

Partie A : Rappels sur les nombres quantiques et la quantification de l'énergie

SAMIR KENOUCHE - DÉPARTEMENT DES SCIENCES DE LA MATIÈRE - UMKB

Module : Spectroscopie atomique et moléculaire

Version corrigée et améliorée

A. Spectre atomique de l'hydrogène

Rutherford a proposé le modèle planétaire pour lequel les électrons gravitent autour du noyau d'un atome. Un problème avec ce modèle est que, de manière classique, les électrons en orbite subissent une accélération centripète (vers l'intérieur), et les charges qui accélèrent perdent de l'énergie en irradiant. Cela signifie qu'une orbite électronique stable est classiquement interdite¹. Bohr a néanmoins supposé des orbites électroniques stables avec le moment cinétique électronique quantifié :

$$l = mvr = n\hbar$$

La quantification du moment cinétique signifie que le rayon de l'orbite et l'énergie seront également quantifiés. Dans ce qui suit nous tenterons de démontrer la condition de fréquence de Bohr régissant la quantification des niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène. En appliquant le principe fondamental de la physique :

$$\sum_i \vec{F}_i = m \vec{a} \quad \text{avec} \quad \vec{a} = a_T \vec{u}_\theta + a_n \vec{u}_n \Rightarrow a = a_n = -\frac{v^2}{r} \quad (\text{accélération tangentielle } a_T = 0)$$

L'électron en rotation sur une orbite circulaire autour du noyau, subit l'interaction nucléaire (effet du noyau) à travers la force d'interaction Coulombienne :

$$\vec{F} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z|e|^2}{r^2} \vec{u}_n \quad \text{avec} \quad Z = 1 \quad \text{pour l'atome d'hydrogène} \quad (1)$$

En appliquant le principe fondamental de la dynamique, il vient :

$$-\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{|e|^2}{r^2} \vec{u}_n = -\frac{v^2}{r} \vec{u}_n \Rightarrow r = \frac{|e|^2}{4\pi\epsilon_0 m v^2} \quad (2)$$

La quantification du moment cinétique :

$$|\vec{l}| = n\hbar = mvr \Rightarrow v = \frac{n\hbar}{mr} \quad \text{avec} \quad n \in \mathbb{N}^* \quad (3)$$

En substituant (3) dans (2) :

$$r = \frac{4\pi\epsilon_0 n^2 \hbar^2}{|e|^2 m} \quad (4)$$

S. Kenouche est docteur en Physique de l'Université de Montpellier et docteur en Chimie de l'Université de Béjaia.

Site web : voir <https://www.sites.univ-biskra.dz/kenouche>

Document fait le 25.05.2020.

1. En gravitant autour du noyau, les électrons rayonnent, perdent graduellement leur énergie et finissent leur "course" sur le noyau conformément à la théorie de l'électron de Lorentz.

Un calcul classique de l'énergie totale de l'électron donne :

$$E = E_c + E_p = \frac{1}{2} m v^2 - \frac{1}{4 \pi \epsilon_0} \frac{|e|^2}{r} = -\frac{1}{8 \pi \epsilon_0} \frac{|e|^2}{r} \quad (5)$$

En substituant (4) dans (5) :

$$E = -\frac{|e|^2}{8 \pi \epsilon_0} \frac{m |e|^2}{4 \pi \epsilon_0 n^2 \hbar^2} \Rightarrow E = -\frac{m |e|^4}{32 \pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \left(\frac{1}{n^2} \right) \quad (6)$$

Le signe moins indique que cette énergie est une énergie de liaison. En terme de différence d'énergie nous obtenons :

$$\Delta E = E(n_2) - E(n_1) = -\frac{m |e|^4}{32 \pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right) = 2 \pi \hbar \nu \quad (7)$$

Elle traduit le fait que toute émission de lumière provient essentiellement d'un passage de l'atome d'un état d'énergie supérieur $E_2 \equiv E(n_2)$ vers un état d'énergie inférieur $E_1 \equiv E(n_1)$, d'où :

$$\Rightarrow \nu = \frac{m |e|^4}{64 \pi^3 \epsilon_0^2 \hbar^3} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (8)$$

Cette dernière équation décrit la condition de fréquence de Bohr. Cette formule est en accord avec la relation empirique de Rydberg² :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H \times \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad \text{avec} \quad n_2 > n_1 \quad n \in \mathbb{N}^* \quad (9)$$

$$\text{Nous savons que} \quad \nu = c \bar{\nu} \Rightarrow R_H = \frac{m |e|^4}{64 \pi^3 \epsilon_0^2 \hbar^3 c} = 1.0967 \times 10^{-7} m^{-1}$$

Avec R_H est la constante de Rydberg pour l'atome d'hydrogène. Dans son raisonnement, Bohr³ a supposé que les raies discrètes observées dans le spectre de l'atome d'hydrogène étaient dues aux transitions d'un électron d'une orbite d'énergie autorisée à une autre. Il a en outre supposé que l'énergie d'une transition est acquise ou libérée sous la forme d'un photon, Eq. (7). Par voies de conséquence, la condition de fréquence ainsi que l'expression de Bohr pour les niveaux d'énergie autorisés, correspondent bien au spectre d'atomes d'hydrogène observé. Cependant, cela ne fonctionne que pour les atomes avec un seul électron, les hydrogénoides.

Rappel de cours + Travaux dirigés corrigés

I. SYSTÈME DES COORDONNÉES SPHÉRIQUES

La résolution exacte de l'équation de Schrödinger en coordonnées cartésiennes est inextricable pour l'atome d'hydrogène ou les ions hydrogénéoides⁴ (He^+ , Li^{2+} , ... etc) à cause de la non séparabilité des variables. Cette difficulté est levée si l'on considère le système de coordonnées sphériques dont les variables sont séparables. Les coordonnées sphériques facilitent grandement la résolution exacte de l'équation de Schrödinger pour l'atome d'hydrogène et les ions hydrogénéoides. Ainsi, avant de rentrer dans le vif du sujet, nous commencerons par résumer schématiquement les principales caractéristiques d'un tel système de coordonnées (plus de détails seront donnés lors des séances de cours).

2. Balmer est le premier à développer une expression donnant les fréquences spectrales de l'atome d'hydrogène : $\nu \simeq \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)$

3. Il a également supposé que si l'atome demeure dans son état fondamental, de basse énergie, il n'émet pas de rayonnement.

4. Cations ayant une structure électronique semblable à celle de l'atome d'hydrogène.

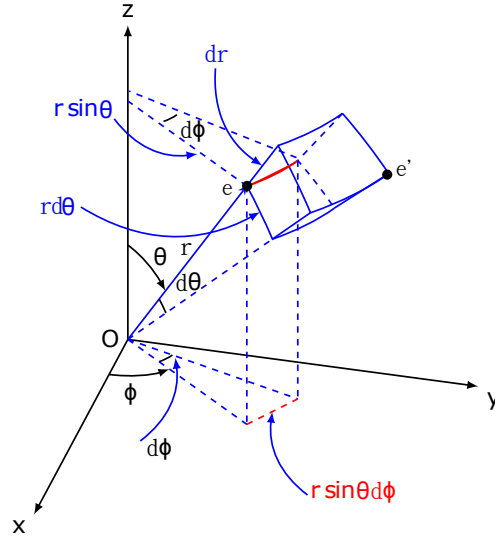


FIGURE 1: Représentation des coordonnées sphériques

II. ORBITALES ATOMIQUES

L'équation de Schrödinger pour l'atome d'hydrogène s'écrit selon la formulation :

$$\hat{\mathcal{H}}(r, \theta, \phi) \psi(r, \theta, \phi) = E \psi(r, \theta, \phi) \quad (10)$$

Les fonctions d'onde de l'atome d'hydrogène, $\psi(r, \theta, \phi)$, sont appelées *orbitales atomiques*. Une telle orbitale est une fonction au sens mathématique du terme décrivant le comportement ondulatoire de l'électron dans un atome. En outre, une orbitale est une extension du modèle de Bohr où l'électron gravite sur une orbite ayant un rayon fixe. A ce titre, une orbitale est une région de l'espace dont les contours ou les limites sont définis par une fonction mathématique dont le carré donne la probabilité de trouver l'électron en tout point de cet espace⁵. L'équation de Schrödinger d'un tel système s'écrit comme suit :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right) \psi = E \psi \quad (11)$$

Où ∇^2 est l'opérateur Laplacien et V est l'énergie potentielle électrostatique ou *Coulombienne* qui est donnée par :

$$V(r) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r} \quad (12)$$

Où ϵ_0 est la permittivité du vide (pas besoin d'une permittivité relative car l'espace à l'intérieur de l'atome est "vide"), les charges e et Ze sont respectivement celles de l'électron et du noyau. Pour l'hydrogène et les ions hydrogénoïdes le nombre d'électron $Z = 1$. La distance radiale, r , décrit l'éloignement de l'électron par rapport au noyau. L'énergie potentielle *Coulombienne* est inversement proportionnelle à la distance entre électron-noyau, et ne dépend d'aucun angle. Par conséquent, un

5. Cette distribution spatiale produit un nuage électronique autour du noyau. Autrement dit, la distribution de points de l'espace (r, θ, ϕ) ayant une probabilité non nulle d'être occupés par l'électron.

tel potentiel est appelé *potentiel central*. La solution exacte de l'équation de Schrödinger pour l'atome d'hydrogène et les ions hydrogénoïdes est obtenue sous la forme générale :

$$\psi(r, \theta, \phi) = \underbrace{R_{n,l}(r)}_{\text{taille de l'orbitale}} \times \underbrace{Y_l^m(\theta, \phi)}_{\text{forme de l'orbitale}} \quad (13)$$

La solution exacte (valeurs et fonctions propres) de l'équation de Schrödinger pour l'atome d'hydrogène et les ions hydrogénoïdes s'obtient en multipliant les solutions des parties radiale $R_{n,l}$ et angulaire $Y_l^m(\theta, \phi)$. Les fonctions $Y_l^m(\theta, \phi)$ sont appelées harmoniques sphériques, fournissent des informations sur la position (ou la direction du rayon) de l'électron autour du noyau, et la fonction radiale $R_{n,l}(r)$ décrit l'éloignement de l'électron par rapport au noyau. Les valeurs propres sont obtenues selon :

$$\Rightarrow E_n = -\frac{m}{2\hbar^2} \left[\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right]^2 \times \frac{1}{n^2} \quad (14)$$

Les étapes de résolution de l'équation de Schrödinger de l'atome d'hydrogène sont disponibles sur mon site web à l'adresse <https://sites.univ-biskra.dz/kenouche/>. Comme mentionné précédemment, une orbitale atomique est une fonction au sens mathématique du terme, décrivant le comportement ondulatoire de l'électron dans un atome. Une fonction d'onde avec par exemple $n = 1$, $l = 0$ et $m = 0$ (ou $\psi_{1,0,0}$) est appelée orbitale **1s**. Un électron qui est décrit par cette fonction est dit dans un état orbital **1s**. Les contraintes sur n , l et m qui sont imposées lors de la résolution de l'équation de Schrödinger de l'atome d'hydrogène explique pourquoi il y a une seule orbitale **1s**, trois orbites **2p**, cinq orbites **3d**, ... etc.

L'équation de Schrödinger requiert trois nombres quantiques (n , l , m) afin de spécifier une fonction d'onde pour l'électron. Les nombres quantiques fournissent des informations sur la distribution spatiale d'un électron. Bien que n puisse prendre n'importe quel nombre entier positif non nul, seules certaines valeurs de l et de m sont autorisées pour une valeur donnée de n . Le nombre quantique principal n indique l'énergie de l'électron et la distance moyenne d'un électron par rapport au noyau. Plus un électron est proche du noyau, chargé positivement, plus l'électron est fortement attiré par le noyau comparativement à un électron plus éloigné dans l'espace. Cela signifie que les électrons ayant une valeur de n plus élevée sont plus faciles à extraire d'un atome.

Le deuxième nombre quantique l est appelé nombre quantique azimutal. Ce dernier décrit la forme de la région de l'espace occupée par un électron, donc la sous-couche considérée. Les valeurs de ce nombre quantique sont données par $n \geq l+1$. Le troisième nombre quantique, est le nombre quantique magnétique m . Ce nombre quantique décrit l'orientation de la région dans l'espace occupé par un électron par rapport à un champ magnétique appliqué⁶. Les valeurs autorisées de m dépendent de la valeur de l selon $-l \leq m \leq +l$. Chaque combinaison autorisée des trois nombres quantiques fournit une distribution spatiale particulière à l'électron.

6. $m > 0$: rotation dans le sens des aiguilles d'une montre et pour $m < 0$: rotation dans le sens opposé.

Travaux dirigés corrigés

Problème 1

La partie radiale des orbitales atomiques de l'atome d'hydrogène et les ions hydrogénoïdes est donnée par la relation mathématique ci-dessous :

$$R_{n,l}(r) = \frac{1}{r} \rho^{l+1} e^{-\rho} \sum_{j=1}^{n-l-1} c_j \rho^j \quad \text{avec} \quad \rho = \frac{Zr}{na_0} \quad (15)$$

Où $a_0 = \frac{\epsilon_0 \hbar^2}{\pi m_e e^2} = 0.53 \text{ \AA}$ est le rayon de Bohr. En outre, pour l'atome d'hydrogène et les ions hydrogénoïdes $Z = 1$. La relation de récurrence entre les coefficients de la série :

$$c_{j+1} = \frac{2[j+l+1] - 2n}{(j+1)[j+2(l+1)]} c_j \quad (16)$$

Nous donnons également l'expression des harmoniques sphériques (parties angulaires) suivantes :

$$Y_0^0 = \frac{1}{2\pi^{1/2}} \quad ; \quad Y_1^0 = \frac{1}{2} \left[\frac{3}{\pi} \right]^{1/2} \cos \theta \quad ; \quad Y_0^{\pm 1} = \frac{1}{2} \left[\frac{3}{2\pi} \right]^{1/2} \sin \theta e^{\pm i\phi}$$

$$Y_1^1 = \left[\frac{3}{8\pi} \right]^{1/2} \sin \theta e^{i\phi} \quad Y_1^{-1} = \left[\frac{3}{8\pi} \right]^{1/2} \sin \theta e^{-i\phi}$$

- 1) Calculer les expressions mathématiques des orbitales atomiques $\psi_{1,0,0}$, $\psi_{2,0,0}$, $\psi_{2,1,0}$, $\psi_{3,0,0}$, $\psi_{3,1,0}$, $\psi_{3,0,1}$ et $\psi_{3,0,-1}$.
- 2) Donner une signification physique aux parties radiale $R_{n,l}(r)$ et angulaire $Y_l^m(\theta, \phi)$.
- 3) Discuter la forme mathématique des fonctions radiales $R_{n,l}(r)$ obtenues.
- 4) Chercher une signification physique à la quantité $\{R_{n,l}(r)\}^2 r^2$.
- 5) Déterminer les harmoniques sphériques réelles S_1^1 et S_1^{-1} . Nous rappelons qu'il est d'usage de remplacer les harmoniques sphériques complexes Y_l^m par les deux combinaisons réelles des fonctions de même l et de valeurs opposées de m . Pour les fonctions Y_l^m et Y_l^{-m} qui sont conjuguées complexes nous obtenons :

$$S_l^{|m|} = \frac{Y_l^{|m|} + Y_l^{-|m|}}{\sqrt{2}} \quad \text{et} \quad S_l^{-|m|} = \frac{Y_l^{|m|} - Y_l^{-|m|}}{j\sqrt{2}} \quad (17)$$

- 6) Calculer la probabilité radiale de trouver, au-deçà et au-delà du rayon de Bohr a_0 , l'électron de l'atome d'hydrogène dans son état fondamental. Conclure.

Nous rappelons également que les orbitales atomiques de l'atome d'hydrogène et les hydrogénoïdes sont données, en fonction des trois nombres quantiques, sous forme :

$$\psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = \underbrace{R_{n,l}(r)}_{\text{taille de l'orbitale}} \times \underbrace{Y_l^m(\theta, \phi)}_{\text{forme de l'orbitale}} \quad (18)$$

On donne :

$$\cos x = \frac{e^{jx} + e^{-jx}}{2} \quad \text{et} \quad \sin x = \frac{e^{jx} - e^{-jx}}{2j} \quad (19)$$

1. Calculer les expressions mathématiques des orbitales atomiques $\psi_{1,0,0}$, $\psi_{2,0,0}$, $\psi_{2,1,0}$, $\psi_{3,0,0}$, $\psi_{3,1,0}$, $\psi_{3,0,1}$ et $\psi_{3,0,-1}$.

$$R_{1,0}(r) = \frac{1}{r} \left[\frac{r}{a_0} \right] c_0 e^{-r/a_0} \rho^0 \Rightarrow R_{1,0}(r) = \left[\frac{c_0}{a_0} \right] e^{-r/a_0} \quad (20)$$

Le coefficient c_0 est déterminé à partir de la condition de normalisation soit :

$$\langle R_{1,0}(r) | R_{1,0}(r) \rangle = \left[\frac{c_0}{a_0} \right]^2 \int_0^\infty e^{-2r/a_0} r^2 dr = 1 \quad (21)$$

Important ! le r^2 qui apparait dans (21) provient de l'élément de volume en coordonnées sphériques. Afin de résoudre cette intégrale on se servira de :

$$\int_0^\infty x^n e^{-\alpha x} dx = \frac{n!}{\alpha^{n+1}} \quad (22)$$

$$\Rightarrow \langle R_{1,0}(r) | R_{1,0}(r) \rangle = \left[\frac{c_0}{a_0} \right]^2 \times \left[\frac{2 a_0^3}{2^3} \right] = 1 \Rightarrow c_0 = \frac{2}{a_0^{1/2}} \quad (23)$$

Substituons désormais (23) dans (20) il vient :

$$\Rightarrow R_{1,0}(r) = \left[\frac{1}{a_0} \right] \left[\frac{2}{a_0^{1/2}} \right] e^{-r/a_0} \Rightarrow R_{1,0}(r) = \left[\frac{2}{a_0^{3/2}} \right] e^{-r/a_0} \quad (24)$$

Finalement, l'orbitale atomique $\psi_{1,0,0}(r, \theta, \phi)$ est obtenue sous la forme :

$$\psi_{1,0,0}(r, \theta, \phi) = \underbrace{\left[\frac{2}{a_0^{3/2}} \right] e^{-r/a_0}}_{R_{1,0}} \times \underbrace{\left[\frac{1}{2 \pi^{1/2}} \right]}_{Y_0^0(\theta, \phi) = \text{cst}} \quad (25)$$

$$\Rightarrow \psi_{1,0,0}(r, \theta, \phi) = \left[\frac{1}{a_0^3 \pi} \right]^{1/2} e^{-r/a_0} \quad (26)$$

Cherchons l'expression de $\psi_{2,0,0}(r, \theta, \phi)$

Tenant compte de la relation (15) nous obtenons :

$$R_{2,0}(r) = \frac{1}{r} \left[\frac{r}{2 a_0} \right] e^{-r/2 a_0} \left[c_0 + c_1 \frac{r}{2 a_0} \right] \quad (27)$$

$$\Rightarrow R_{2,0}(r) = c_0 \left[\frac{1}{2 a_0} \right] e^{-r/2 a_0} + \left[\frac{1}{2 a_0} \right]^2 c_1 r e^{-r/2 a_0} \quad (28)$$

A partir de la relation de récurrence Eq. (16) cherchons une relation entre les coefficients c_1 et c_0 :

$$\Rightarrow c_1 = \frac{2(0+0+1)-4}{1(0+2)} c_0 \Rightarrow c_1 = -c_0 \quad (29)$$

Par conséquent à partir de (28) il vient :

$$\Rightarrow R_{2,0}(r) = c_0 \left[\frac{1}{2 a_0} \right] e^{-r/2 a_0} - \left[\frac{1}{2 a_0} \right]^2 c_0 r e^{-r/2 a_0} \quad (30)$$

$$\Rightarrow R_{2,0}(r) = \left[\frac{c_0}{2a_0} \right] \left[1 - \frac{r}{2a_0} \right] e^{-r/2a_0} \quad (31)$$

Comme précédemment le coefficient c_0 est obtenu par la condition de normalisation, soit :

$$\Rightarrow \langle R_{2,0}(r) | R_{2,0}(r) \rangle = \left[\frac{c_0}{2a_0} \right]^2 \int_0^\infty \left[1 - \frac{r}{2a_0} \right]^2 e^{-r/a_0} r^2 dr = 1 \quad (32)$$

$$\Rightarrow \langle R_{2,0}(r) | R_{2,0}(r) \rangle = \left[\frac{c_0}{2a_0} \right]^2 \int_0^\infty \left[1 - \frac{r}{a_0} + \frac{r^2}{4a_0^2} \right]^2 e^{-r/a_0} r^2 dr = 1 \quad (33)$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \langle R_{2,0}(r) | R_{2,0}(r) \rangle &= \left[\frac{c_0}{2a_0} \right]^2 \left[\int_0^\infty e^{-r/a_0} r^2 dr - \frac{1}{a_0} \int_0^\infty e^{-r/a_0} r^3 dr + \frac{1}{4a_0^2} \int_0^\infty e^{-r/a_0} r^4 dr \right] = 1 \\ \Rightarrow \langle R_{2,0}(r) | R_{2,0}(r) \rangle &= \left[\frac{c_0}{2a_0} \right]^2 [2a_0^3 - 6a_0^3 + 6a_0^3] = 1 \Rightarrow c_0 = \left[\frac{2}{a_0} \right]^{1/2} \end{aligned} \quad (34)$$

En substituant (34) dans (31) nous obtenons :

$$\Rightarrow R_{2,0}(r) = \left[\frac{1}{2} \right] \left[\frac{2}{a_0^3} \right]^{1/2} \left[1 - \frac{r}{2a_0} \right] e^{-r/2a_0} \quad (35)$$

Finalement, l'orbitale atomique $\psi_{2,0,0}$ est obtenue sous la forme :

$$\psi_{2,0,0}(r, \theta, \phi) = \left[\frac{1}{2} \right] \left[\frac{2}{a_0^3} \right]^{1/2} \left[1 - \frac{r}{2a_0} \right] e^{-r/2a_0} \times \underbrace{\left[\frac{1}{2\pi^{1/2}} \right]}_{Y_0^0(\theta, \phi) = \text{cst}} \quad (36)$$

$$\Rightarrow \psi_{2,0,0}(r, \theta, \phi) = \left[\frac{1}{4} \right] \left[\frac{2}{\pi a_0^3} \right]^{1/2} \left[1 - \frac{r}{2a_0} \right] e^{-r/2a_0} \times \left[\frac{1}{2\pi^{1/2}} \right] \quad (37)$$

Avec un raisonnement analogue nous obtenons les autres orbitales atomiques selon les expressions ci-dessous :

$$\Rightarrow \psi_{2,1,0}(r, \theta, \phi) = \underbrace{\left[\frac{1}{24a_0^3} \right]^{3/2} \left[\frac{r}{a_0} \right] e^{-r/2a_0}}_{R_{2,1}(r)} \times \underbrace{\frac{1}{2} \left[\frac{3}{\pi} \right]^{1/2} \cos \theta}_{Y_1^0(\theta, \phi)} \quad (38)$$

$$\Rightarrow \psi_{3,0,0}(r, \theta, \phi) = \underbrace{\left[\frac{2}{[27a_0^3]^{1/2}} \right] \left[1 - \frac{2r}{3a_0} + \frac{2r^2}{27a_0^2} \right] e^{-r/3a_0}}_{R_{3,0}(r)} \times \underbrace{\frac{1}{2\pi^{1/2}}}_{Y_0^0(\theta, \phi)} \quad (39)$$

$$\Rightarrow \psi_{3,1,0}(r, \theta, \phi) = \underbrace{\left[\frac{8}{27} \right] \left[\frac{1}{6a_0^3} \right]^{1/2} \left[\frac{r}{a_0} \right] \left[1 - \frac{r}{6a_0} \right] e^{-r/3a_0}}_{R_{3,1}(r)} \times \underbrace{\frac{1}{2} \left[\frac{3}{\pi} \right]^{1/2} \cos \theta}_{Y_1^0(\theta, \phi)} \quad (40)$$

$$\Rightarrow \psi_{3,0,1}(r, \theta, \phi) = \underbrace{\left[\frac{2}{[27a_0^3]^{1/2}} \right] \left[1 - \frac{2r}{3a_0} + \frac{2r^2}{27a_0^2} \right] e^{-r/3a_0}}_{R_{3,0}(r)} \times \underbrace{\frac{1}{2} \left[\frac{3}{2\pi} \right]^{1/2} \sin \theta e^{i\phi}}_{Y_0^1(\theta, \phi)} \quad (41)$$

$$\Rightarrow \psi_{3,0,-1}(r, \theta, \phi) = \underbrace{\left[\frac{2}{[27 a_0^3]^{1/2}} \right] \left[1 - \frac{2r}{3 a_0} + \frac{2r^2}{27 a_0^2} \right] e^{-r/3 a_0}}_{R_{3,0}(r)} \times \underbrace{\frac{1}{2} \left[\frac{3}{2\pi} \right]^{1/2} \sin \theta e^{-i\phi}}_{Y_0^{-1}(\theta, \phi)} \quad (42)$$

2. Donner une signification physique aux parties radiale $R_{n,l}(r)$ et angulaire $Y_l^m(\theta, \phi)$.

Les harmoniques sphériques $Y_l^m(\theta, \phi)$ fournissent des informations sur la position de l'électron autour du noyau, et la fonction radiale $R_{n,l}(r)$ décrit l'éloignement de l'électron par rapport au noyau.

3. Discuter la forme mathématique des fonctions radiales $R_{n,l}(r)$ obtenues.

Nous constatons que la partie radiale est systématiquement écrite sous forme d'un produit d'un polynôme et d'une exponentielle décroissante :

$$R_{n,l}(r) \propto y(r^{n-1}) e^{-\alpha r} \quad (43)$$

Le terme exponentiel domine le terme polynomial croissant de sorte que la fonction d'onde globale $\psi_{n,l,m}$ tend vers zéro pour les grandes valeurs de r (loin du noyau). C'est ce qui est attendu car l'électron possède des limites spatiales finies.

4. Chercher une signification physique à la quantité $\{R_{n,l}(r)\}^2 r^2$.

La probabilité élémentaire de trouver l'électron dans une couche de rayon compris entre r et $r + dr$ à différentes directions (θ et ϕ) et distances du noyau (r) est donnée par :

$$dP(r, \theta, \phi) = \psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi)^2 dv = \psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi)^2 r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi \quad (44)$$

Cette probabilité donne la répartition du nuage électronique. Afin de trouver l'électron à une distance r , nous devons intégrer toutes les directions (θ et ϕ) possibles que peut prendre l'électron en se "déplaçant" autour du noyau. Cela se traduit par l'écriture mathématique ci-dessous :

$$dP(r, \theta, \phi) = \{R_{n,l}(r)\}^2 r^2 dr \times \underbrace{\int_{\theta=0}^{\theta=\pi} \int_{\phi=0}^{\phi=2\pi} [Y_l^m(\theta, \phi)]^2 \sin \theta d\theta d\phi}_{=1} \quad (45)$$

Qui se réduit juste à la variable radiale. Comme les harmoniques sphériques sont normées, il en ressort :

$$dP(r) = \{R_{n,l}(r)\}^2 r^2 dr \Rightarrow D(r) = \frac{dP(r)}{dr} = \{R_{n,l}(r)\}^2 r^2 \quad (46)$$

Donc cette quantité exprime la *densité (probabilité divisée par un volume) de probabilité radiale*.

5. Déterminer les harmoniques sphériques réelles S_1^1 et S_1^{-1} .

$$S_1^1 = \frac{Y_1^1 + Y_1^{-1}}{\sqrt{2}} = \left[\frac{3}{16\pi} \right]^{1/2} [\sin \theta e^{j\phi} + \sin \theta e^{-j\phi}] \quad (47)$$

$$\Rightarrow S_1^1 = \left[\frac{3}{16\pi} \right]^{1/2} \sin \theta \underbrace{[e^{j\phi} + e^{-j\phi}]}_{2 \cos \phi} \quad (48)$$

Finalement nous obtenons :

$$\Rightarrow S_1^1 = \frac{1}{2} \left[\frac{3}{\pi} \right]^{1/2} \sin \theta \cos \phi \quad (49)$$

De façon similaire, nous obtenons pour S_1^{-1} :

$$S_1^{-1} = \frac{Y_1^1 - Y_1^{-1}}{\sqrt{2}j} = \frac{1}{j} \left[\frac{3}{16\pi} \right]^{1/2} [\sin \theta e^{j\phi} - \sin \theta e^{-j\phi}] \quad (50)$$

$$S_1^{-1} = \frac{1}{j} \left[\frac{3}{16\pi} \right]^{1/2} \sin \theta \underbrace{[e^{j\phi} - e^{-j\phi}]}_{2j \sin \phi} \quad (51)$$

Finalement, nous obtenons :

$$\Rightarrow S_1^{-1} = \frac{1}{2} \left[\frac{3}{\pi} \right]^{1/2} \sin \theta \sin \phi \quad (52)$$

NB : Comme toutes les fonctions radiales correspondant à $l = 1$ contiennent la variable r , le produit $r \times \sin \theta \times \cos \phi$ (en coordonnées sphériques) donne la variable cartésienne x d'où la nomenclature p_x . Ceci est valable aussi pour p_y et p_z .

6. Calculer la probabilité radiale de trouver, au-deçà et au-delà du rayon de Bohr a_0 , l'électron de l'atome d'hydrogène dans son état fondamental. Conclure.

Nous avons déjà écrit précédemment la fonction d'onde radiale de l'atome d'hydrogène selon l'expression :

$$\Rightarrow R_{1,0}(r) = \left[\frac{2}{a_0^3} \right]^{1/2} e^{-r/a_0} \quad (53)$$

Au-delà du rayon de Bohr, le rayon de l'orbitale varie selon $a_0 \leq r < \infty$ et la probabilité radiale vaut :

$$\Rightarrow D(r) = \frac{dP(r)}{dr} = \{R_{n,l}(r)\}^2 r^2 \quad (54)$$

$$\Rightarrow P_1(r) = \int_0^{a_0} R_{n,l}^2(r) r^2 dr \quad P_2(r) = \int_{a_0}^{\infty} R_{n,l}^2(r) r^2 dr \quad (55)$$