

Chapitre I

L'atome d'hydrogène

1. Résolution de l'équation de Schrödinger

1.1. Expression en coordonnées cartésiennes ; passage aux coordonnées sphériques

L'équation de Schrödinger pour l'atome d'hydrogène sera écrite en faisant l'approximation que le noyau (dont la masse est 1836 fois celle de l'électron) constitue le centre de gravité du système où il est immobile, ce qui revient à négliger son énergie cinétique. L'énergie cinétique de l'atome se réduit donc à celle de l'électron ; il lui est associé l'opérateur

$$\frac{-\hbar^2 \Delta}{2m}$$

L'énergie potentielle de l'atome, de nature purement électrostatique s'écrit en fonction de la distance r de l'électron au noyau

$$V = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r}$$

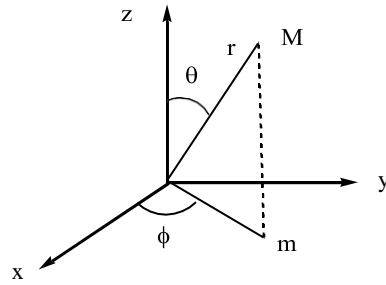
L'opérateur associé est la simple multiplication par V , et l'équation de Schrödinger, en SI et coordonnées cartésiennes est

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi(x, y, z) - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \Psi(x, y, z) = E \Psi(x, y, z)$$

En u.a.

$$-\frac{1}{2} \Delta \Psi(x, y, z) - \frac{1}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \Psi(x, y, z) = E \Psi(x, y, z)$$

Cette équation ne peut être résolue que par passage aux coordonnées sphériques, adaptées à la symétrie du système.



$$\begin{aligned}
 r &\geq 0 & x &= r \sin\theta \cos\phi \\
 0 &\leq \theta \leq \pi & y &= r \sin\theta \sin\phi \\
 0 &\leq \phi < 2\pi & z &= r \cos\theta
 \end{aligned}$$

Fig 1. Définition des coordonnées sphériques

La transformation du Laplacien en coordonnées sphériques, particulièrement fastidieuse, conduit à l'expression suivante de \hat{H} , en unités atomiques :

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \frac{1}{r^2} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] - \frac{1}{r}$$

Nous avons signalé que l'on peut mesurer simultanément *une* composante du moment cinétique orbital \vec{L} et son carré \vec{L}^2 . Nous choisissons pour cette composante L_z , particularisée par la manière dont sont définies les coordonnées sphériques, qui privilégie l'axe z. On peut montrer par des changements de variables, tout aussi fastidieux, que les opérateurs associés prennent la forme :

$$\hat{L}_z = -i \frac{\partial}{\partial \phi}$$

$$\hat{L}^2 = \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}$$

L'opérateur \hat{H} s'écrit alors :

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \frac{1}{r^2} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \hat{L}^2 \right] - \frac{1}{r}$$

Les trois opérateurs \hat{H} , L^2 et \hat{L}_z commutent : ils ont donc un ensemble commun de fonctions propres $\Psi(r,\theta,\phi)$. Cette constatation fournit une stratégie de résolution de l'équation de Schrödinger, dont nous indiquerons les étapes sans entrer dans le détail des calculs.

1.2. Fonctions propres et valeurs propres de \hat{L}_z

Les fonctions propres $\Phi(\phi)$ dépendent de la seule variable ϕ et doivent satisfaire à l'équation suivante (toujours en u.a.) où m est un scalaire quelconque :

$$-i \frac{d\Phi(\phi)}{d\phi} = m\Phi(\phi)$$

dont les solutions sont de la forme

$$\Phi_m(\phi) = A e^{im\phi}$$

Cette solution doit prendre la même valeur pour $\phi = 2\pi$ que pour $\phi = 0$ (uniformité). Les arguments de l'exponentielle doivent satisfaire à

$$m \cdot 2\pi = 0 + 2k\pi$$

$m = k$ doit donc être un entier. La constante A est déterminée par la normalisation de Φ :

$$1 = \int_0^{2\pi} \Phi^* \Phi d\phi = A^2 \int_0^{2\pi} d\phi = 2\pi A^2$$

$$A = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$$

Ainsi, la composante selon z du moment cinétique de l'électron dans l'atome d'hydrogène ne peut prendre que les valeurs entières, positives, négatives ou nulle m , en u.a. \hbar . Les autres composantes, rappelons-le ne peuvent être mesurées simultanément.

1.3. Fonctions propres et valeurs propres de \hat{L}^2

On cherche maintenant les fonctions propres communes de L^2 et \hat{L}_z , opérateurs qui commutent. L'opérateur L^2 dépend de θ et ϕ , l'opérateur \hat{L}_z de ϕ seul. Les fonctions propres $\Phi_m(\phi)$ de L_z ayant été déterminées, ces solutions communes ne peuvent être que de la forme

$$Y(\theta,\phi) = \Phi_m(\phi) \Theta(\theta) = \Theta(\theta) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi}$$

D'où l'équation aux valeurs propres de L^2

$$\left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \Theta(\theta) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi} = \lambda \Theta(\theta) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi}$$

où λ est un scalaire. En développant le premier membre

$$\left[\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi} \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \Theta(\theta) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \Theta(\theta) \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi} \right]$$

dont le dernier terme se transforme selon

$$\frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi} = -m^2 \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi}$$

la fonction Φ , déjà connue, disparaît alors de l'équation où ne figure plus que Θ :

$$\left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \right) - m^2 \frac{1}{\sin^2 \theta} \right] \Theta(\theta) = \lambda \Theta(\theta)$$

Mais on voit que m s'introduit dans cette équation, dont les solutions dépendront donc de ce paramètre. La résolution montre que l'on a (en u.a. de moment cinétique au carré, \hbar^2)

$$\lambda = l(l+1)$$

où l est un entier positif ou nul de valeur absolue supérieure ou égale à m . En d'autres termes

$$-l \leq m \leq l$$

Les solutions $\Theta(\theta)$ ont la forme d'un polynôme de degré l en $\cos\theta$ (ou, ce qui est équivalent, en $\sin\theta$) :

$$\Theta(\theta) = P_{l,m}^{(l)}(\cos \theta)$$

Les fonctions propres de L^2 s'écrivent alors

$$Y_{l,m}(\theta, \phi) = \frac{P_{l,m}^{(l)}(\cos \theta) e^{im\phi}}{\sqrt{2\pi}}$$

Ces fonctions sont appelées *harmoniques sphériques* et seront examinées ultérieurement.

Représentation vectorielle du moment cinétique

D'après les résultats précédents, le carré du moment cinétique orbital $|\vec{l}|^2$ de l'électron peut prendre les valeurs $l(l+1)$. On peut représenter (Fig. 2) \vec{l} par un vecteur de module $\sqrt{l(l+1)}$ dont les projections m sur Oz peuvent varier de $-l$ à $+l$. de sorte que l peut être défini comme la *valeur maximale de m*. Remarquons que lorsque $m = l$, \vec{l} n'est pas colinéaire à Oz, puisque $\sqrt{l(l+1)} > l$.

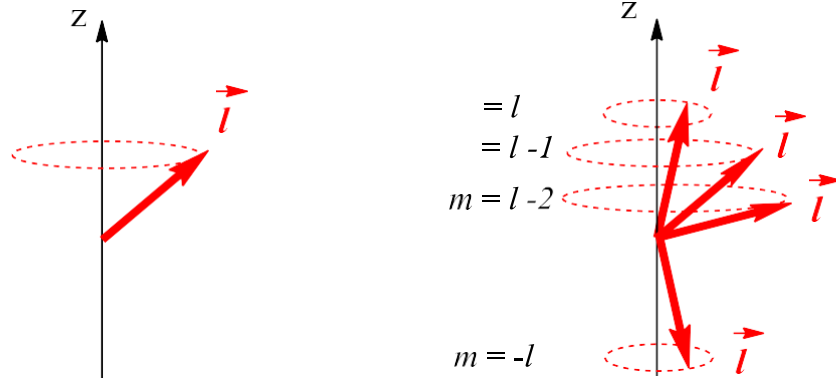


Fig. 2. Modèle vectoriel du moment cinétique orbital

Comme les projections de \vec{l} les autres axes sont totalement indéterminées d'après les relations d'incertitude de Heisenberg, dans ce modèle vectoriel, la position de l'extrémité de \vec{l} est totalement aléatoire sur un cercle d'axe Oz.

1.4. Fonctions propres et valeurs propres de \hat{H}

Nous suivons une démarche analogue à celle du paragraphe précédent. Les fonctions propres de \hat{H} dépendent de r , θ et ϕ . Etant communes à L^2 et \hat{L}_z elles sont de la forme

$$\Psi(r, \theta, \phi) = R(r)Y_{l,m}(\theta, \phi),$$

où $R(r)$ est une fonction de r , et satisfait à

$$\hat{H}R(r)Y_{lm}(\theta, \phi) = \left[-\frac{1}{2} \frac{1}{r^2} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \hat{L}^2 \right] - \frac{1}{r} \right] R(r)Y_{lm}(\theta, \phi) = ER(r)Y_{lm}(\theta, \phi)$$

En développant le premier membre et sachant que Y_{lm} est une fonction propre de L^2 de valeur propre $l(l+1)$:

$$\begin{aligned} & -\frac{1}{2} \frac{1}{r^2} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) R(r)Y_{lm}(\theta, \phi) + \hat{L}^2 R(r)Y_{lm}(\theta, \phi) \right] - \frac{1}{r} R(r)Y_{lm}(\theta, \phi) \\ & = -\frac{1}{2} \frac{1}{r^2} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) R(r)Y_{lm}(\theta, \phi) + R(r)l(l+1)Y_{lm}(\theta, \phi) \right] - \frac{1}{r} R(r)Y_{lm}(\theta, \phi) \\ & \left[-\frac{1}{2} \frac{1}{r^2} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + l(l+1) \right] - \frac{1}{r} \right] R(r) = ER(r) \end{aligned}$$

La résolution de cette équation ne contenant que la variable r , mais aussi le paramètre l conduit aux résultats suivants :

- l'énergie a pour expression (en u. a.)

$$E_n = -\frac{1}{2} \frac{1}{n^2}$$

où n est un entier supérieur à l . L'état d'énergie le plus bas est donc de $-0,5$ u.a., soit $-13,6$ eV. L'origine des énergies (n infini) est celle des deux particules à l'infini. L'énergie d'ionisation (à fournir au système) est donc égale à $13,6$ eV.

- les fonctions $R(r)$ sont de la forme

$$R_{n,l} = P_{n,l}^{(n-1)}(r) e^{-\frac{r}{n}}$$

où $P(r)$ est un polynôme en r de degré $n-1$. Les fonctions propres de \hat{H} sont donc de la forme

$$\Psi_{n,l,m}(r,\theta,\phi) = Y_{l,m}(\theta,\phi) P_{n,l}^{(n-1)} e^{-\frac{r}{n}}$$

Ainsi, l'énergie ne dépend-elle ni de l ni de m bien que les fonctions propres en dépendent.

Solutions de l'équation de Schrödinger pour l'atome d'hydrogène

Les opérateurs \hat{H} , \hat{L}^2 et \hat{L}_z commutent : ils ont un ensemble de fonctions propres communes

$$\Psi_{n,l,m}(r,\theta,\phi) = R_{n,l}(r) \Theta_{l,m}(\theta) \Phi_m(\phi) = R_{n,l}(r) Y_{l,m}(\theta,\phi)$$

$\Psi_{n,l,m}(r,\theta,\phi)$ sont les fonctions propres de \hat{H} avec les valeurs propres

$$E_n = -\frac{1}{n^2} \frac{1}{2} (\text{u.a.}) = -\frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{a_0} (\text{S.I.})$$

$Y_{l,m}(\theta,\phi)$, *harmoniques sphériques*, sont les fonctions propres de \hat{L}^2 avec les valeurs propres $l(l+1)$ (u.a.), $l(l+1)\hbar^2$ (S.I.).

$\Phi_m(\phi)$ sont les fonctions propres de \hat{L}_z avec les valeurs propres m (u. a.), $m\hbar$ (S.I.).

Les nombres quantiques n , l et m sont tels que :

$$n = 1, 2, 3, \text{ etc.}$$

$$l = 0, 1, 2, \dots, n-1$$

$$m = -l, -l+1, -l+2, \dots, l-1, l$$

2. Etude des solutions

Les solutions de l'équation de Schrödinger pour l'atome d'hydrogène revêtent une importance particulière. Comme ce sont les seules fonctions d'onde électroniques d'un atome connues sans approximation, elles servent d'éléments de base pour la construction de fonctions approchées pour les autres atomes et les molécules.

2.1. Expression mathématique des solutions

Nous donnons tout d'abord l'expression de ces solutions par ordre d'énergie croissante. Elles sont données en unités S.I. et les constantes de normalisation ont été regroupées pour les deux fonctions de la partie angulaire.

Elles dépendent, comme on l'a vu de trois nombres entiers ou *nombre quantiques* :

- n est appelé *nombre quantique principal* ;

- l est le *nombre quantique secondaire*, qui peut prendre les valeurs comprises entre 0 et $l - 1$. Les fonctions correspondant respectivement à $l = 0, 1, 2, 3, 4, 5$ sont traditionnellement appelées $s, p, d, f, g, h \dots$

- m peut prendre les $2l + 1$ valeurs allant de $-l$ à $+l$; c'est le nombre quantique magnétique qui doit ce nom au fait qu'il n'influe sur l'énergie qu'en présence d'un champ magnétique.

A l'état fondamental, $n = 1$, donc $l = 0$ et $m = 0$. Il n'existe qu'une seule fonction propre correspondant à cette énergie E_1 .

$R_{1,0}$	Θ	Φ
$\left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} 2e^{-\frac{r}{a_0}}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$	1

Fonction $1s$

Cette fonction est appelée $1s$, 1 correspondant à la valeur de n .

Pour $n = 2$ on rencontre un état d'énergie supérieure

$$E_2 = -\frac{1}{2} = -\frac{E_1}{4}$$

Il lui est associé deux valeurs de l , $l = 0$ et $l = 1$.

Pour $l = 0, m = 0$; c'est la fonction $2s$

$R_{2,0}$	$\Theta_{1,0}$	Φ_0
$\left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) e^{\frac{-r}{2a_0}}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$	1

Fonction $2s$

Pour $l = 1$, il y a trois valeurs possible de m : -1, 0 et +1, d'où trois fonctions $2p$.

$R_{1,1}$	$\Theta_{1,(-1,0,1)}$	$\Phi_{(-1,0,1)}$
$\left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{2\sqrt{6}} \frac{r}{a_0} e^{\frac{-r}{2a_0}}$	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2\pi}} \sin\theta$	$e^{-i\phi}$
	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \cos\theta$	1
	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2\pi}} \sin\theta$	$e^{i\phi}$

Fonctions $2p$

On constate que deux de ces fonctions sont imaginaires. Pour simplifier leur étude, on peut les remplacer par des fonctions réelles. En effet, ces fonctions correspondent à la même valeur de l'énergie (en l'absence de champ magnétique) et toute combinaison linéaire est une fonction propre de même valeur propre. En faisant, d'une part, la somme et, d'autre part, la différence divisée par i de $Y_{l,l}$ et $Y_{l,-l}$, il vient :

$$Y_{1,1} + Y_{1,-1} = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2\pi}} \sin\theta (e^{i\phi} + e^{-i\phi}) = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2\pi}} \sin\theta \cdot 2 \cos\phi$$

$$\frac{1}{i}(Y_{1,1} - Y_{1,-1}) = \frac{\sqrt{3}}{2i\sqrt{2\pi}} \sin\theta (e^{i\phi} - e^{-i\phi}) = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2\pi}} \sin\theta \cdot 2 \sin\phi$$

Il reste à normaliser ces fonctions. Le problème de la normalisation de la somme ou la différence de deux fonctions orthonormées se posera souvent dans la suite et nous allons effectuer ce calcul dans le cas général. Soient α et β ces fonctions ; il faut déterminer λ tel que $\lambda(\alpha + \beta)$ soit normalisée, c'est

$$1 = \lambda^2 \langle \alpha + \beta | \alpha + \beta \rangle = \lambda^2 (\langle \alpha | \alpha \rangle + \langle \beta | \beta \rangle + \langle \alpha | \beta \rangle + \langle \beta | \alpha \rangle) = (1+1)\lambda^2$$

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

Finalement, la partie angulaire des fonctions $2p$ réelles prend la forme

$$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \sin \theta \cdot \cos \varphi$$

$$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \cos \theta$$

$$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \sin \theta \cdot \sin \varphi$$

Ou encore, en utilisant les relations de transformation des coordonnées sphériques en coordonnées cartésiennes

$$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \frac{x}{r}$$

$$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \frac{z}{r}$$

$$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \frac{y}{r}$$

On voit sous cette forme que ces trois fonctions sont analogues, chacune privilégiant l'un des axes cartésiens. Il faut cependant ne pas oublier que, seule, la deuxième est une fonction propre de m ($m = 0$).

Pour $n = 3$, l'énergie est

$$E_3 = -\frac{1}{18} = \frac{E_1}{9}$$

- avec $l = 0$ et $m = 0$, on trouve une fonction $3s$

$R_{3,0}$	$\Theta_{3,0}$	Φ_0
$\left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{9\sqrt{3}} \left(6 - \frac{4r}{a_0} + \frac{4r^2}{9a_0^2}\right) e^{\frac{-r}{3a_0}}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$	1

Fonction $3s$

- avec $l = 1$ et $m = -1, 0, +1$, on trouve trois fonctions $3p$

$R_{1,1}$	$\Theta_{3,(-1,0,1)}$	$\Phi_{(-1,0,1)}$
$\left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{9\sqrt{6}} \frac{2}{3} \frac{r}{a_0} \left(4 - \frac{2r}{3a_0}\right) e^{\frac{-r}{3a_0}}$	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2\pi}} \sin\theta$	$e^{-i\phi}$
	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \cos\theta$	1
	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2\pi}} \sin\theta$	$e^{i\phi}$

Fonctions 3p

- avec $l = 3, m = -2, -1, 0, 1, 2$, on trouve cinq fonctions 3d

$R_{3,2}$	$\Theta_{2,(0,\pm 1 \pm 2)}$	$\Phi_{(0,\pm 1 \pm 2)}$
$\left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{9\sqrt{30}} \frac{4r^2}{9a_0^2} e^{\frac{-r}{3a_0}}$	$\frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{2\pi}} \sin^2 \theta$	$e^{-2i\phi}$
	$\frac{\sqrt{15}}{2\sqrt{2\pi}} \sin\theta \cos\theta$	$e^{-i\phi}$
$\left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{9\sqrt{30}} \frac{4r^2}{9a_0^2} e^{\frac{-r}{3a_0}}$	$\frac{\sqrt{5}}{4\sqrt{\pi}} (3\cos^2 \theta - 1)$	1
	$\frac{\sqrt{15}}{2\sqrt{2\pi}} \sin\theta \cos\theta$	$e^{i\phi}$
	$\frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{2\pi}} \sin^2 \theta$	$e^{2i\phi}$

Fonctions 3d

Les fonctions d peuvent être transformées de manière analogue aux fonctions p pour être rendues réelles. Après utilisation des formules de passage des coordonnées cartésiennes aux coordonnées polaires, on obtient les expressions suivantes qui mettent en évidence le rôle particulier joué par chaque axe x, y et z .

$$\frac{\sqrt{15}}{\sqrt{\pi}} \frac{xy}{r^2}$$

$$\frac{\sqrt{15}}{\sqrt{\pi}} \frac{xz}{r^2}$$

$$\frac{\sqrt{15}}{\sqrt{\pi}} \frac{yz}{r^2}$$

$$\frac{\sqrt{15}}{\sqrt{\pi}} \frac{x^2 - y^2}{r^2}$$

$$\frac{\sqrt{5}}{4\sqrt{\pi}} \frac{3z^2 - r^2}{r^2}$$

Dans toutes les fonctions examinées jusqu'à présent, on peut vérifier que la partie angulaire ne dépend pas de n : elle est la même pour $1s$, $2s$ et $3s$, (sur fond bleu dans les tableaux précédents) d'une part, $2p$ et $3p$ (sur fond rose) d'autre part.

2.2. Etude et représentations graphiques

Rappelons que les fonctions d'ondes électroniques de l'atome d'hydrogène sont les seules fonctions atomiques ou moléculaires calculables exactement. Dans les méthodes les plus répandues, les fonctions atomiques servent de base au calcul des fonctions moléculaires. Il est donc important d'avoir une idée claire de leurs propriétés de plusieurs points de vue. Ainsi, la variation de Ψ en valeur absolue et algébrique dans chaque direction est un élément fondamental pour discuter des angles de valence. Sa variation selon la distance au noyau est reliée à la longueur des liaisons. Ces données seront finalement visualisées par une représentation synthétique adoptée par la communauté des chimistes.

2.2.1. Propriétés angulaires

Elles seront commodément visualisées par une *représentation polaire* de la partie angulaire Y_{lm} de la fonction d'onde, obtenue en portant sur le rayon vecteur r dans chaque direction θ, ϕ de l'espace une grandeur ρ égale à $|Y_{lm}|$.

- Fonctions s

Y_{lm} est une constante a :

$$\rho(\theta, \phi) = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} = a$$

Si nous traçons ce graphe dans un plan ϕ ($\phi = \pi/2$, plan $yo z$ par exemple), nous obtenons, pour $0 < \theta < \pi$ un demi-cercle. Dans l'espace, lorsque ϕ varie de 0 à 2π , ce demi-cercle engendre une sphère.

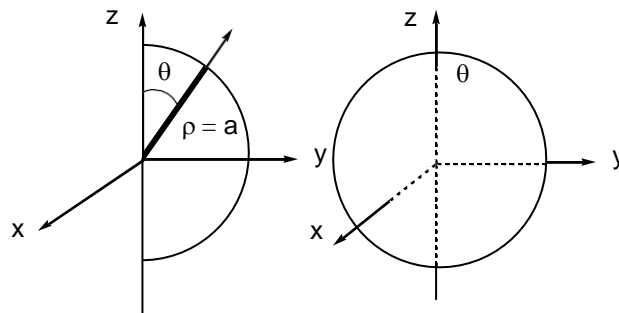


Fig. 3 Graphe en représentation polaire de la partie angulaire des fonctions s

Les fonctions s prennent la même valeur dans toutes les directions et n'en privilégient donc aucune.

- Fonctions p

Considérons la fonction $m = 0$; nous devons tracer le graphe de la fonction

$$\rho(\theta, \phi) = \left| \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \cos\theta \right| = b \cos\theta$$

avec $b = 0,489$. Dans le plan $yo z$ (Fig. 4), θ variant de 0 à π , on obtient deux demi-cercles de diamètre b porté par oz . Lorsque θ varie de 0 à 2π , ces demi-cercles engendrent dans l'espace deux sphères centrées sur l'axe des z , symétriques par rapport au plan xoy . En fait, $\cos\theta$, et donc la fonction Y_{lm} , est positif quand θ varie de 0 à $\pi/2$ (demi-espace $z > 0$) et négatif quand θ varie de $\pi/2$ à π . On porte donc pour mémoire le signe correspondant dans chaque lobe sphérique constituant ce graphe.

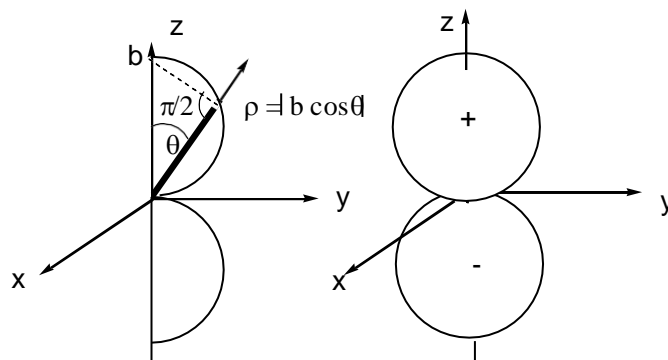


Fig. 4 Graphe en représentation polaire de la partie angulaire de la fonction p_z

Cette fonction p fait jouer un rôle particulier à l'axe oz et s'appelle pour cela p_z . C'est dans la direction z (>0 et <0) que la fonction présente la plus grande valeur absolue ; elle s'annule en revanche dans le plan xoy qui constitue un *plan nodal*. Par symétrie par rapport à ce plan la fonction est changée en son opposé : elle est *antisymétrique* par rapport à xoy .

Les deux autres fonctions p , de manière évidente sous leur forme réelle $b.x/r$ et $b.y/r$, sont semblables à p_z , mais orientées selon les deux autres axes. Elles sont appelées p_x et p_y .

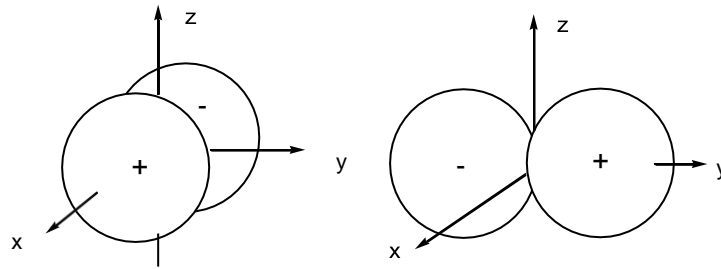


Fig. 5 Graphe en représentation polaire de la partie angulaire des fonctions p_x et p_y .

Si on se rappelle que seul le carré du module de la fonction d'onde a une signification physique, on peut trouver préférable de tracer le graphe du carré Y^2 de la partie angulaire. L'aspect général du graphe n'est évidemment pas modifiée pour les fonctions s . Pour les fonctions p , on a :

$$\rho(\theta, \varphi) = \left| \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \cos\theta \right|^2 = b^2 \cos^2 \theta$$

les sphères sont remplacées par des ellipsoïdes (« ballons de rugby ») contenus dans les sphères précédentes puisque $b = 0,489 < 1$.

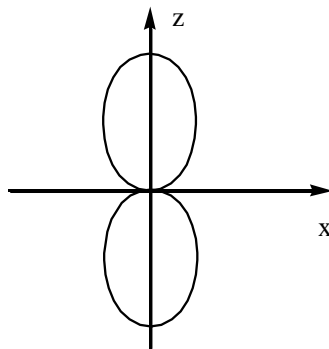


Fig. 6 Graphe en représentation polaire dans le plan xoz du carré de la partie angulaire d'une fonction p_z .

- Fonctions d

Nous n'examinerons pas ici les graphes en coordonnées polaires des parties angulaires fonctions d . Leur expression en fonction de x, y, z et r données ci-dessus (§2.1) justifie les noms qui leurs sont usuellement donnés :

$$d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$$

Nous présenterons ultérieurement les représentations graphiques qui synthétisent leurs principales propriétés géométriques.

2.2.2. Propriétés radiales

La partie radiale $R(r)$ dépend des deux nombres n et l . A courtes distance du noyau, son comportement est régi par la partie polynômiale et peut s'annuler, et donc présenter des sphères nodales. A grande distance, c'est le terme exponentiel $e^{-\frac{r}{na_0}}$ qui l'emporte. La fonction tend vers zéro, de plus en plus lentement quand n augmente.

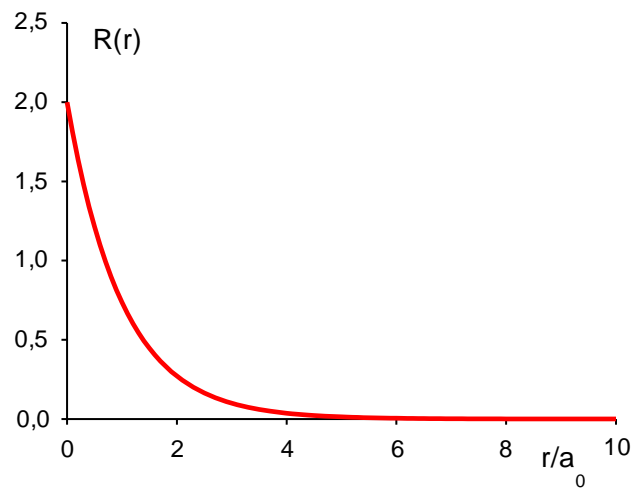


Figure 7a. Variation de la partie radiale $R(r)$ de la fonction $1s$ (r est en unités atomiques)

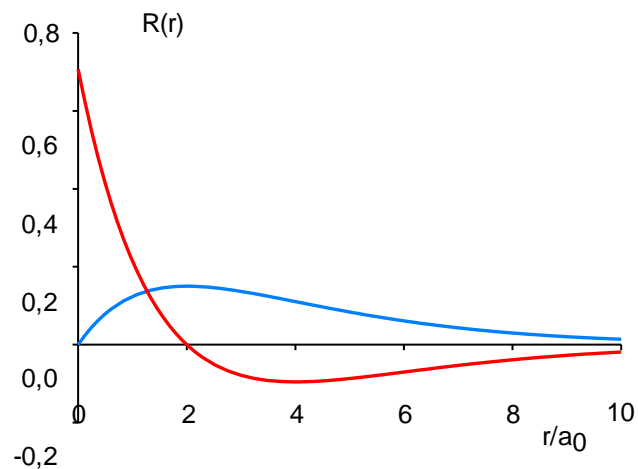


Figure 7b. Variation de la partie radiale $R(r)$ des fonctions $2s$ (en rouge) et $2p$ (en bleu) (r est en unités atomiques)

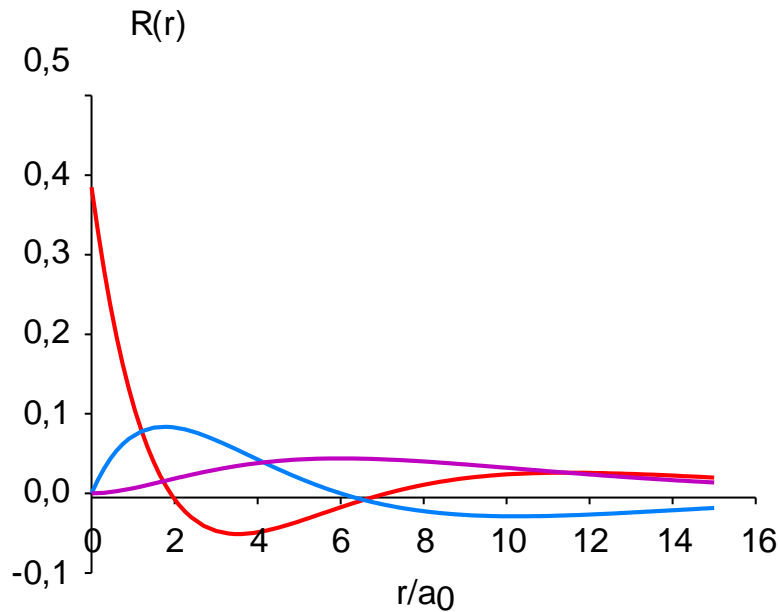


Figure 7c. Variation de la partie radiale $R(r)$ des fonctions $3s$ (en rouge) et $3p$ (en bleu) et $3d$ (en violet) (r est en unités atomiques)

On a représenté ici les graphes $R(r)$ en fonction de r . On peut également représenter $R^2(r)$, ou encore $r^2R^2(r)$, grandeur proportionnelle à la densité radiale $\frac{dP}{dr}$. La probabilité de présence de l'électron dans un volume dv est en effet

$$dP = \langle \Psi | \Psi \rangle dv$$

L'élément de volume en coordonnées sphériques est

$$dv = r^2 \sin\theta \, dr \, d\theta \, d\phi$$

La condition de normalisation s'écrit

$$1 = \int dP = \iiint \Psi^* \Psi dv = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^\infty Y^2(\theta, \phi) \sin\theta \, d\theta \, d\phi \int_0^\infty R^2(r) r^2 dr$$

La première intégrale, portant sur les harmoniques sphériques est égale à 1 puisque ces fonctions sont normalisées :

$$\int_0^\infty dP = \int_0^\infty R^2(r) r^2 dr$$

d'où

$$dP = R^2(r) r^2 dr$$

dP ainsi calculé est proportionnel à la probabilité de trouver l'électron dans une couche sphérique comprise entre r et $r + dr$, donc de volume $4\pi r^2 dr$. Remarquons que le volume de

cette couche augmente avec r , et donc que la densité radiale diminue moins vite avec r que la simple densité volumique ρ définie par $dP = \rho \cdot dv$.

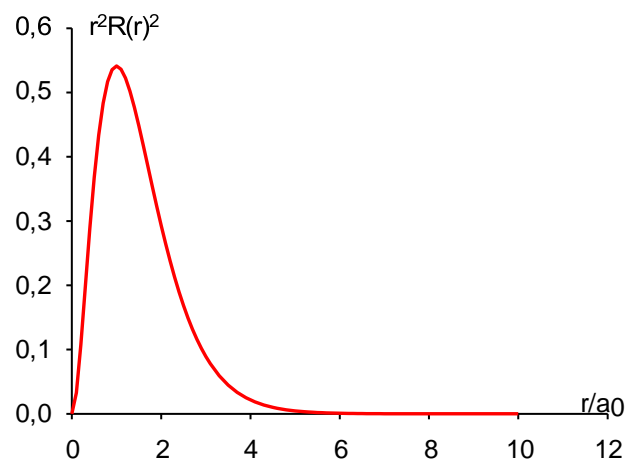


Fig. 8a. Densité radiale de la fonction 1s

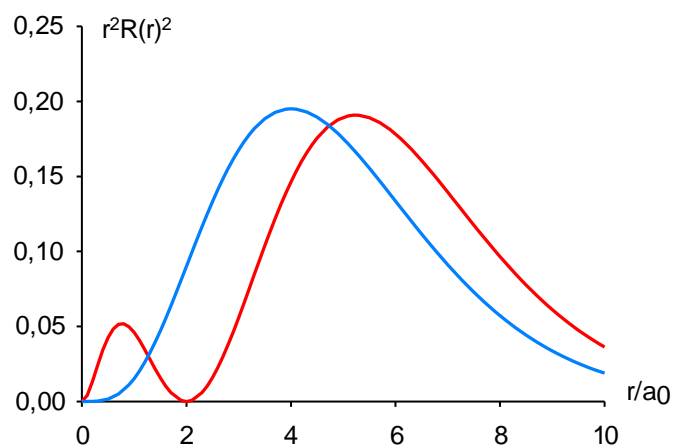


Fig. 8b. Densités radiales des fonctions 2s (en rouge) et 2p (en bleu)

On peut également calculer la distance moyenne de l'électron grâce au postulat des valeurs moyennes selon :

$$\langle r \rangle = \langle \Psi | r | \Psi \rangle$$

Pour la fonction 1s, cette valeur moyenne est de $3/2$ u.a. (soit $3/2 a_0$). La valeur moyenne de $1/r$ est $1/a_0$, ce qui se déduit de la valeur de l'énergie correspondante, $-1/2$ en ua.

2.2.3. Isodensités et volume de localisation

Si on s'intéresse maintenant à de propriétés globales de la fonction d'onde Ψ , on peut tracer des courbes d'isodensités électroniques, $\rho = \Psi^2 = \text{constante}$, comme en Fig. 9 (en coupe dans un plan contenant oz).

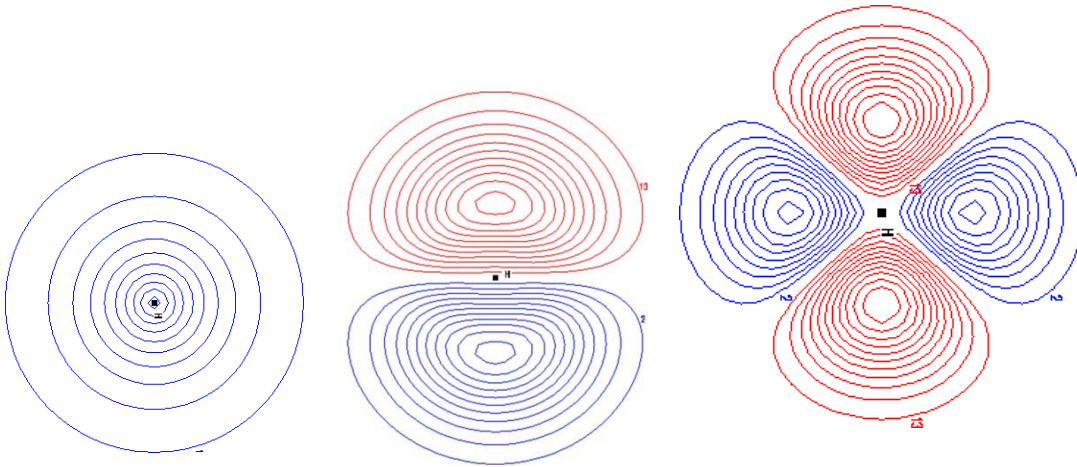


Fig. 9 Courbes d'isodensité par pas de 0,05 ua de l'orbitale 1s, de l'orbitale 2p_z (coupe dans le plan xz ou yz) et de l'orbitale d_{x²-y²} (coupe dans le plan xy)

Chacune de ces isodensités² dans l'espace constitue une surface, comme montré en Fig. 10.

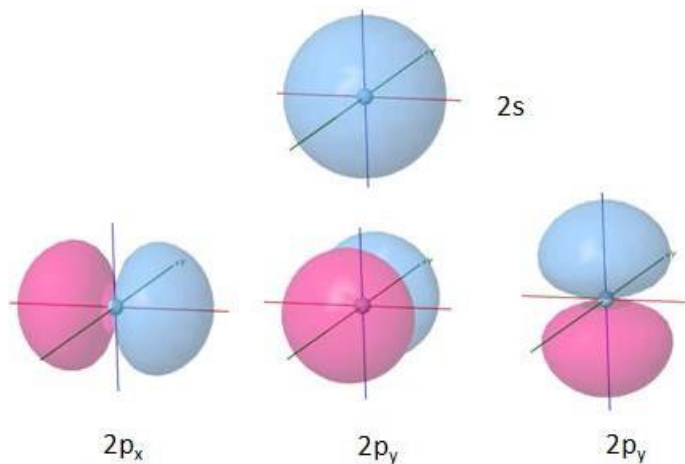


Fig. 10 Surface d'isodensité (ou d'isovaleur) des orbitales 2s, 2p_x, 2p_y et 2p_z. Le changement de couleur indique un changement de signe relatif (changement de phase) de la fonction d'onde.

Les fonctions d'onde ne s'annulant qu'à l'infini (en dehors des éléments nodaux), la densité électronique peut être non-nulle en tout point de l'espace. Cependant, elle diminue très rapidement, de sorte qu'un volume fini contient une probabilité de présence totale de l'électron proche de 1. On définira un *volume de localisation V* comme étant limité par une

surface d'isodensité électronique ($\Psi^2 = \text{constante}$) et tel que la probabilité de présence P totale de l'électron dans V soit égale à une valeur donnée proche de 1 (par exemple 0,9) :

$$P = \iiint_V \Psi^* \Psi dv$$

De tels volumes ont donc la forme d'isodensités telles que celles de la Fig. 9. Ce sont des sphères pour toutes les orbitales s , et pour les orbitales p deux volumes *disjoints* : en effet à l'origine, $\Psi^2 = 0$.

2.2.4. Représentation synthétique conventionnelle

De toutes les caractéristiques des fonctions atomiques analysées précédemment, les suivantes sont essentielles pour le chimiste : la forme et la taille du volume de localisation de l'électron, dépendant de $\Psi^* \Psi$ d'une part, et les *signes relatifs* ou *relations de phase* de la fonction Ψ dans les diverses régions de l'espace d'autre part. C'est pourquoi on représente ces fonctions par des dessins conventionnels regroupant ces informations (Fig 11).

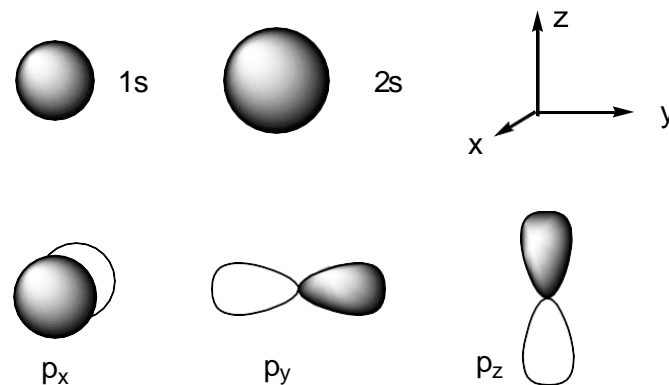


Fig. 11. Représentation conventionnelle des fonctions s et p .

Ainsi, les orbitales s sont figurées par une sphère. L'orbitale $2s$ correspond à une sphère plus grosse que l'orbitale $1s$, car l'électron étant en moyenne plus loin du noyau, il faut un volume plus grand pour en enfermer la même fraction. On dira que l'orbitale $2s$ est plus *diffuse* que $1s$, ou au contraire que $1s$ est plus *contractée*. Les orbitales p sont représentées par deux lobes correspondant grossièrement au volume de localisation, dont l'un est blanc et l'autre grisé ou hachuré (ou encore de deux couleurs différentes, comme en fig. 10). Cette opposition blanc/grisé représente les rapports de phase, c'est-à-dire les signes relatifs de la partie angulaire dans la région correspondante. Ce n'est *pas* le signe de la *fonction totale* puisque la partie radiale peut changer de signe en fonction de la distance r au noyau. Ce n'est pas non

plus un signe absolu : « grisé » ne signifie pas « positif », ni « blanc » ne signifie « négatif ». En effet, seul le carré du module $\Psi^*\Psi$ ayant une signification physique, la fonction d'onde n'est définie qu'à un facteur de phase $e^{i\alpha}$ près si la fonction est complexe, au signe près si la fonction est réelle. Cette convention signifie qu'en deux points symétriques par rapport au noyau, la fonction d'onde soit ne change pas de signe (comme dans une orbitale s), soit change de signe (comme dans une orbitale p) : elle traduit visuellement les propriétés de symétrie de la fonction d'onde.

La figure 12 donne les représentations conventionnelles des fonctions d .

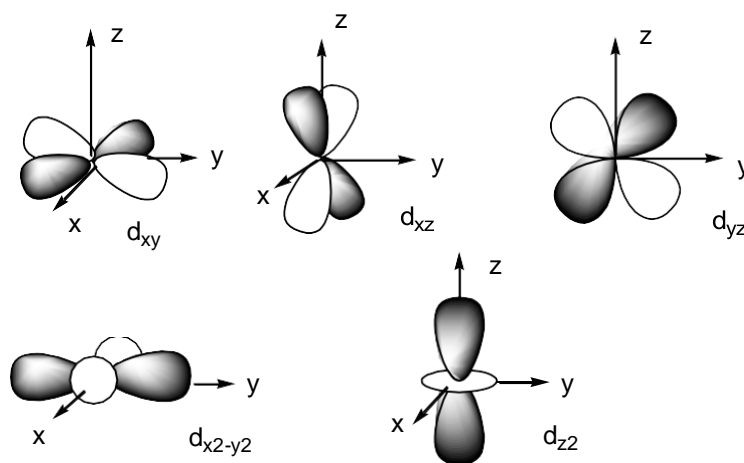


Fig 12. Représentation conventionnelle des fonctions d .

On retiendra que les fonctions d_{xy} , d_{xz} et d_{yz} présentent leur localisation principale le long des bissectrices des axes portés en indice. La fonction $d_{x^2-y^2}$ est localisée le long des axes x et y ; la fonction d_{z^2} est localisée essentiellement le long de l'axe oz mais présente un lobe torique dans le plan xy .

2.2.5. Notion d'orbitale

En toute rigueur, on appelle *orbitale*, abréviation de *fonction orbitale*, une *fonction d'onde monoélectronique* (exacte ou approchée), c'est-à-dire une fonction des coordonnées de position d'un seul électron (cf. Chapitre 3, § 1.2.). Une orbitale décrit donc les propriétés d'un électron dans un environnement donné. On parlera ainsi d'*orbitale atomique* ou d'*orbitale moléculaire* selon que l'électron se trouve dans un atome ou une molécule. Dans le langage courant, l'orbitale désigne aussi ses diverses représentations graphiques : le volume de

localisation, les surfaces d'isovaleur (ou d'isodensité) ou la représentation conventionnelle donnée dans les Fig. 11 et 12.

3. Le spin

Diverses expériences mettent en évidence le fait que l'électron possède un *moment magnétique intrinsèque* $\mu \rightarrow_s$ et donc un moment cinétique propre (c'est à dire lié à tout électron, même isolé et immobile), un *spin* $s \rightarrow$, lié au précédent par la relation :

$$\vec{\mu}_s = \mu_B g_s \vec{S}$$

où g_s est voisin de 2 et μ_B est le magnéton de Bohr³. Placé dans un champ magnétique \mathbf{B} , orienté par exemple selon oz, ce moment acquiert une énergie potentielle

$$E = -\vec{\mu}_s \cdot \vec{B} = \mu_B g_s \vec{S} \cdot \vec{B} = m_s \mu_B g_s B$$

m_s est la projection de $s \rightarrow$ sur oz et peut prendre les deux valeurs $+1/2$ et $-1/2$ (en u.a. \hbar).

Ce moment cinétique $s \rightarrow$ ne doit pas être vu comme une rotation de l'électron sur lui-même, comme on le dit parfois : les tentatives pour construire un modèle de l'électron tournant sur lui-même ont conduit à des impasses⁴. On peut, à la rigueur, dire que *cela se passe un peu comme si* l'électron tournait sur lui-même : avec une particule chargée, cette rotation *créerait* un « courant » électrique d'où un moment magnétique. En fait, il vaut mieux abandonner cette image de la physique classique à une échelle où elle n'a plus cours et dire que l'électron possède une grandeur physique, d'origine quantique et, ici, relativiste, qui a les propriétés d'un moment cinétique. On postule donc qu'il existe un opérateur \hat{s}_z possédant deux fonctions propres α et β , orthogonales correspondant aux valeurs propres $m_s = 1/2$ et $-1/2$. Ces opérateurs, ainsi que les fonctions α et β ne sont pas explicités et ne sont définis que par leurs propriétés :

$$\begin{aligned} \hat{s}_z |\alpha\rangle &= \frac{1}{2} |\alpha\rangle \\ \hat{s}_z |\beta\rangle &= -\frac{1}{2} |\beta\rangle \end{aligned}$$

Avec

$$\langle \alpha | \beta \rangle = 0$$

On associe des opérateurs aux autres composantes de $s \rightarrow$, \hat{s}_x et \hat{s}_y et au carré du module de $s \rightarrow$, \hat{s}^2 . De manière analogue au moment cinétique $l \rightarrow$, les fonctions α et β sont des fonctions propres de ce dernier avec la valeur propre $s(s+1)$ où $s = 1/2$:

$$\hat{s}^2|\alpha\rangle = s^2|\beta\rangle = s(s+1)|\alpha\rangle = s(s+1)|\beta\rangle$$

De même, \hat{s}^2 commute avec chacun des opérateurs associés aux composantes de $s \rightarrow$ et ces opérateurs ne commutent pas entre eux. On ne peut donc mesurer simultanément que le module et une des composantes (on choisit généralement par convention s_z) du spin.

Le nombre quantique s est appelé *nombre de spin* ; il est défini comme la valeur maximale de m_s .

On peut, comme pour $l \rightarrow$, donner un modèle vectoriel (Fig. 12) du spin d'un électron, sous la forme d'un vecteur de module

$$|\vec{s}| = \sqrt{s(s+1)} = \frac{3}{4}$$

de projection m_s sur oz , et dont les projections sur les autres axes sont totalement indéterminées.

On représente symboliquement par une flèche vers le haut (\uparrow) un électron dans l'état de spin α ($m_s = 1/2$) et par un flèche vers le bas (\downarrow) un électron dans l'état de spin β ($m_s = -1/2$).

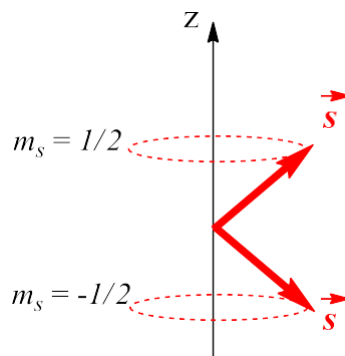


Fig. 12. Modèle vectoriel du spin d'un électron

La fonction d'onde complète de l'électron de l'atome d'hydrogène est obtenue en multipliant la fonction dépendant des coordonnées d'espace $\Psi_{n,l,m}$ par la fonction de spin appropriée α ou β qui, en l'absence de champ magnétique, ont la même énergie.

4. Ions hydrogénoïdes

On appelle *hydrogénoïdes* des ions atomiques possédant, comme l'atome d'hydrogène, un seul électron. L'hamiltonien ne diffère de celui de H que par le terme d'énergie potentielle qui est multiplié par le numéro atomique Z .

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \frac{1}{r^2} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] - \frac{Z}{r}$$

On peut montrer que les solutions sont obtenues à partir de celle de H en remplaçant a_0 par Z/a_0 . Par exemple, l'orbitale $1s$ prend la forme (en S.I.) :

$$\Psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} 2e^{-\frac{Zr}{a_0}}$$