

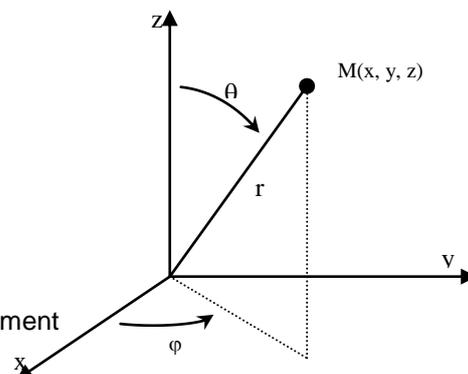
Pour aller plus loin dans les calculs du chap A-1 :

Choix des coordonnées sphériques :

le volume élémentaire vaut $d\tau = r^2 dr \sin\theta d\theta d\varphi$

$$\begin{aligned} x &= r \sin \theta \cos \varphi \\ y &= r \sin \theta \sin \varphi \\ z &= r \cos \theta \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} r &\in [0, +\infty[\\ \theta &\in [0, \pi] \\ \varphi &\in [0, 2\pi[\end{aligned}$$



Parties radiales et angulaires de la fonction d'onde :

$$\Psi_{n,\ell,m_\ell}(r, \theta, \varphi) = R_{n,\ell}(r) \cdot Y_{\ell,m_\ell}(\theta, \varphi)$$

$R_{n,\ell}(r)$ est la **partie radiale** de la fonction propre : elle est fonction de r uniquement

$Y_{\ell,m_\ell}(\theta, \varphi)$ est la **partie angulaire** de la fonction propre ;

Remarque : pour avoir une fonction d'onde normée, $R(r)$ et $Y(\theta, \varphi)$ sont prises normées :

pour obtenir $\iiint_{\text{espace}} \Psi^2 d^3\tau = \int_{r=0}^{\infty} \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} R^2 Y^2 r^2 dr \sin\theta d\theta d\varphi = 1$, on prend $\int_{r=0}^{\infty} R^2 r^2 dr = 1$ et $\int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} Y^2 \sin\theta d\theta d\varphi = 1$

solution analytique

Ψ_{n,ℓ,m_ℓ} est appelé « orbitale atomique ».

$$\Psi_{n,\ell,m_\ell}(r, \theta, \varphi) = R_{n,\ell}(r) \cdot Y_{\ell,m_\ell}(\theta, \varphi)$$

n	l	m	OA	Partie radiale R	Partie angulaire Y
1	0	0	1s	$\frac{2}{\sqrt{a_0^3}} \exp\left(\frac{-r}{a_0}\right)$	$\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$
2	0	0	2s	$\frac{1}{\sqrt{8a_0^3}} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) \exp\left(\frac{-r}{2a_0}\right)$	$\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$
2	1	1	2p ₁	$\frac{1}{2\sqrt{6a_0^3}} \frac{r}{a_0} \exp\left(\frac{-r}{2a_0}\right)$	$\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta e^{i\varphi}$
2	1	-1	2p ₋₁	$\frac{1}{2\sqrt{6a_0^3}} \frac{r}{a_0} \exp\left(\frac{-r}{2a_0}\right)$	$\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta e^{-i\varphi}$
2	1	0	2p ₀	$\frac{1}{2\sqrt{6a_0^3}} \frac{r}{a_0} \exp\left(\frac{-r}{2a_0}\right)$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta$

Remarque : Les fonctions 2p₁ et 2p₋₁ présentent l'inconvénient d'être complexes, conjuguées. Comme elles sont dégénérées on peut procéder à un changement de base, c'est-à-dire les remplacer par deux combinaisons linéaires bien choisies : on prend usuellement :

$$2p_x = \frac{2p_1 + 2p_{-1}}{\sqrt{2}} \quad \text{et} \quad 2p_y = \frac{2p_1 - 2p_{-1}}{i\sqrt{2}} \quad (\text{le } \sqrt{2} \text{ est là pour normaliser la fonction d'onde})$$

On obtient alors un ensemble de 3 fonctions réelles ayant la même partie radiale et une partie angulaire différente :

n	l	OA	Partie radiale R	Partie angulaire
2	1	2p _x	$\frac{1}{2\sqrt{6a_0^3}} \frac{r}{a_0} \exp\left(\frac{-r}{2a_0}\right)$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin\theta \cos\varphi$
2	1	2p _y	$\frac{1}{2\sqrt{6a_0^3}} \frac{r}{a_0} \exp\left(\frac{-r}{2a_0}\right)$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin\theta \sin\varphi$
2	1	2p _z	$\frac{1}{2\sqrt{6a_0^3}} \frac{r}{a_0} \exp\left(\frac{-r}{2a_0}\right)$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta$

Ces 3 expressions prennent une forme analytique plus simple, qui justifie leur nom, en transformant en partie les coordonnées sphériques en cartésiennes :

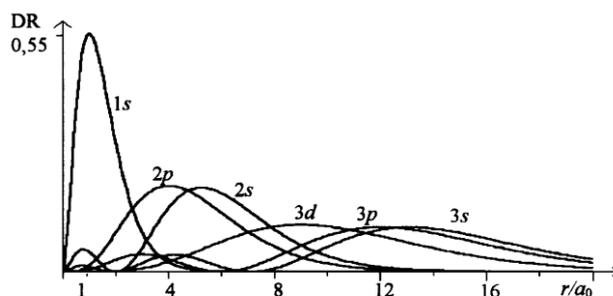
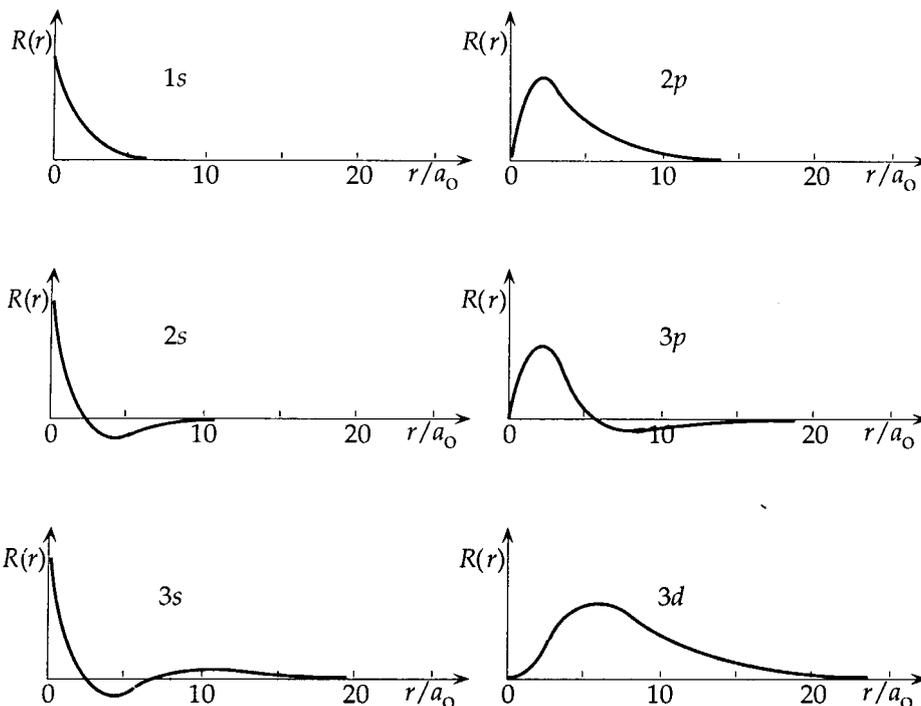
$$\begin{aligned} 2p_x &= N \times \exp(-r/2a_0) \times x \\ 2p_y &= N \times \exp(-r/2a_0) \times y \\ 2p_z &= 2p_0 = N \times \exp(-r/2a_0) \times z \end{aligned}$$

avec la constante $N = \frac{1}{2\sqrt{6a_0^5}} \sqrt{\frac{3}{4\pi}}$

Pour aller plus loin dans les calculs du chap A-1 :

représentation radiale des orbitales atomiques :

allures des représentations radiales pour quelques orbitales s, p et d :



densités radiales des orbitales atomiques de l'atome d'hydrogène

orbitale	Nombre d'annulation de $R_{n,\ell}(r)$	Rayon le plus probable rayon pour lequel $DR=R^2 r^2$ est maximale Cad où $\frac{d(R^2 r^2)}{dr} = 0$ (expressions de R dans les tableaux)
1s	0	a_0
2s	1	$5,25 a_0$
3s	2	$13,08 a_0$
2p	1	$4 a_0$
3p	2	$12 a_0$
3d	1	$9 a_0$

Conclusion :

- pour une valeur de ℓ fixée : le rayon augmente lorsque n augmente : l'orbitale est de plus en plus diffuse lorsque n augmente (remarque : lorsque n tend vers l'infini, le rayon tend vers l'infini : l'électron est infiniment éloigné du noyau. On retrouve l'état d'ionisation $H^+ + e^-$)
- Pour une valeur de n fixée : lorsque ℓ augmente, le rayon diminue. (l'orbitale est plus contractée pour une valeur de ℓ élevée pour une même valeur de n).

Vocabulaire : **surface nodale**: surface d'annulation de la fonction d'onde.

La fonction d'onde change de signe en traversant une surface nodale.

On appelle « **nœud** » un point où la f.o. s'annule.