

## Chapitre 3

### **Les atomes à un électron (ou hydrogénoïdes).**

[Hamiltonien, équations de Schrödinger dépendante et indépendante du temps.  
Résolution de l'équation de Schrödinger. Analyse et interprétation des solutions.  
Introduction du spin : spinorbitale]

### 3.1 Mécanique quantique des atomes hydrogénoïdes

L'atome hydrogénoïdes<sup>1</sup>, constitué d'un noyau de charge  $+Ze$  et d'un électron (charge  $-e$ ; masse  $m_e$ ), présente des états stationnaires d'énergie :

$$E_n = -\frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{m_e Z^2 e^4}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2} \quad (3.1)$$

$n$  est un nombre entier appelé *nombre quantique principal*.

#### 3.1.1 Systèmes à deux particules

Nous nous intéresserons ici à la mécanique d'un système comportant deux particules :

- Le noyau, de masse  $M$  et de charge  $+Ze$
- L'électron, de masse  $m_e$  et de charge  $-e$

Compte tenu des objectifs fixés, nous ignorerons le mouvement du centre de masse du système que nous choisirons comme origine supposée fixe.

Dans ces conditions, le problème mécanique peut se ramener, comme en mécanique classique, à celui d'une seule particule, de masse :

$$\mu = \frac{m_e M}{m_e + M} \quad (3.2)$$

$\mu$  : est appelé la masse réduite du système électron-proton

Cependant, dans le cas de l'atome d'hydrogène, où  $M_H \approx 1836m_e$ , on peut considérer que  $\mu = m_e$ .

<sup>1</sup>On appelle hydrogénoïde un noyau autour duquel ne gravite qu'un seul électron ( ${}_2\text{He}^+$ ,  ${}_3\text{Li}^{++}$ , ...).

### 3.1.2 Les coordonnées sphériques (ou polaires)

La plupart des développements mathématiques et particulièrement, l'équation de Schrödinger, sont inextricables en coordonnées cartésiennes alors que souvent les variables se séparent si l'on choisit les coordonnées sphériques. Nous adoptons donc un tel système défini selon la **figure 3.1**

Un point de l'espace est défini par un ensemble de trois coordonnées  $r, \theta$  et  $\varphi$  :

$r$  Représente la distance du point à l'origine  $0 \leq r \leq \infty$

$\theta$  Représente l'angle du rayon vecteur avec l'axe Oz  $0 \leq \theta \leq \pi$

$\varphi$  Est l'angle du demi-plan limité par l'axe Oz et contenant le point avec l'axe Ox  $0 \leq \varphi < 2\pi$

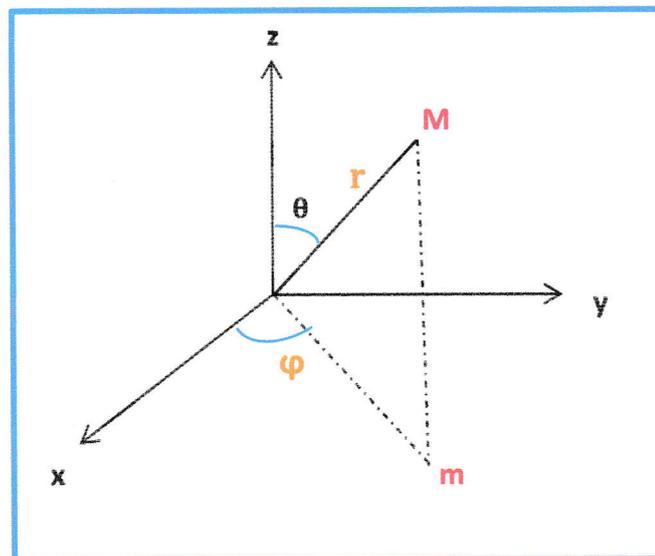


Figure. 3.1 Système de coordonnées sphériques

Dans ce système de coordonnées, on montre que l'opérateur **laplacien** s'écrit :

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d}{dr} \right) + \frac{1}{r^2} \Lambda \quad (3.3)$$

Avec :

$$\Lambda = \left( \frac{1}{\sin\theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin\theta \frac{d}{d\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{d^2}{d\varphi^2} \right) \quad (3.4)$$

Et que pour l'élément de volume a pour expression :

$$d\tau = r^2 \sin\theta dr d\theta d\varphi \quad (3.5)$$

### 3.1.3 Hamiltonien

L'hamiltonien  $\hat{H}$  d'un **hydrogénoïde** est la somme de l'énergie cinétique  $\hat{T}$  et de l'énergie potentielle  $\hat{V}$ .

$$\hat{H} = \hat{T} + V \quad (3.6)$$

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_N^2}{2M} + \frac{\hat{p}_e^2}{2m_e} + V(\vec{r}_e - \vec{R}_N) \quad (3.7)$$

$\vec{r}_e$  et  $\vec{R}_N$  étant les vecteurs de position des deux particules **e** et **N**, respectivement. Le potentiel  $V(\vec{r}_e - \vec{R}_N)$  dépend des deux vecteurs  $\vec{r}_e$  et  $\vec{R}_N$  spécifiquement à travers la distance. Dans le cas de l'atome hydrogénoïde, il est défini par :

$$V(\vec{r}_e - \vec{R}_N) = -\frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)|\vec{r}_e - \vec{R}_N|} \quad (3.8)$$

### 3.2 Equation de Schrödinger monoélectronique

On a un problème à 2 corps donc on peut placer dans le référentiel du centre de masse et étudier le moment d'une particule de masse  $\mu = \frac{m_e M}{m_e + M}$ . Mais comme  $M_H \approx 1836m_e$  pour l'hydrogène, on peut considérer que  $\mu = m_e$ .

On a donc un électron situé à une distance  $r$  du noyau (considéré comme immobile et au centre de gravité de l'atome).

Le hamiltonien peut donc s'écrire pour un hydrogénoïde :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (3.9)$$

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\Delta - \frac{Z}{r} \quad (u. a) \quad (3.10)$$

En coordonnées sphériques  $\Delta \equiv \nabla^2$  (laplacien) semble d'écriture plus compliquée qu'en coordonnées cartésiennes.

**Cordonnées cartésiennes**  $\Rightarrow \Delta = \frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} + \frac{d^2}{dz^2} \quad (3.11)$

**Cordonnées sphériques**  $\Rightarrow \Delta = \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d}{dr} \right) + \frac{1}{r^2 \sin\theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin\theta \frac{d}{d\theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2\theta} \frac{d^2}{d\varphi^2} \quad (3.12)$

En le réécrivant en coordonnées sphériques, on trouve l'équation :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \left( \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d^2}{dr^2} \right) + \frac{1}{\sin\theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin\theta \frac{d}{d\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{d^2}{d\varphi^2} \right) \psi - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \psi = E\psi \quad (3.13)$$

Le problème mathématique revient à rechercher des fonctions  $\psi(r, \theta, \varphi)$  physiquement acceptables, c'est-à-dire normables, et vérifiant cette équation.

On pose alors :

$$\Lambda = \left( \frac{1}{\sin\theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin\theta \frac{d}{d\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{d^2}{d\varphi^2} \right) \quad (3.14)$$

L'équation (3.13) devient :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \left( \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d\psi}{dr} \right) + \Lambda\psi \right) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \psi = E\psi \quad (3.15)$$

Sous cette forme, on aperçoit de la variable  $r$  d'une part, des variable d'autre part On va alors faire une séparation de variables. Au final, on peut écrire :

$$\psi_{n,m,l}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r) Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (3.16)$$

Les paramètres  $n, l$  et  $m$  apparaissent pendant la résolution du problème.

Les fonctions  $R_{n,l}$  s'appellent *les fonctions radiales* et ne dépendent que de  $r$  et les fonctions  $Y_l^m$  sont *les harmoniques sphériques*. Ces fonctions vérifient les équations suivantes.

$$\Delta Y_l^m + l(l+1)Y_l^m = 0 \quad (3.17)$$

La fonction  $R(r)$  devant obéir à l'équation :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \left[ \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} - E \right] R = 0 \quad (3.18)$$

### 3.2.1 Forme des solutions

On trouve donc comme résultat :

$$\psi_{n,m,l}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(n) Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (3.19)$$

Avec

$$E_n = -\frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{m_e Z^2 e^4}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2} \quad (3.20)$$

Les paramètres qui apparaissent dans la résolution sont appelés nombres quantiques et sont tous des entiers :

- $n$  est le nombre quantique principal et vérifie  $n \geq 1$ ;
- $l$  le nombre quantique secondaire (ou azimutale) et vérifie  $0 \leq l \leq n - 1$ ;
- $m$  le nombre quantique magnétique et vérifie  $-l \leq m \leq l$ .

On peut écrire les fonctions radiales et les harmoniques sphériques sous la forme :

$$R_{n,l}(r) = P_{n,l}(r) e^{-\frac{Zr}{na_0}} \quad (3.21)$$

$$Y_l^m(\theta, \varphi) = Q_l^m(\cos\theta) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi} \quad (3.22)$$

- $P_{n,l}(r)$  est un polynôme de **Laguerre** de degré  $n - 1$ .
- $Q_l^m(\cos\theta)$  est un **polynôme de Legendre**.

La **partie radiale** est de symétrie sphérique et contrôle donc la distance moyenne de l'électron au noyau ; celle-ci augmente avec  $n$ .

Les **harmoniques sphériques** sont quant à elles anisotropes. On parle alors de fonctions Diffuses (par opposition aux fonctions contractées).

On rappelle ci-dessous les expressions mathématiques de certaines fonctions radiales (**Tableau 3.1**) et harmoniques sphériques (**Tableau 3.2**).

On appelle rayon de **Bohr** (noté  $a_0$ ) le maximum de la densité de probabilité de présence pour une orbitale 1s :

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} = 5,291 \times 10^{-11} \text{ m} = 52,91 \text{ pm} \quad (3.23)$$

(Le rayon de la première orbite obtenue dans le **modèle de Bohr**).

À  $n$  constant on parle de couche, à  $n$  et  $l$  constant on parle de sous couche.

On note en général  $\psi_{n,l,m}$  on l'appelle *orbitale atomique*.

**Un orbital atomique** est donc une fonction d'onde monoélectronique solution d'une équation de Schrödinger représentant l'état d'un électron.

- Lorsque  $l = m = 0$ , la fonction d'onde  $\psi_{n,0,0}(r, \theta, \varphi)$  est une orbitale **s**.

Puisque  $Y_0^0$  est une constante, l'orbitale **s** est représentée, pour  $r$  fixé, par une sphère centrée sur l'origine et possède donc des valeurs identiques quelle que soit la direction considérée.

- Lorsque  $l = 1$ , les fonctions  $\psi_{n,1,0}$  et  $\psi_{n,1,\mp 1}$  sont des orbitales **p** ; pour  $m = \mp 1$ , ces orbitales comportent une exponentielle imaginaire, selon (3.22). Afin d'obtenir des fonctions à valeurs réelles et normées, on effectue des combinaisons linéaires entre les orbitales  $\psi_{n,1,1}$  et  $\psi_{n,1,-1}$ .

**Tableau.3.1** Expressions mathématiques de certaines fonctions radiales de **l'atome hydrogénoïdes.**

$n$	$l$	$R_{n,l}(r)$
1	0	$R_{1,0}(r) = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} 2 e^{-\frac{Zr}{a_0}}$
2	0	$R_{2,0}(r) = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right) e^{-\frac{Zr}{2a_0}}$
	1	$R_{2,1}(r) = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{Zr}{a_0}\right) e^{-\frac{Zr}{2a_0}}$
3	0	$R_{3,0}(r) = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{9\sqrt{3}} \left(6 - \frac{4Zr}{a_0} + \frac{4Z^2r^2}{9a_0^2}\right) e^{-\frac{Zr}{3a_0}}$
	1	$R_{3,1}(r) = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{9\sqrt{6}} \frac{2Zr}{a_0} \left(4 - \frac{2Zr}{3}\right) e^{-\frac{Zr}{3a_0}}$
	2	$R_{3,2}(r) = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{9\sqrt{30}} \frac{4Z^2r^2}{9a_0^2} e^{-\frac{Zr}{3a_0}}$

**Tableau 3.2** Expression mathématiques de certaines harmoniques sphériques.

$l$	$m$	$Y_l^m(\theta, \varphi)$
0	0	$Y_0^0 = \frac{1}{2\sqrt{\pi}}$
1	0	$Y_1^0 = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \cos\theta$
	$\mp 1$	$Y_1^{\mp 1} = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2\pi}} \sin\theta e^{\mp i\varphi}$
2	0	$Y_2^0 = \frac{\sqrt{5}}{4\sqrt{\pi}} (3\cos^2\theta - 1)$
	$\mp 1$	

	$\mp 2$	$Y_2^{\mp 1} = \frac{\sqrt{15}}{2\sqrt{2\pi}} \sin\theta \cos\theta e^{\mp i\varphi}$ $Y_2^{\mp 2} = \frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{2\pi}} \sin^2\theta e^{\mp 2i\varphi}$
--	---------	---

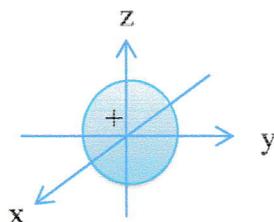
**Tableau 3.3** Expression mathématique de la fonction d'onde  $\psi(r, \theta, \varphi)$ .

Orbitale	n	l	m	$\psi(r, \theta, \varphi)$
1s	1	0	0	$\left(\frac{z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-\frac{zr}{a_0}}$
2s	2	0	0	$\left(\frac{z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{\sqrt{32}} \left[2 - \frac{zr}{a_0}\right] e^{-\frac{zr}{2a_0}}$
2p	2	1	0	$\left(\frac{z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{\sqrt{32}} \frac{zr}{a_0} e^{-\frac{zr}{2a_0}} \cos\theta$

### 3.2.2 La forme des orbitales atomiques

#### ▪ Orbitale ns

Ces fonction sont indépendantes de  $\theta$  et  $\varphi$ . La valeur de la fonction, ou de son carré, est la même dans toutes les directions à une distance donnée  $r$  du noyau, c'est -à-dire, en tout point d'une sphère de rayon  $r$  centré sur le noyau. Ainsi les fonctions **ns** sont représentées par des sphères (de signe + pour rappeler qu'elles sont toujours positives.) (fig.).



**Figure 3.2** Forme des orbitales s.

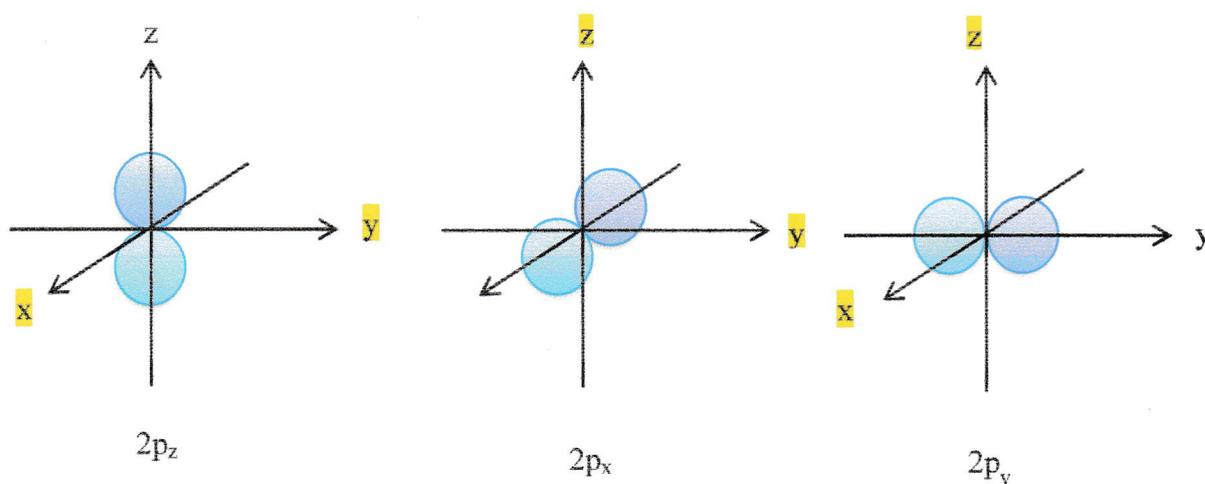
### ▪ Orbitale np

Les orbitales atomiques  $p$  définies par  $l = 1$  ont toutes la même forme. Elles sont caractérisées par un plan imaginaire qui passe par le noyau et qui divise l'espace où l'on trouve une probabilité de présence de l'électron de 90% en deux lobes symétriques, le tout ressemblant vaguement à une probabilité nulle de présence de l'électron est une **surface nodale** (une **surface** où la fonction d'onde s'annule et change de signe).

La courbe représentant la probabilité de présence ( $\psi^2$ ) en fonction de la distance au noyau débute de zéro, atteint un maximum et diminue aux plus grandes distances.

Trois valeurs de  $m$  sont possibles pour  $l = 1$ ,  $m = -1, 0$  et  $+1$ .

Les trois orbitales correspondantes sont situées le long des axes de coordonnées cartésiennes,  $x$ ,  $y$  et  $z$ , à  $90^\circ$  l'une de l'autre. Elles sont dénommées  $p_x$ ,  $p_y$  et  $p_z$ .



**Figure 3.3** Description des orbitales  $p$

### ▪ Orbitale nd

Les cinq orbitales  $d$  ( $l = 2$ ) sont représentées dans la figure. Chacune d'elles possède deux surfaces nodales, qui divisent l'orbitale en plusieurs zones. Les axes des quatre lobes constituant les orbitales  $dxz$ ,  $dyz$  et  $dxy$  sont orientés à  $45^\circ$  des axes correspondants. Les lobes de l'orbitale  $x^2 - y^2$  se développent autour des axes  $x$  et  $y$ . L'orbitale  $dz^2$  a une forme plus particulière : deux lobes situés de part et d'autre du plan  $xy$  séparés par une couronne. Contrairement aux quatre premières orbitales, les deux surfaces nodales de l'orbitale  $dz^2$  ne sont pas des plans.

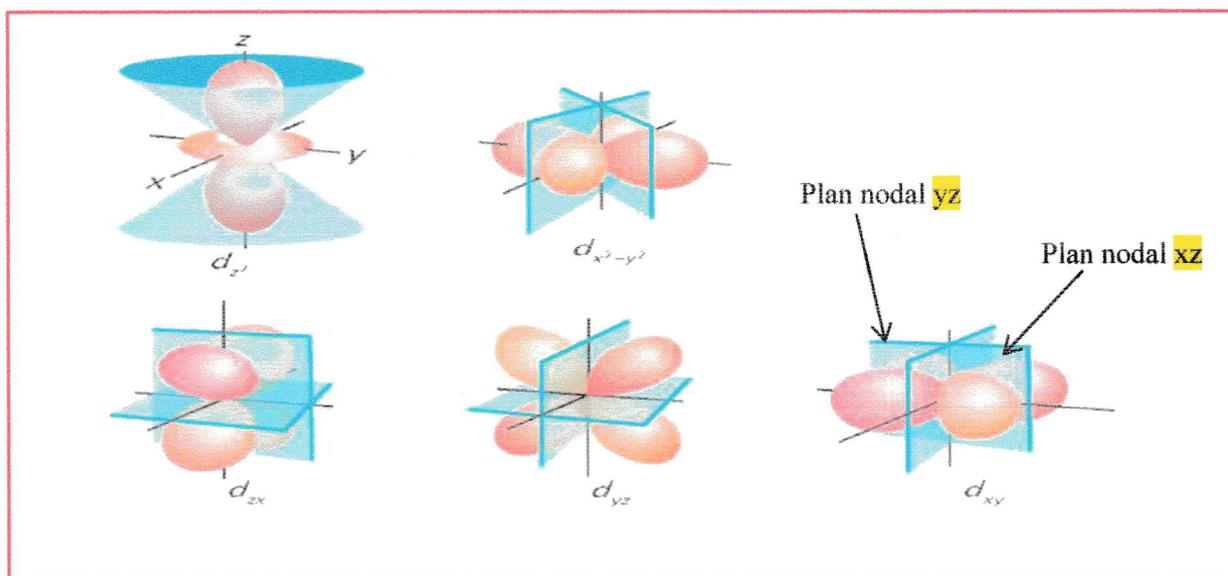
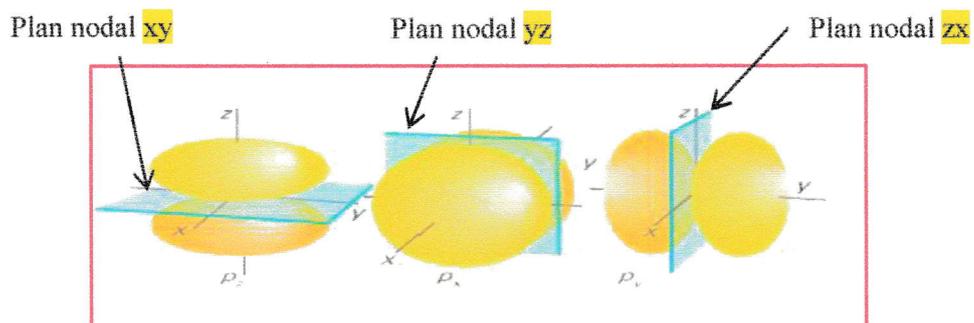


Figure 3.4 Les plans nodaux des orbitales p et d.

### 3.2.3 Densité de probabilité de présence

La fonction d'onde  $\psi$  n'a pas, elle-même, de réalité physique. Par contre la valeur en un point de son carré  $\psi^2$  (ou du carré de son module  $|\psi|^2$  si c'est une fonction complexe  $\psi^*$ ) détermine la probabilité  $dp$  de trouver l'électron dans un volume  $dv$  autour de ce point :

$$dp = \psi^2 dv$$

Le rapport  $\frac{dp}{dv} = \psi^* \psi$  est appelé **densité de probabilité de présence de l'électron** au point considéré. La fonction dont  $\psi^2$  varie dans l'espace entourant le noyau n'est pas la même selon le type d'orbitale, mais deux propriétés de  $\psi^2$  sont toujours vérifiées :

- Au-delà d'une distance, de l'ordre de grandeur de ce que nous avons appelé le rayon atomique, la probabilité de présence de l'électron décroît toujours. Elle devient très rapidement pratiquement nulle, mais elle n'est strictement nulle qu'à une distance infinie du noyau.
- Si le volume dans lequel on cherche l'électron est l'espace entier, on est certain de toujours l'y trouver, ou encore la probabilité vaut 1 (= certitude). L'intégrale de  $\psi^2$

Pour l'espace entier satisfait donc à la relation (condition de normalisation) :  $\int \psi^2 dv = 1$

Il est intéressant de déterminer la probabilité de présence de l'électron entre les sphères de rayon  $r$  et  $r + dr$ . Pour cela, exprimons la probabilité de présence  $dP(r, \theta, \varphi)$  de l'électron dans un élément de volume  $dV$  ; on a :

$$dP(r, \theta, \varphi) = |\psi_{nlm}|^2 dV$$

(3.24)

Intégrons cette expression sur toutes les directions  $\theta, \varphi$ ; on obtient :

$$dP_{nlm}(r) = r^2 R_{nl}^2(r) dr = \int |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 \sin\theta d\theta d\varphi = r^2 R_{nl}^2(r) dr$$

(3.25)

C'est l'expression de la probabilité de présence de l'électron dans la coquille située entre les sphères  $r$  et  $r + dr$ .

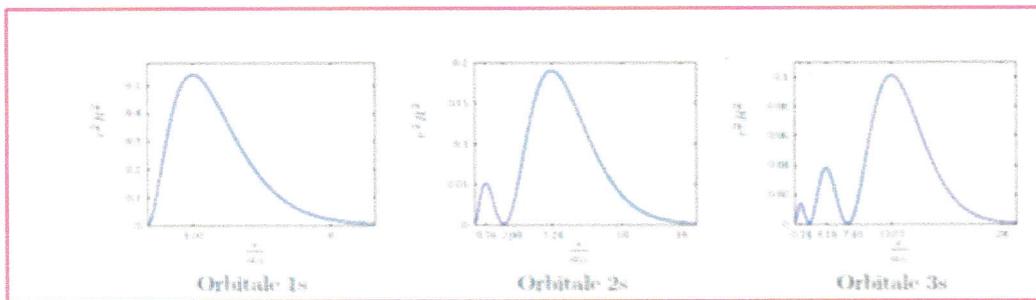
La densité de probabilité radiale est donnée par  $D(r) = \frac{dP_{nlm}}{dr}$  et proportionnelle à  $r^2 R_{nl}^2(r)$ .

La densité de probabilité  $r^2 R_{1,0}^2(r)$  est, selon  $R_{1,0}(r) = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} 2 e^{-\frac{Zr}{a_0}}$ , proportionnelle  $r^2 \exp\left(-\frac{2r}{a_0}\right)$ .

Cette fonction passe par un maximum pour  $r = a_0$ . C'est la valeur du rayon de Bohr. On retrouve ainsi, sous une forme plus élaborée, la première orbite sur laquelle devait se déplacer l'électron dans le modèle de Bohr.

Dans le cas particulier de l'orbitale 1s,  $D(r) = \frac{dP_{100}}{dr} = 4\pi r^2 \psi^2$  cette fonction de  $r$ , nulle pour  $r = 0$  et pour  $r$  tendant vers l'infini passe par un maximum (Figure 3.5).

Lorsque  $n$  augmente, les maxima les plus prononcés de la densité de probabilité radiale ont lieu pour des valeurs de  $r$  croissantes. L'électron s'éloigne, en moyenne, de plus en plus du proton lorsque les niveaux d'énergie augmentent.



Figures 3.5 Densités de probabilité de présence d'un électron  $ns$  pour l'hydrogène

### 3.3 Propriétés des solutions

#### 3.3.1 Récapitulation

En résumé, les états stationnaires de l'atome hydrogénoïdes sont spécifiés par trois nombre quantiques  $n \in \mathbb{N}^*$ ,  $l = 0, 1, 2 \dots n - 1$  et  $m = -l, -l + 1, \dots, l - 1, +l$ . Ces états sont décrits par :

✦ Fonction d'onde



$$\psi_{n,m,l}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r) Y_l^m(\theta, \varphi)$$

✦ Energies



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

avec :

$$R_y = \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{\mu e^4}{2\hbar^2} = 13,6 \text{ eV}$$

( $R_y$  Constante de Rydberg)

### 3.3.2 Dégénérescence des niveaux d'énergie

Les règles régissant les nombres quantiques impliquent que :

- A l'état fondamental  $E_1$  correspond une fonction  $1s$  ;
- Au premier état excité  $E_2$  une fonction  $2s$  et trois fonctions  $2p$  ( $2p_0$ ,  $2p_1$  et  $2p_{-1}$ );
- Au deuxième état excité une fonction  $3s$ , trois fonctions  $3p$  et cinq fonctions  $3d$  : ( $3d_0$ ,  $3d_1$ ,  $3d_{-1}$ ,  $3d_2$  et  $3d_{-2}$ ). Soit, une fonction d'énergie  $E_1$ , quatre fonctions de même énergie  $E_2$  et neuf relativement à  $E_3$ .

A chaque niveau  $E_n$  correspond  $g_n = \sum(2l + 1) = n^2$ , états différents, distingués par la valeur de  $l$  et de  $m$ .

L'énergie des hydrogénoïdes ne dépend donc que du nombre quantique principal  $n$  (Figure.3.6). Les trois OA  $2p$  et l'OA  $2s$  sont dégénérées, de même que les  $3s$ ,  $3p$  et  $3d$  (pour  $n$  donné, on a  $n^2$  fonctions dégénérées). Si  $n = \infty$ , alors l'électron est à une distance infinie du noyau ; on est dans un état ionisé.

### 3.3.3 Diagramme d'énergie

Représentons le diagramme des niveaux d'énergie électronique de l'atome d'hydrogène (on se limite aux 6 premiers niveaux).

Calculons les premiers niveaux d'énergie en utilisant la relation :

$$E_n = -\frac{13,6}{n^2} \text{ (en eV)}$$

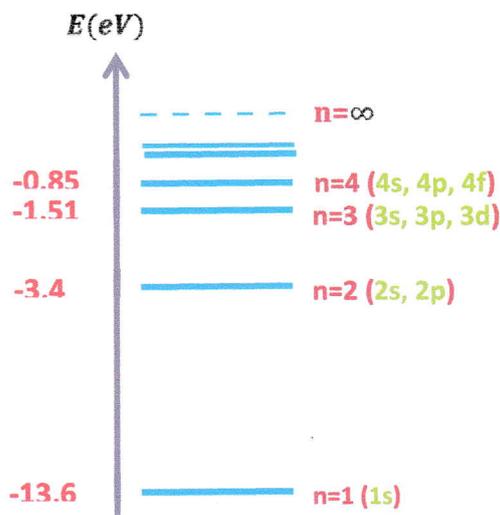


Figure. 3.6 Niveaux énergétiques de l'atome d'hydrogène.

### 3.3.4 Orbitales atomiques

Les fonctions  $\psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi)$  sont appelées orbitales de l'atome. On adopte la convention de nomenclature suivante de ces orbitales (notation spectroscopique) : chaque orbitale est caractérisée par la valeur du nombre quantique  $n$  accompagnée par une lettre minuscule reliée à la valeur du nombre quantique azimutal  $l$ . La valeur du nombre quantique  $m$  est finalement spécifiée en indice. On a ainsi :

$$\psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) \equiv \text{Orbitale } n(\text{lettre})_m$$

L'association d'une lettre à l'orbitale selon la valeur de  $l$  est définie au **tableau 3.4** :

**Tableau 3.4** : Convention de nomenclature des orbitales atomiques

Valeur de $l$	Nom de l'orbitale
0	S
1	P
2	D
3	F
4	G
> 4	Ordre alphabétique

### 3.3.5 Spin

Les électrons sont représentés par l'orbitale qui les décrit et donc par trois nombres quantiques. Il faut ajouter un quatrième nombre quantique (qui n'a pas d'équivalence classique). Pour une particule de spin  $S$  on a  $-S \leq m_s \leq S$ . Le spin de l'électron vaut  $S = \frac{1}{2}$ , et donc  $m_s = \pm 1/2$ . On appelle électron  $\alpha$  un électron ayant  $m_s = +1/2$  (représenté par une flèche vers le haut  $\uparrow$ ), et électron  $\beta$  un électron ayant  $m_s = -1/2$  (représenté par une flèche vers le bas  $\downarrow$ ).

Si on veut décrire complètement de façon mathématique un électron, on utilise une spin-orbitale : c'est une fonction mathématique du type  $\varphi_{\alpha i} \sigma_i$  où  $\varphi_{\alpha i}$  est l'orbitale et  $\sigma_i$  la fonction de spin ( $\alpha$  ou  $\beta$ ) ( $1s\alpha$  par exemple ou  $2p_x\beta$ ).

### 3.3.6 Unités atomiques

Regarder des problèmes au niveau microscopique implique l'utilisation de grandeurs loin de l'unité (grandes puissances de 10). De plus, beaucoup de ces grandeurs interviennent, et on aimerait bien simplifier les écritures. Un système d'unités propre à l'électron a donc été mis au point, appelé système d'unités atomiques. Dans ce système :

- ✓ l'unité de longueur vaut  $a_0 = 52,9 \cdot 10^{-12} \text{m}$ , rayon de Bohr ;
- ✓ l'unité de masse vaut  $m_e = 9,11 \cdot 10^{-31} \text{kg}$ , la masse de l'électron ;
- ✓ l'unité de charge vaut  $e = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{C}$ , la charge de l'électron ;
- ✓ l'unité moment angulaire vaut  $\hbar = 1,05 \cdot 10^{-34} \text{J.S. rad}^{-1}$ ;
- ✓ l'unité d'énergie s'appelle Hartree et vaut  $1H = 2R_y = 27,2 \text{ eV} = 4,36 \cdot 10^{-18} \text{J}$ .

Toutes ces grandeurs valent donc 1 dans ce système d'unités. Ces relations impliquent que dans ce système d'unités on a aussi :  $4\pi\epsilon_0 = 1$ .

Série III

**Exercice 3.1 Atome hydrogénéoïdes**

1. Ecrire l'hamiltonien pour l'atome hydrogénéoïde.

La résolution de l'équation de Schrödinger pour ce système conduit aux états propres:

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r)Y_l^m(\theta, \varphi), \quad \text{d'énergie :}$$

$$E_n = -\frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{m_e z^2 e^4}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2} (SI) = -\frac{1}{2} \frac{Z^2}{n^2} (ua)$$

$n, l, m$  étant des nombres entiers (nombres quantiques).

2. Vérifier que la fonction  $\psi_{100}(r, \theta, \varphi)$  ( $\psi_{1s}$ ) est une fonction propre de l'hamiltonien.

On donne l'expression du laplacien en coordonnées sphériques:

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

3. Pour le niveau  $n = 2$ , définir des orbitales  $p$  réelles ( $l = 1$ ) et les normer.

On donne les fonctions radiales et angulaires:

$$R_{21} = \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \frac{1}{2\sqrt{6}} \frac{Zr}{a_0} e^{-\frac{Zr}{2a_0}} \quad Y_{\pm 1} = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2\pi}} \sin \theta e^{\pm i\varphi} \quad Y_1^0 = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \cos \theta$$

4. On définit la probabilité de présence radiale  $P(r)dr$  comme la probabilité de trouver l'électron à une distance du noyau comprise entre  $r$  et  $r + dr$ .  $P(r)$  est la densité de probabilité radiale de l'électron). Trouver l'expression générale de  $P(r)$  pour les états de l'atome hydrogénéoïde.

5. Tracer la densité de probabilité  $P(r)$  en fonction de  $r$  pour les états  $1s, 2s, 2P_z$ .
6. calculer le rayon moyen et le rayon le plus probable pour les états  $1s, 2s, 2P_z$ .

**Exercice 3.2 (Orbitale de l'atome d'hydrogène)**

L'orbitale 1s de l'atome d'hydrogène a pour expression :

$$\psi_{1s} = N_{1s} e^{-\frac{r}{a_0}}$$

$r$  est la distance de l'électron au noyau et  $a_0$  le rayon de l'orbite de Bohr :  $a_0 = 0,529 \text{ \AA}$ .

1. En quel point la densité de présence de l'électron 1s est-elle maximum ?
2. Quel est le rayon  $R$  de la sphère sur laquelle la densité de présence électronique est maximum ?
3. quel est le rayon moyen de l'orbitale 1s ? Comparer ce résultat aux deux résultats précédents.

## Chapitre 3

## solution serie III

**Exercice 3. 1** (Atome hydrogénoïde) comme :  $He^+$  ( $Z = 2$ ),  $Li^{+2}$  ( $Z = 3$ ), ...

1. Comme le noyau est beaucoup plus lourd que l'électron, on fait l'approximation de Born-Oppenheimer. Le noyau fixe et on néglige donc son énergie cinétique.

L'opérateur hamiltonien de l'atome hydrogénoïde s'écrit :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_e - \frac{\hbar^2}{2M} \Delta_N - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r}$$

$\Delta_e$  : Le laplacien dépend des coordonnées de l'électron.

$\Delta_N$  : Le laplacien dépend des coordonnées du noyau.

Et en unité masse atomique  $H$  s'écrit :

$$H = -\frac{1}{2} \Delta_e - \frac{Z}{r} \quad (\text{u. a.})$$

2. On a  $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r) Y_l^m(\theta, \varphi)$

$$\psi_{1s} \Rightarrow \psi_{100}(r, \theta, \varphi) = R_{1,0}(r) Y_0^0(\theta, \chi) = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} 2e^{-\frac{Zr}{a_0}} \cdot \frac{1}{2\sqrt{2\pi}} = \sqrt{\frac{Z^3}{\pi}} e^{-Zr} \quad (\text{u. a.})$$

$$\psi_{100}(r, \theta, \varphi) = \sqrt{\frac{Z^3}{\pi}} e^{-Zr}$$

cette fonction ne dépend pas de  $\chi$ . On peut supprimer les termes impliquant les dérivés partielles par rapport à ces variables dans le laplacien, et l'on a :  $\Delta_e = \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d}{dr} \right)$

Donc :

$$H\psi_{100}(r) = \left( -\frac{1}{2} \Delta_e - \frac{Z}{r} \right) \sqrt{\frac{Z^3}{\pi}} e^{-Zr}$$

$$H\psi_{100}(r) = \left( -\frac{1}{2r} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d}{dr} \right) \sqrt{\frac{Z^3}{\pi}} e^{-Zr} - \frac{Z}{r} \sqrt{\frac{Z^3}{\pi}} e^{-Zr} \right)$$

$$H\psi_{100}(r) = \left[ \frac{Z}{r} e^{-Zr} - \frac{Z^2}{2} e^{-Zr} \right] \sqrt{\frac{Z^3}{\pi}} - \frac{Z}{r} \sqrt{\frac{Z^3}{\pi}} e^{-Zr}$$

$$H\psi_{100}(r) = \frac{Z^2}{2} \psi_{100}(r)$$

Donc la fonction  $\psi_{100}(r)$  est une fonction propre de  $\hat{H}$  avec la valeur propre  $\frac{Z^2}{2}$  u.a

3. Les orbitales p correspondent aux états  $\psi_{210}(r, \theta, \varphi)$ ,  $\psi_{211}(r, \theta, \varphi)$ ,  $\psi_{21-1}(r, \theta, \varphi)$ .

$$\psi_{210}(r, \theta, \varphi) \text{ est réelle et correspond } \Rightarrow 2p_z = R_{21}(r) \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \cos\theta$$

Cette fonction est proportionnelle à  $\cos\theta = \frac{z}{r}$

$\psi_{211}(r, \theta, \varphi)$  et  $\psi_{21-1}(r, \theta, \varphi)$  sont complexes à cause des termes en  $e^{\pm i\varphi}$ . On peut les transformer en fonctions réelles en les combinant.

En raison de la règle d'orthonormalisation des harmoniques sphériques,

- Pour  $2p_x$

On définit l'orbitale  $2p_x$  par la formule **d'Euler**  $\cos\varphi = \frac{e^{i\varphi} + e^{-i\varphi}}{2}$  et  $\sin\varphi = \frac{e^{i\varphi} - e^{-i\varphi}}{2i}$

$$\frac{\psi_{211}(r, \theta, \varphi) + \psi_{21-1}(r, \theta, \varphi)}{\sqrt{2}} \text{ (Normée). Cette fonction est égale à : } R_{21}(r) \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \sin\theta \cos\varphi = R_{21}(r) \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \frac{x}{r}.$$

- Pour  $2p_y$

On définit l'orbitale  $2p_y$  par  $\frac{\psi_{211}(r, \theta, \varphi) - \psi_{21-1}(r, \theta, \varphi)}{i\sqrt{2}}$ , cette fonction égale à

$$R_{21}(r) \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \sin\theta \sin\varphi = R_{21}(r) \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \frac{y}{r}.$$

4. Pour un état quelconque de l'atome hydrogénoïde, la probabilité de présence de l'électron dans le volume  $d\tau = r^2 dr \sin\theta d\theta d\varphi$  est  $\psi_{nlm}^*(r, \theta, \varphi) \psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) d\tau$ .

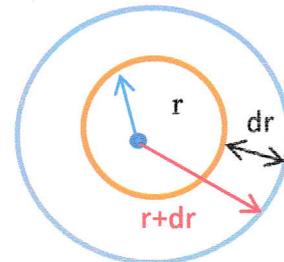
La probabilité de trouver l'électron dans la couche sphérique se trouvant entre les distance  $r$  et  $r + dr$  du noyau est :

$$p(r) dr = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \psi_{nlm}^*(r, \theta, \varphi) \psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) r^2 dr \sin\theta d\theta d\varphi$$

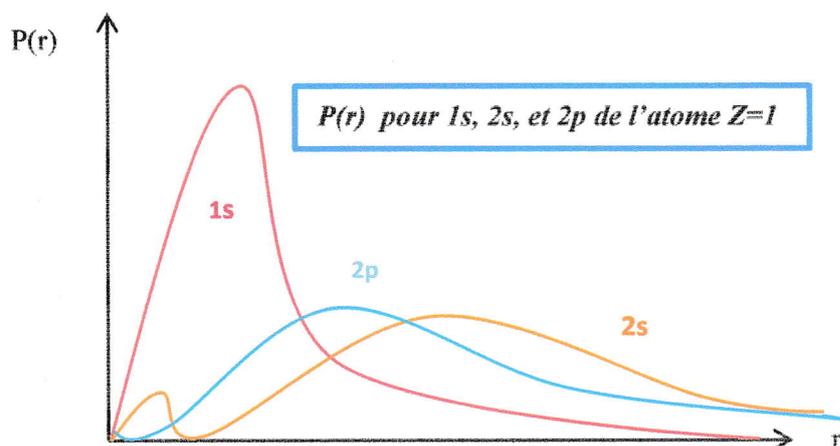
$$= R_{nl}^2(r) r^2 dr \int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y_l^{m*}(\theta, \varphi) Y_l^m(\theta, \varphi) \sin\theta d\theta d\varphi$$

$$= R_{nl}^2(r) r^2 dr, \text{ car les fonctions } Y_l^m(\theta, \varphi) \text{ sont normées.}$$

Donc  $p(r) = R_{nl}^2(r) r^2$



5. la densité de probabilité  $p(r)$  en fonction de  $r$



6. Le rayon moyen d'un état électronique est défini par :

$$\langle r \rangle = \int \psi_{nlm}^*(r, \theta, \varphi) r \psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) d\tau = \int_0^\infty R_{nl}^2(r) r^3 dr$$

On tient compte l'intégrale  $\int_0^\infty x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}}$  ( $a > 0$ ).

Etat	$\langle r \rangle$ u.a
1s	$3/2(z)$
2s	$6/z$
2pz	$5/z$

### Exercice 3.2

1. L'orbitale 1s de l'atome d'hydrogène est  $\psi_{1s} = N_{1s} e^{-\frac{r}{a_0}}$

La constante  $N_{1s}$  est obtenue par normalisation :

$$\int \psi_{1s}^* \psi_{1s} dv = 1 = \langle \psi_{1s} | \psi_{1s} \rangle = 1 \quad \text{selon Dirac.} \quad 1s \text{ est une sphère } V = \frac{4}{3} \pi r^3 \Rightarrow dv = 4\pi r^2 dr$$

On tient compte l'intégrale  $\int_0^\infty x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}}$  ( $a > 0$ ).

$$\int \psi_{1s}^* \psi_{1s} dv = 1$$

$$1 = 4\pi N_{1s}^2 \int_0^\infty r^2 e^{-2\frac{r}{a_0}} dr$$

$$1 = 4\pi N_{1s}^2 a_0^3 \Rightarrow N_{1s} = \left(\frac{Z^3}{\pi a_0^3}\right)^{\frac{1}{2}} = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}}$$

$$\text{Donc } \psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r}{a_0}}$$

2<sup>ème</sup> méthode : On peut utiliser aussi  $d\tau = r^2 dr \sin\theta d\theta d\varphi$

$$\langle \psi_{1s} | \psi_{1s} \rangle = 1 = N_{1s}^2 \int_0^\infty r^2 e^{-2\frac{r}{a_0}} dr \int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi$$

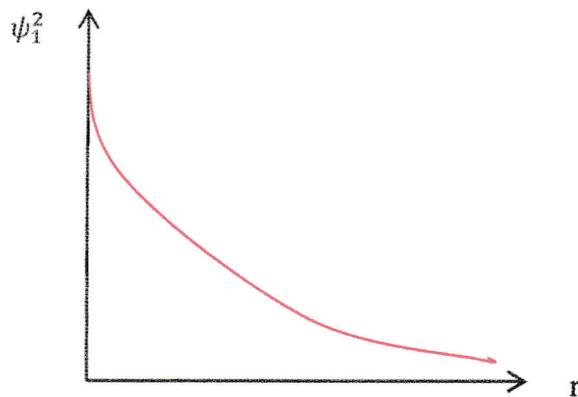
$$1 = N_{1s}^2 \int_0^\infty r^2 e^{-2\frac{r}{a_0}} [\cos\theta]_0^\pi [\varphi]_0^{2\pi} = 4\pi N_{1s}^2 \frac{2!}{(2Z)^3} = \frac{\pi N_{1s}^2}{Z^3}$$

$$\Rightarrow N_{1s} = \left(\frac{Z^3}{\pi a_0^3}\right)^{\frac{1}{2}}$$

1. La densité de présence (ou probabilité de présence) est donnée par :

$$p_{1s}(r) = \psi_{1s}^2 = \frac{1}{\pi a_0^3} e^{-2\frac{r}{a_0}}$$

$p_{1s}(r)$  est maximum pour  $r = 0$ , sur le noyau de l'atome



**Fig 1.** Variation de la densité de présence de l'électron 1s en fonction de r

2. le rayon  $R$  de la sphère sur laquelle la densité de présence électronique est maximum

La densité radiale de présence électronique  $D_{1s}(r)$  sur une sphère de rayon  $r$  est donnée par :

$$\begin{aligned} D_{1s}(r) &= 4\pi r^2 \psi_{1s}^2 \\ &= \frac{4r^2}{a_0^3} e^{-\frac{2r}{a_0}} \end{aligned}$$

La variation de  $D_{1s}(r)$  en fonction de  $r$  est tracée sur la **fig. 2**

Le maximum de  $D_{1s}(r)$  est obtenu pour :

$$\begin{aligned} \frac{dD_{1s}(r)}{dr} &= 0 \\ &= \frac{4}{a_0^3} e^{-\frac{2r}{a_0}} \left( 2r - \frac{2r^2}{a_0} \right) \end{aligned}$$

Cette expression s'annule pour  $r = 0$ , ce qui correspond au minimum  $D_{1s}(r) = 0$

et pour  $r = a_0$ , correspondant au maximum de  $D_{1s}(r)$ .

Le rayon  $R$  de la sphère sur laquelle la densité de présence électronique est maximum est

$$R = a_0$$

Cette sphère est l'orbite de Bohr.

3. le rayon moyen de l'orbitale  $1s$  est donné par

$$\langle r_{1s} \rangle = \langle \psi_{1s} | r | \psi_{1s} \rangle$$

$$\langle r_{1s} \rangle = \frac{4}{a_0^3} \int_0^\infty r^3 e^{-\frac{2r}{a_0}} dr$$

$$\langle r_{1s} \rangle = \frac{4}{a_0^3} \cdot \frac{3a_0^4}{8} \Rightarrow \langle r_{1s} \rangle = \frac{3}{2} a_0$$

La comparaison :

Les résultats des trois questions ne sont pas contradictoires ; ils signifient que le noyau est le point de plus forte densité de présence électronique ; la sphère de plus forte densité de présence est l'orbite de Bohr de rayon  $a_0$ . La probabilité de présence est plus forte à l'extérieur qu'à l'intérieur de cette sphère de sorte que le rayon moyen de l'orbitale est supérieur à celui de l'orbite de Bohr. En remarquera enfin que l'observable, c'est-à-dire la grandeur éventuellement accessible à l'expérience, est le rayon moyen de l'orbitale, soit  $\frac{3}{2} a_0$ .