abandon des ondes de De Broglie
 - notion d'*état dépendant du temps*, décrivant l'objet quantique : **la fonction d'onde $\Psi(r,t)$**
 - **elle contient toute l'information sur l'objet quantique**

La fonction d'onde Ψ

Fonction d'onde :

fonction mathématique décrivant la ou les particules du système, contenant l'information sur l'état du système. « Ondes » est à comprendre ici comme *ondes de probabilité*.

Par application sur la fonction d'onde d'opérateurs associés aux diverses grandeurs physiques, on peut prévoir les valeurs possibles de la mesure de ces grandeurs.

Principe de superposition :

Toute combinaison linéaire de fonctions d'onde est également une fonction d'onde possible.

La fonction d'onde Ψ

Fonction d'onde Ψ : **amplitude** de probabilité
(pas de signification physique : non mesurable)

son carré $|\Psi|^2$: **densité** de probabilité
(mesurable)

$$|\Psi(\vec{r})|^2 = \frac{dP(\vec{r})}{dV}$$

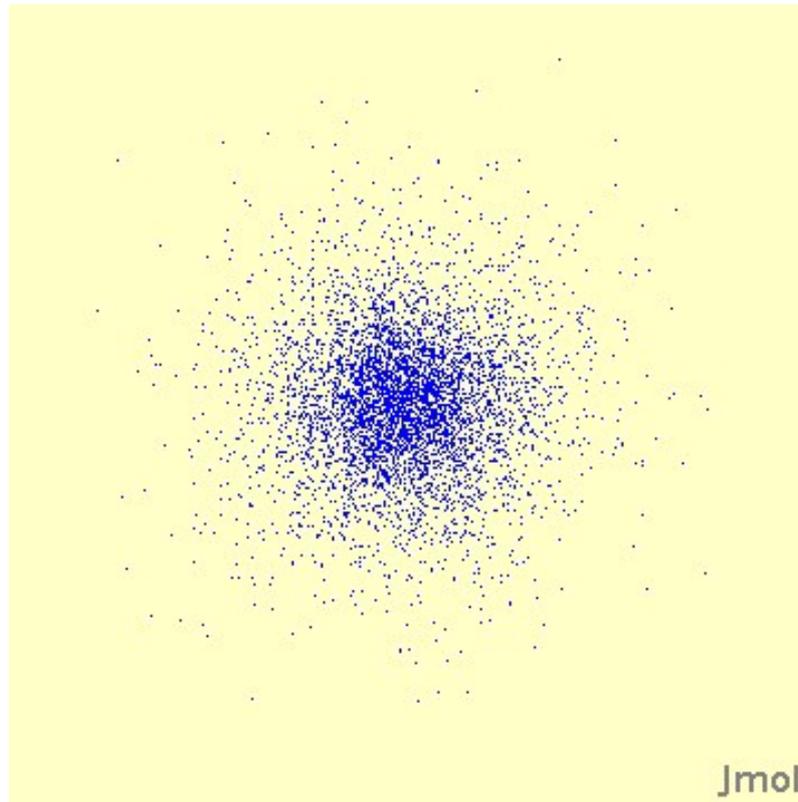
Normalisation de la fonction d'onde :

Ψ est une fonction de carré sommable : son intégrale de son module au carré, prise sur tout l'espace, converge.

En effet, la probabilité de trouver la (ou les) particules quelque part dans l'espace vaut 1 :

$$P = 1 = \int \int \int_{\text{espace}} |\Psi(\vec{r})|^2 dV$$

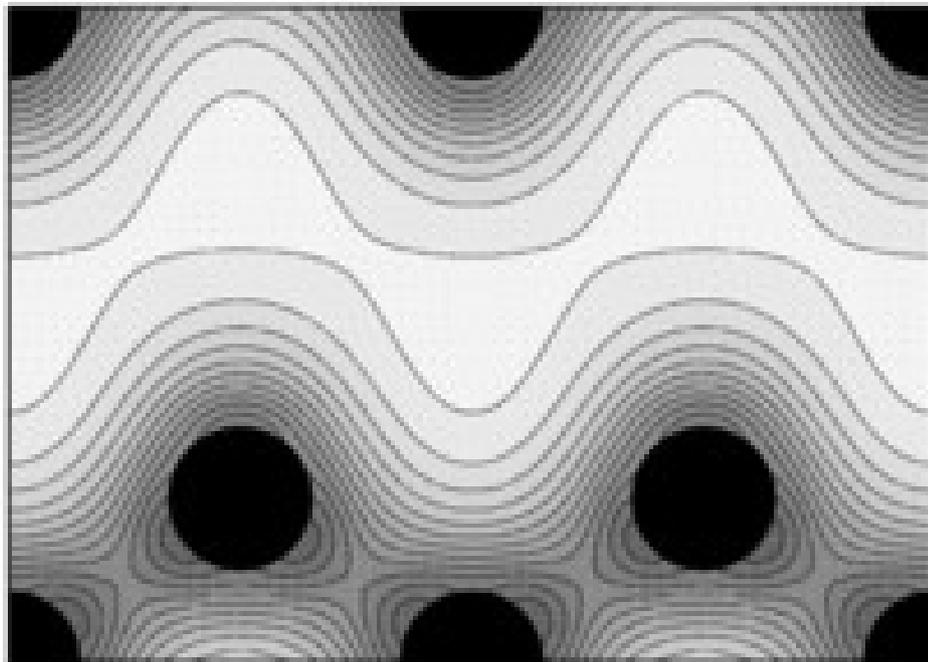
La fonction d'onde Ψ : exemple de l'atome d'hydrogène



Densité de probabilité $|\Psi|^2$ d'un électron d'énergie E_1
dans un atome d'hydrogène (état fondamental)

Source : site web Orbitron, Marc Winter
Université de Sheffield

La fonction d'onde et la densité de probabilité de présence



« courbes
de niveau » :

$$|\Psi|^2 = \text{Cte}$$

Carte de **densité électronique** =
densité de probabilité de présence des électrons $|\Psi|^2$

mesurable : établie par diffraction des Rayons X sur un
cristal de diamant

Maths : opérateurs, équation aux valeurs propres, fonctions propres, valeurs propres

Un opérateur agit sur un espace de fonctions :

$$\begin{aligned}\hat{O} : \mathcal{L} &\rightarrow \mathcal{L} \\ f &\rightarrow \hat{O}f = g\end{aligned}$$

Equation aux valeurs propres d'un opérateur :

$$\hat{O}f = \lambda f$$

- $f =$ *fonction propre* de l'opérateur
- $\lambda =$ *valeur propre* de l'opérateur
- *spectre* de l'opérateur = ensemble des valeurs propres (spectre de l'opérateur : discret ou continu)
- un opérateur peut avoir plusieurs valeurs propres et fonctions propres associées

La mesure en mécanique quantique

passage classique quantique, opérateurs

| Grandeur observable | Mécanique classique : fonction | Mécanique quantique : opérateur |
|---------------------|-----------------------------------|---|
| Position | x, y, z | $\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$ |
| Impulsion | $p = mv = m \frac{dr}{dt}$ | \hat{p} |
| | $p_x = mv_x = m \frac{dx}{dt}$ | $\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$ |
| | $p_y = mv_y = m \frac{dy}{dt}$ | $\hat{p}_y = -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}$ |
| | $p_z = mv_z = m \frac{dz}{dt}$ | $\hat{p}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial z}$ |

non exigible

à connaître

| | | |
|---------------------|--|---|
| Energie cinétique | $E_c = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{p^2}{2m}$ | $\hat{E} = \frac{\hat{p}^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta$ où Δ est le Laplacien $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ |
| Energie potentielle | E_p ou V | \hat{V} |
| Energie totale | $E_c + E_p$ | Hamiltonien $\hat{H} = \hat{E} + \hat{V}$ $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + \hat{V}$ |

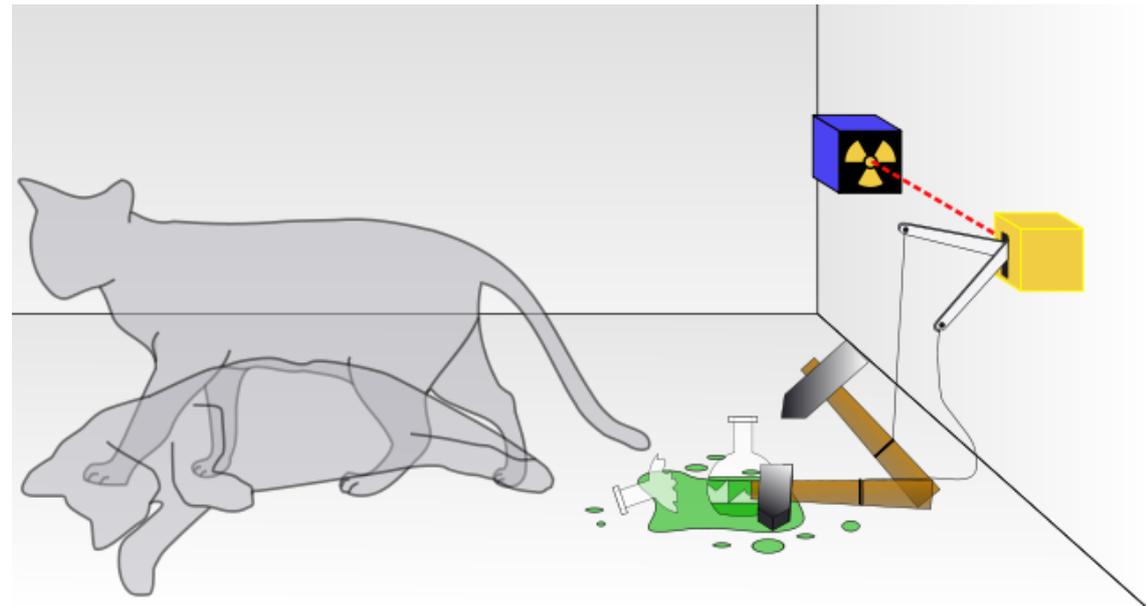
La mesure en mécanique quantique

la réduction du paquet d'ondes

- le résultat de la *mesure* d'une grandeur est l'une des *valeurs propres* de l'opérateur associé
- avant la mesure, le système est dans une *superposition d'états*
- après la mesure il est « tombé » dans un état propre : « *réduction du paquet d'ondes* »
- il est possible de calculer la probabilité de trouver chaque valeur propre
- il est impossible de prédire de façon déterministe le résultat d'une mesure particulière

Le chat de Schrödinger

Une « expérience de pensée »
illustrant la superposition quantique des fonctions d'onde
et le problème de la mesure
(« réduction du paquet d'ondes »)



Levée du paradoxe : **théorie de la décohérence**
chat = système macroscopique
Zeh et al.

L'équation de Schrödinger (1926)

E. Schrödinger. *An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules*. Phys. Rev. 28, 1049 - 1070 (1926) [Issue 6 –December 1926]



Erwin SCHRÖDINGER
(1887-1981)

physicien autrichien

Prix nobel de physique 1933

Opérateur Hamiltonien

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + \hat{V}$$

- \hat{H} opérateur linéaire. Pour un système donné, \hat{H} connu formellement. Il dépend :
- du potentiel \hat{V} du système (ex. particule libre, $V = 0$; ex. atome de H : $V(r)$ énergie potentielle d'interaction électrostatique entre le noyau et l'électron)
 - des dimensions du problème : à une, deux, trois dimensions (x ou x,y ou x,y,z de chaque particule)
 - des coordonnées de toutes les particules du système (car le Laplacien Δ et V en dépendent)

Pour chaque problème, il faut donc écrire un hamiltonien différent.

L'équation de Schrödinger dépendante du temps

On cherche les fonctions Ψ solutions de cette équation :

$$\hat{H}(t) |\Psi(t)\rangle = \frac{\hat{p}^2}{2m} |\Psi(t)\rangle + V(\vec{r}, t) |\Psi(t)\rangle = i\hbar \frac{d}{dt} |\Psi(t)\rangle$$

non exigible

Propriétés :

- équation différentielle (aux dérivées partielles).
- équation linéaire.
- toute combinaison linéaire de solutions est solution.

à connaître

Notation de Dirac : bra $| \rangle$ et ket $\langle |$

introduite par Paul Dirac pour faciliter l'écriture des équations de la mécanique quantique (notation non exigible, mais commode)

"ket" Ψ : vecteur de l'espace des états de la particule
 $|\Psi\rangle$ est tel que :

$$\langle \vec{r} | \Psi \rangle = \Psi(\vec{r})$$

"bra" Φ : vecteur de l'espace dual des états (espace dual : cf cours d'algèbre linéaire, non nécessaire ici !)

$\langle \Phi |$ est tel que :

$$\langle \Phi | \vec{r} \rangle = \Phi^*(\vec{r})$$

Produit scalaire des fonctions :

$$\langle \Phi | \Psi \rangle = \int \Phi^* \Psi dV$$

Pour des fonctions normalisées :

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = \int \Psi^* \Psi dV = 1$$

Pour des fonctions orthogonales entre elles :

$$\langle \Phi | \Psi \rangle = \int \Phi^* \Psi dV = 0$$

non
exigible

L'équation de Schrödinger indépendante du temps

On recherche des *états stationnaires* du système :
indépendants du temps (états d'énergie constante)

➤ **l'Hamiltonien est alors indépendant du temps**

Exemple : un atome d'hydrogène isolé, non soumis à
un champ variable

L'équation de Schrödinger indépendante du temps

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

$$\hat{H}\Psi = \frac{\hat{p}^2}{2m}\Psi + V\Psi = E\Psi$$

$$\hat{H}\Psi = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi + V\Psi = E\Psi$$

avec $\Psi = \Psi(\vec{r})$ où \vec{r} désigne le vecteur position de la particule ou l'ensemble des \vec{r}_i .

$$\hat{H}\Psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \Psi(\vec{r})}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi(\vec{r})}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi(\vec{r})}{\partial z^2} \right) + V\Psi = E\Psi$$

Propriété supplémentaire : équation aux valeurs propres (de l'opérateur Hamiltonien \hat{H}).

Ses solutions : couples (fonctions propres ; valeur propres)

- Solutions : fonctions propres (fonctions d'onde) $\Psi(\mathbf{r})$ associées aux valeurs propres (énergies) E .
- Il existe une infinité de solutions Ψ et d'énergies E .
- de l'équation $\hat{H}\Psi = E\Psi$ découle :

$$\int \int \int_{\text{espace}} \Psi^* \hat{H} \Psi dV = E$$

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = E$$

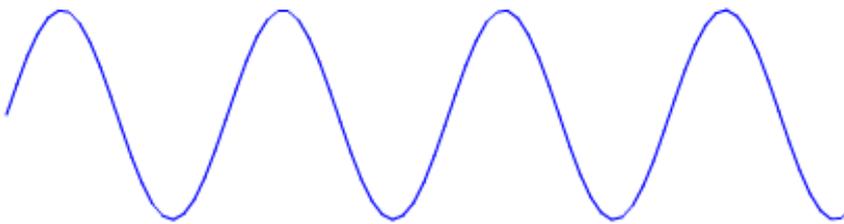
Exemple : particule libre

non
exigible

- potentiel $V = 0$ partout
- d'où l'équation de Schrödinger :

$$\hat{H}\Psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x)}{\partial x^2} = E\Psi$$

- fonctions d'onde = sinusoïdes : particule non localisée dans l'espace.



$$\tilde{\psi}(x) = \tilde{A}e^{ikx} + \tilde{B}e^{-ikx}$$

$$\psi(x) = A \cos(kx) + B \sin(kx)$$

avec \tilde{A} et \tilde{B} des constantes complexes, et $k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$.

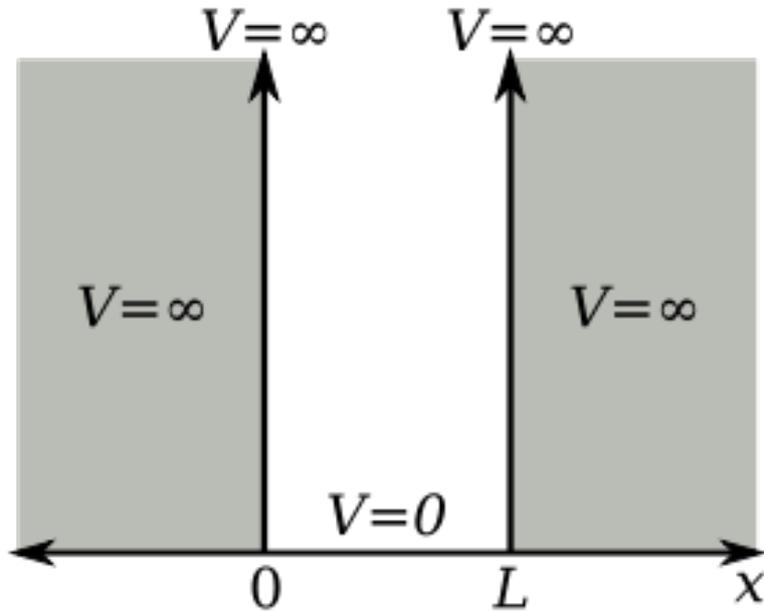
La version dépendante du temps de l'équation de Schrödinger donne comme solutions les ondes planes progressives :

$$\Psi = Ae^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)}$$

- MAIS une onde sinusoïdale est une fonction NON normalisable donc elle ne peut pas décrire une « vraie » particule !
- Une « vraie » particule se décrit par une **superposition** d'ondes sinusoïdales de fréquences différentes = **paquet d'ondes**.

Exemple : particule dans une boîte unidimensionnelle (puit de potentiel infini)

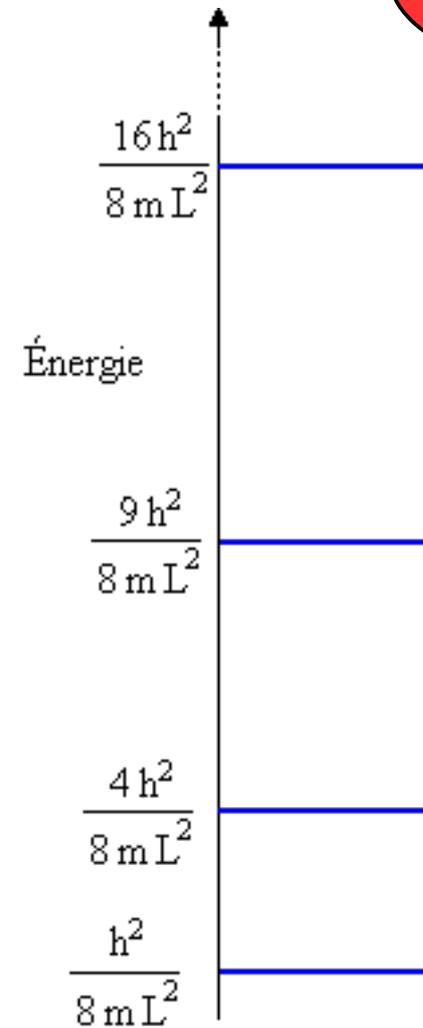
- puit de potentiel infini



- fonctions d'onde solutions :

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$$

$$E = \frac{n^2 \hbar^2}{2m}$$



énergies quantifiées

non exigible

Cas d'un système à plusieurs particules

- le potentiel, l'hamiltonien et donc les fonctions propres dépendent des coordonnées de toutes les particules

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \Psi(\vec{r}_i)$$

Exemple : atome à plusieurs électrons

(N=Z électrons pour un atome, neutre)

L'atome d'hydrogène et les ions hydrogénoïdes en physique quantique

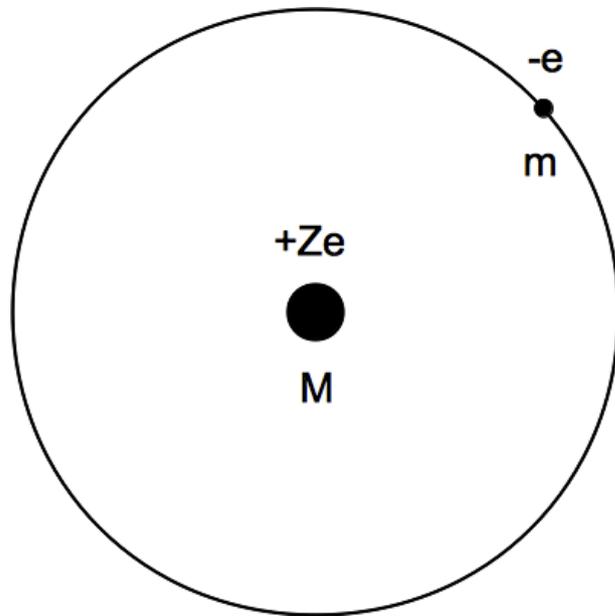
Atome de H : description du problème « à 2 corps »

Problème à deux corps : noyau (masse M) et un seul électron (masse m)

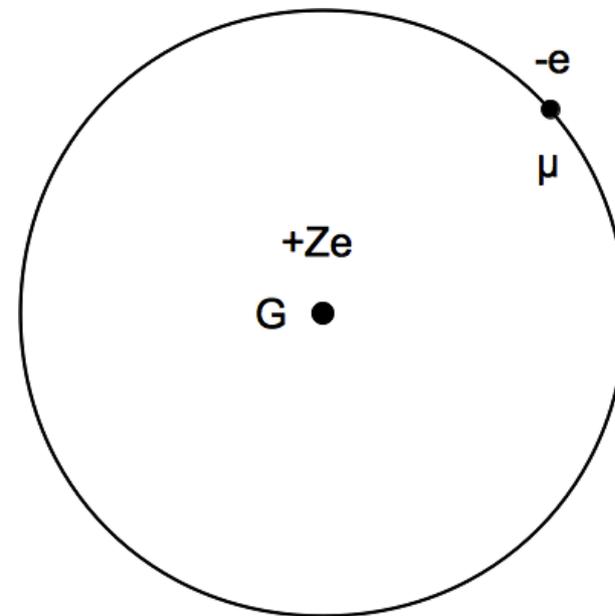
H : noyau = proton chargé $+e$

hydrogénoïdes : noyau chargé $+Ze$

Référentiel centré sur le centre de gravité du système noyau-électron : le problème est équivalent à celui d'une particule dite "réduite" tournant autour du centre de gravité, de masse réduite $\mu = \frac{mM}{m+M}$.



atome de H
ou ion hydrogénoïde



particule réduite équivalente

L'Hamiltonien : l'opérateur « Energie »

Cas de H et des ions hydrogénoïdes

Energie totale : E_c (électron) + V (interaction électrostatique électron-noyau)
Energie potentielle V de l'atome d'Hydrogène :

$$\hat{V} = V = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Energie potentielle V d'un ion hydrogénoïde :

$$\hat{V} = V = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Potentiel central (dépend de la distance r au noyau) donc il est plus commode de travailler avec les coordonnées sphériques (r, θ, ϕ)

Hamiltonien de H et des ions hydrogénoïdes

Atome d'hydrogène :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Ions hydrogénoïdes :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

μ étant la masse de la particule réduite.

Equation de Schrödinger de H et des ions hydrogénoïdes

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

Atome d'hydrogène :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta\psi - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}\psi = E\psi$$

Ions hydrogénoïdes :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta\psi - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}\psi = E\psi$$

où $\psi = \psi(\vec{r})$ et $\vec{r}(r, \theta, \phi)$

Introduction des nombres quantiques orbitaux n, l, m

à
connaître

On recherche les états liés du système (*i.e.* d'énergie négative) et des solutions physiquement acceptables (qui s'annulent à l'infini)(normables), ce qui fait apparaître le n nombre quantique principal n . $n \in \mathbb{N}^*$.

Par ailleurs, on recherche des solutions qui soient non seulement fonctions propres de \hat{H} mais aussi de l'opérateur moment cinétique \hat{L}^2 et sa composante \hat{L}_z (c'est possible car \hat{H} commute avec ces deux opérateurs \hat{L}^2 et \hat{L}_z : en effet $V(r)$ et donc \hat{H} est invariant par toute rotation autour de O).

Cela amène à introduire le nombre quantique secondaire l et le nombre quantique magnétique m_l (aussi noté m).

l et m sont des nombres quantiques qui apparaissent dans les fonctions propres de ces deux opérateurs, nommées *harmoniques sphériques* $Y_l^m(\theta, \phi)$ (cf. *infra*).

$$\hat{L}^2 Y_l^m = l(l+1)\hbar^2 Y_l^m$$

$$\hat{L}_z Y_l^m = m_l \hbar Y_l^m$$

non
exigible

Nombres quantiques orbitaux n, l, m

à
connaître

Nombres quantiques orbitaux :

nombre quantique principal n : $n \in \mathbb{N}^*$.

nombre quantique secondaire l : $0 \leq l \leq n - 1$. l prend n valeurs.

nombre quantique magnétique m_l : $-l \leq m_l \leq l$. m_l prend $(2l + 1)$ valeurs.

Solutions de l'E.S. : fonctions propres = Orbitales Atomiques

- Fonctions propres $\psi(r, \theta, \varphi)$
nommées « **Orbitales Atomiques** »
par référence aux « orbites » des anciennes modélisations de l'atome.
- Elles constituent la **partie « spatiale »** ou « **orbitale** » de la fonction d'onde totale
(on verra plus loin qu'il y a une autre partie)
« spatiale » car dépendant des 3 coordonnées d'espace.

Peut-on « voir » une Orbitale Atomique ?

« On a vu » ?
La fonction d'onde
(ici une OA)
n'est pas une observable,
mais son module au carré l'est
(densité de probabilité
de présence)

FUTURA SCIENCES Explorer Vidéos Photos Experts Forum

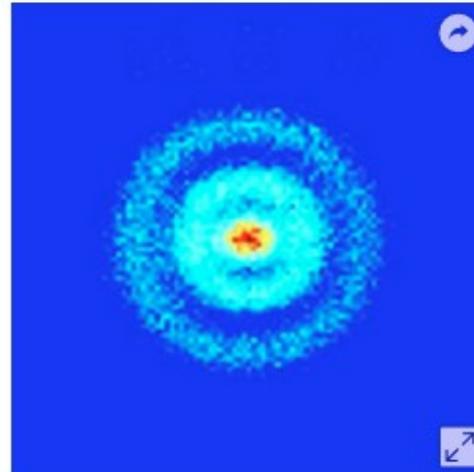
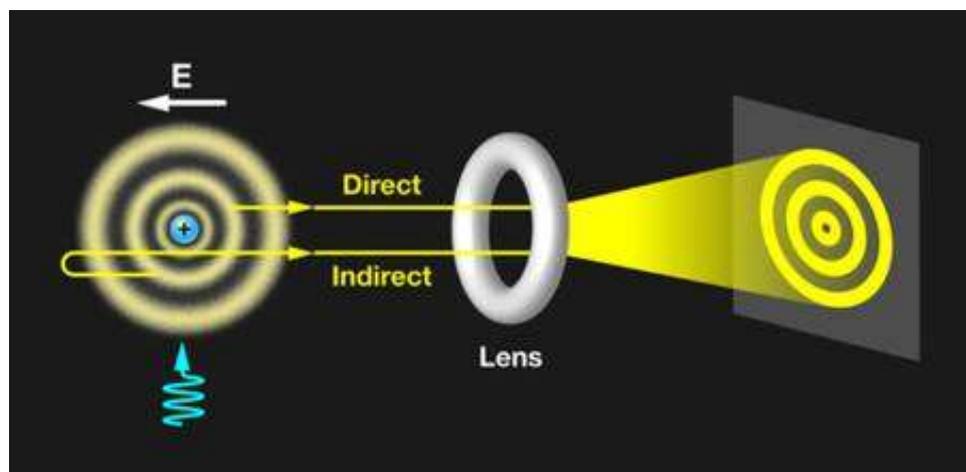
— SCIENCES —

On a vu l'orbitale atomique d'un électron au microscope

ACTUALITÉ ↑ Classé sous : PHYSIQUE, ÉLECTRON, ATOME DE RYDBERG

Laurent Sacco, Futura-Sciences Publié le 30/05/2013

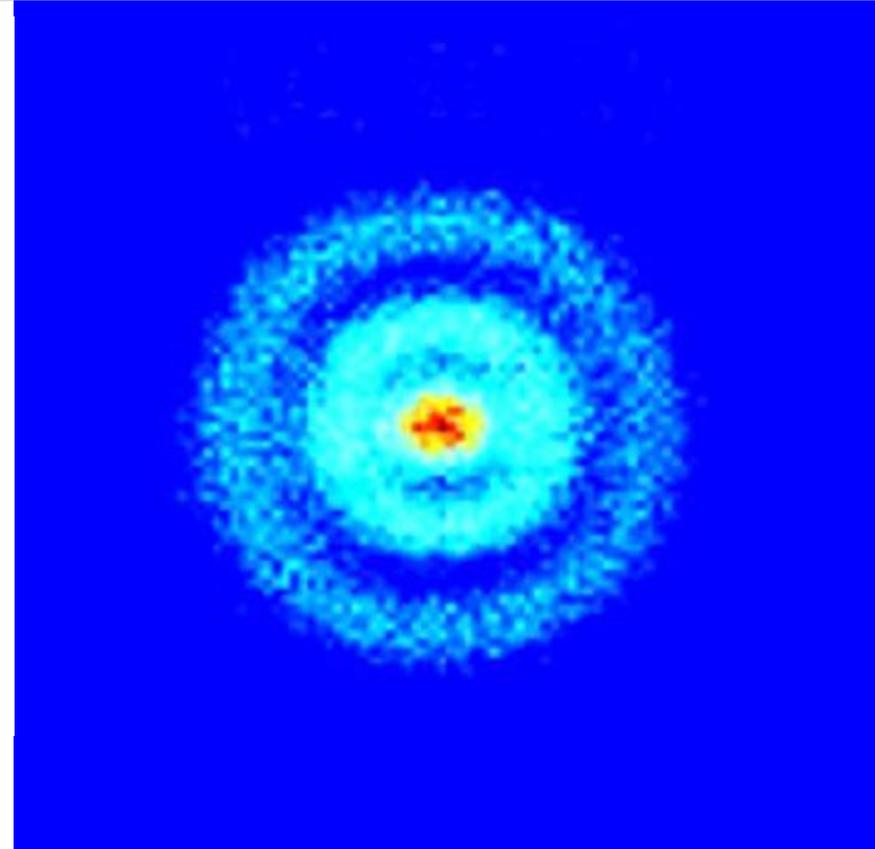
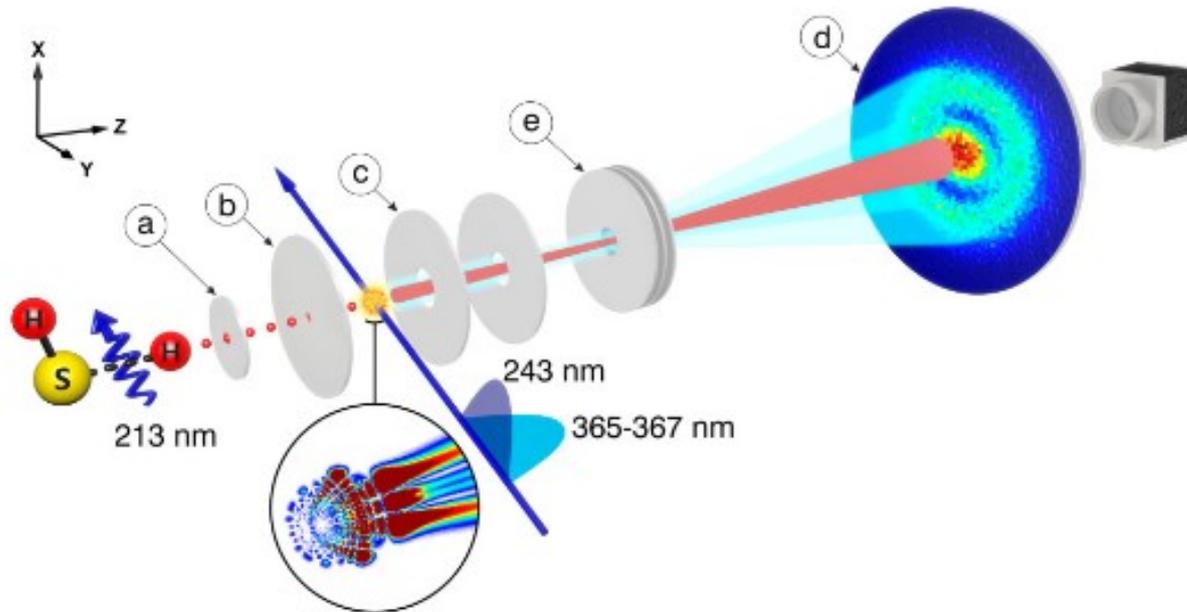
Heisenberg a trouvé la clé des équations de la mécanique quantique en rejetant le concept de trajectoire pour un électron dans un atome d'hydrogène. Des chercheurs viennent de montrer qu'il est tout de même possible d'obtenir une image de la fonction d'onde associée à l'orbitale atomique de cet électron, grâce à la microscopie de photoionisation.



Stodolna et al.,
Physical Review Letters,
2013

Voici l'image obtenue sur un écran à l'aide de capteurs dans le cadre de l'expérience de microscopie de photoionisation avec un atome d'hydrogène. On voit clairement les oscillations dans les densités de probabilité de présence correspondant à des orbitales atomiques. © Stodolna et al., Physical Review Letters

Ce qui a été vraiment observé



Expérience de photoionisation :

les chercheurs ont réalisé une expérience où, via l'action d'un champ électrique, on peut déceler les **oscillations de la densité de probabilité de l'électron** dans un état peu lié nommé état de Stark.

Stodolna et al., Physical Review Letters, 2013

<https://physics.aps.org/featured-article-pdf/10.1103/PhysRevLett.110.213001>

Fonctions propres : Orbitales Atomiques

Définition : orbitale atomique

Une fonction propre de H , solution de l'ES, est appelée orbitale atomique : elle représente la partie spatiale (orbitale) de la fonction d'onde complète.

Forme mathématique générale des OAs

La résolution permet de séparer les variables : cela signifie que les solutions s'écrivent comme produit d'une fonction R dépendant de r et d'une fonction Y dépendant de θ et ϕ .

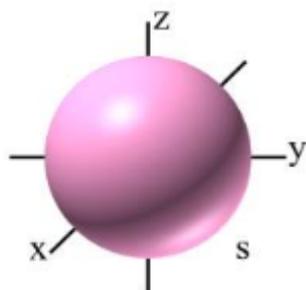
$$\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \phi)$$

Partie radiale $R(r)$: dépendance de ψ par rapport à la *distance* r au noyau

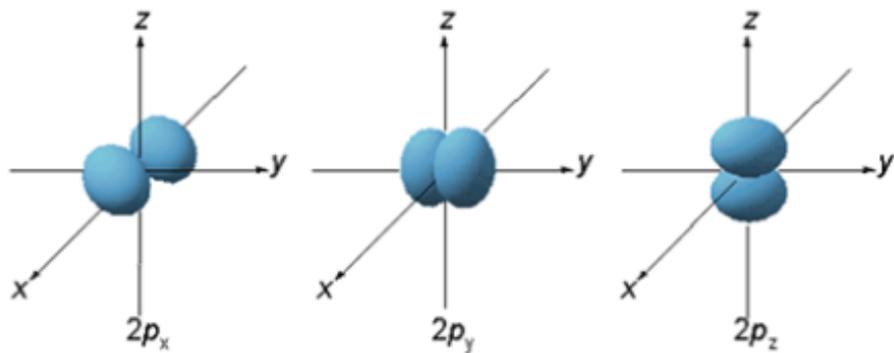
Partie angulaire $Y(\theta, \varphi)$: dépendance de ψ par rapport à la *direction* de l'espace

Allure des orbitales atomiques

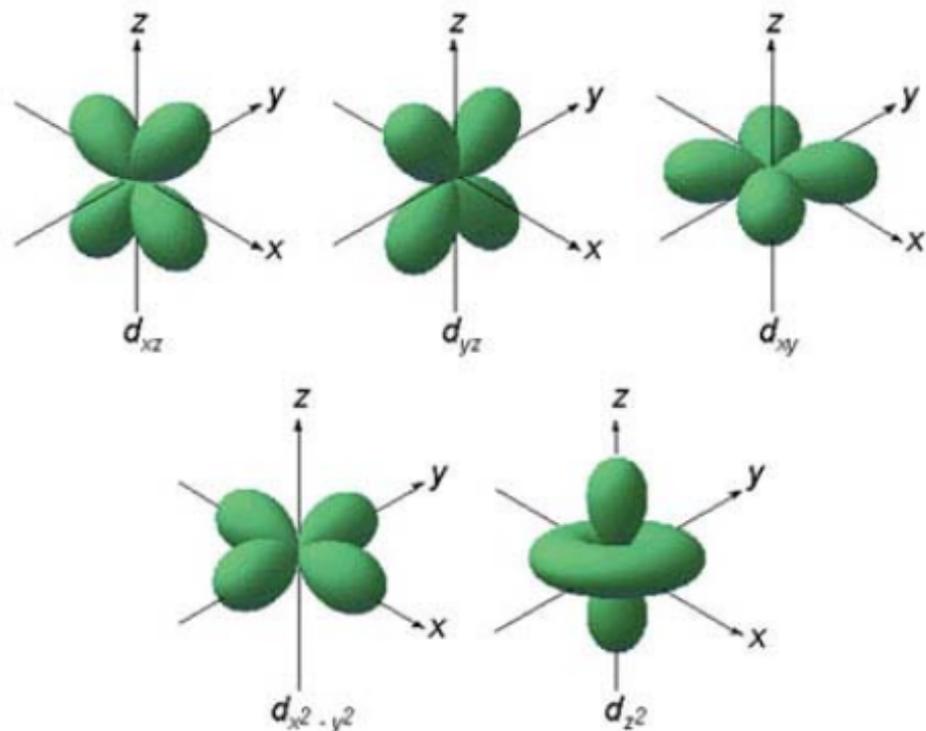
Orbitale s :



Orbitales p :



Orbitales d :



explication des notations s, p, d : *cf. infra*

Parties radiales et angulaires

Dépendance des parties radiale et angulaire vis à vis des nombres quantiques :

$R_{nl}(r)$: partie radiale = (polynôme de degré $n-1$ en r) * $\exp(-\frac{Zr}{na_0})$.

$Y_l^m(\theta, \varphi)$: partie angulaire = (polynôme de degré l en $\sin \theta$ ou $\cos \theta$) * $\exp(im\varphi)$

Remarque : R dépend de l par le polynôme en r qui diffère suivant l

Partie radiale $R_{nl}(r)$:

$$R_{nl}(r) = \sqrt{\left(\frac{2Z}{na_\mu}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]} e^{-Zr/na_\mu} \left(\frac{2Zr}{na_\mu}\right)^l L_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{2Zr}{na_\mu}\right)}$$

où :

$$L_{n-l-1}^{2l+1}$$

sont des polynômes nommés polynômes de Laguerre.

$$a_\mu = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{\mu e^2} = \frac{m_e}{\mu} a_0$$

formules non
exigibles

Exemples de partie radiales : cf Annexe 2.A

Partie angulaire $Y_l^m(\theta, \varphi)$:

Ce sont des fonctions nommées *Harmoniques Sphériques*.

$$Y_l^m(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{2 \cdot (l-m)!}{(l+m)!}} \cdot P_l^m(\cos \theta) \cdot e^{im\varphi}$$

où : $P_l^m(\cos \theta)$ sont des polynômes nommés polynômes de Legendre.

Propriétés des fonctions propres (OA)

Propriétés :

- les fonctions propres sont normalisées. Elles tendent vers zéro quand r tend vers l'infini.
R et Y sont chacune normalisées.
- les fonctions propres sont orthogonales entre elles.
- l'ensemble des fonctions propres forme une base de fonctions orthonormales ^a.

a. cf. cours d'algèbre linéaire

Orbitales atomiques de H et des hydrogénoïdes

$$\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \varphi)$$

$R_{nl}(r)$ partie radiale

$Y_l^m(\theta, \varphi)$ partie angulaire

extrait de tables

| n | l | m | Notation | Wave function | Energy (Ry) | Degeneracy (n^2) | |
|-----|---------|----------------------------------|--|---|-------------------|----------------------|---|
| 1 | 0 | 0 | 1s | $\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-Zr/a_0}$ | $-Z^2$ | 1 | |
| 2 | 0 | 0 | 2s | $\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{\sqrt{32\pi}} \left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right) e^{-Zr/2a_0}$ | $-\frac{Z^2}{4}$ | 4 | |
| | | 1 | 0 | 2p ₀ | | | $\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{\sqrt{32\pi}} \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/2a_0} \cos \theta$ |
| | | 1 | ± 1 | 2p _{± 1} | | | $\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{\sqrt{64\pi}} \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/2a_0} \sin \theta e^{\pm i\varphi}$ |
| 3 | 0 | 0 | 3s | $\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{81\sqrt{3\pi}} \left[27 - 18\frac{Zr}{a_0} + 2\left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2\right] e^{-Zr/3a_0}$ | $-\frac{Z^2}{9}$ | 9 | |
| | | 1 | 0 | 3p ₀ | | | $\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{81\sqrt{\pi}} \frac{\sqrt{2}}{\pi} \left[6\frac{Zr}{a_0} - \left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2\right] e^{-Zr/3a_0} \cos \theta$ |
| | | 1 | ± 1 | 3p _{± 1} | | | $\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{81\sqrt{\pi}} \left[6\frac{Zr}{a_0} - \left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2\right] e^{-Zr/3a_0} \sin \theta e^{\pm i\varphi}$ |
| 2 | 0 | 0 | 3d ₀ | $\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{81\sqrt{6\pi}} \left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2 e^{-Zr/3a_0} (3\cos^2 \theta - 1)$ | $-\frac{Z^2}{9}$ | 9 | |
| | | 2 | ± 1 | 3d _{± 1} | | | $\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2 e^{-Zr/3a_0} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\varphi}$ |
| | | 2 | ± 2 | 3d _{± 2} | | | $\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{162\sqrt{\pi}} \left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2 e^{-Zr/3a_0} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\varphi}$ |
| 4 | 0 | 0 | 4s | $\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{1536\sqrt{\pi}} \left[192 - 144\frac{Zr}{a_0} + 24\left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2 - \left(\frac{Zr}{a_0}\right)^3\right] e^{-Zr/4a_0}$ | $-\frac{Z^2}{16}$ | 16 | |
| | | 1 | 0 | 4p ₀ | | | $\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{2560\sqrt{\pi}} \frac{\sqrt{5}}{\pi} \left[80\frac{Zr}{a_0} - 20\left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2 + \left(\frac{Zr}{a_0}\right)^3\right] e^{-Zr/4a_0} \cos \theta$ |
| | | 1 | ± 1 | 4p _{± 1} | | | $\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{2560\sqrt{\pi}} \frac{\sqrt{5}}{2\pi} \left[80\frac{Zr}{a_0} - 20\left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2 + \left(\frac{Zr}{a_0}\right)^3\right] e^{-Zr/4a_0} \sin \theta e^{\pm i\varphi}$ |
| 2 | 0 | 0 | 4d ₀ | $\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{3062\sqrt{\pi}} \left[12\left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2 - \left(\frac{Zr}{a_0}\right)^3\right] e^{-Zr/4a_0} (3\cos^2 \theta - 1)$ | $-\frac{Z^2}{16}$ | 16 | |
| | | 2 | ± 1 | 4d _{± 1} | | | $\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{1536\sqrt{2\pi}} \frac{\sqrt{3}}{2\pi} \left[12\left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2 - \left(\frac{Zr}{a_0}\right)^3\right] e^{-Zr/4a_0} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\varphi}$ |
| | | 2 | ± 2 | 4d _{± 2} | | | $\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{3072\sqrt{2\pi}} \frac{\sqrt{3}}{2\pi} \left[12\left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2 - \left(\frac{Zr}{a_0}\right)^3\right] e^{-Zr/4a_0} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\varphi}$ |
| 3 | 0 | 0 | 4f ₀ | $\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{3072\sqrt{5\pi}} \left(\frac{Zr}{a_0}\right)^3 e^{-Zr/4a_0} (5\cos^3 \theta - 3\cos \theta)$ | $-\frac{Z^2}{16}$ | 16 | |
| | | 3 | ± 1 | 4f _{± 1} | | | $\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{6144\sqrt{5\pi}} \frac{\sqrt{3}}{5\pi} \left(\frac{Zr}{a_0}\right)^3 e^{-Zr/4a_0} \sin \theta (5\cos^2 \theta - 1) e^{\pm i\varphi}$ |
| | | 3 | ± 2 | 4f _{± 2} | | | $\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{3072\sqrt{2\pi}} \frac{\sqrt{3}}{2\pi} \left(\frac{Zr}{a_0}\right)^3 e^{-Zr/4a_0} \sin^2 \theta \cos \theta e^{\pm 2i\varphi}$ |
| 3 | ± 3 | 4f _{± 3} | $\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{6144\sqrt{\pi}} \left(\frac{Zr}{a_0}\right)^3 e^{-Zr/4a_0} \sin^3 \theta e^{\pm 3i\varphi}$ | | | | |

* All the wave functions are written with a positive phase factor.

Orbitales atomiques : partie radiale $R_{nl}(r)$

Partie radiale $R_{nl}(r)$

Attention !

Dans ce tableau est donné $P_{nl}(r)$

(polynômes de Laguerre) tels que :

$$R_{nl}(r) = P_{nl}(r)/r$$

formule non exigible

extrait de tables

Radial Wave Functions in Hydrogen

| n | l | $P_{nl}(r)$ |
|-----|-----|---|
| 1 | 0 | $\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} 2re^{-Zr/a_0}$ |
| 2 | 0 | $\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{\sqrt{2}} r \left(1 - \frac{Zr}{2a_0}\right) e^{-Zr/2a_0}$ |
| 2 | 1 | $\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{2\sqrt{6}} \frac{Zr^2}{a_0} e^{-Zr/2a_0}$ |
| 3 | 0 | $\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{2}{3\sqrt{3}} r \left[1 - \frac{2Zr}{3a_0} + \frac{2}{27} \left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2\right] e^{-Zr/3a_0}$ |
| 3 | 1 | $\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{8}{27\sqrt{6}} \frac{Zr^2}{a_0} \left(1 - \frac{Zr}{6a_0}\right) e^{-Zr/3a_0}$ |
| 3 | 2 | $\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{4}{81\sqrt{30}} \frac{Z^2 r^3}{a_0^2} e^{-Zr/3a_0}$ |
| 4 | 0 | $\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{r}{4} \left[1 - \frac{3Zr}{4a_0} + \frac{1}{8} \left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2 - \frac{1}{192} \left(\frac{Zr}{a_0}\right)^3\right] e^{-Zr/4a_0}$ |
| 4 | 1 | $\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{16\sqrt{3}} \frac{5Zr^2}{a_0} \left[1 - \frac{Zr}{4a_0} + \frac{1}{80} \left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2\right] e^{-Zr/4a_0}$ |
| 4 | 2 | $\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{64\sqrt{5}} \frac{Z^2 r^3}{a_0^2} \left(1 - \frac{Zr}{12a_0}\right) e^{-Zr/4a_0}$ |
| 4 | 3 | $\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{768\sqrt{35}} \frac{Z^3 r^4}{a_0^3} e^{-Zr/4a_0}$ |

$$P_{nl}(r) = \sqrt{\frac{(n-l-1)! Z}{n^2 [(n+l)!]^3 a_0}} \left(\frac{2Zr}{na_0}\right)^{l-1} e^{-Zr/na_0} L_{n-l}^{2l+1} \left(\frac{2Zr}{na_0}\right)$$

Orbitales atomiques : partie angulaire = harmoniques sphériques $Y_l^m(\theta, \varphi)$

Partie angulaire :
fonctions

« Harmoniques sphériques »

$$Y_l^m(\theta, \varphi)$$

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = \sqrt{(-1)^{m+|m|}} \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} \sqrt{\frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} P_{l,|m|}(\cos \theta) e^{im\varphi}$$

où P est un polynôme de Legendre

formule non exigible

Spherical Harmonics*

| l | m | $r^l Y_{lm}(x, y, z)$ | $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ |
|-----|---------|--|--|
| 0 | 0 | $\sqrt{\frac{1}{4\pi}}$ | $\sqrt{\frac{1}{4\pi}}$ |
| 1 | 0 | $\sqrt{\frac{3}{4\pi}} z$ | $\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$ |
| 1 | ± 1 | $\mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} (x \pm iy)$ | $\mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\varphi}$ |
| 2 | 0 | $\sqrt{\frac{5}{4\pi}} \sqrt{\frac{1}{4}} (3z^2 - r^2)$ | $\sqrt{\frac{5}{4\pi}} \sqrt{\frac{1}{4}} (3 \cos^2 \theta - 1)$ |
| 2 | ± 1 | $\mp \sqrt{\frac{5}{4\pi}} \sqrt{\frac{3}{2}} z(x \pm iy)$ | $\mp \sqrt{\frac{5}{4\pi}} \sqrt{\frac{3}{2}} \cos \theta \sin \theta e^{\pm i\varphi}$ |
| 2 | ± 2 | $\sqrt{\frac{5}{4\pi}} \sqrt{\frac{3}{8}} (x \pm iy)^2$ | $\sqrt{\frac{5}{4\pi}} \sqrt{\frac{3}{8}} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\varphi}$ |
| 3 | 0 | $\sqrt{\frac{7}{4\pi}} \sqrt{\frac{1}{4}} z(5z^2 - 3r^2)$ | $\sqrt{\frac{7}{4\pi}} \sqrt{\frac{1}{4}} (2 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta \sin^2 \theta)$ |
| 3 | ± 1 | $\mp \sqrt{\frac{7}{4\pi}} \sqrt{\frac{3}{16}} (x \pm iy)(5z^2 - r^2)$ | $\mp \sqrt{\frac{7}{4\pi}} \sqrt{\frac{3}{16}} (4 \cos^2 \theta \sin \theta - \sin^3 \theta) e^{\pm i\varphi}$ |
| 3 | ± 2 | $\sqrt{\frac{7}{4\pi}} \sqrt{\frac{15}{8}} z(x \pm iy)^2$ | $\sqrt{\frac{7}{4\pi}} \sqrt{\frac{15}{8}} \cos \theta \sin^2 \theta e^{\pm 2i\varphi}$ |
| 3 | ± 3 | $\mp \sqrt{\frac{7}{4\pi}} \sqrt{\frac{5}{16}} (x \pm iy)^3$ | $\mp \sqrt{\frac{7}{4\pi}} \sqrt{\frac{5}{16}} \sin^3 \theta e^{\pm 3i\varphi}$ |
| 4 | 0 | $\sqrt{\frac{9}{4\pi}} \sqrt{\frac{1}{64}} (35z^4 - 30z^2r^2 + 3r^4)$ | $\sqrt{\frac{9}{4\pi}} \sqrt{\frac{1}{64}} (35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3)$ |
| 4 | ± 1 | $\mp \sqrt{\frac{9}{4\pi}} \sqrt{\frac{5}{16}} (x \pm iy)(7z^3 - 3zr^2)$ | $\mp \sqrt{\frac{9}{4\pi}} \sqrt{\frac{5}{16}} \sin \theta (7 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta) e^{\pm i\varphi}$ |
| 4 | ± 2 | $\sqrt{\frac{9}{4\pi}} \sqrt{\frac{5}{32}} (x \pm iy)^2 (7z^2 - r^2)$ | $\sqrt{\frac{9}{4\pi}} \sqrt{\frac{5}{32}} \sin^2 \theta (7 \cos^2 \theta - 1) e^{\pm 2i\varphi}$ |
| 4 | ± 3 | $\mp \sqrt{\frac{9}{4\pi}} \sqrt{\frac{35}{16}} z(x \pm iy)^3$ | $\mp \sqrt{\frac{9}{4\pi}} \sqrt{\frac{35}{16}} \sin^3 \theta \cos \theta e^{\pm 3i\varphi}$ |
| 4 | ± 4 | $\sqrt{\frac{9}{4\pi}} \sqrt{\frac{35}{128}} (x \pm iy)^4$ | $\sqrt{\frac{9}{4\pi}} \sqrt{\frac{35}{128}} \sin^4 \theta e^{\pm 4i\varphi}$ |

* In spectroscopic notation, functions that are proportional to Y_{lm} with $l = 0, 1, 2, 3, \dots$ are called s, p, d, f, ... functions.

Couches et sous-couches

Définitions :

Couche : ensemble d'orbitales atomiques ayant même valeur de n , donc même énergie.

Sous-couche : ensemble d'orbitales atomiques ayant même valeur de l .

| | | | | |
|--------------------------------|---|---|---|---|
| nombre quantique principal n | 1 | 2 | 3 | 4 |
| couche | K | L | M | N |

TABLE 2.2 – Nomenclature des couches électroniques (niveaux d'énergie)

| | | | | |
|---------------------------------|---|---|---|---|
| nombre quantique secondaire l | 0 | 1 | 2 | 3 |
| sous-couche | s | p | d | f |

TABLE 2.3 – Nomenclature des sous-couches

Notation des OAs

OA et nombres quantiques n, l, m_l

Notation des OAs :

$$n(l)_m$$

où (l) est à remplacer par une lettre symbolisant le nombre quantique secondaire

| n | l | m_l | OA |
|--------------|------------------|--|--|
| 1 (couche K) | 0 (orbitale 1s) | 0 | 1s |
| 2 (couche L) | 0 (orbitale 2s) | 0 | 2s |
| | | 1 (orbitales 2p) | $\begin{cases} -1 & 2p_{-1} \\ 0 & 2p_0 \\ 1 & 2p_1 \end{cases}$ |
| 3 (couche M) | 0 (orbitale 3s) | 0 | 3s |
| | | 1 (orbitales 3p) | $\begin{cases} -1 & 3p_{-1} \\ 0 & 3p_0 \\ 1 & 3p_1 \end{cases}$ |
| | 2 (orbitales 3d) | $\begin{cases} -2 & 3d_{-2} \\ -1 & 3d_{-1} \\ 0 & 3d_0 \end{cases}$ | |
| | | $\begin{cases} 1 & 3d_1 \\ 2 & 3d_2 \end{cases}$ | |

OA à valeurs dans \mathbb{R} ou \mathbb{C} ?

Problème : beaucoup d'OA sont à valeurs dans \mathbb{C} !

- exemple : $2p_1$ et $2p_{-1}$
 - plus généralement : à cause du $e^{im\varphi}$
- on préfère utiliser une **superposition** bien choisie qui soit à valeurs dans \mathbb{R} (pour pouvoir tracer les OA)

Cas de $2p_1$ et $2p_{-1}$

(à valeurs dans \mathbb{C})

on les combine pour former des
OA à valeurs dans \mathbb{R} : $2p_x$ et $2p_y$

$2p_0 = 2p_z$ est, elle, à valeurs dans \mathbb{R} .

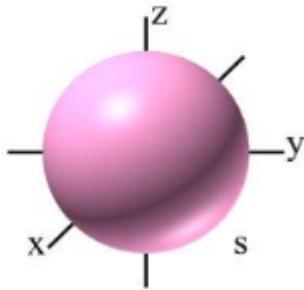
$$2p_x = \frac{1}{\sqrt{2}}(2p_1 + 2p_{-1})$$

$$2p_y = \frac{1}{i\sqrt{2}}(2p_1 - 2p_{-1})$$

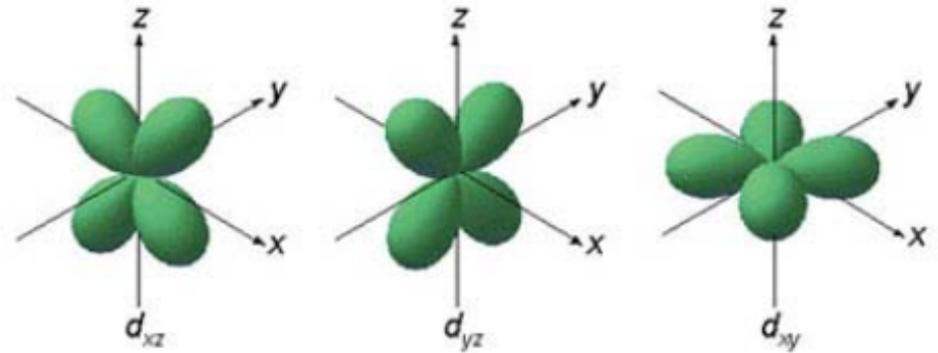
$$2p_z = 2p_0$$

Orbitales Atomiques de H et des hydrogénoïdes

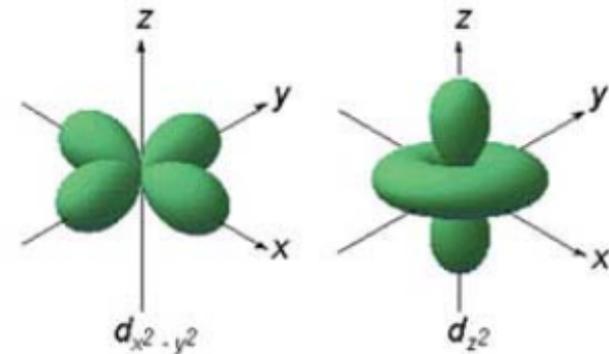
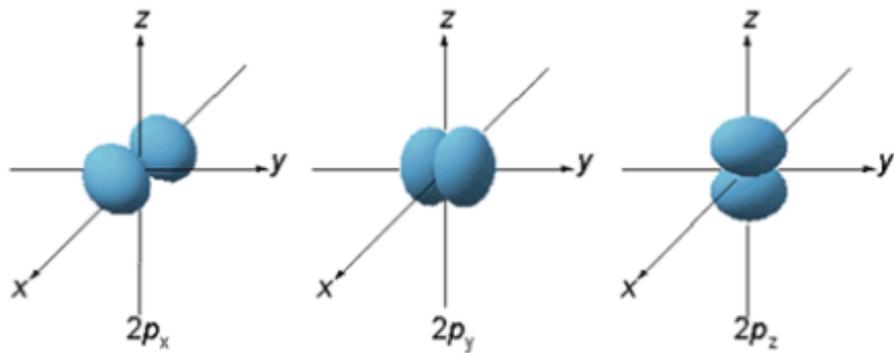
Orbitale s :



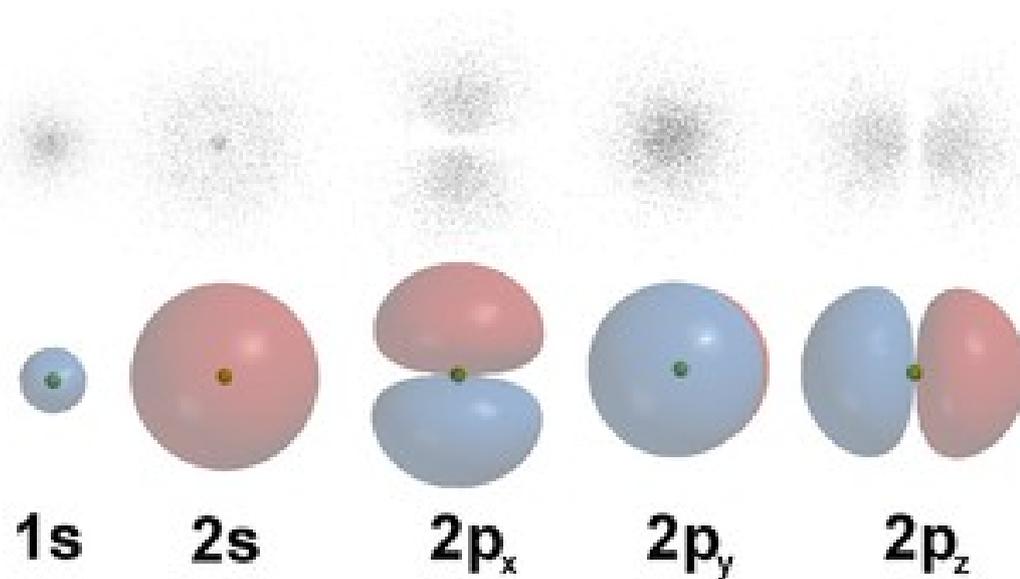
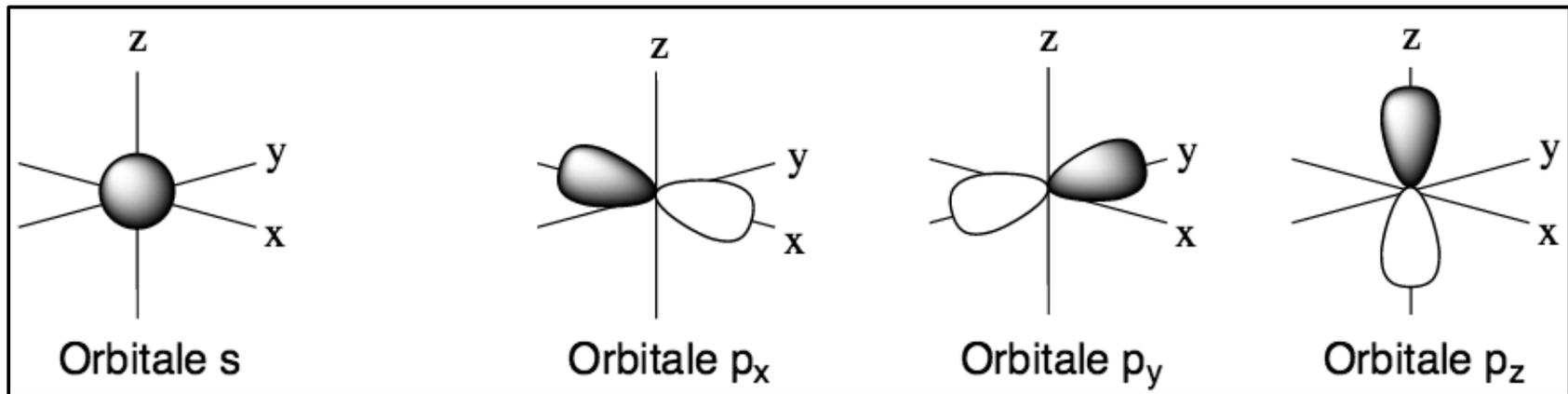
Orbitales d :



Orbitales p :

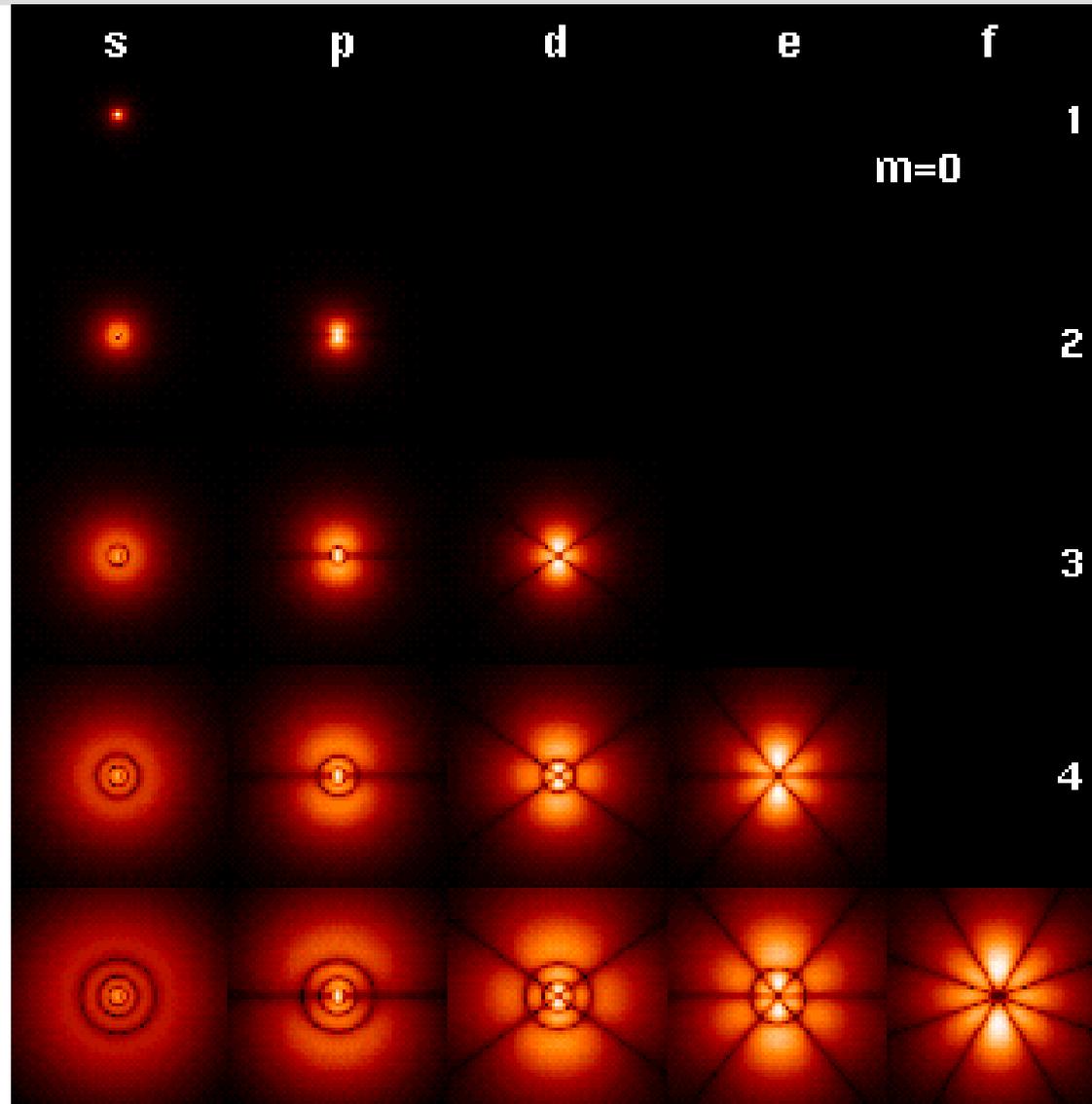


Orbitales Atomiques de H et des hydrogénoïdes



les premières orbitales atomiques
($n=1$ et $n=2$)

Orbitales Atomiques de H et des hydrogénoïdes



allure de la densité électronique des
OAs pour $n=1$ à 5 et $l=0$ à 4 ($m=0$ ici)

Orbitales Atomiques de H et des hydrogénoïdes

Fonction d'onde de l'hydrogène

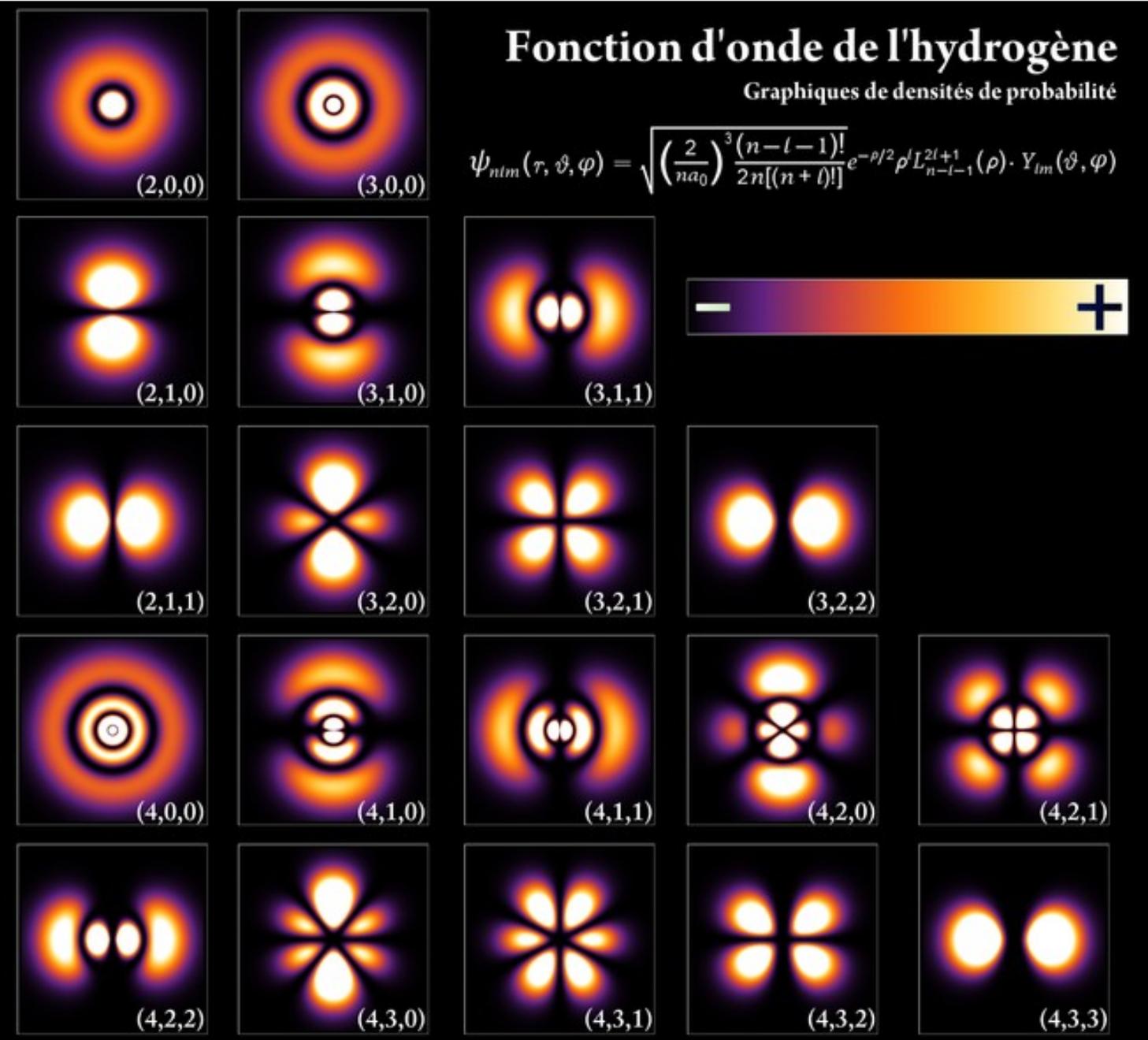
Graphiques de densités de probabilité

$$\psi_{nlm}(\tau, \vartheta, \varphi) = \sqrt{\left(\frac{2}{na_0}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]}} e^{-\rho/2} \rho^l L_{n-l-1}^{2l+1}(\rho) \cdot Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$$

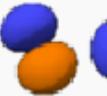
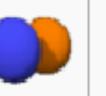
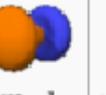
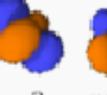
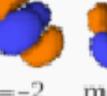
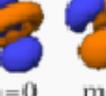
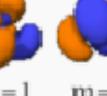
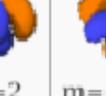
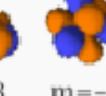
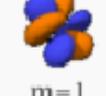
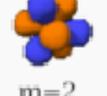
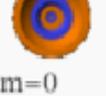
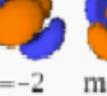
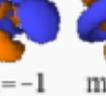
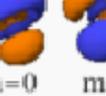
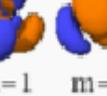
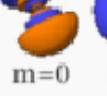


Allure de quelques fonctions d'onde = OA (amplitudes de probabilité, signes + ou -)

(liste non exhaustive pour les n concernés)



Orbitales atomiques (OA)

| | s ($l=0$) | p ($l=1$) | d ($l=2$) | f ($l=3$) |
|------------|--|---|---|---|
| n=1 |  m=0 | | | |
| n=2 |  m=0 |    m=-1 m=0 m=1 | | |
| n=3 |  m=0 |    m=-1 m=0 m=1 |      m=-2 m=-1 m=0 m=1 m=2 | |
| n=4 |  m=0 |    m=-1 m=0 m=1 |      m=-2 m=-1 m=0 m=1 m=2 |        m=-3 m=-2 m=-1 m=0 m=1 m=2 m=3 |
| n=5 |  m=0 |    m=-1 m=0 m=1 |      m=-2 m=-1 m=0 m=1 m=2 | |
| n=6 |  m=0 |    m=-1 m=0 m=1 | | |
| n=7 |  m=0 | | | |

Source : Wikimedia Commons, auteur : DMacks, licence libre GNU FDL 1.2 ou ultérieure.
<http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Orbitales.png>

Nombre d'OAs

Propriété :

Nombre d'OAs par sous-couche : $2l + 1$ (nombre de valeurs de m_l)

Nombre d'OAs par couche : $\sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = n^2$

Solutions de l'E.S. : valeurs propres = énergies

$$E_n = - \left(\frac{Z^2 \mu e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \right) \frac{1}{n^2} = - \left(\frac{Z^2 \hbar^2}{2\mu a_\mu^2} \right) \frac{1}{n^2}$$

$$E_n = -R_y \frac{Z^2}{n^2}$$

La physique quantique retrouve les énergies du modèle de Bohr.

Dégénérescence (orbitale) d'un niveau d'énergie E_n : nombre d'OAs associées à une même énergie.

$$g_{n(\text{orbitale})} = n^2$$

E(eV)

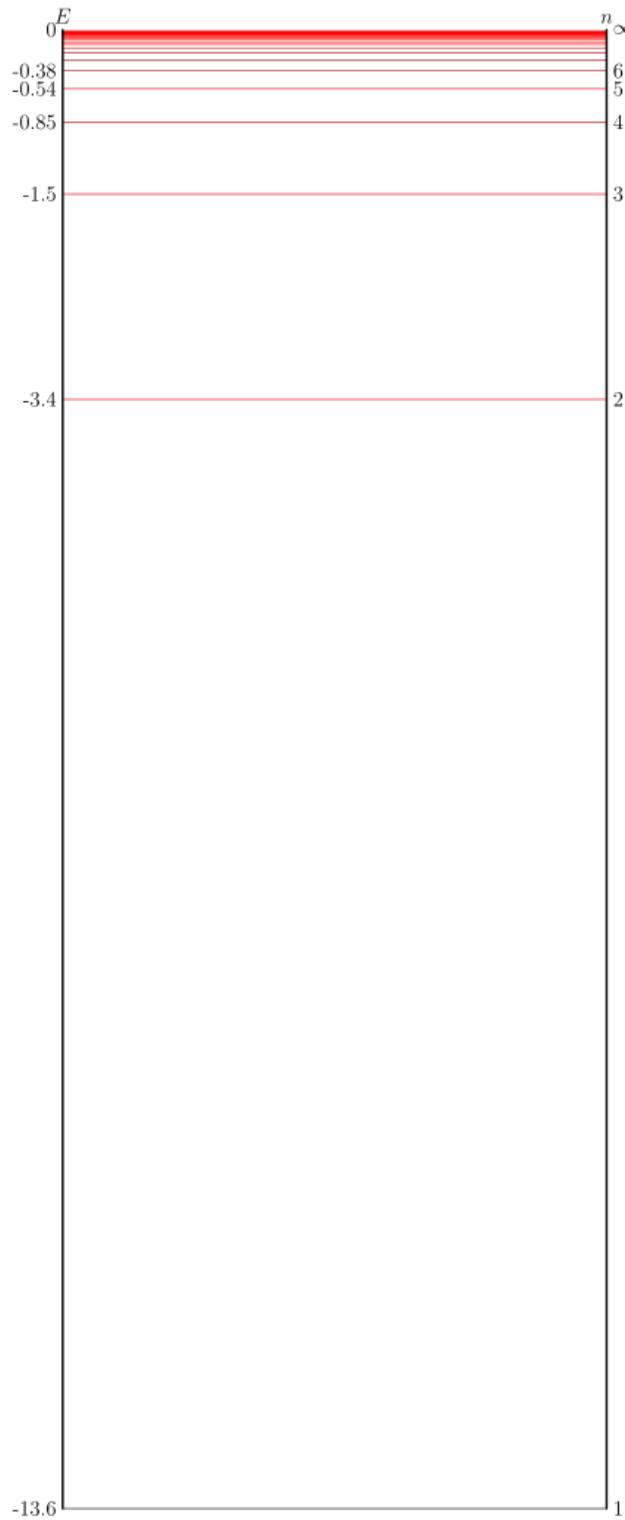
$E_{\infty} = 0 \text{ eV}$

...

$E_3 = -1,51 \text{ eV}$

$E_2 = -3,40 \text{ eV}$

$E_1 = -13,6 \text{ eV}$



$n = \infty$

6

5

4

3

2

1

$n = \infty$

6

5

4

3

2

1

$n = \infty$

6

5

4

3

2

1

$n = \infty$

6

5

4

3

2

1

$n = \infty$

6

5

4

3

2

1

$n = \infty$

6

5

4

3

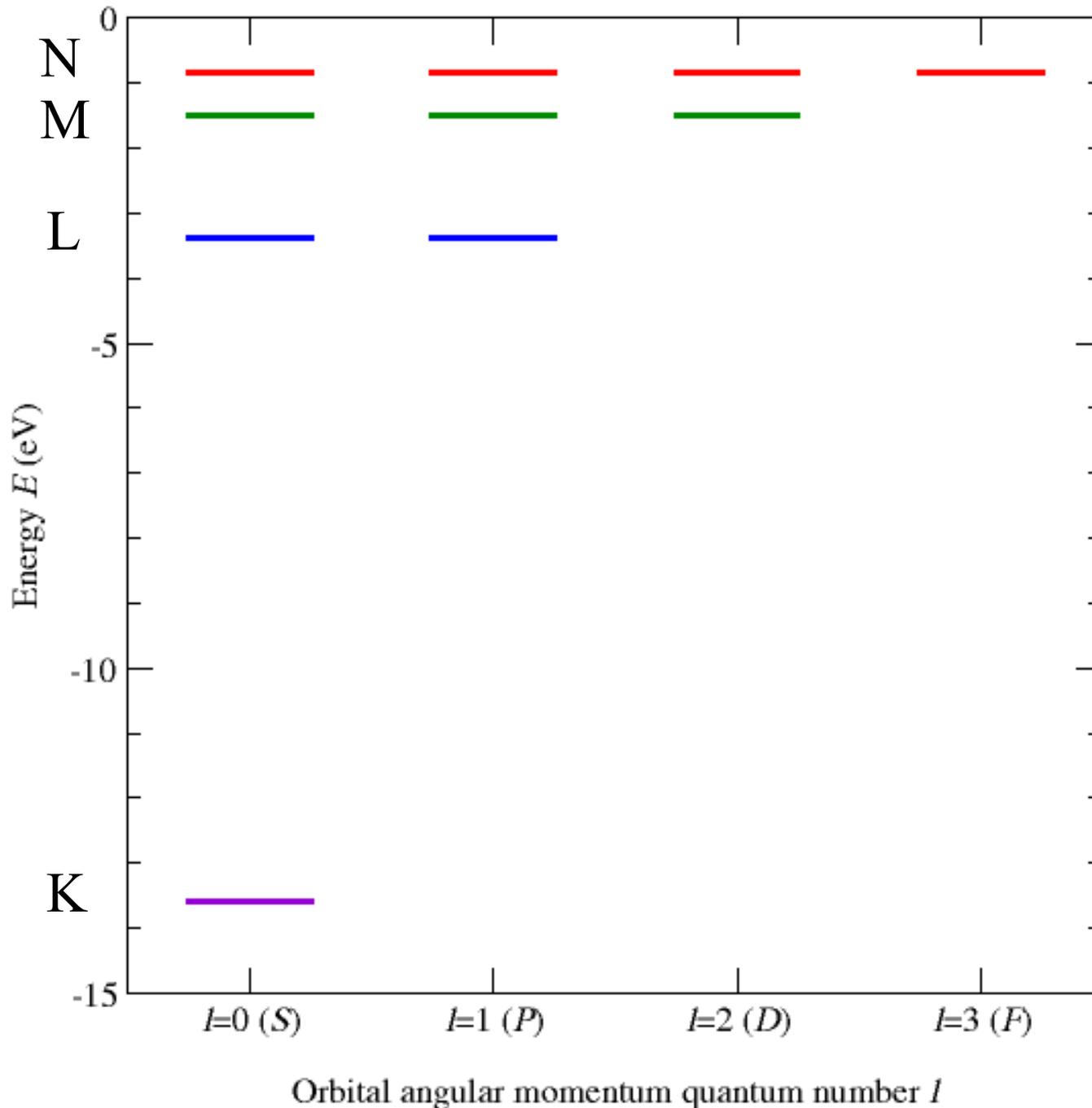
2

1

$$E_n = -R_y \frac{Z^2}{n^2}$$

Energy Levels of Hydrogen ($n=1-4$)

Shells K ($n=1$, violet), L ($n=2$, blue), M ($n=3$, green) and N ($n=4$, red)



$$E_n = -R_y \frac{Z^2}{n^2}$$

L'énergie de H et des hydrogénoïdes ne dépend que de n (pas de l ni de m)

Orbitales atomiques (OA) : différentes représentations

Différentes façons de représenter les OA :

- OA = fonction d'onde = amplitude de probabilité $\Psi(r, \theta, \varphi)$
- densité de probabilité volumique $|\Psi(r, \theta, \varphi)|^2$
- densité de probabilité radiale $F(r) = r^2 R^2(r)$
- surfaces d'iso-amplitude $|\Psi| = \text{constante}$
- surfaces d'isodensité $|\Psi|^2 = \text{constante}$

Sites web de représentation d'OAs :

- Simulation java de représentations des orbitales atomiques de l'atome d'hydrogène :

<http://www.falstad.com/qmatom/>

- The Orbitron

<http://www.shef.ac.uk/chemistry/orbitron/>

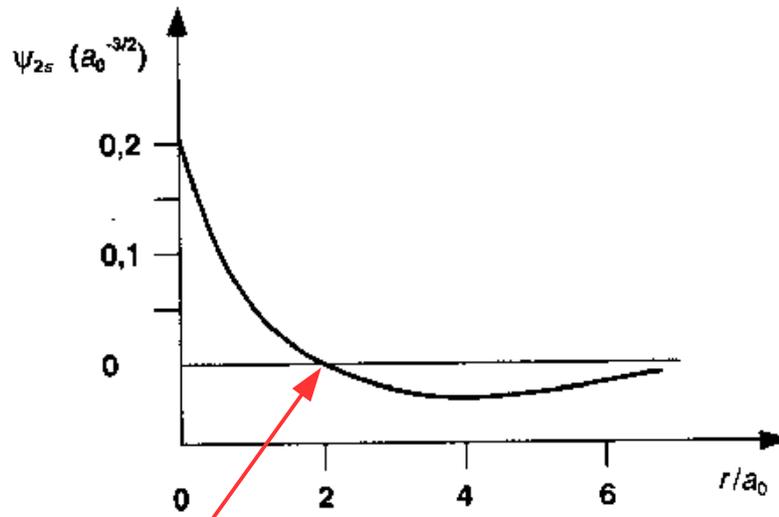
Surfaces nodales

les zones *interdites* à l'électron !

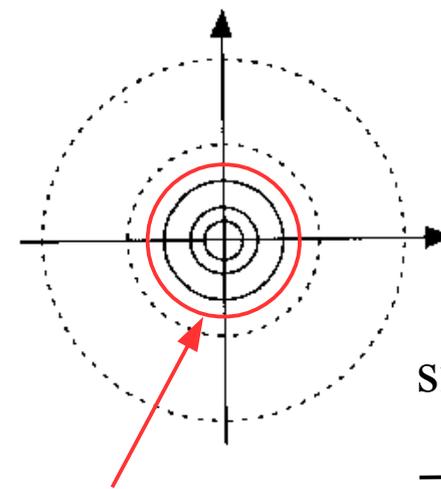
Surfaces nodales

Définition : une surface nodale est un ensemble de points de l'espace conjoints où l'OA est identiquement nulle, *i.e.* où l'électron n'a aucune chance de se trouver.

Exemple :
OA 2s(r)



ici,
une sphère nodale



ici,
une sphère nodale

signe de l'OA :
————— > 0
- - - - - < 0

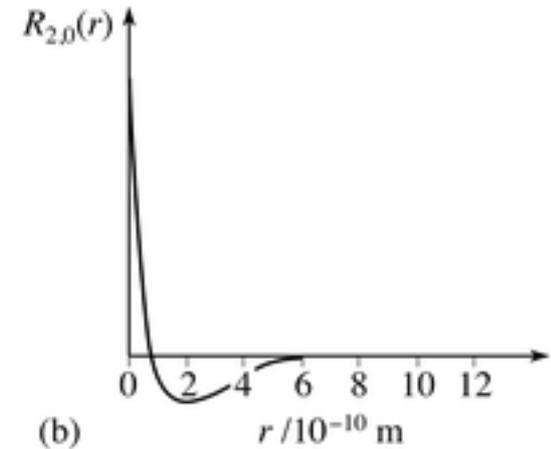
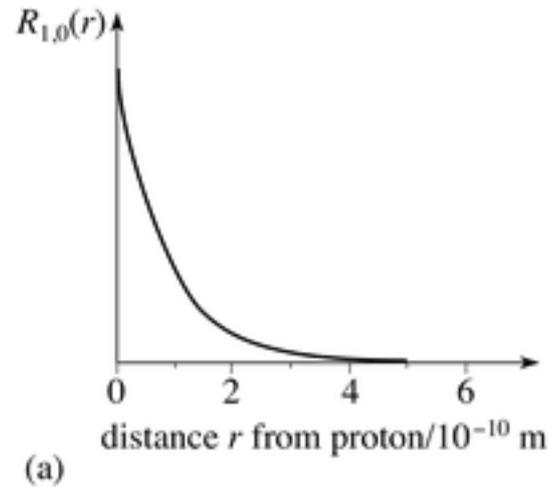
Représentations des OAs : partie radiale

Partie radiale de la
fonction d'onde :

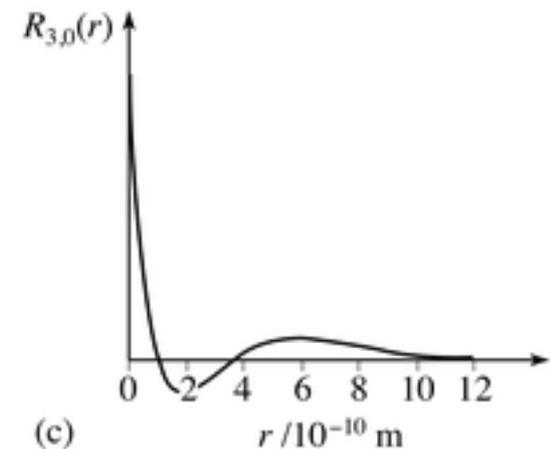
$$R_{nl}(r)$$

Partie radiale de la
densité électronique :

$$|R_{nl}(r)|^2$$



Exemple : $R_{n0}(r)$
OA de type ns

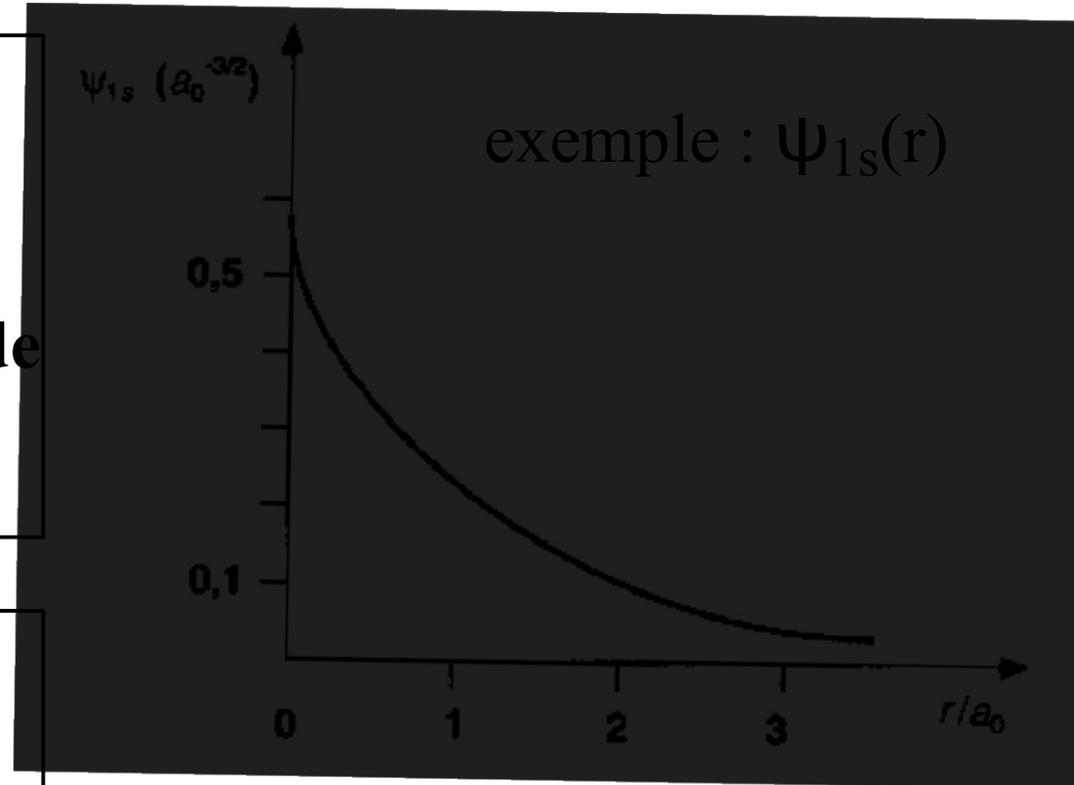


Représentations des OAs : partie radiale. Cas des OA de type ns

Dans le cas des OA de type ns,
l'OA $\psi_{1s}(r)$ ne dépend que de r
car $Y_1^m = Y_0^0 = \text{constante}$
d'où une symétrie « sphérique » de
l'OA

donc l'OA Ψ est proportionnelle
à sa partie radiale $R_{nl}(r)$

donc la densité de probabilité $|\Psi|^2$
est proportionnelle à $|R_{nl}(r)|^2$



Représentations des OAs : densité de probabilité radiale $D(r)$

Densité de probabilité radiale $D(r)$:

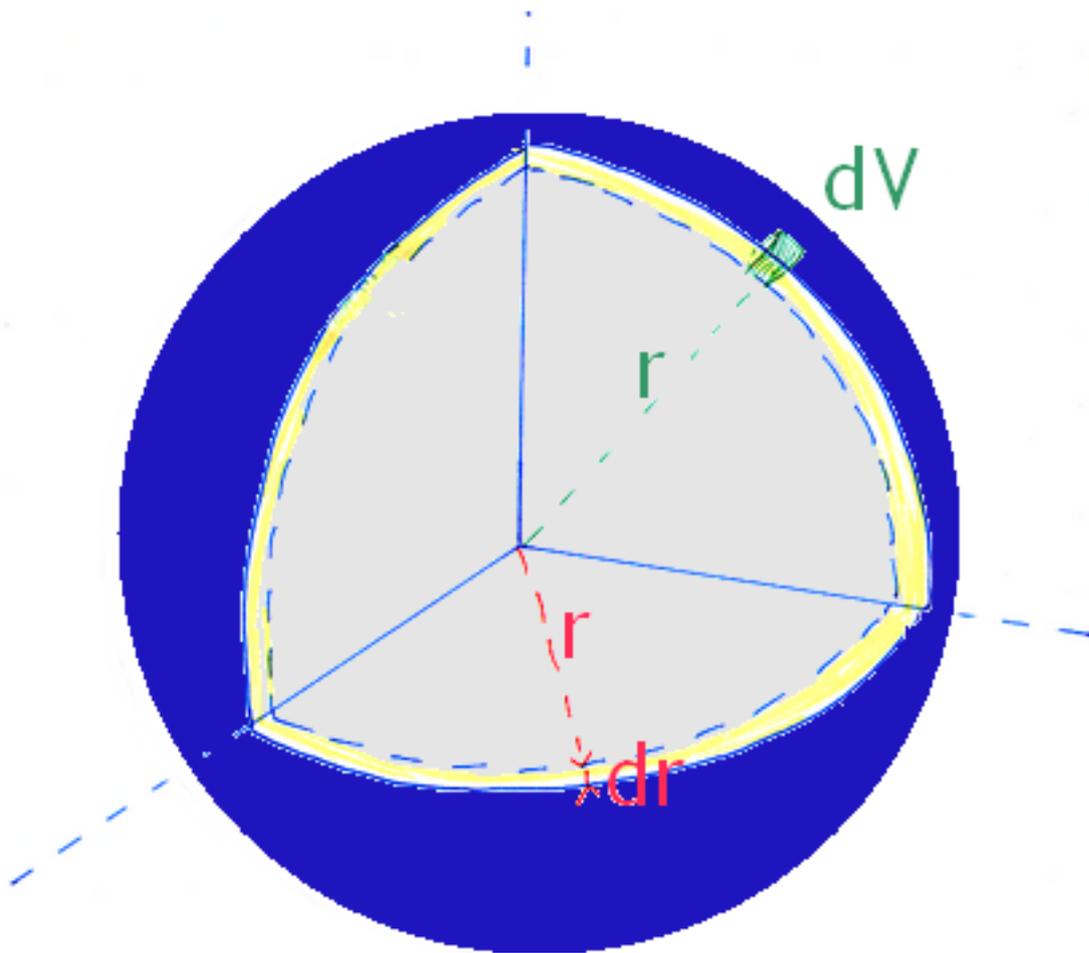
probabilité de trouver l'électron, **par unité de distance** au noyau .

Dimension $[L]^{-1}$ (nm⁻¹ par ex.)

= *probabilité intégrée, dans une couronne sphérique entre r et $r+dr$, pour toutes les directions de l'espace (θ, φ)*

$$D(r) = r^2 R^2(r) = \frac{dP'}{dr}$$

Représentations des OAs : densité de probabilité radiale $D(r)$



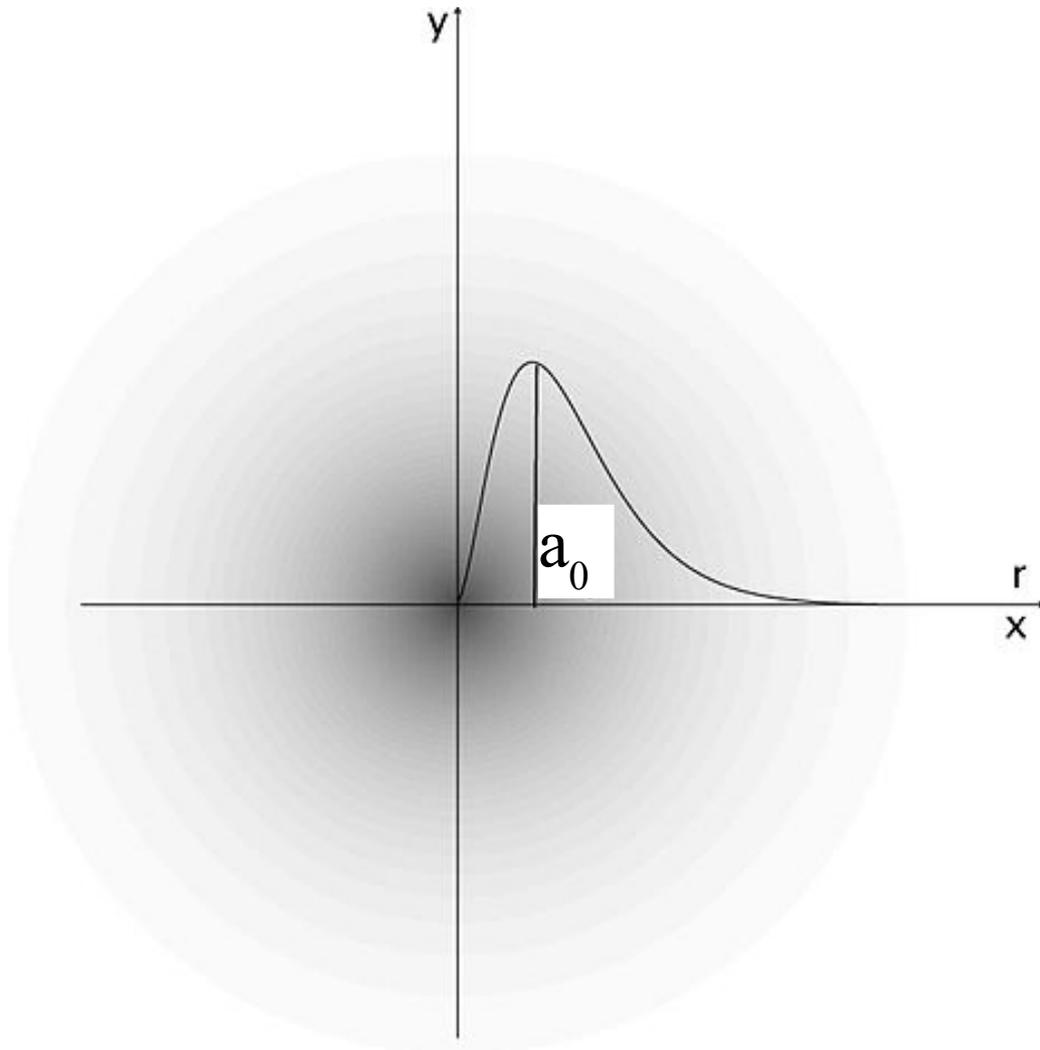
dP est la *probabilité élémentaire* de trouver l'électron dans le volume élémentaire dV (petit cube ici en vert)

dP' est la *probabilité élémentaire* de trouver l'électron dans la *couronne sphérique* (= dans le volume dV' , ici en jaune)

Couronne sphérique comprise entre les sphères de rayons r et $r+dr$

Représentations des OAs : densité de probabilité radiale $D(r)$

exemple : densité radiale $D_{1s}(r)$ de l'OA 1s

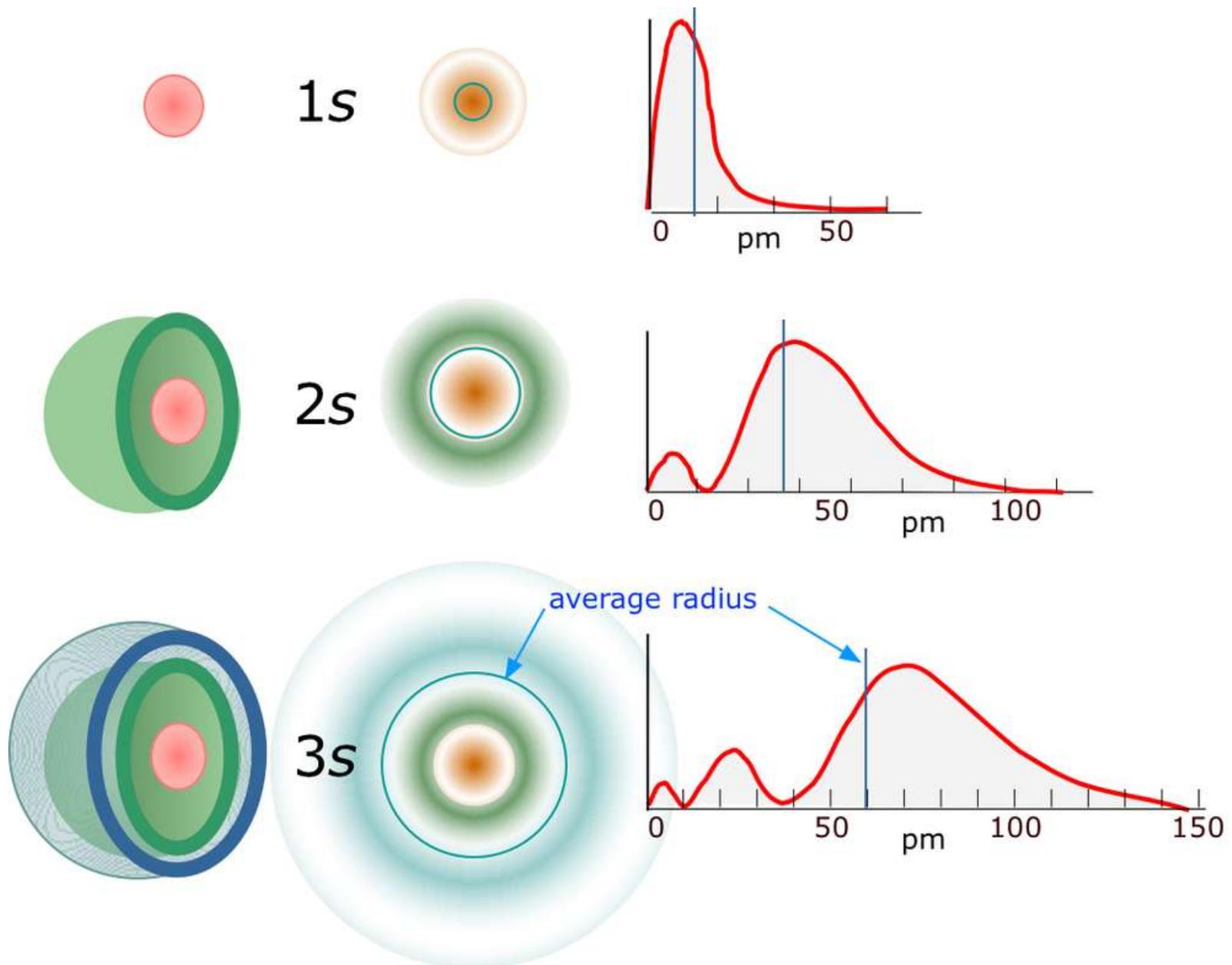


la densité de probabilité radiale
est maximale à une distance a_0
du noyau

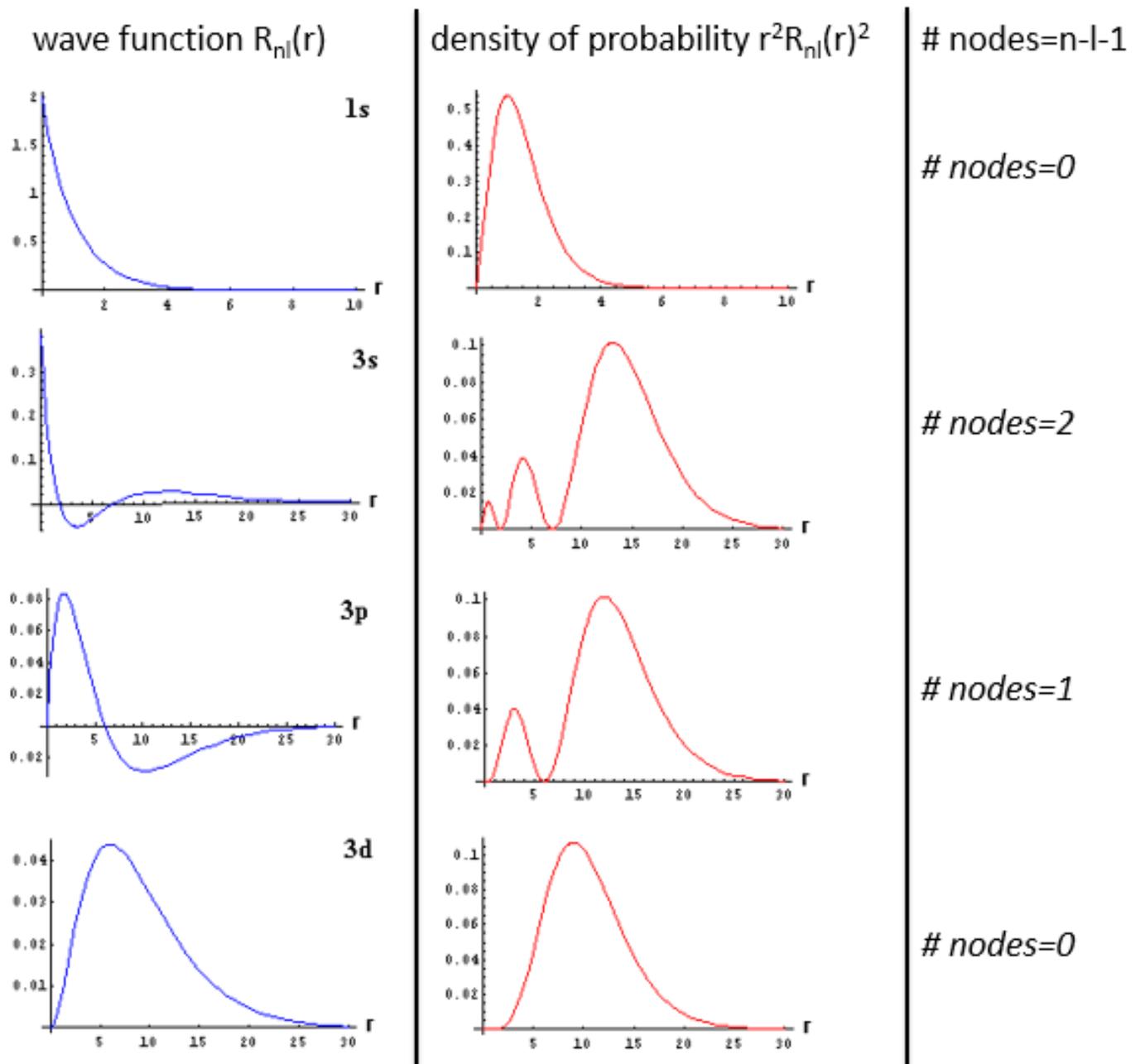
$$a_0 = 0,0529 \text{ nm}$$

« rayon de la première orbite
de Bohr »

Représentations des OAs : densité radiale $D(r)$ (exemple des OA ns)



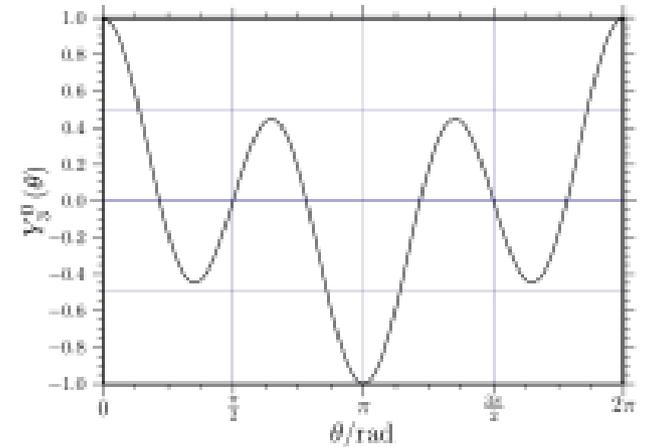
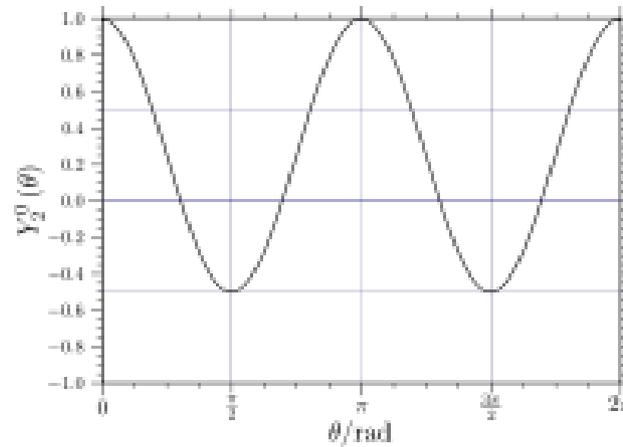
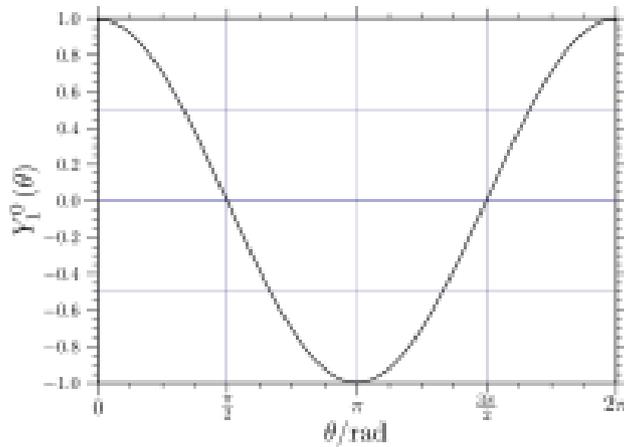
Densité radiale $D(r)$ des OA de type s, p et d



Représentations des OA : partie angulaire (harmoniques sphériques Y_l^m)

Tracé de quelques **fonctions** $Y_l^m = f(\theta)$: Y_1^0, Y_2^0, Y_3^0

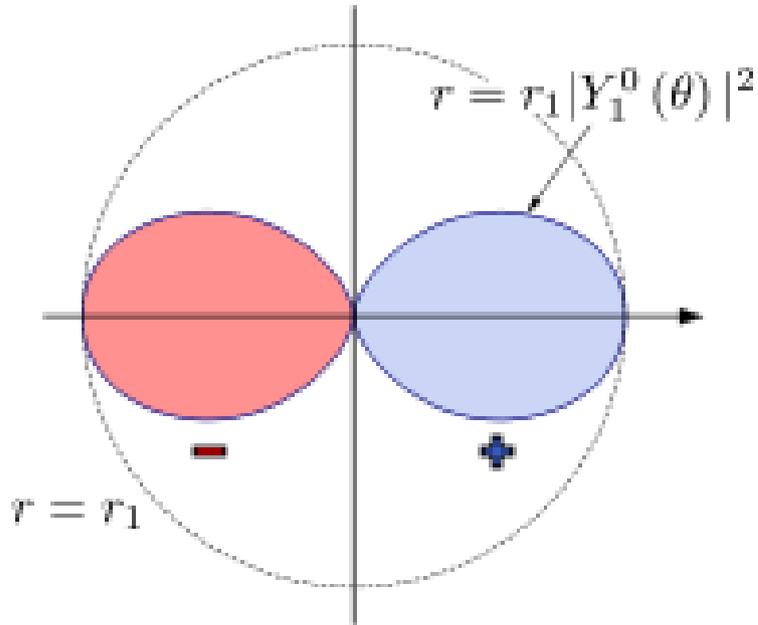
(remarque : $Y_0^0 = C^{\text{te}}$ non tracée)



ici par exemple on
reconnaît la courbe $\cos \theta$
car $Y_1^0(\theta)$ est
proportionnelle à $\cos \theta$

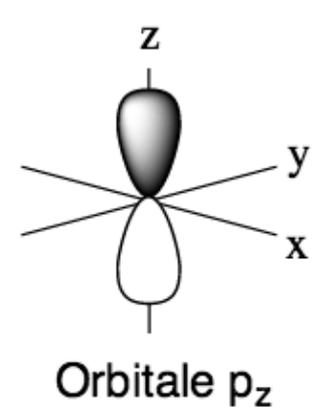
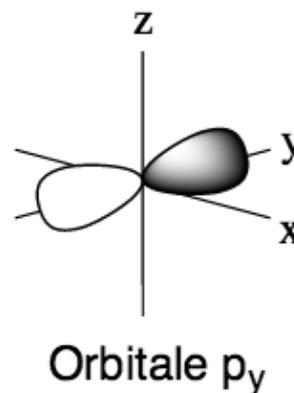
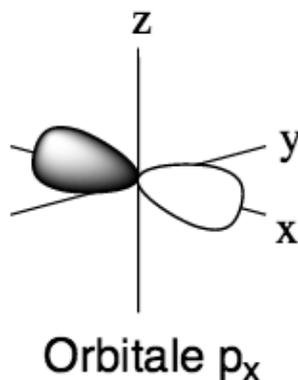
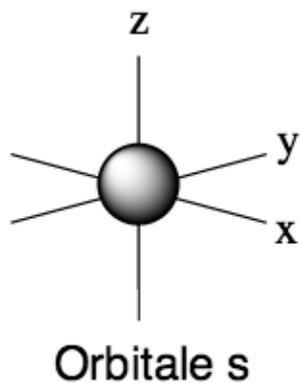
Représentations des OA : partie angulaire (harmoniques sphériques Y_l^m)

Diagramme polaire



r étant fixé, on trace dans chaque direction de l'espace (θ, φ) un segment proportionnel à $|Y_l^m(\theta, \varphi)|$ pour visualiser la variation de l'amplitude de probabilité suivant la direction, ou proportionnel à $|Y_l^m(\theta, \varphi)|^2$ pour visualiser la variation de la densité de probabilité

Le diagramme polaire est utilisé dans les représentations conventionnelles des OA :



Surfaces d'isoamplitude ou d'isodensité

Surfaces d'isoamplitude

Définition : une surface d'isoamplitude est l'ensemble des points de l'espace où l'amplitude de probabilité (en module) prend la même valeur, *i.e.* une surface sur laquelle on a :

$$|\psi| = \text{constante} = C$$

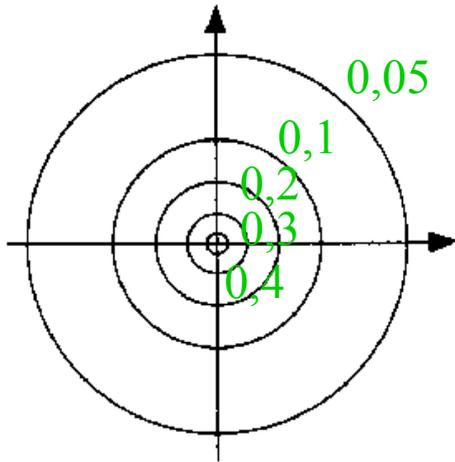
Surfaces d'isodensité

Définition : une surface d'isodensité est l'ensemble des points de l'espace où la densité de probabilité de présence de l'électron prend la même valeur, *i.e.* une surface sur laquelle on a :

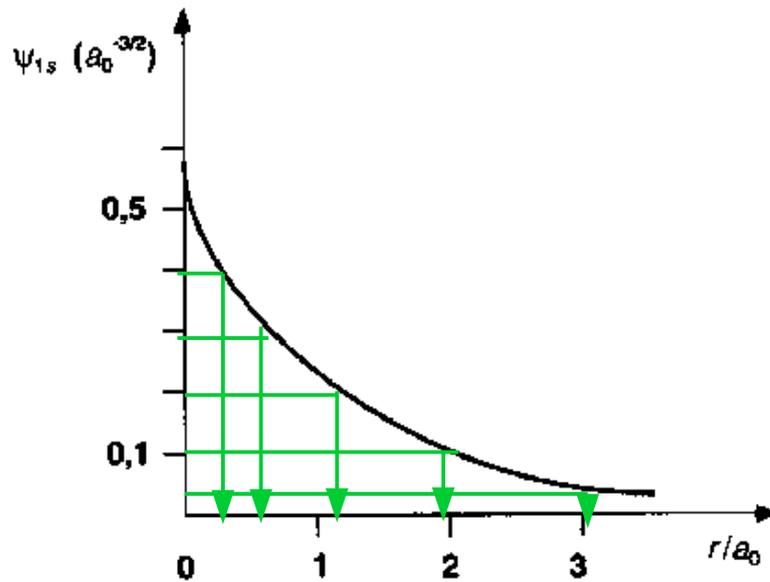
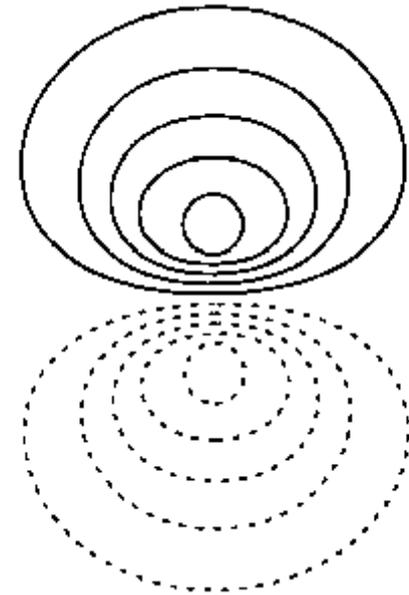
$$|\psi|^2 = \text{constante} = C$$

Surfaces d'isoamplitude

1s

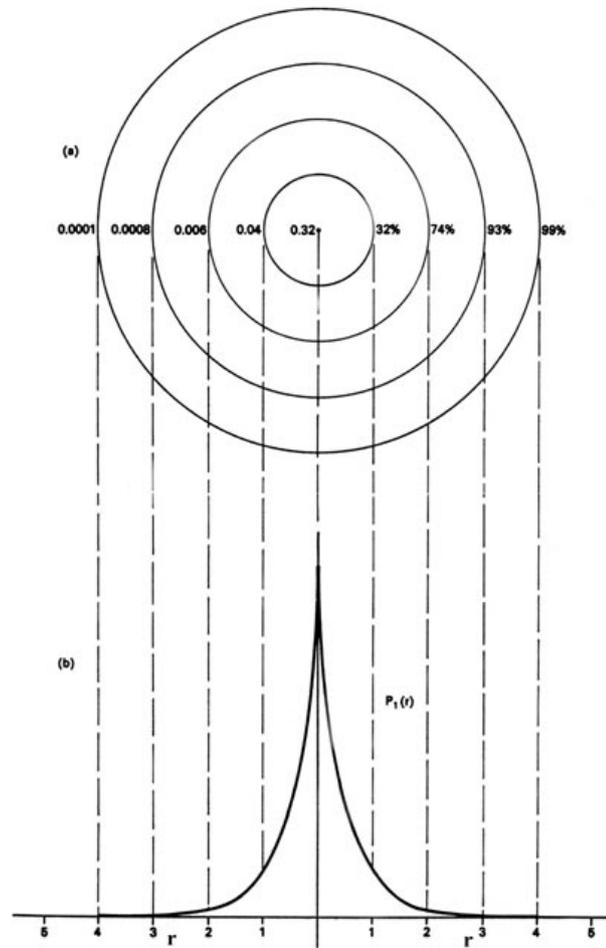


2p_z



Surfaces d'isodensité

1s



OAs de type ns : symétrie et surfaces nodales

Symétrie sphérique : fonctions de r (pas de dépendance angulaire)

dépendance en r

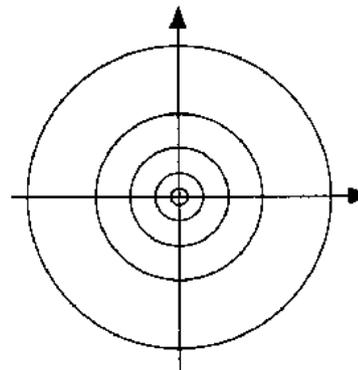
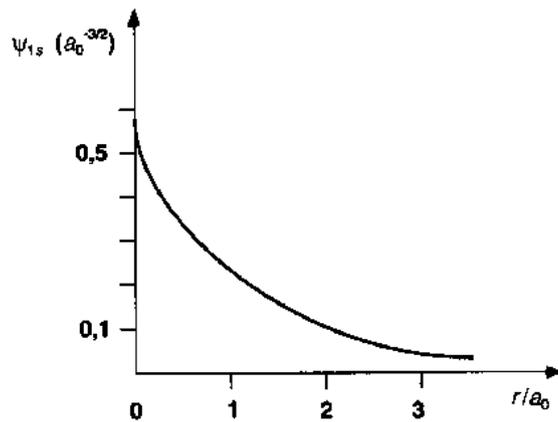
coupe de surfaces
d'isoamplitude

signe de l'OA :

————— > 0

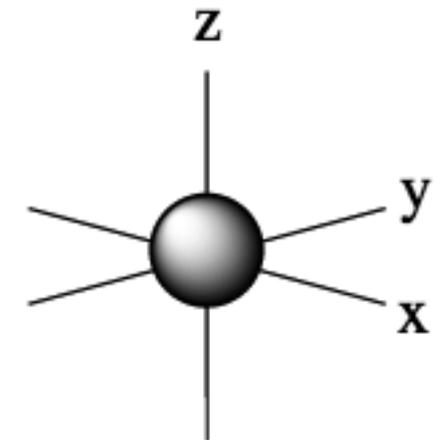
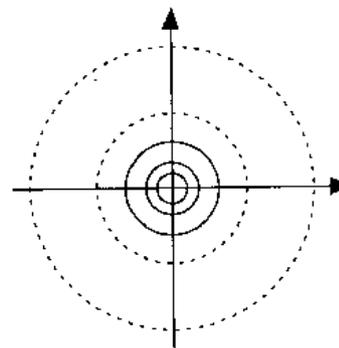
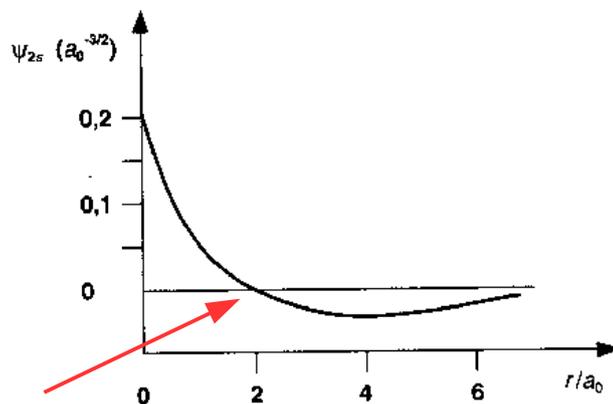
----- < 0

1s(r)



représentation
conventionnelle des OA s

2s(r)



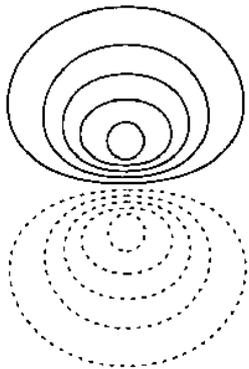
Orbitale s

*ici,
une sphère nodale*

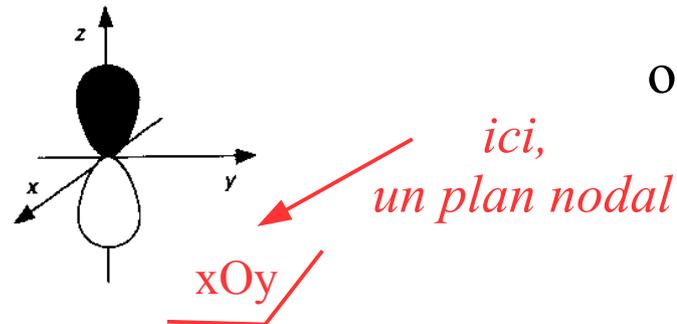
OAs de type np : symétrie et surfaces nodales

Symétrie de révolution autour d'un axe (symétrie cylindrique)

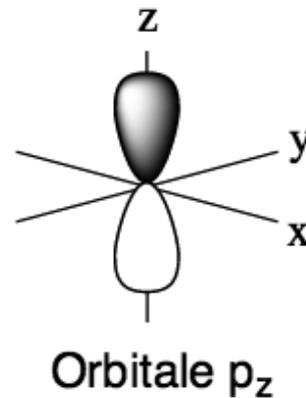
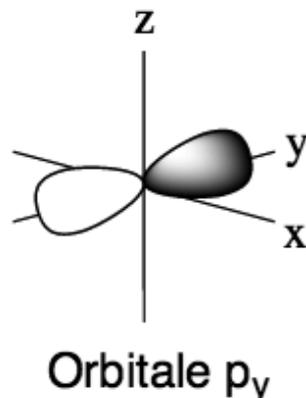
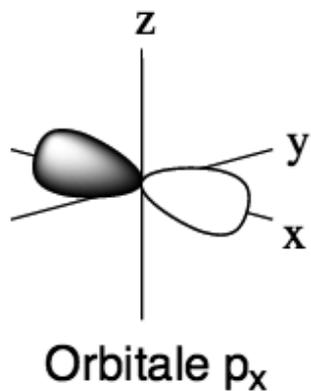
Cas de $2p_0 = 2p_z$ (à valeurs dans \mathbb{R})



coupe de surfaces d'isoamplitude



représentation conventionnelle de la $2p_z$



Cas de $2p_1$ et $2p_{-1}$

(à valeurs dans \mathbb{C}) :

on peut les combiner pour former des OA à valeurs dans \mathbb{R} :

$$2p_x \text{ et } 2p_y$$

$$2p_x = \frac{1}{\sqrt{2}}(2p_1 + 2p_{-1})$$

$$2p_y = \frac{1}{i\sqrt{2}}(2p_1 - 2p_{-1})$$

représentation conventionnelle des OA $2p$

Le spin :
une propriété quantique des particules

Péalable : interaction d'une particule avec un champ magnétique

L'aiguille aimantée d'une boussole s'oriente dans la direction du champ magnétique terrestre.

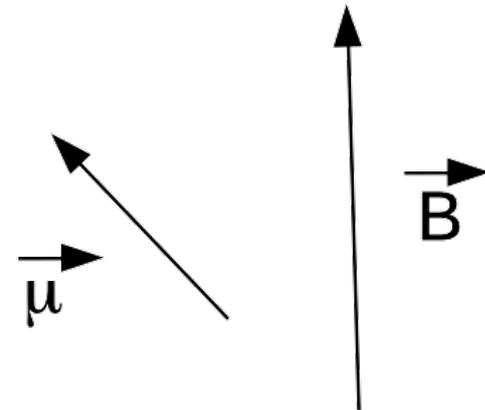


Une particule possédant un **moment magnétique** μ va interagir avec un **champ magnétique** B : elle aura une **énergie d'interaction** et subira une **force** et un **couple** qui l'oriente

énergie d'interaction : $W = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$

force subie : $\vec{F} = -\vec{\nabla}W$

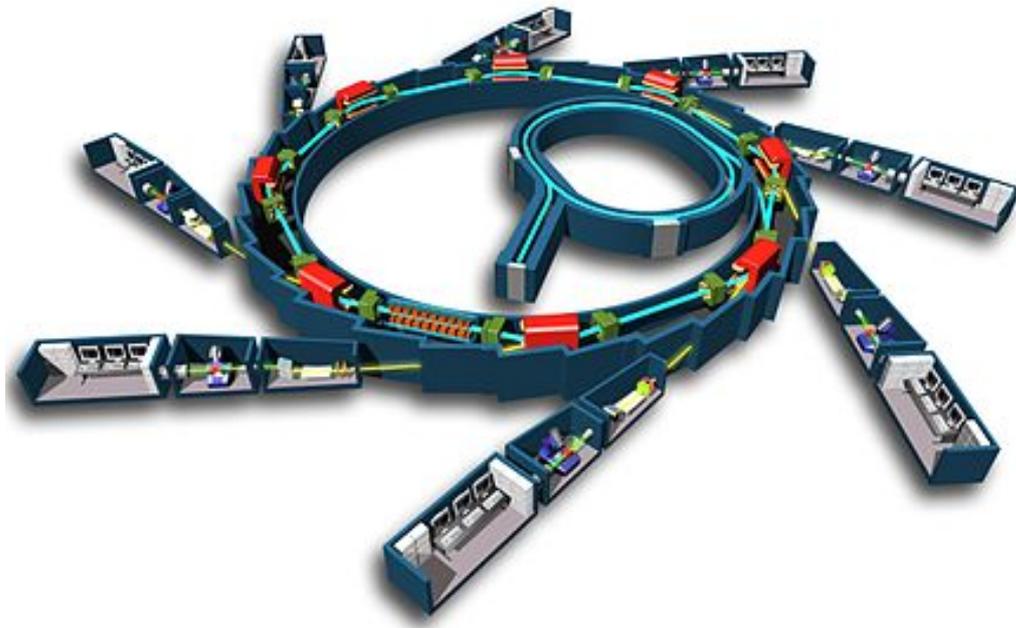
couple subi : $\vec{\Gamma} = \vec{\mu} \times \vec{B}$



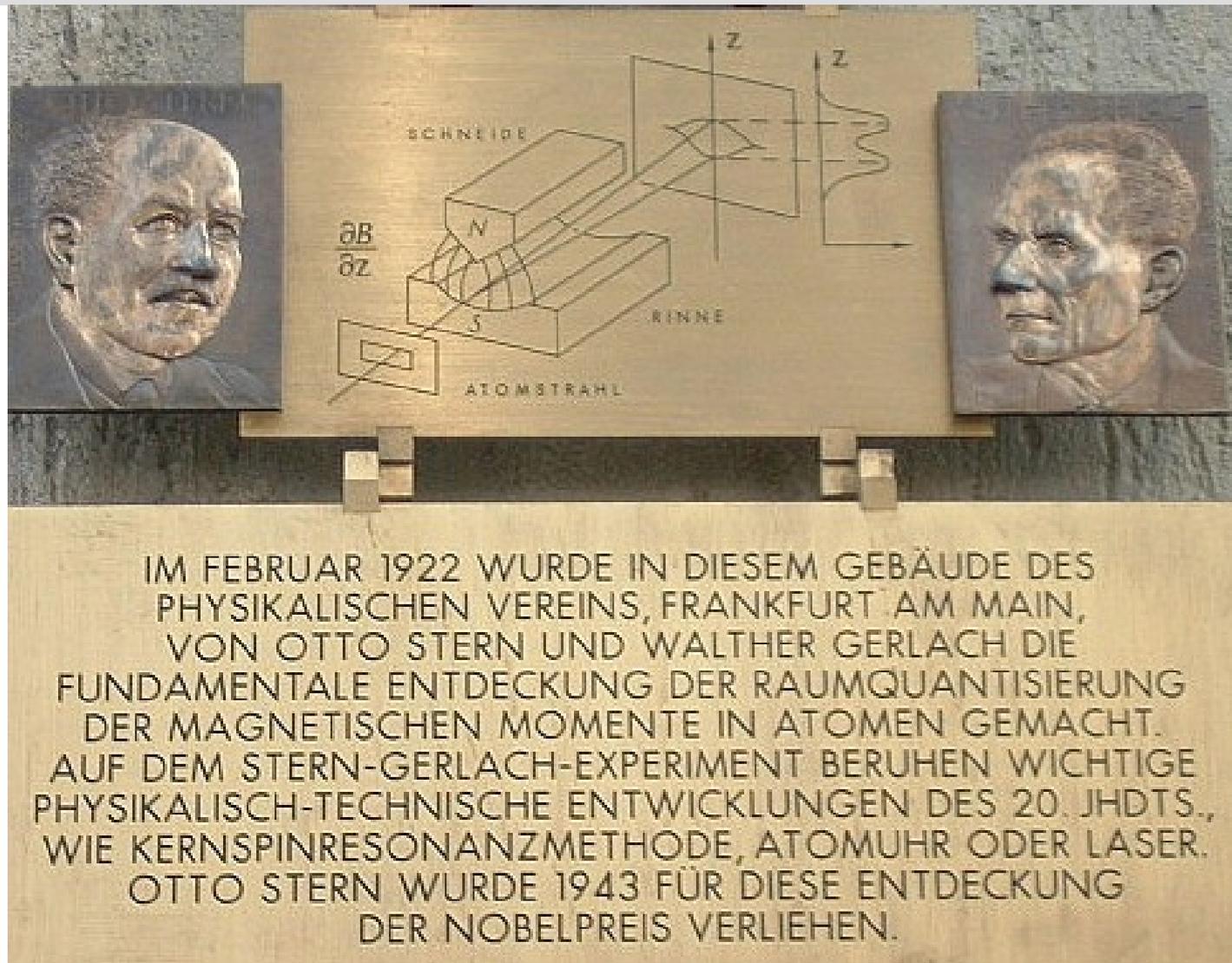
Suivant le signe de son moment magnétique, la particule est **attirée ou repoussée** par les champs magnétiques croissants.

Préalable : interaction d'une particule avec un champ magnétique

Cette propriété est mise à profit dans les **synchrotrons** (ex. SOLEIL sur le plateau de Saclay, ou l'ESRF à Grenoble) où des aimants dévient des particules chargées pour courber leur trajectoire.
(ex. électrons)



Expérience de Stern et Gerlach (1922) : le spin



Plaque commémorative de l'expérience au siège de la Physikalische Verein
à Francfort-sur-le-Main

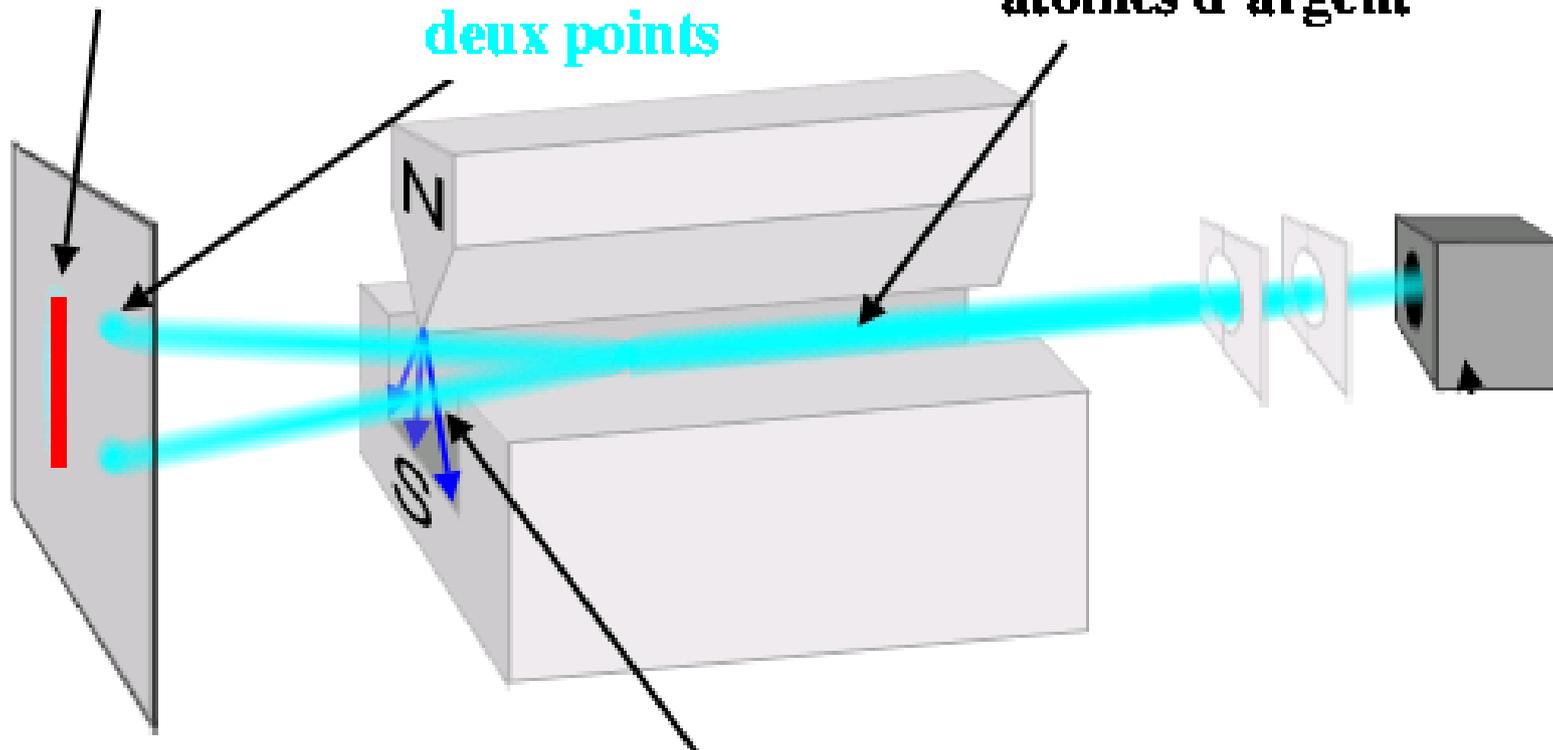
Source : [Wikimedia Commons/Peng](#)/CC BY-SA ou GFDL

Expérience de Stern et Gerlach (1922) : le spin

**physique classique:
ligne continue**

**observation:
deux points**

atomes d'argent



**champ magnetique
non homogene**

Expérience de Stern et Gerlach (1922) : le spin

- But de l'expérience

Déterminer si les atomes d'argent ont un *moment cinétique orbital* L (et donc un *moment magnétique associé*) quantifié.

- Description de l'expérience

Un faisceau d'atomes d'argent traverse une zone de **champ magnétique vertical, non uniforme**.

Or, le faisceau se sépare en deux : on observe **deux points d'impact** sur l'écran ! Inattendu !

Expérience de Stern et Gerlach (1921) : le spin

Animations sur le web de l'expérience de Stern et Gerlach :

<http://www.toutestquantique.fr/#magnetisme>

<http://ressources.univ-lemans.fr/AccesLibre/UM/Pedago/physique/02/divers/stern.html>

http://uel.unisciel.fr/chimie/strucmic/strucmic_ch03/co/observer_ch03_05.html

Expérience de Stern et Gerlach (1922) : le spin

Interprétation (plus tardive) :

incompréhensible en physique classique : on aurait eu des impacts continus, suivant un trait

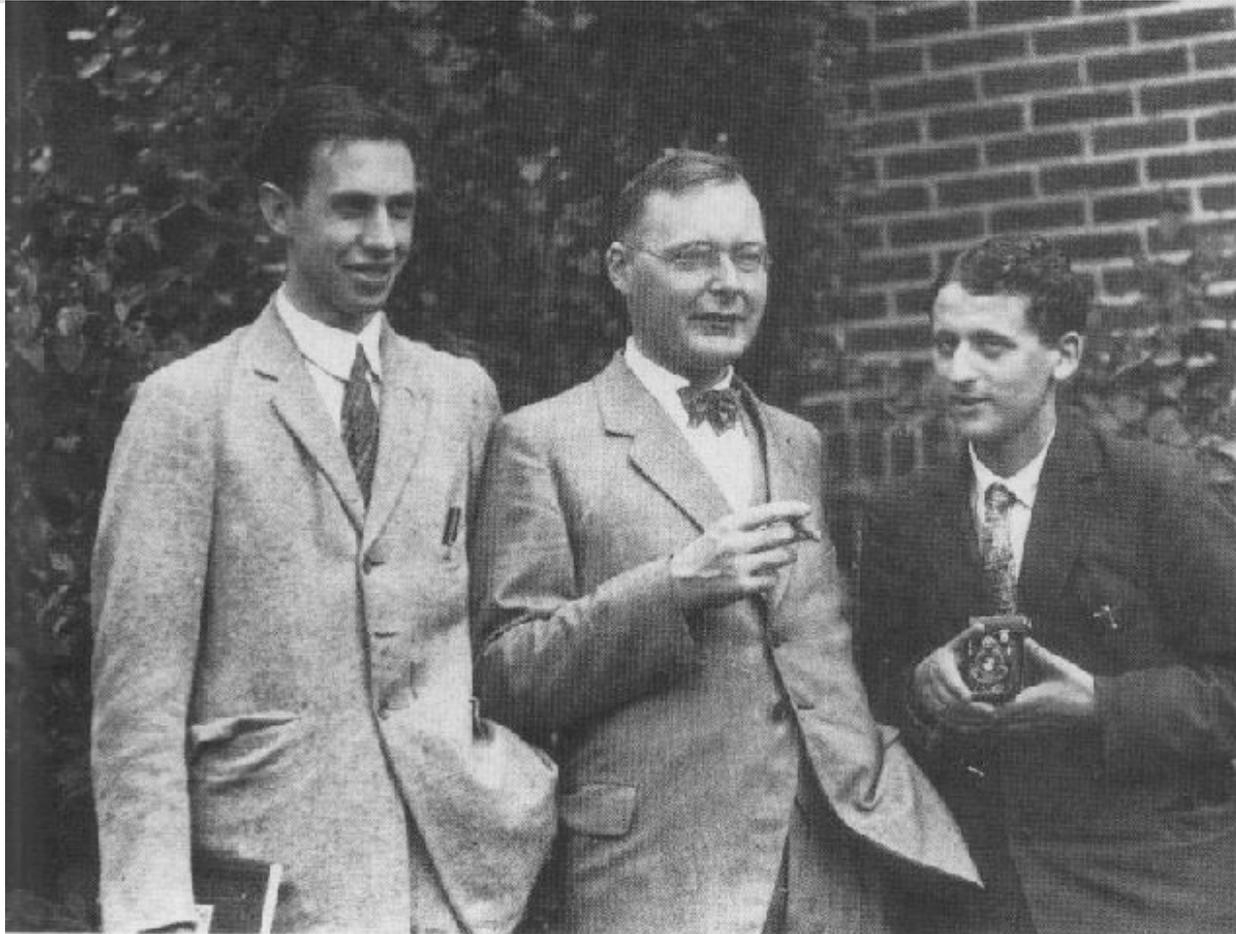
incompréhensible avec seulement un moment *magnétique orbital* quantique : car il vaut 0 pour les atomes d'argent (car $L=0$, moment *cinétique orbital* nul)

➤ **S'explique par un nouveau nombre quantique : le spin s**

Le spin crée un moment magnétique de spin, quantifié, pouvant prendre (ici) 2 valeurs.

Cela explique l'observation de 2 points d'impact !

Le spin (Uhlenbeck et Goudsmit, 1925)



George Uhlenbeck, Hendrik Kramers, et Samuel Goudsmit vers 1928 à Ann Arbor (USA). Uhlenbeck et Goudsmit introduisirent l'idée du spin de l'électron 3 années auparavant alors qu'ils étudiaient à Leyde (Pays-bas) avec Paul Ehrenfest.

Domaine public. Source : <http://th.physik.uni-frankfurt.de/~jr/physlist.html>
<http://th.physik.uni-frankfurt.de/~jr/gif/phys/uhkrgo.jpg> via Wikimedia Commons

Qu'est-ce que le spin ?

➤ **Propriété purement quantique**

- Pas d'équivalent en physique classique
- *image de la toupie (to spin) fausse !*
(l'électron ne tourne pas sur lui-même !)

➤ **Le spin est une propriété intrinsèque des particules**

en fait il découle d'une théorie plus complète : la physique quantique relativiste (Paul Dirac)

Moment cinétique de spin

Moment magnétique de spin

- **Le spin s confère à la particule un *moment cinétique de spin* et un *moment magnétique de spin*.**

NB : ne pas confondre avec le moment cinétique orbital (L) qui, lui, confère un *moment magnétique orbital* à la particule.

exemple :

un électron possède un moment magnétique permanent dû à son spin

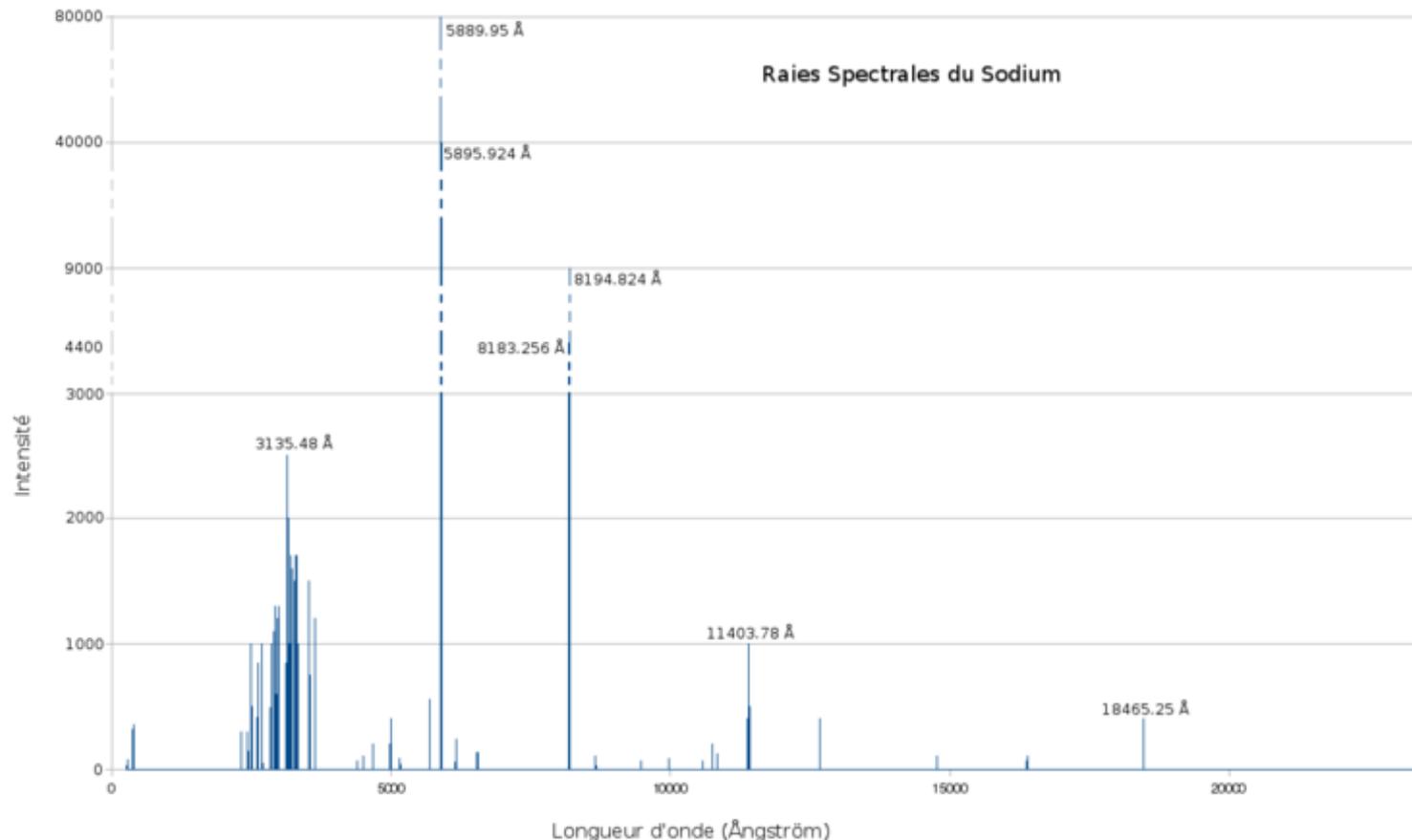
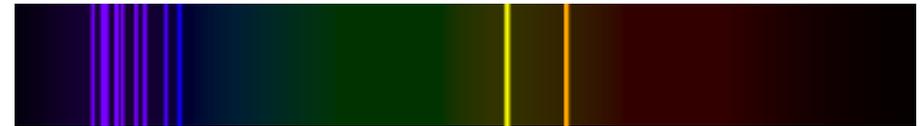
- **Le spin permet par exemple d'expliquer :**
 - la structure hyperfine des spectres atomiques
 - le comportement des particules, atomes ou molécules dans un champ magnétique,
 - l'aimantation permanente de certains métaux...

Le spin (Uhlenbeck et Goudsmit, 1925)

Une observation incompréhensible avant :
la **structure hyperfine** des spectres atomiques

Exemple : dédoublement des raies du sodium à 588,99 et 589,59 nm

« doublet » d'émission dans le orangé



Le spin (Uhlenbeck et Goudsmit, 1925)

Georg Uhlenbeck et Samuel Goudsmith (1925) :

- **Hypothèse :**

Les électrons sont pourvus d'un « degré de liberté » supplémentaire, le spin.

(*to spin* = tourner).

Exemple : **l'électron possède un spin $s = 1/2$**



- Le spin est comme un vecteur qui se projette sur des axes
- Sa projection sur un axe est **quantifiée**

Exemple d'un spin $s = 1/2$:

la projection prend deux valeurs : $m_s = +1/2$ et $m_s = -1/2$

Nombres quantiques de spin

Fermions : spin demi-entier. Exemple : électron spin $s = 1/2$

Bosons : spin entier. Exemple : photon spin $s = 1$

Pour une particule de spin s :

Fonctions de spin : $|s, m_s\rangle$ ou simplement $|m_s\rangle$

L'opérateur de spin \hat{S}^2 a pour valeurs propres $s(s+1)\hbar^2$.

L'opérateur de spin \hat{S}_z (« projection du spin ») a pour valeurs propres $m_s\hbar$ (m_s varie de $-s$ à $+s$).

$$\hat{S}^2 |s, m_s\rangle = s(s+1)\hbar^2 |s, m_s\rangle$$

$$\hat{S}_z |s, m_s\rangle = m_s\hbar |s, m_s\rangle$$

formules non exigible

ex. électron $s = 1/2$: $m_s = \pm 1/2$

Fonctions de spin : $|\alpha\rangle = |+1/2\rangle$; $|\beta\rangle = |-1/2\rangle$

cas de l'électron à connaître

Moment magnétique de spin

formules non exigible

Cas général : moment magnétique de spin

$$\hat{\mu} = g \frac{q}{2m} \hat{s}$$

où g est un scalaire nommé facteur de Landé de la particule.

Cas d'un électron : moment magnétique de spin (explique l'expérience de Stern et Gerlach)

$g = -2$.

En fait pour l'électron

$g = -2,002319\dots\dots$

(ne s'expliquera que par la théorie quantique des champs /modèle standard des particules)

$$\hat{\mu} = -2 \frac{e}{2m} \hat{s}$$

$$\mu = -2\mu_B m_s$$

où $\mu_B = \frac{q\hbar}{2m}$ est le « magnéton de Bohr » (unité de moment magnétique) et m_s varie de $-s$ à $+s$.

Principe d'exclusion de Pauli

Principe de Pauli :

« Deux fermions ne peuvent pas occuper le même état quantique »

Principe d'exclusion de Pauli (1925) : 2 électrons ne peuvent pas se trouver dans le même état quantique.

- Le principe de Pauli s'applique à toutes les particules de type ***fermions***
- Les électrons sont des fermions (comme les protons, les neutrons ...)

Fonction d'onde complète : spin-orbitale

Spin-orbitale : c'est la fonction d'onde complète de l'électron, produit d'une fonction orbitale par une fonction de spin :

$$\psi(\vec{r}) \otimes |\alpha\rangle \text{ ou } \psi(\vec{r}) \otimes |\beta\rangle$$

Un électron d'un atome est décrit par une fonction spin-orbitale, donc par la donnée de 4 nombres quantiques, les 3 nombres quantiques orbitaux n, l, m_l et le nombre quantique de spin m_s : $|nlm_l m_s\rangle$.

Crédits des illustrations

- la plupart des illustrations proviennent de la banque d'images libres Wikimedia Commons (<http://commons.wikimedia.org>) ou de Wikipedia (<http://fr.wikipedia.org>)
 - licence Creative Commons BY-SA
 - ou Domaine public
- certaines illustrations proviennent d'UEL, Université En Ligne <http://uel.unisciel.fr> (du portail UNISCIEL : l'Université Numérique des Sciences en Ligne : <http://unisciel.fr>)
 - licence Creative Commons BY-NC-SA 3.0 FR
- d'autres illustrations ont été créées par l'auteur