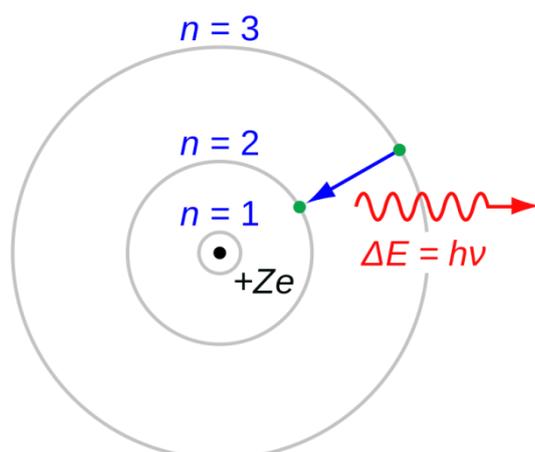


# Modèle quantique de l'atome – Classification périodique

## Programme Chimie PC

Notions et contenus	Capacités exigibles
Fonctions d'onde électroniques $\psi$ de l'atome d'hydrogène. Nombres quantiques $n, l, m_l, m_s$ . Énergie et rayon associés à une fonction d'onde.	Interpréter $ \psi ^2$ comme la densité de probabilité de présence d'un électron en un point et la relier à la densité de charge. Prévoir qualitativement, pour l'atome d'hydrogène et les ions hydrogénoïdes, l'évolution du rayon et de l'énergie associés à une fonction d'onde en fonction du nombre quantique principal.
Orbitales des atomes polyélectroniques, représentation schématique. Configuration électronique d'un atome et d'un ion monoatomique. Électrons de cœur et de valence.	Dessiner l'allure des orbitales atomiques s et p. Établir la configuration électronique d'un atome ou d'un ion à l'état fondamental. Déterminer le nombre d'électrons non appariés d'un atome dans son état fondamental.
Notion qualitative de charge effective. Électronégativité. Rayon d'une orbitale atomique, polarisabilité.	Relier qualitativement le rayon associé à une orbitale atomique à la charge effective. Relier qualitativement l'énergie associée à une orbitale atomique à l'électronégativité de l'atome. Relier qualitativement le rayon associé aux orbitales de valence d'un atome à sa polarisabilité.
Architecture du tableau périodique des éléments. Organisation par blocs.	Relier la position d'un élément dans le tableau périodique à la configuration électronique de l'atome associé dans son état fondamental. Situer dans le tableau les familles suivantes : métaux alcalins et alcalino-terreux, halogènes et gaz nobles.

La modélisation quantique de l'atome a été abordée en physique en première année avec le modèle de Bohr de l'atome d'hydrogène. Cette théorie élaborée par **Niels Bohr** établit un modèle planétaire de l'atome : l'électron se place sur une orbite circulaire stable d'énergie définie. Cet électron peut absorber ou émettre un rayonnement lui permettant de passer d'une orbite stable à une autre.



**Exemple :**

# I. Fonction d'onde, description quantique de l'électron

## 1. Principe d'incertitude d'Heisenberg

En 1926, Heisenberg (Prix Nobel de physique en 1932) énonce deux inégalités qui vont permettre de définir la frontière entre physique classique et physique quantique.

L'inégalité spatiale indique que l'on ne peut pas connaître simultanément la position et la vitesse d'une particule :

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \hbar$$

Avec  $\Delta x$  incertitude sur la position

$\Delta p = m \cdot \Delta v$  incertitude sur la quantité de mouvement

$\hbar = \frac{h}{2\pi}$  constante de Planck réduite

### Exemple :

- voiture de  $m = 800 \text{ kg}$  à  $v = 50 \text{ km} \cdot \text{h}^{-1} = 13,8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  avec  $\Delta v = 0,1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$   
D'après l'inégalité précédente :  $\Delta x \geq 1,3 \cdot 10^{-36} \text{ m}$
- électron  $v = 2,2 \cdot 10^6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  donc  $\Delta v \approx 0,1 \cdot 10^6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$   
D'après l'inégalité précédente :  $\Delta x \geq 1,2 \text{ nm}$   
Taille d'un atome de l'ordre de  $0,1 \text{ nm}$

→ on ne peut pas connaître précisément la position d'un électron au sein d'un atome

## 2. Fonction d'onde – densité de probabilité de présence

**Définition :** A toute particule est associée une fonction d'onde notée  $\Psi(x, y, z, t)$ . C'est une fonction mathématique contenant toute l'information accessible concernant la particule.

**Densité de probabilité de présence :** La probabilité de trouver une particule décrite par la fonction d'onde  $\Psi(x, y, z, t)$  en un point M de l'espace et à un instant t est proportionnelle au carré de la norme de la fonction d'onde :

$$dP = |\Psi(M, t)|^2 dV$$

**Probabilité** de trouver la particule dans un volume  $\tau$  :  $P(\tau, t) = \iiint |\Psi(M, t)|^2 dV$

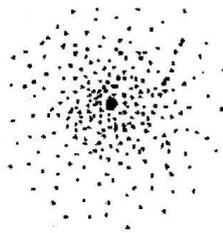
**Condition de normation :** on est sûr de trouver la particule à un instant t dans l'univers entier.

$$1 = \iiint_{\text{espace}} |\Psi(M, t)|^2 dV$$

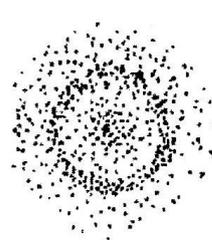
A la notion de position et trajectoire connue de l'électron (modèle de Bohr), on lui substitue la notion de nuage électronique avec une probabilité plus ou moins importante de trouver l'électron. On ne peut plus parler d'orbite pour l'électron mais seulement de probabilité de présence en un point de l'espace.

L'atome quantique conduit à un nuage électronique dont l'intensité est une représentation de la densité de probabilité de présence de l'électron. Ces densités sont différentes selon que l'électron est dans l'état d'énergie  $E_1$  ou  $E_2$ .

Électron  
d'énergie  
 $E_1$   
( $n = 1$ )



Électron  
d'énergie  
 $E_2$   
( $n = 2$ )



## 3. Equation de Schrodinger

Erwin Schrödinger posa en 1926 la relation fondamentale de la mécanique quantique sous la forme d'une équation différentielle. La résolution de cette équation permet de trouver les fonctions d'onde de l'électron et leur énergie associée.

Cette équation ne peut être résolue rigoureusement que dans le cas d'un édifice monoélectronique : atome d'hydrogène ou ions hydrogénoïdes ( $\text{He}^+, \text{Li}^{2+} \dots$ )

## II. L'atome d'hydrogène et les hydrogénoïdes : étude quantique

### 1. Fonction d'onde électronique

Système considéré : L'attraction électrostatique du noyau sur l'électron est la même dans toutes les directions de l'espace, elle ne dépend que de la distance  $r$  entre noyau et l'électron, d'où l'usage adapté des coordonnées sphériques  $(r, \theta, \varphi)$  :

La résolution de l'équation de Schrödinger conduit à des solutions faisant apparaître trois nombres quantiques  $(n, l, m_l)$  :

Les fonctions d'onde, solution de l'équation de Schrödinger, sont appelées **orbitales atomiques**, notées OA.

### 2. Nombres quantiques $n, l$ et $m$

#### a. Nombre quantique principal $n$

**Définition :**

Ce nombre quantique quantifie l'**énergie de l'électron** :

$$\text{Pour l'hydrogène : } E_n = -13,6 \times \frac{1}{n^2} \text{ (eV)}$$

$$\text{Pour l'hydrogénoïde } {}_Z^AX^{(Z-1)+} : E_n = -13,6 \times \frac{Z^2}{n^2} \text{ (eV)}$$

Ce nombre quantique précise également le **volume effectif de l'OA** car il n'intervient que dans la partie radiale.

$$\text{Pour l'hydrogène : } r_n = n^2 a_0 = 52,9 n^2 \text{ (pm)}$$

$$\text{Pour l'hydrogénoïde } {}_Z^AX^{(Z-1)+} : r_n = \frac{n^2 a_0}{Z} = 52,9 \frac{n^2}{Z} \text{ (pm)}$$

On constate que les OA des ions hydrogénoïdes sont plus contractées que les OA de l'hydrogène (car attraction plus forte du noyau).

#### b. Nombre quantique secondaire $l$

**Définition :**

Ce nombre quantique intervient dans la partie radiale et angulaire donc détermine la forme générale de l'OA c'est-à-dire la zone de plus forte probabilité de trouver l'électron.

### c. Nombre quantique magnétique $m$

Définition :

Ce nombre quantique précise l'orientation de l'OA.

### d. Nombre quantique magnétique de spin $m_s$

Introduction nécessaire d'un 4<sup>ème</sup> nombre quantique pour décrire l'électron

Définition :

## 3. Orbitales atomiques et niveaux d'énergie

Pour les trois premières valeurs de  $n$ , on peut lister les OA suivantes :

Couche quantique  $n = 1$

$l = 0, m = 0$                       1s      sous-couche s = 1 OA

Couche quantique  $n = 2$

$l = 0, m = 0$                       2s      sous-couche s = 1 OA

$l = 1, m = \{-1, 0, 1\}$             2p      sous-couche p = 3 OA

Couche quantique  $n = 3$

$l = 0, m = 0$                       3s      sous-couche s = 1 OA

$l = 1, m = \{-1, 0, 1\}$             3p      sous-couche p = 3 OA

$l = 2, m = \{-2, -1, 0, 1, 2\}$     3d      sous-couche d = 5 OA

Couche quantique  $n = 4$

$l = 0, m = 0$                       4s      sous-couche s = 1 OA

$l = 1, m = \{-1, 0, 1\}$             4p      sous-couche p = 3 OA

$l = 2, m = \{-2, -1, 0, 1, 2\}$     4d      sous-couche d = 5 OA

$l = 3, m = \{-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3\}$  4f      sous-couche f = 7 OA

Déf : La dégénérescence d'un niveau d'énergie est le nb d'OA correspondant à ce niveau d'énergie.

A chaque valeur des entiers  $n, l, m_l$  correspond une fonction d'onde  $\Psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \varphi)$  et une énergie associée  $E_n$  ; cette énergie ne dépend que de  $n$  et est d'autant plus faible que  $n$  est petit. Le rayon de l'OA associé est également d'autant plus petit que  $n$  est petit. Le diagramme énergétique est donné ci-dessous :

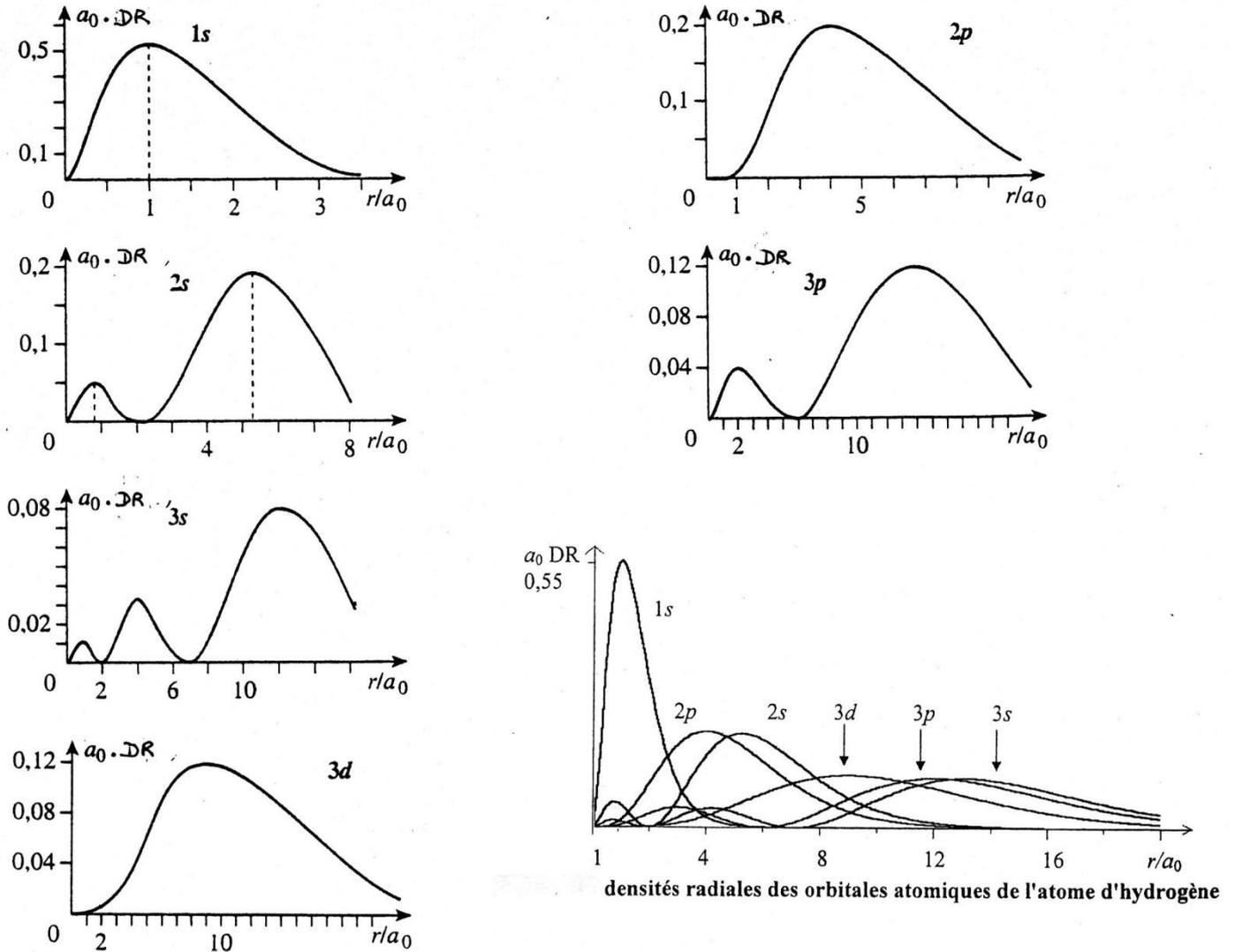
### III. Représentation des OA

#### 1. Etude de la densité de probabilité radiale

**Définition :** Densité de probabilité radiale : probabilité de trouver l'électron à la distance  $r$  du noyau

$$DR_{n,l}(r) = r^2 \cdot R_{n,l}(r)^2$$

Densités radiales  $DR(r)$  de probabilité de présence des OA de l'atome d'hydrogène :



A remarquer :

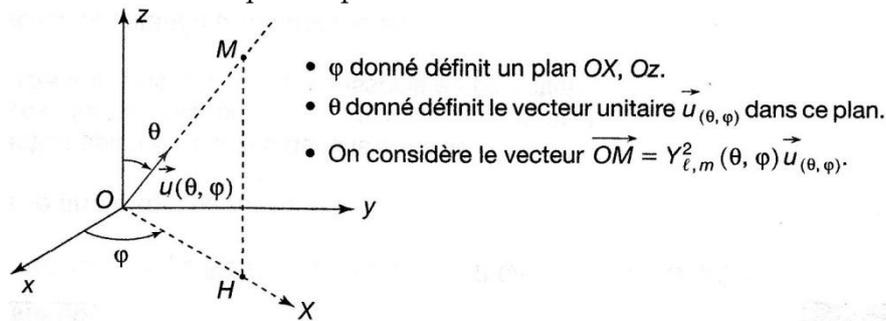
- 
- 
- Rayon orbitalaire :

#### 2. Etude de la densité de probabilité angulaire

**Définition :** Densité de probabilité angulaire : probabilité de trouver l'électron dans la direction  $(\theta, \varphi)$

$$D_{l,m_l}(\theta, \varphi) = Y_{l,m_l}(\theta, \varphi)^2$$

On va construire des surfaces telles que les points M de cette surface vérifient :



Plus un point sera loin de O, plus  $D_{l,m_l}(\theta, \varphi)$  sera grand et plus la probabilité de présence de l'électron dans cette direction de l'espace sera importante.

Sur chacun des lobes, on indique le signe de la fonction  $Y_{l,m_l}(\theta, \varphi)$ . Ce signe n'a pas de signification physique puisque c'est le carré de la fonction d'onde qui donne la probabilité de présence. Cependant, nous verrons dans le chapitre suivant que le signe relatif d'une OA par rapport à celui d'une OA voisine a un sens dans la formation d'une liaison chimique.

### 3. Représentation conventionnelle des OA

#### a. *Orbitales Atomiques de type s*

Son expression analytique est indépendante de  $(\theta, \varphi)$ .

L'orbitale atomique de type s est donc à symétrie sphérique : correspond à  $l = 0$  donc nécessairement à  $m_l = 0$ .

#### b. *Orbitales Atomiques de type p*

Leurs expressions analytiques sont dépendantes de  $(\theta, \varphi)$ .

On constate qu'une OA  $p_x$  possède :

- Une symétrie de révolution par rapport à Ox
- Un plan d'antisymétrie, le plan yOz (car la fonction d'onde change de signe en passant par le noyau)
- Un plan nodal, le plan yOz : la probabilité de trouver l'électron dans ce plan est nulle

## IV. Atomes polyélectroniques

### 1. Approximations

A partir de trois particules (noyau et deux électrons), on ne sait plus résoudre exactement l'équation de Schrödinger du fait de l'apparition de termes de répulsion électrostatiques entre électrons.

### a. *Approximation monoélectronique ou orbitale*

**Approximation monoélectronique ou orbitale** : On suppose que les électrons sont indépendants les uns des autres :

Cela revient à négliger le terme de répulsion électrostatique entre électrons.

$\chi$  est donc une fonction d'onde monoélectronique correspondant aux OA vues pour l'hydrogène.

Mais, négliger complètement le terme de répulsion électrostatique entre électrons est une approximation grossière donc...

### b. *Approximation de Slater – effet d'écran*

Pour améliorer l'approximation précédente qui est trop forte, on va modéliser l'influence des électrons sur l'électron étudié.

**Approximation de Slater** : Soit un atome de numéro atomique  $Z$ , chaque électron de cet atome est soumis :

- à une force attractive du noyau de charge  $+Ze$
- à des forces répulsives de la part des  $(Z-1)$  autres électrons

On considère l'électron  $i$  : les  $(Z-1)$  autres électrons font écran, par leur charge négative, entre cet électron et le noyau. Il subit donc une charge nucléaire effective notée  $Z^*e$  plus faible :

**Schéma de modélisation :**

Suite à ces deux approximations, les différents électrons vont être décrits par les mêmes fonctions d'ondes que celles de l'atome d'hydrogène, les orbitales atomiques.

## 2. Configuration électronique d'un atome

Dans l'atome, l'électron est décrit par les 4 nombres quantiques  $(n, l, m, m_s)$ .

Les OA de même  $n$  appartiennent à la même couche quantique.

Les OA de même  $n$  et  $l$  appartiennent à la même sous-couche quantique.

Quel est l'ordre en énergie de ces niveaux ?

On définit l'état fondamental d'un atome comme son état de plus basse. (État excité : état d'énergie supérieure à l'état fondamental)

**Exemple :**

La configuration électronique est obtenue de manière expérimentale (spectroscopie) mais il existe des règles permettant de la retrouver.

### a. *Principe d'exclusion de Pauli*

#### Principe d'exclusion de Pauli :

#### Corollaire :

Une OA peut donc accueillir au maximum deux électrons. Si l'OA est doublement occupée, les électrons sont appariés. Si l'OA est occupée par un électron, on parle d'électron célibataire.

Représentation conventionnelle d'une OA :

Sous-couche ns  $\rightarrow$  1 OA  $\rightarrow$  2 électrons au max  
Sous-couche np  $\rightarrow$  3 OA  $\rightarrow$  6 électrons au max  
Sous-couche nd  $\rightarrow$  5 OA  $\rightarrow$  10 électrons au max  
Sous-couche nf  $\rightarrow$  7 OA  $\rightarrow$  14 électrons au max

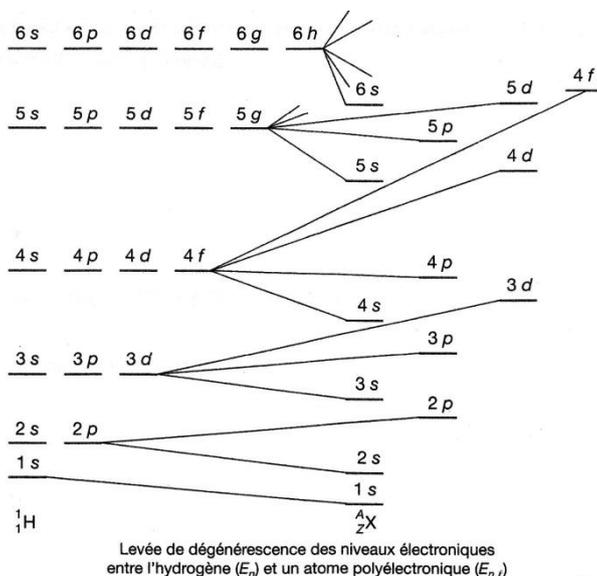
### b. *Règle de Klechkowski*

Comment répartir les électrons dans les sous-couches pour avoir une stabilité maximale du système ? Remplir les OA par énergie croissante... La règle de Klechkowski nous permet de retrouver l'ordre en énergie des OA.

#### Règle de Klechkowski :

Pyramide mnémotechnique.

## Diagramme énergétique des OA avec dégénérescence des niveaux



**Exemples :** Be ( $Z = 4$ ), N ( $Z = 7$ ), Ti ( $Z = 22$ )

Mais, il existe des exceptions à cette règle : Cr ( $Z = 24$ ) et Cu ( $Z = 29$ ).

→ *Gain de stabilité avec des configurations à sous-couches remplies ou à demi-remplies.*

Exceptions de plus en plus nombreuses en bas de classification à cause de la proximité énergétique des niveaux.

### c. Règle de Hund

L'énergie d'une OA dépend de n et l. 3 OA p dégénérées, 5 OA d dégénérées, 7 OA f dégénérées...  
Comment remplir les électrons dans des OA d'énergie similaire ?

#### **Règle de Hund :**

Cette règle peut se comprendre en considérant la répulsion électrostatique de 2 électrons occupants une même orbitale. Pour ce qui est de la nécessité des spins parallèles, c'est quantique (énergie d'échange).

**Exemple :** N ( $Z = 7$ )

### 3. Électrons de cœur et électrons de valence

Les propriétés chimiques d'un élément sont liées au comportement des électrons externes, peu liés au noyau et de haute énergie.

- Électrons de cœur : interne, peu engagés dans la réactivité chimique
- Électrons de valence : peu soumis à l'influence de noyau, responsables de la réactivité chimique

**Définition :**

**Exemples :** C ( $Z = 6$ ), Fe ( $Z = 26$ )

Écriture simplifiée les gaz rares [Ne]...

### 4. Cas des ions

**Anions :** écrire la configuration électronique de l'atome et ajouter le nb d'électrons correspondant à la charge en suivant les règles précédentes.

Un atome a tendance à capter des électrons jusqu'à saturation de sa couche de valence.

**Exemple :** Cl<sup>-</sup> ( $Z = 17$ )

**Cations :** écrire la configuration électronique de l'atome et enlever le nb d'électrons correspondant à la charge. Les électrons les plus facilement éjectés de l'atome sont les électrons les moins liés au noyau. *On retire les électrons dans l'ordre inverse du remplissage SAUF pour les éléments de transition, on enlève les ns avant les (n-1)d !*

Un atome a tendance à céder un ou des électrons de sa couche de valence de manière à obtenir une couche de valence vide ou semi-remplie.

**Exemples :** Na<sup>+</sup> ( $Z = 11$ ), Al<sup>3+</sup> ( $Z = 13$ ), Fe<sup>2+</sup> ( $Z = 26$ )





## VI. Évolution de quelques propriétés atomiques

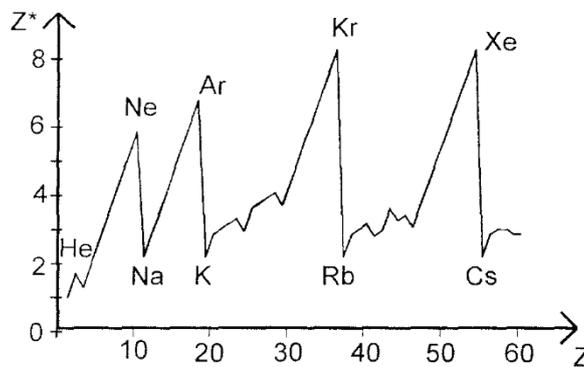
### 1. Charge effective

Pour comprendre l'évolution de certaines propriétés de l'atome dans la classification périodique, il faut s'intéresser aux propriétés des électrons de valence. La charge effective qu'ils ressentent permet de déterminer à quel point les électrons de valences sont retenus par le noyau.

$$Z^* = Z - \sigma$$

La charge effective des électrons de valence correspond à la charge du noyau diminuée par l'écrantage des électrons de cœur :

- 
- De haut en bas dans une colonne,  $Z^*$  augmente faiblement.



### 2. Energie des OA

L'énergie d'une OA change d'un atome à l'autre, elle est d'autant plus basse que l'interaction électron-noyau est forte. L'énergie d'une OA va donc être d'autant plus basse que :

- $Z^*$  ressenti par un électron est grand
- $n$  associé à l'OA est petit

De gauche à droite dans une période,

Dans une colonne, le haut en bas, les OA de valence ont un  $n$  de plus en plus élevé donc l'énergie des OA de valence augmente.

### 3. Rayon atomique

**Définition :** rayon orbitaire ou rayon de l'OA ( $n, l$ )

Dans le cadre du modèle de Slater :

$$r_{(n,l)} = \frac{n^2}{Z^*} a_0$$

avec  $a_0 = 52,9 \text{ pm}$  : rayon de Bohr

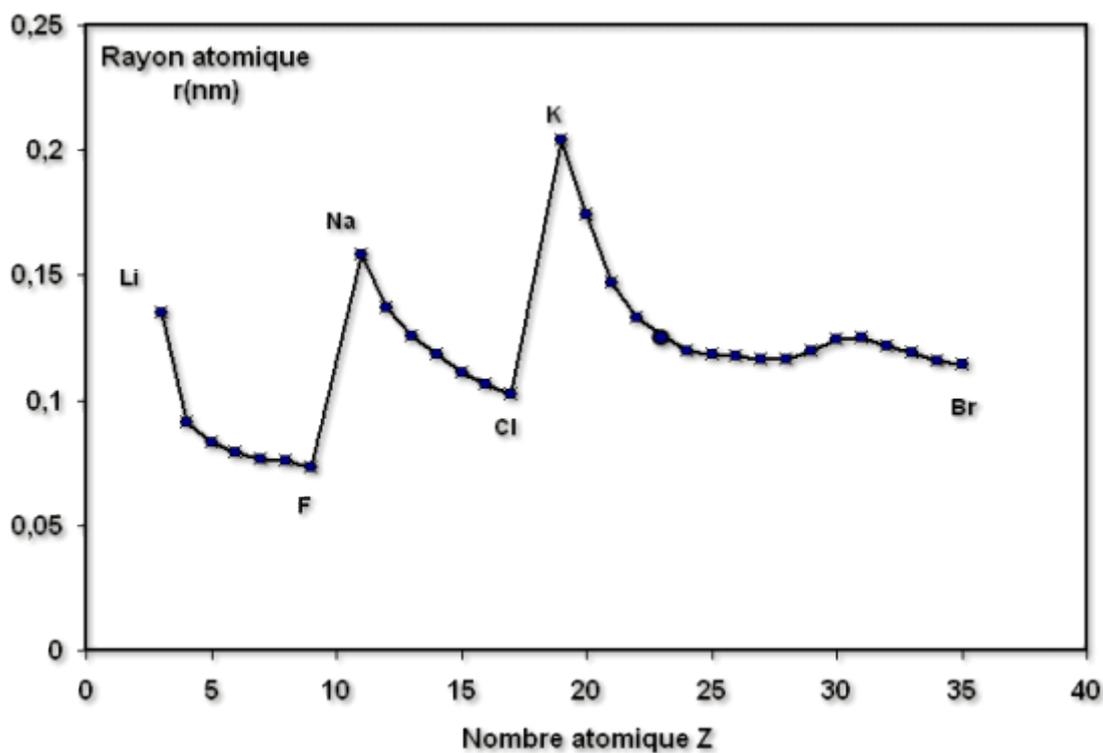
**Définition :**

**Rayon atomique :**

De gauche à droite sur une période,  $Z^*$  augmente et  $n$  reste constant, alors l'électron externe est de plus en plus attiré par le noyau : le rayon atomique diminue.

De haut en bas dans une colonne,  $n$  augmente davantage que  $Z^*$  : le rayon atomique augmente.

**Evolution du rayon atomique ou rayon des OA de valence :**

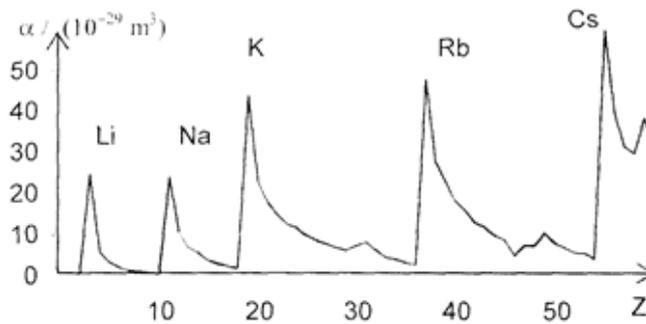


#### 4. Polarisabilité

**Définition :**

Plus le nuage électronique est diffus, plus il se déforme facilement, et donc plus l'atome est polarisable. La polarisabilité augmente donc avec le rayon atomique.

**Evolution de la polarisabilité :**



## 5. Electronégativité

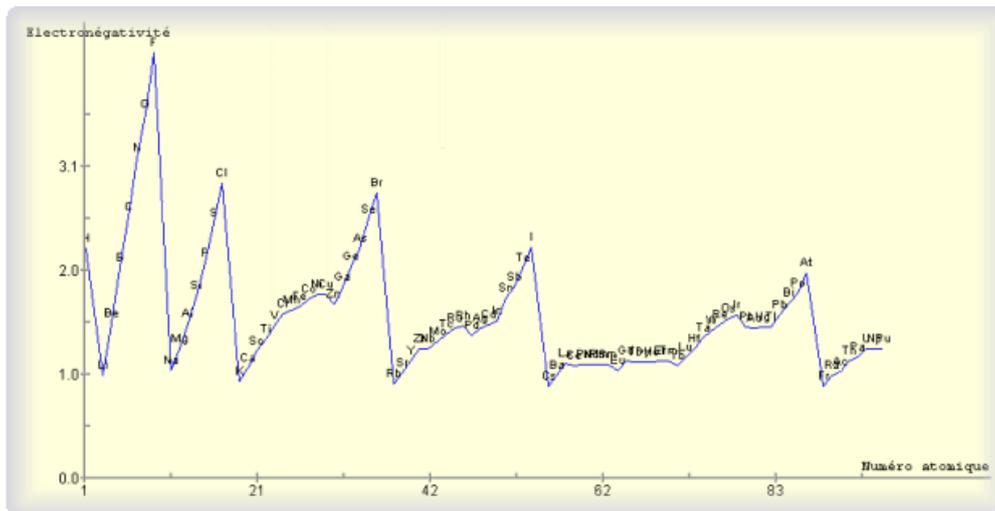
**Définition : Electronégativité :**

Plusieurs échelles :

- échelle de Mulliken :
- échelle de Pauling (couramment utilisée en chimie organique) : basée sur la différence de force des liaisons A-B, A-A et B-B.

Plus le nuage électronique est diffus et moins l'atome peut attirer à lui les électrons qui le lient à un autre atome : l'électronégativité varie à l'inverse du rayon atomique.

De plus, plus l'énergie des OA de valence est basse, plus il faut fournir d'énergie pour céder un électron, et donc plus l'atome est électronégatif.



**Evolution de l'électronégativité :**

## VII. Étude de quelques familles

### 1. Bloc s

#### a. Alcalins

##### Alcalins :

Ces éléments ont tendance à perdre leur unique électron de valence pour conduire à la formation d'un cation isoélectronique du gaz noble qui le précède.

Ex :  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$

Ces éléments sont les plus électropositifs et ce sont des métaux réducteurs.

#### b. Alcalino-terreux

##### Alcalino-terreux :

Ces éléments ont tendance à perdre deux électrons pour conduire à la formation d'un cation isoélectronique du gaz noble qui le précède (sauf le béryllium qui a tendance à former des liaisons covalentes).

Ex :  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$

Ces éléments sont moins électropositifs et moins réducteurs que les alcalins.

### 2. Bloc p

#### a. Halogènes

##### Halogènes :

Ces éléments ont tendance à capter un électron pour donner un ion halogénure.

Ex :  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$

Deux atomes d'halogène s'associent par liaison covalente pour former un dihalogène fortement oxydant.

Ex :  $\text{F}_2$  gaz jaune pâle,  $\text{Cl}_2$  gaz jaune vert,  $\text{Br}_2$  liquide rouge brun,  $\text{I}_2$  solide violacé

#### b. Gaz rares ou gaz nobles

##### Gaz rares ou nobles :

Ces éléments ont une faible réactivité chimique et se présentent souvent à l'état atomique.

# ANNEXE : Expressions mathématiques des fonctions d'onde de l'atome d'hydrogène et des ions hydrogénoïdes

$n$	$\ell$	$m$	Nom de l'orbitale	$R_{n,\ell}(r)$	$Y_{\ell,m_\ell}(\theta, \varphi)$
1	0	0	1s	$\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} 2 \exp\left(-\frac{Zr}{a_0}\right)$	$\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$
2	0	0	2s	$\frac{1}{2\sqrt{2}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right) \exp\left(-\frac{Zr}{2a_0}\right)$	$\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$
2	1	-1	2p <sub>x</sub>	$\frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{5/2} r \exp\left(-\frac{Zr}{2a_0}\right)$	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \sin\theta \cos\varphi$
2	1	0	2p <sub>y</sub>	$\frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{5/2} r \exp\left(-\frac{Zr}{2a_0}\right)$	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \sin\theta \sin\varphi$
2	1	-1	2p <sub>z</sub>	$\frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{5/2} r \exp\left(-\frac{Zr}{2a_0}\right)$	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \cos\theta$
3	0	0	3s	$\frac{1}{9\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(6 - 4\frac{Zr}{a_0} + 4\frac{Z^2r^2}{a_0^2}\right) r \exp\left(-\frac{Zr}{3a_0}\right)$	$\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$
3	1	-1	3p <sub>x</sub>	$\frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{5/2} \left(6 - \frac{Zr}{a_0}\right) r \exp\left(-\frac{Zr}{3a_0}\right)$	$\sin\theta \cos\varphi$
3	1	0	3p <sub>y</sub>	$\frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{5/2} \left(6 - \frac{Zr}{a_0}\right) r \exp\left(-\frac{Zr}{3a_0}\right)$	$\sin\theta \sin\varphi$
3	1	-1	3p <sub>z</sub>	$\frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{5/2} \left(6 - \frac{Zr}{a_0}\right) r \exp\left(-\frac{Zr}{3a_0}\right)$	$\cos\theta$
3			3d <sub>z<sup>2</sup></sub>	$\frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{6\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{7/2} r^2 \exp\left(-\frac{r}{3a_0}\right)$	$3\cos^2\theta - 1$
3			3d <sub>xz</sub>	$\frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{6\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{7/2} r^2 \exp\left(-\frac{r}{3a_0}\right)$	$\sin\theta \cos\theta \cos\varphi$
3			3d <sub>yz</sub>	$\frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{6\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{7/2} r^2 \exp\left(-\frac{r}{3a_0}\right)$	$\sin\theta \cos\theta \sin\varphi$
3			3d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>	$\frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{6\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{7/2} r^2 \exp\left(-\frac{r}{3a_0}\right)$	$\sin^2\theta \cos 2\varphi$
3			3d <sub>xy</sub>	$\frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{6\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{7/2} r^2 \exp\left(-\frac{r}{3a_0}\right)$	$\sin^2\theta \sin 2\varphi$