

A. JOLLY (P3-315)
jolly@lisa.u-pec.fr

L3 CHIMIE : Atomistique et chimie quantique.

- **12h de COURS (8 séances)**
- **12 h de TD (8 séances)**
- **6 h de TP (2 séances)**

Les atomes : électron(s) autour des noyaux => **Atomistique ($1s^2 2s^2 2p^6 \dots$)**

Partage d'électron entre plusieurs atomes : **liaisons chimiques.**

Les électrons dans les atomes et les molécules ont un comportement quantique et non classique => **Chimie Quantique**

La cohésion des molécules et les propriétés chimiques sont dépendants de la nature quantique des électrons.

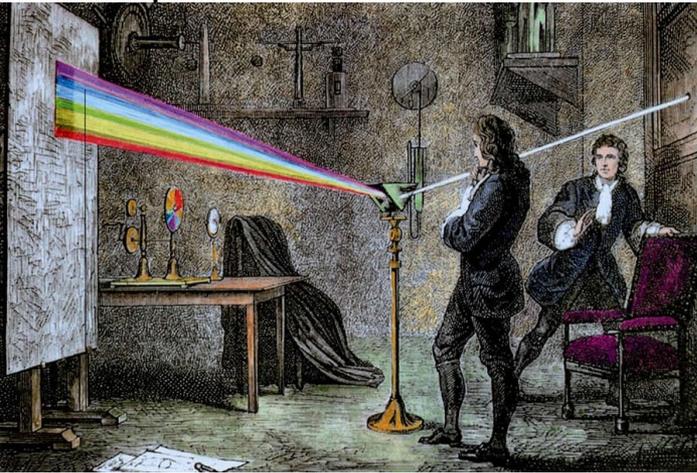
=> **Physico-chimie Moléculaire**

Interaction avec la lumière (rayonnement électromagnétique)

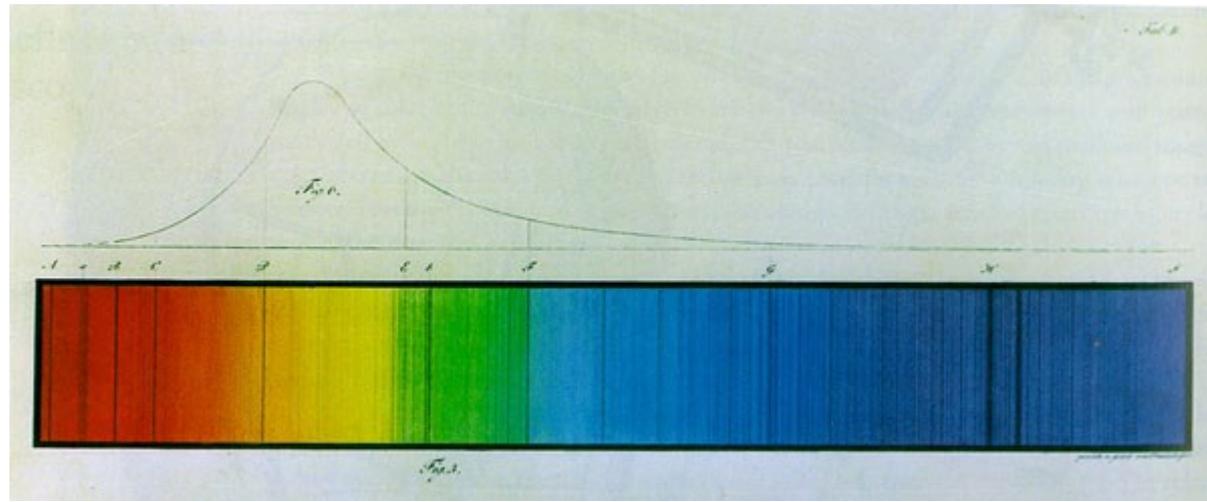
Spectroscopie atomique => Spectroscopie Moléculaire

Le spectre du soleil

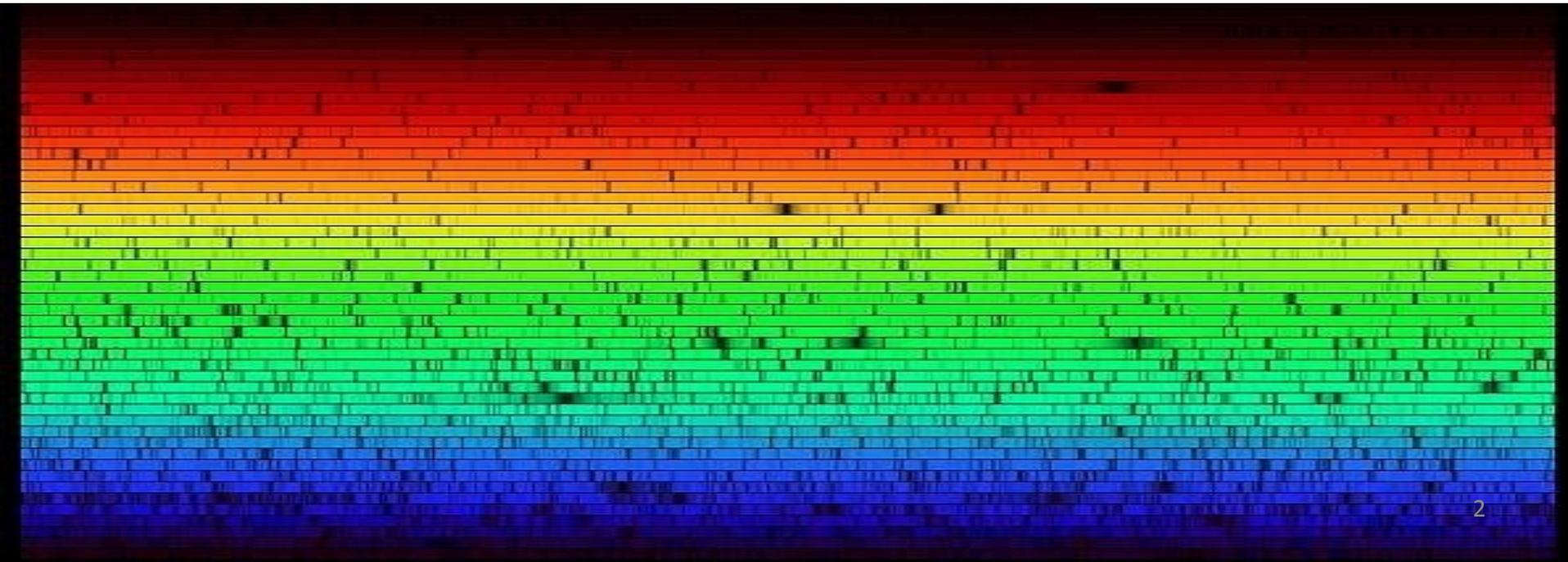
Newton, 1666:
décomposition de la lumière

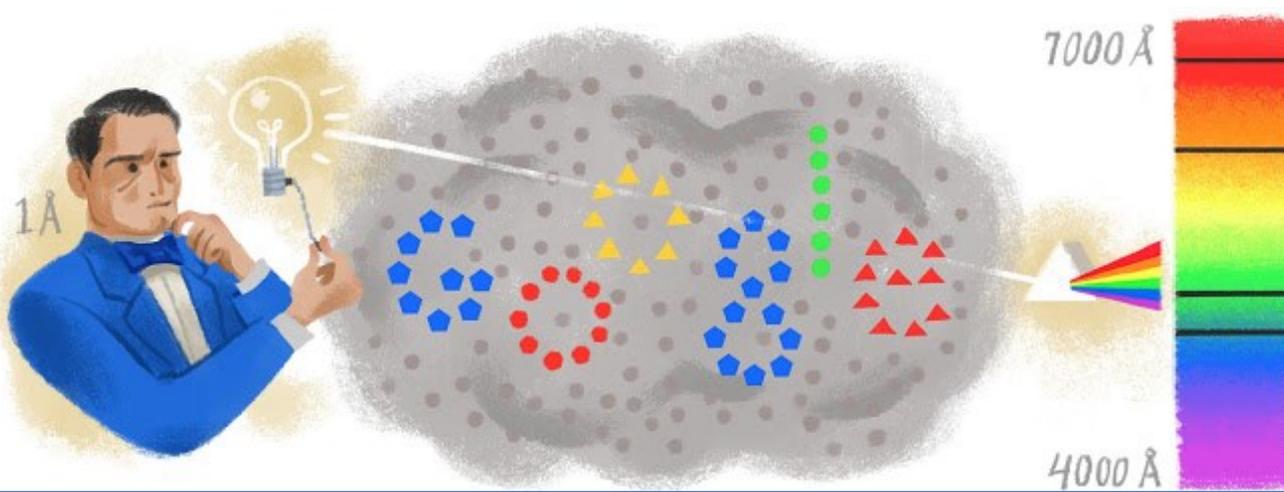


Fraunhofer, 1817 : découverte de 600 raies d'absorption



BASS, 2000: 26000 raies

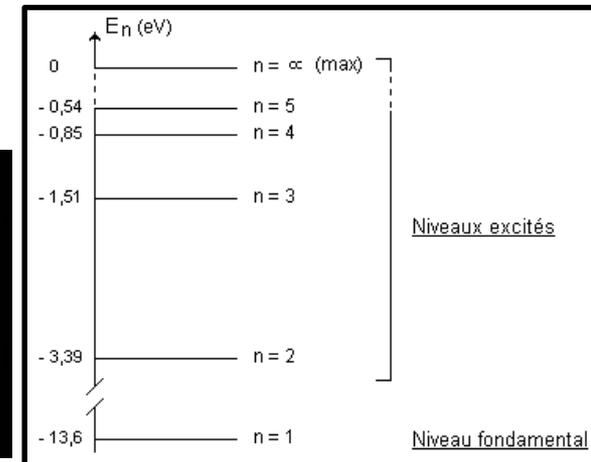
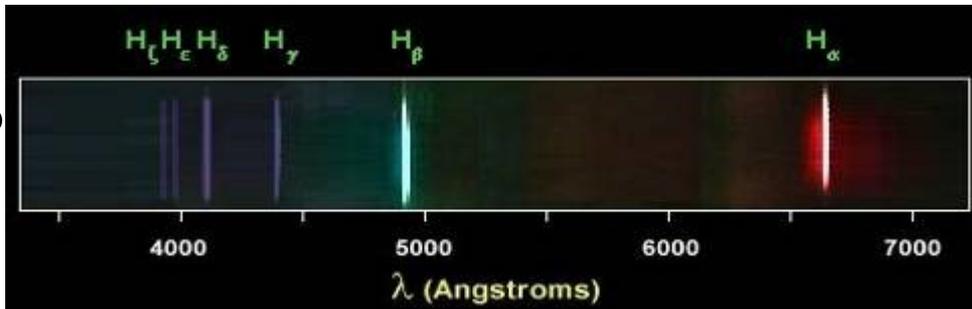


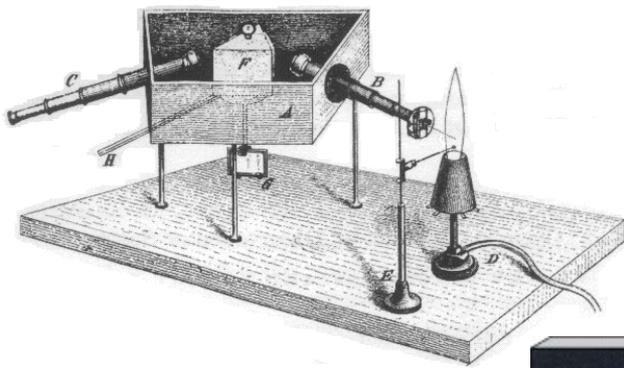


Google rend hommage à l'astronome et physicien suédois Anders Jonas Angström.

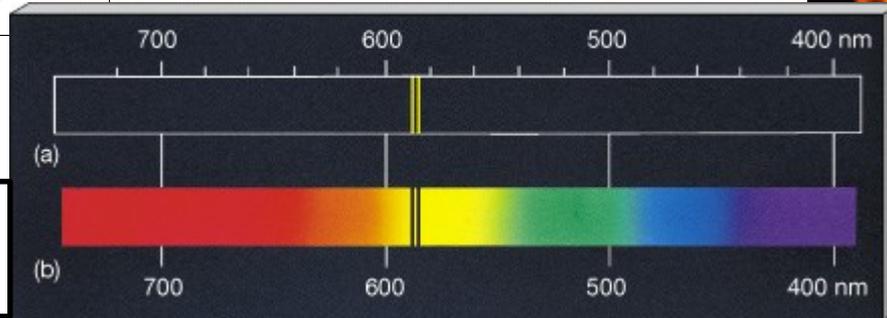
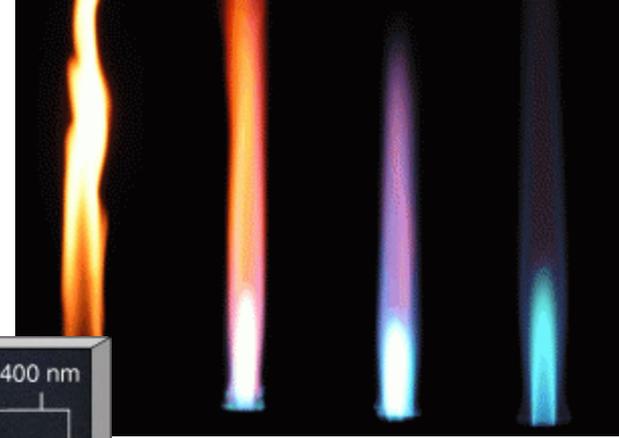
A. J. Angström fut un pionnier dans l'étude des spectres. **Il découvrit, en 1862, la présence d'hydrogène dans l'atmosphère du Soleil.** Son nom a été donné à l'Å, une unité de mesure de longueur utilisée pour les longueurs d'onde des raies spectrales de la lumière, correspondant à 10^{-10} mètre, soit un dixième de nanomètre.

Hydrogène ??





Bunsen et Kirchhoff: découverte de l'analyse spectroscopique



Spectre du sodium:
émission et absorption

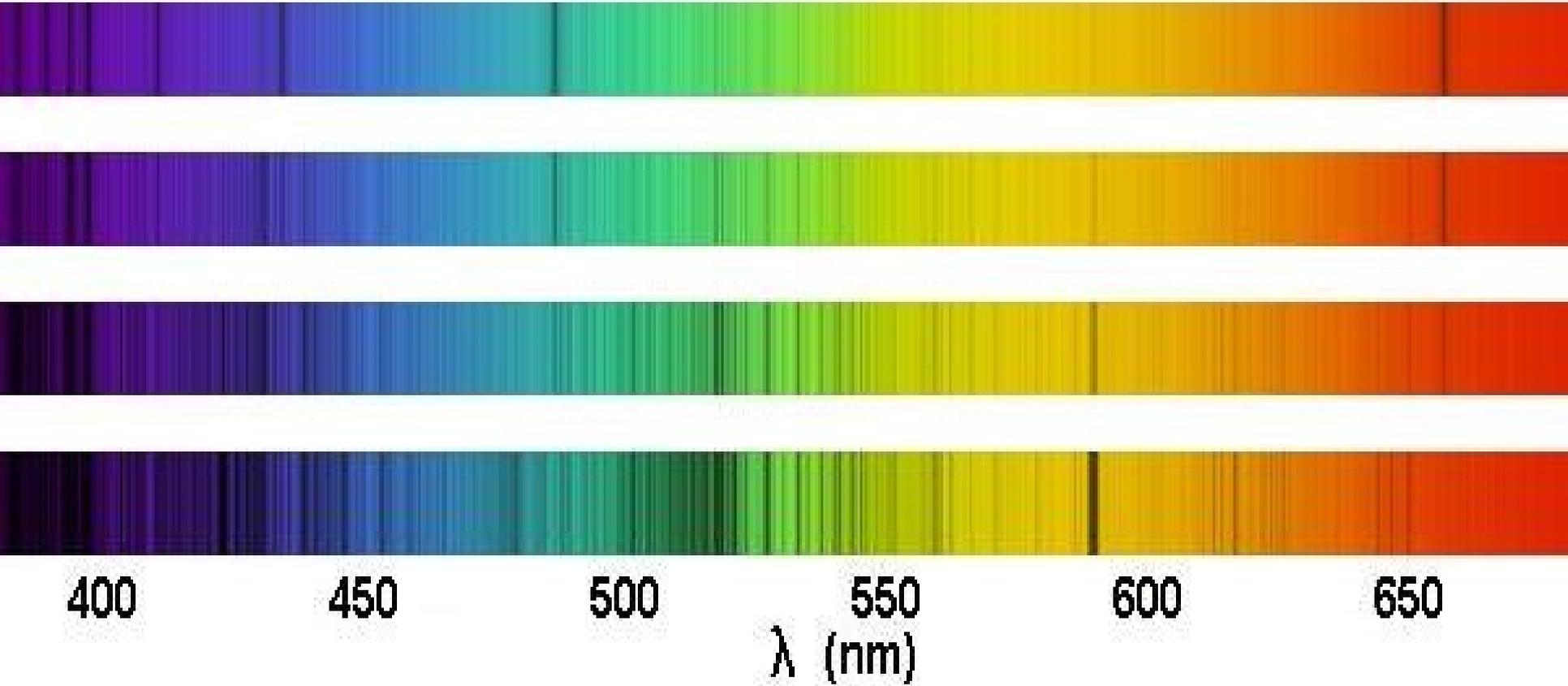
Recherches sur le spectre solaire par **Anders Ångström (1868)**

- Analyse de 1000 raies solaires.
- Détermination des longueur d'onde en 10 millionième de millimètre
- Attribution aux substances métalliques.

« Les substances constituant la masse du soleil sont les mêmes que celles de la Terre » **A. Ångström**

<i>Substances.</i>	<i>Nombre des raies.</i>	<i>Substances.</i>	<i>Nombre des raies.</i>
HYDROGÈNE	4	MANGANÈSE	57
SODIUM	9	CHROME	18
BARIUM	11	COBALT	19
CALCIUM	75	NICKEL	33
MAGNÉSIMUM	4 + (3?)	ZINC	2 (?)
ALUMINIUM	2 (?)	CUIVRE	7
FEB	450	TITANE	118 ₄ *)

Les spectres de différentes étoiles



A 99 %, les étoiles ont toutes la même composition,.....mais pas la même température.

L3 CHIMIE : Atomistique et chimie quantique.

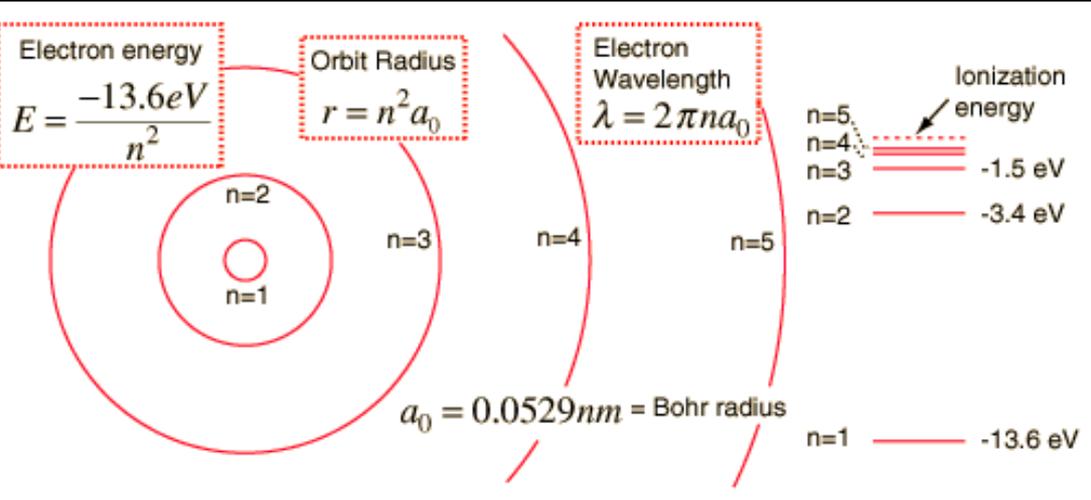
- **12h de COURS (8 séances)**
- **12 h de TD (8 séances)**
- **6 h de TP (2 séances)**

- I. Les propriétés de l'atome d'hydrogène** – Equation de Schrödinger – Energie et fonctions d'onde – Notions d'orbitales atomiques.
- II. Les atomes à plusieurs électrons** – configuration électronique – termes spectraux - moment cinétique – spin – niveau d'énergie électronique – spectroscopie atomique – interaction spin-orbite
- III. Chimie quantique: Liaisons moléculaires**– fonction d'onde et orbitale moléculaire – LCAO – molécule H₂
- IV. Méthode de Hückel** – liaisons σ et π - Hétéroatomes - Aromaticité

I. L'atome d'hydrogène H: quantique, pas classique !

L'énergie, l'orbite et la longueur d'onde et le moment cinétique dépendent de la valeur de n (valeur entière appelé nombre quantique principal)

A. Energie et orbite : Modèle de Bohr

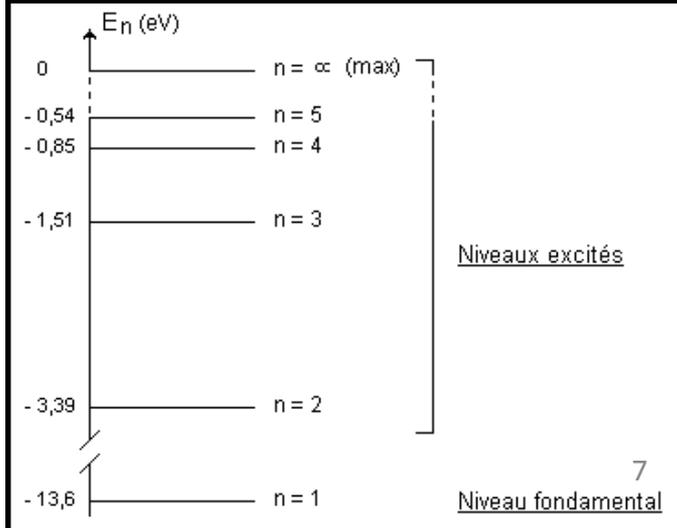


$$E_n = -\frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \cdot \frac{1}{n^2} = -\frac{13.6}{n^2} \text{ (en eV)}$$

$$1\text{eV} = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ Joule}$$

Rayon de la première orbite de Bohr (atome d'H) : 0.0529 nm (0.529 Å)

Les niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène se distinguent en niveau fondamental et niveaux excités :



Absorption et émission:

L'atome d'H peut absorber de l'énergie (toute forme) lorsque l'électron passe vers une orbite plus grande (Absorption). Il peut libérer de l'énergie sous forme de rayonnement en rejoignant une orbite plus basse (Emission):

Calcul de la longueur d'onde: transition entre n et m

$$\frac{1}{\lambda_{mn}} = R_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

Constante de Rydberg:
 $R_H = 13.6 \text{ eV} = 109737 \text{ cm}^{-1}$

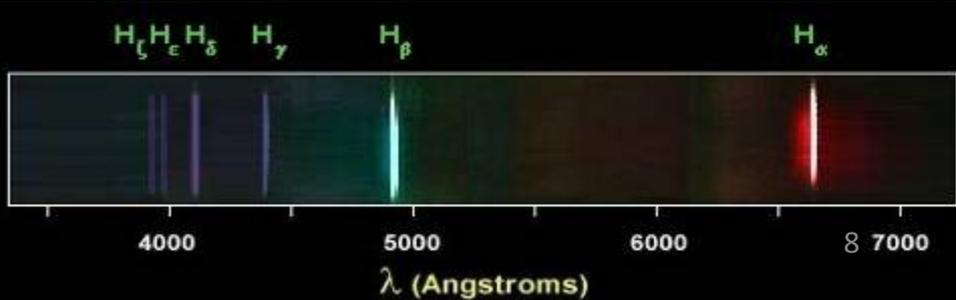
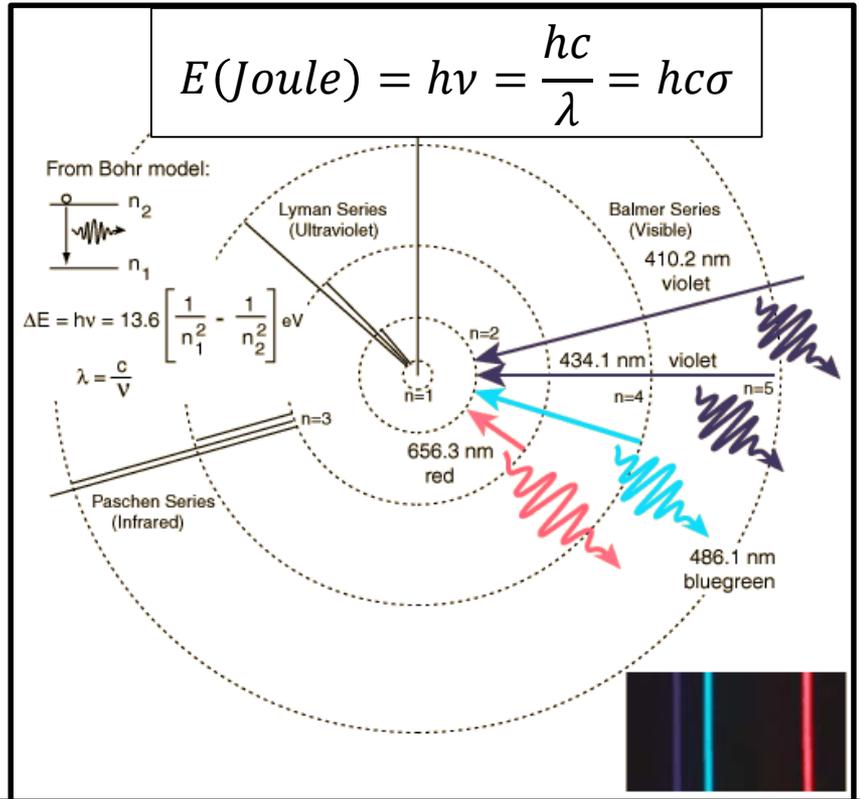
Transition entre $n = 1$ et $m = \infty$:

$$\lambda_{mn} = (1/R_H) = (1/109737) = 9.2 \cdot 10^{-6} \text{ cm} = 92 \text{ nm}$$

Le modèle de Bohr décrit correctement le spectre de l'atome d'hydrogène :

Emission lumineuse à des longueurs d'onde précises correspondant au passage d'un électron vers un niveau d'énergie inférieur.

Mais le modèle de Bohr ne permet pas de comprendre les différences d'intensité entre les raies lumineuses.

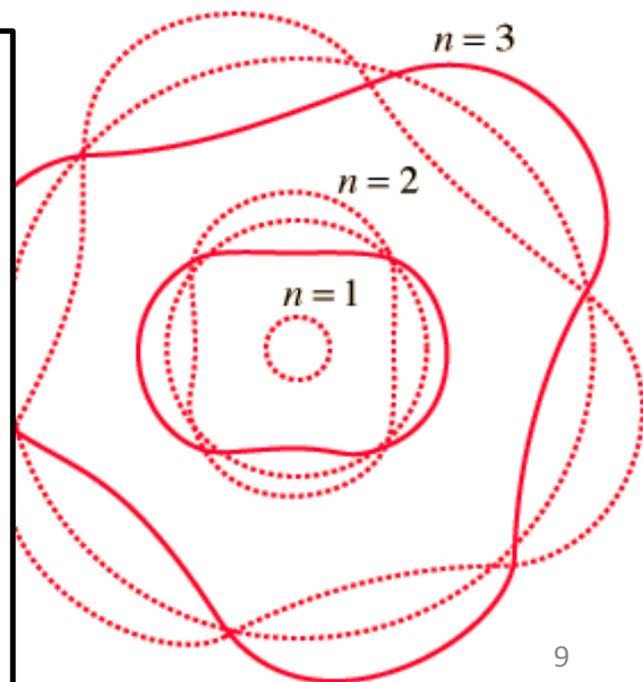
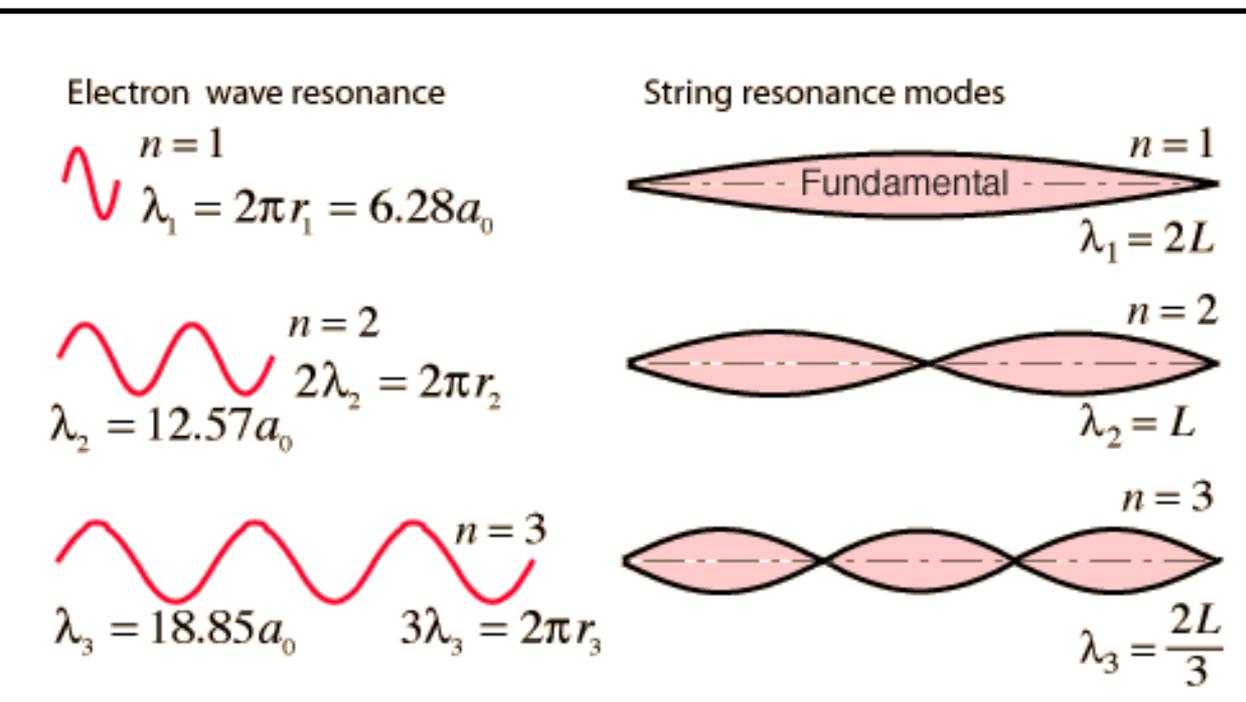


→ Fonctions d'onde

B. Longueur d'onde associée de l'électron (de Broglie):

De même que la lumière possède des caractéristiques corpusculaires (le photon $E = h\nu$, effet photoélectrique), l'électron possède des caractéristiques **ondulatoires** (diffraction par un cristal similaire à des rayons X) :

Les ondes associées de l'électron et les orbites électroniques: si les électrons ont des orbites spécifiques, c'est à cause du phénomène de résonance ou des **ondes stationnaires** de la même manière que le son (résonance) d'une guitare change suivant la longueur de la corde !



Principe d'incertitude de Heisenberg :

- Le modèle de Bohr ne prend pas en compte l'aspect ondulatoire des particules. Or, à l'échelle atomique, l'aspect ondulatoire prend beaucoup d'importance. A tel point que l'on ne peut plus décrire les électrons comme de simples particules ayant une trajectoire bien défini avec une vitesse et une position précise. Si l'électron « oscille », sa position devient incertaine !!
- Le principe d'incertitude de Heisenberg stipule qu'il n'est pas possible de connaître à la fois la vitesse et la position d'une particule avec une précision infinie. La mécanique classique n'est plus applicable à l'échelle atomique et remplacée par la mécanique quantique.
- La relation d'incertitude d'Heisenberg :

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$$

Δx : incertitude sur la position.

Δp ; incertitude sur l'impulsion $p = mv$.

Cela implique aussi qu'une particule n'est jamais au repos. $V = 0$ impossible.

$$\hbar = h/2\pi, \quad h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s (constante de Planck)}$$

C. L'équation de Schrödinger

Dans l'impossibilité de décrire les électrons par la mécanique classique, toutes les notions de trajectoire, de positions et de vitesses sont remplacés. Pour un système d'énergie E , la densité d'électrons est alors décrits par une fonctions d'ondes Φ qui obéit à l'équation de Schrödinger :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{d^2\phi}{dx^2} + \frac{d^2\phi}{dy^2} + \frac{d^2\phi}{dz^2} \right] + U\phi = E\phi$$

Où $\hbar = h/2\pi$, $h = 6,62 \cdot 10^{-34}$ J.s (constante de Planck)

U : énergie potentielle de l'électron (U dépend de x , y et z). En mécanique classique la force appliquée à la particule est : $\vec{F} = -\vec{\text{grad}}(U)$

On peut réécrire l'équation de Schrödinger de la manière suivante :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} + \frac{d^2}{dz^2} \right] + U \right) \phi = E\phi$$

ou encore $H\phi = E\phi$ avec

$$H = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} + \frac{d^2}{dz^2} \right] + U \right)$$

H est un opérateur mathématique appelé « Hamiltonien ».

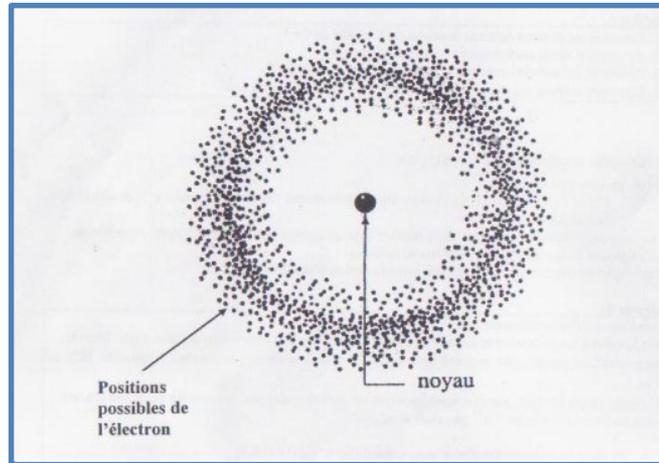
Attention : $E\phi$ signifie : la fonction ϕ multipliée par le nombre E . Pour $H\phi$, c'est plus compliqué H est une suite d'opérations mathématiques comme des dérivations secondes, des multiplications (par U), des additions, ensemble d'opérations qui modifient notablement la fonction ϕ . Ce que dit l'équation de Schrödinger, c'est que cet ensemble complexe de modification de ϕ , revient finalement à multiplier ϕ par l'énergie totale constante E .

Qu'est ce qui se cache dans $H\phi = E\phi$?

L'énergie :

E correspond à l'énergie totale du système ($E = \text{constante}$) et permet de juger de la stabilité par exemple d'une molécule par comparaison avec d'autres configurations.

La densité de charge :

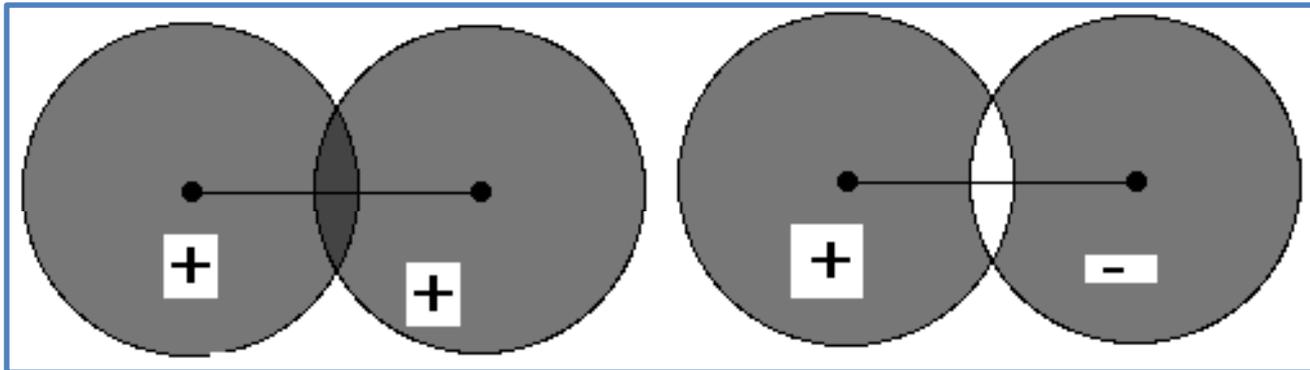


L'état des électrons peut se décrire par la densité de charge en tout point de l'espace. Cette densité de charge est égale à la densité de matière (quantité de matière par unité de volume), notée $\rho(x,y,z)$ multipliée par la charge de l'électron ($-e = -1,610^{-19}$ Coulombs). La nature quantique des électrons se manifeste par les propriétés de cette densité de matière $\rho(x,y,z)$. On peut montrer en mécanique quantique que ρ est le carré du module de la fonction d'onde quantique des électrons notée :

$$\rho(x,y,z) = |\phi(x,y,z)|^2 .$$

Les interférences :

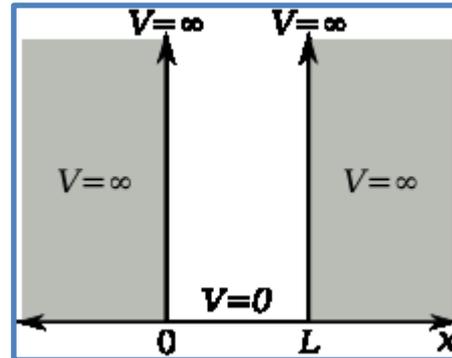
Une conséquence importante de la nature quantique du « mouvement » des électrons dans la molécule est que la densité d'électrons d'un ensemble de plusieurs électrons peut être le siège de phénomènes d'interférence, caractéristique physique d'une onde. Nous verrons par la suite que la fonction d'onde décrivant le système formé par deux électrons localisés sur deux atomes peut être la somme des fonctions d'ondes individuelles : $\Phi = \phi_1 + \phi_2$. Attention ! Ce ne sont pas les densités de matière qui s'additionnent, mais bien les fonctions d'onde. $\rho \neq \rho_1 + \rho_2$: on écrit bien $\Phi = \phi_1 + \phi_2$ et donc $\rho = |\Phi(x,y,z)|^2 = |\phi_1(x,y,z) + \phi_2(x,y,z)|^2$. ρ peut donc contenir un terme d'interférence qui peut s'annuler si les signes des deux fonctions d'ondes individuelles sont contraires.



Dans la région centrale, les fonctions d'onde de même signe s'ajoutent alors que les fonctions d'onde de signe opposées se retranchent.

D. Solutions de l'équation de Schrödinger: le puits infini

- Système simplifié à une dimension de l'électron contraint de se déplacer sur un segment de droite de longueur L.



La particule ne subit aucune force entre 0 et L. Elle est repoussée par une force infinie aux bords.

L'équation de Schrödinger à une dimension :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\phi}{dx^2} + V(x)\phi = E\phi$$

$V = 0$ pour $0 < x < L$:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\phi}{dx^2} = E\phi$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \phi}{dx^2} = E \phi$$

La fonction d'onde ϕ est proportionnelle à sa dérivée seconde : c'est le cas des fonctions *cos* et *sin* !

Le facteur de proportionnalité k^2 vaut $2mE/\hbar^2$. $E = p^2/2m = \hbar^2 k^2/2m$

(On remarque que $E = 1/2mv^2 = p^2/2m$ et l'impulsion quantique vaut $p = \hbar k$:
 $k = 2\pi/\lambda$ est en fait le vecteur d'onde.) $E = p^2/2m = \hbar^2 k^2/2m$

Les solutions sont donc de la forme :

$\phi = A \sin(kx) + B \cos(kx)$ ou A et B sont des constantes

Les conditions aux limites indiquent un potentiel infini en $x=0$ et $x=L$.

Impossible de trouver la particule en 0 ou en L donc : $\phi(0) = \phi(L) = 0$

$\sin(0) = 0$ et $\cos(0) = 1$ donc la constante $B = 0$

Les solutions prennent alors la forme : $\phi = A \sin(kx)$ avec aussi $\sin(kL) = 0$

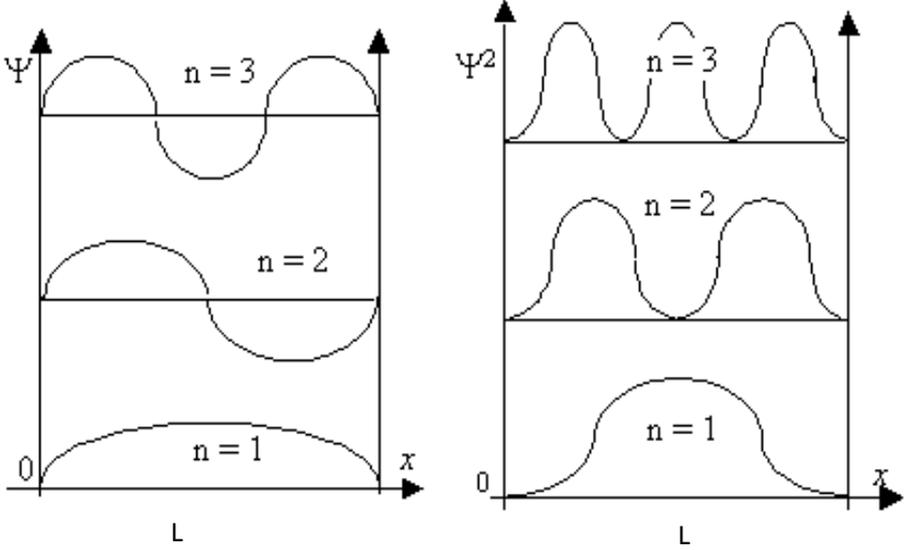
On en déduit $kL = n\pi$ avec $n=1, 2, 3, \dots$ (entier)

Si on revient à l'énergie E , on trouve l'expression :

$$E = p^2/2m = \hbar^2 k^2/2m = n^2 \hbar^2 \pi^2 / 2mL^2 \text{ avec } n = 1, 2, \dots$$

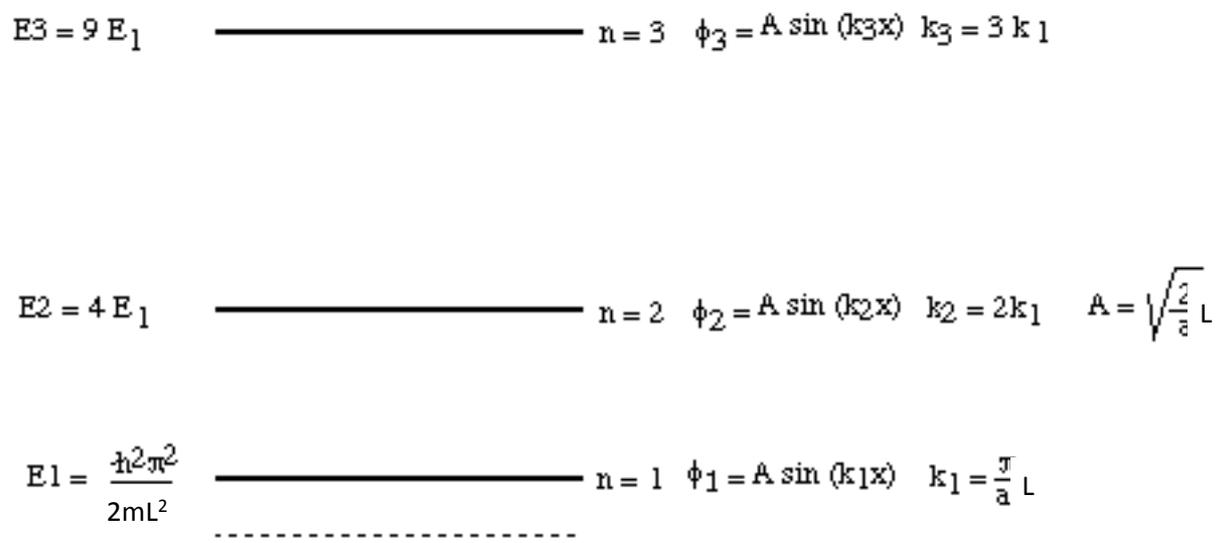
- On trouve que la particule dans la boîte a un **comportement quantique**, elle ne peut prendre que certaines valeurs précises d'énergie qui **dépendent de n** . Dans un système classique, elle aurait pu prendre n'importe quelle énergie.
- La valeur de plus basse énergie n'est pas nulle.
- A chaque valeur de n est rattachée une énergie et une fonction d'onde de la forme : $\phi = A \sin (n\pi x/L)$
- On verra que l'on peut déterminer la **constante A** grâce à la normalisation.

Certaines solutions de l'équation de Schrödinger possèdent des nœuds : des positions de l'espace où la particule ne peut pas se trouver (la fonction d'onde est nulle);



Etats quantique

On peut résumer les états quantiques de la particule sur un schéma donnant l'échelle des énergies et les fonctions d'ondes correspondantes:



E. Propriétés des fonctions d'onde

La fonction d'onde ϕ est une fonction mathématique qui permet de décrire un système physique observable à certaines conditions :

- ϕ doit être une solution de l'équation de Schrödinger.
- ϕ doit être une fonction continue ainsi que la dérivée première de la fonction (pas de discontinuité de la densité de charge).
- ϕ doit être normalisable (zéro à l'infini)
- Les densités de charges (norme de la fonction d'onde au carrée) sommées (ou intégrées) sur tout l'espace doit être normalisé à 1 lorsqu'il y a un seul électron.
- La fonction d'onde au carré correspond aussi à la probabilité de présence de l'électron à un endroit et un temps t bien précis. La normalisation garantie de trouver cet électron à 1 endroit en cherchant dans tout l'espace.
- Les constantes de normalisation sont très importantes car elles contiennent l'information sur l'amplitude des fonctions d'ondes.

Exemple de normalisation: détermination de la constante A dans le problème de la particule dans un puits de potentiel infini :

La fonction d'onde est de la forme : $\phi = A \sin (n\pi x/L)$

Il suffit d'intégrer sur x entre 0 et L car c'est la seule zone où la particule est définie :

- $\int_0^L \|\phi\|^2 dx = \int_0^L \|A \sin (n\pi x/L)\|^2 dx = 1$

On trouve que $A = \sqrt{\frac{2}{L}}$

Finalement : $\phi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \left(\frac{n\pi x}{L}\right)$

Observable en quantique : Les valeurs moyennes - la position x et l'impulsion p

La fonction d'onde est relié à des valeurs observables comme la position et la vitesse (ou impulsion) par l'intermédiaire de la valeur moyenne.

Pour la position moyenne:

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x,t) x \psi(x,t) dx$$

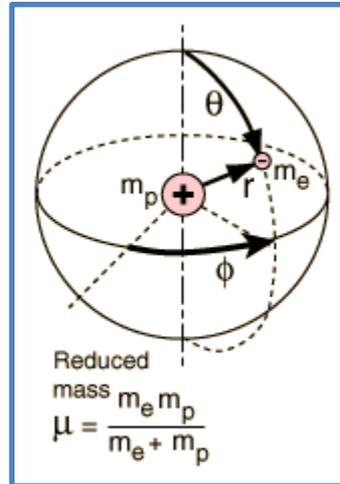
Pour l'impulsion moyenne:

$$\langle p \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x,t) \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \psi(x,t) dx$$

La valeur la plus probable de la position x : max de la probabilité

Cette fois ci, il s'agit de trouver le maximum de la fonction de probabilité de présence de l'électron dans un système, c'est-à-dire le maximum de la fonction $|\psi(x,y,z)|^2$
Cette valeur est souvent différente de la moyenne: **voir Atome d'Hydrogène**

F. Solutions de l'équation de Schrödinger: l'atome d'hydrogène



L'énergie potentielle correspond à l'interaction électrostatique entre l'électron et le proton :

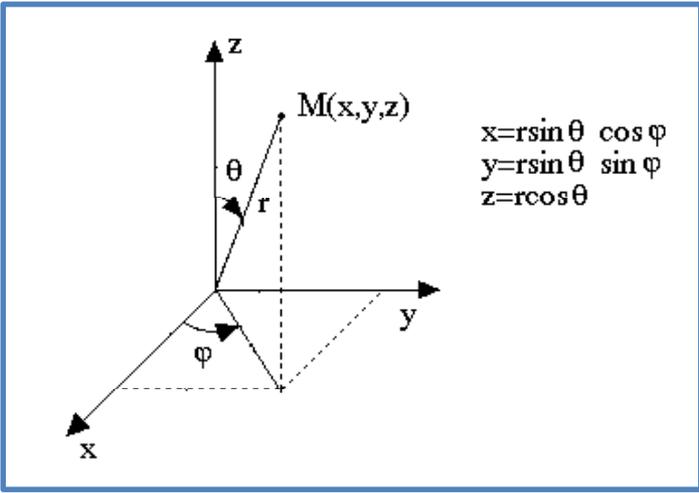
$$U(r) = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

- r est une distance variable entre l'électron et le proton (r_0 : distance moyenne correspondant à l'orbite de Bohr).
- Le problème devient tridimensionnel (x, y, z).

L'équation de Schrödinger à 3 dimensions avec un potentiel électrostatique:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{d^2\phi}{dx^2} + \frac{d^2\phi}{dy^2} + \frac{d^2\phi}{dz^2} \right] - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \phi = E \phi$$

L'énergie potentielle ne dépend que de la distance r du noyau à l'électron, et non pas de la direction où il se trouve (x, y, z). C'est pourquoi l'équation de Schrödinger s'écrit en coordonnées sphériques (r, θ, φ). La correspondance entre les coordonnées est donnée ci-dessous :



L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} \right) \right] - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \psi = E \psi$$

Attention, la fonction d'onde est noté ψ, car φ est maintenant une coordonnée angulaire!!

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} \right) \right] - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \psi = E\psi$$

La résolution de cette équation est très complexe. Cela devient possible lorsque la fonction d'onde est séparée en deux termes, une partie radiale qui ne dépend que de la coordonnée r et une partie angulaire qui ne dépend que des angles θ et φ .

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r)Y(\theta, \varphi) = R(r)P(\theta)F(\varphi)$$

La fonction radiale $R(r)$ définit la densité électronique en fonction de la distance au noyau r .

La fonction angulaire $Y(\theta, \varphi)$ définit la densité électronique en fonction de l'orientation angulaire dans l'espace (θ, φ) .

n	ℓ	m_ℓ	$F(\phi)$	$P(\theta)$	$R(r)$	
1	0	0	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{2}{a_0^{3/2}} e^{-r/a_0}$	<input checked="" type="checkbox"/> $n=1,2$ <input type="checkbox"/> $n=3$ <input checked="" type="checkbox"/> Separated <input type="checkbox"/> Combined 1s : purement radiale
2	0	0	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{2\sqrt{2}} \frac{1}{a_0^{3/2}} \left[2 - \frac{r}{a_0} \right] e^{-r/2a_0}$	2s : purement radiale
2	1	0	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$	$\frac{\sqrt{6}}{2} \cos \theta$	$\frac{1}{2\sqrt{6}} \frac{r}{a_0^{3/2}} \frac{1}{a_0} e^{-r/2a_0}$	2p _z : dépendance angulaire en θ
2	1	± 1	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\pm i\phi}$	$\frac{\sqrt{3}}{2} \sin \theta$	$\frac{1}{2\sqrt{6}} \frac{r}{a_0^{3/2}} \frac{1}{a_0} e^{-r/2a_0}$	2p _y ou 2p _x : dépendance angulaire en θ

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

Les solutions de l'équation de Schrödinger font apparaitre 3 nombres quantiques : n , l et m .

Les valeurs de n , l et m définissent l'état quantique du système, c'est à dire la fonction d'onde et l'énergie.

1 - Le **nombre quantique principal n** représente la "couche" sur lequel est situé l'électron : $n = 1, 2, 3, \dots$

2 - Pour un électron de la couche n son **nombre quantique orbital l** peut prendre les valeurs : $l = 0, 1, \dots, n-1$.

3 - Un électron ayant un nombre quantique orbital l peut avoir comme **nombre quantique magnétique** les valeurs : $m = -l, -l+1, \dots, l-1, l$.

Un électron dans un état $l = 0$ est noté électron s.

De même, on rappelle les notations habituelles :

l	état	m
0	s	0
1	p	-1, 0, 1
2	d	-2, -1, 0, 1, 2
3	f	-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3
4	g	-4, -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3, 4

Par exemple un électron de la couche 3 avec $\ell = 2$ sera noté 3d. On dit qu'il appartient à la couche 3, et à la sous-couche 3d.

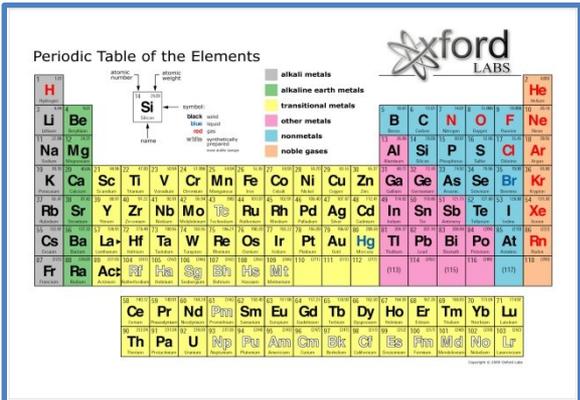
L'électron possède également un moment cinétique propre appelé spin caractérisé par le nombre quantique $s = \frac{1}{2}$. La projection du spin sur l'axe principale détermine le nombre quantique m_s qui peut prendre les valeurs $+1/2$ « up » ou $-1/2$ « down ».

Principe d'exclusion de Pauli:

D'après le principe d'exclusion de Pauli, deux électrons d'un même système ne peuvent avoir des nombres quantiques identiques. Deux électrons ayant les mêmes valeurs de n, ℓ et m peuvent donc se distinguer par leur valeur m_s « up » ou « down ».

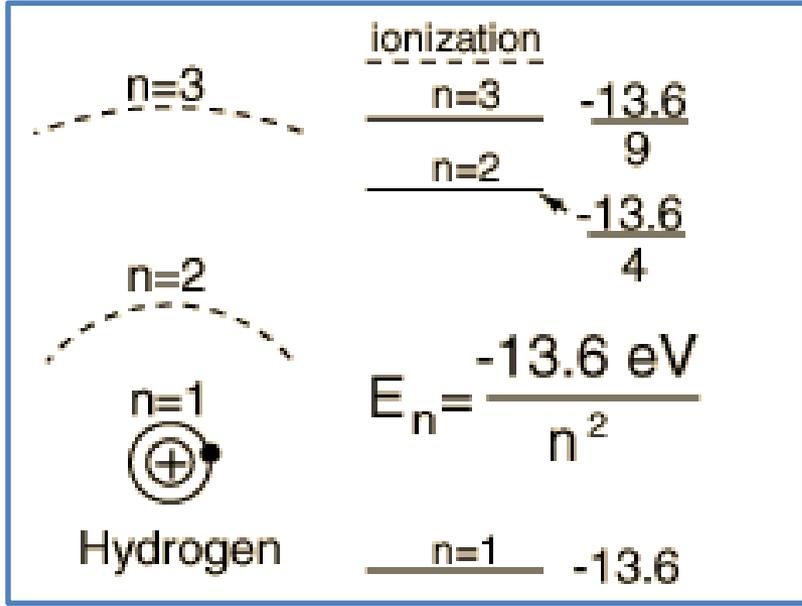
Ce principe limite ainsi le nombre d'électron se trouvant dans un état quantique données.

C'est la base du tableau périodique des éléments. (voir Atomes à plusieurs électrons)



Niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène:

Les énergies associées aux différentes solutions de l'équation de Schrödinger pour l'atome d'H ne dépendent que du nombre quantique principal n (même conclusion que le modèle de Bohr) :



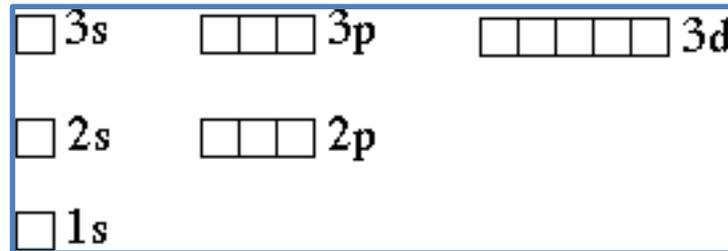
Pour n=2, on sait qu'il existe 4 états quantiques :

- $\ell=0 ; m=0$
—— 2s
- $\ell=1 ; m=-1$
—— 2p
- $\ell=1 ; m=0$
—— 2p
- $\ell=1 ; m=1$
—— 2p

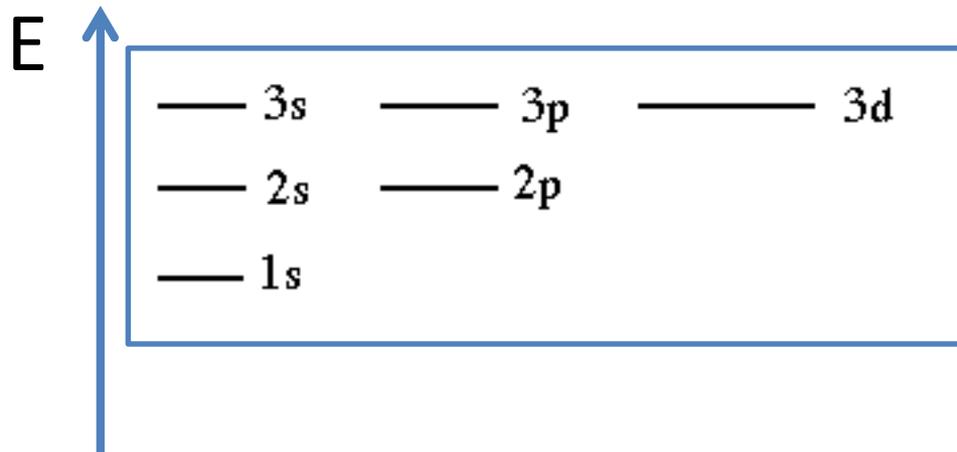
On dit que ces 4 états quantiques sont **dégénérés** car ils ont la même énergie. La dégénérescence vaut en fait n^2 (sans tenir compte du spin).

Donc pour n=3, il y a 9 états quantiques dégénérés.

On a pris l'habitude de représenter les couches et sous-couches sous la forme de cases représentant les degrés de dégénérescence orbitale. La dégénérescence de spin est exprimée par la possibilité de mettre deux électrons par case.



On peut aussi représenter les niveaux par une échelle d'énergie:



Solutions de l'équation de Schrödinger de l'électron dans l'atome d'hydrogène: $\psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r)Y_{l,m}(\theta, \varphi)$

n	l	m _l	notation	fonction d'onde normalisée
1	0	0	1s	$\frac{1}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{1}{a_0^3}} e^{-\sigma}$
2	0	0	2s	$\frac{1}{4\sqrt{2}\pi} \sqrt{\frac{1}{a_0^3}} (2 - \sigma) e^{-\sigma/2}$
2	1	0	2p _z	$\frac{1}{4\sqrt{2}\pi} \sqrt{\frac{1}{a_0^3}} \sigma e^{-\sigma/2} \cos\theta$
2	1	±1	2p _x	$\frac{1}{4\sqrt{2}\pi} \sqrt{\frac{1}{a_0^3}} \sigma e^{-\sigma/2} \sin\theta \cos\varphi$
2	1	±1	2p _y	$\frac{1}{4\sqrt{2}\pi} \sqrt{\frac{1}{a_0^3}} \sigma e^{-\sigma/2} \sin\theta \sin\varphi$
3	0	0	3s	$\frac{1}{81\sqrt{3}\pi} \sqrt{\frac{1}{a_0^3}} (27 - 18\sigma + 2\sigma^2) e^{-\sigma/3}$
3	1	0	3p _z	$\frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{1}{a_0^3}} (6 - \sigma) \sigma e^{-\sigma/3} \cos\theta$
3	1	±1	3p _x	$\frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{1}{a_0^3}} (6 - \sigma) \sigma e^{-\sigma/3} \sin\theta \cos\varphi$
3	1	±1	3p _y	$\frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{1}{a_0^3}} (6 - \sigma) \sigma e^{-\sigma/3} \sin\theta \sin\varphi$
3	2	0	3d _{z²}	$\frac{1}{81\sqrt{6}\pi} \sqrt{\frac{1}{a_0^3}} \sigma^2 e^{-\sigma/3} (3\cos^2\theta - 1)$
3	2	±1	3d _{xz}	$\frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{1}{a_0^3}} \sigma^2 e^{-\sigma/3} \sin\theta \cos\theta \cos\varphi$
3	2	±1	3d _{yz}	$\frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{1}{a_0^3}} \sigma^2 e^{-\sigma/3} \sin\theta \cos\theta \sin\varphi$
3	2	±2	3d _{x²-y²}	$\frac{1}{81\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{1}{a_0^3}} \sigma^2 e^{-\sigma/3} \sin^2\theta \cos 2\varphi$
3	2	±2	3d _{xy}	$\frac{1}{81\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{1}{a_0^3}} \sigma^2 e^{-\sigma/3} \sin^2\theta \sin 2\varphi$

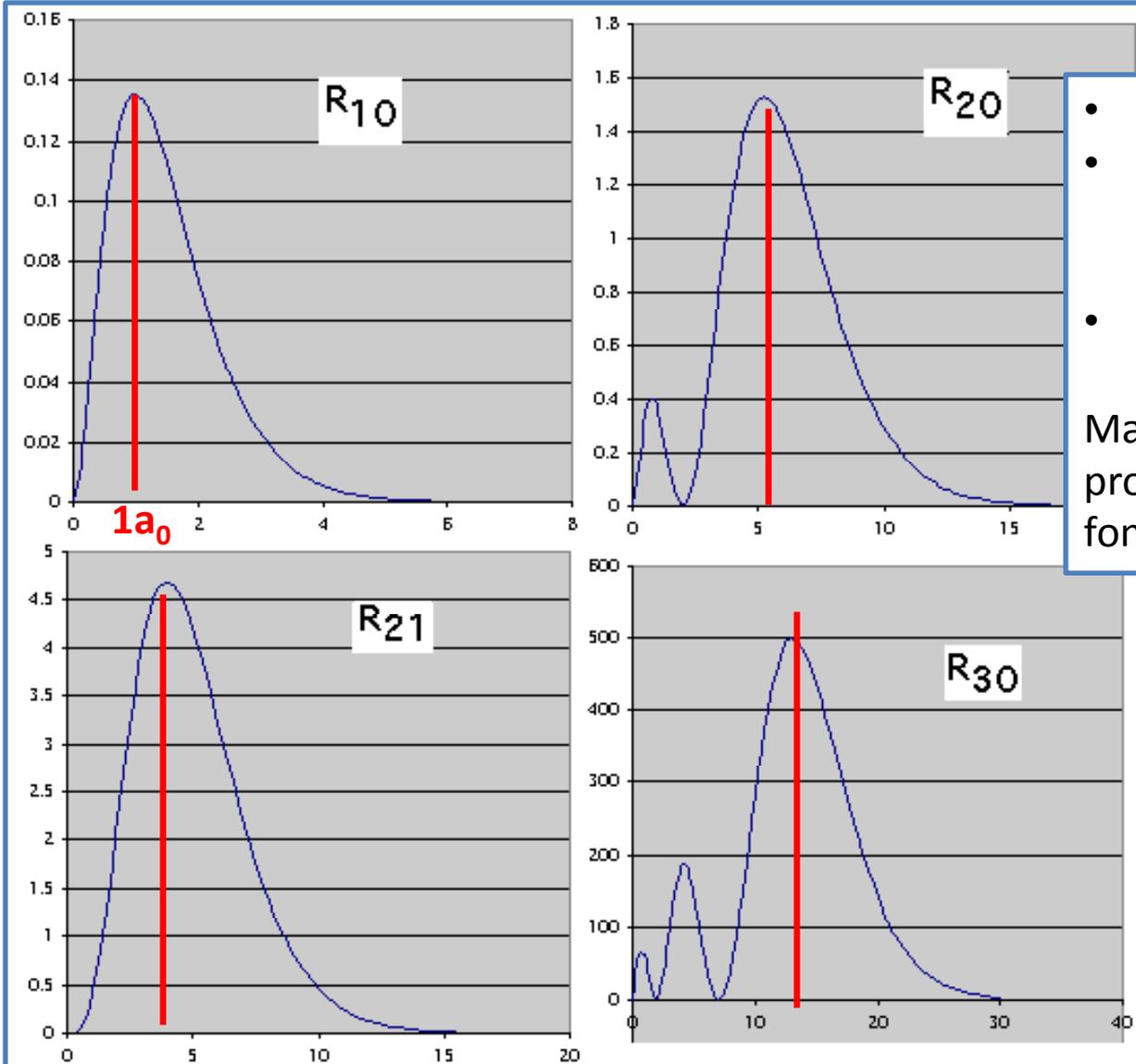
$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2} = 0,5292 \text{ \AA}$$

$$\sigma = \frac{r}{a_0}$$

Partie radiale de la fonction d'onde $R_{n,l}(r)$

La dépendance radiale des fonctions d'onde permet de représenter l'étendue du nuage électronique dans un état donné, et de calculer la distance correspondant au **maximum de probabilité de présence de l'électron**. Quelques exemples:

Radial probability $4\pi r^2 R_{nl}^2$



- R_{10} (1s) pas symétrique
- R_{20} (2s) et R_{30} (3s) ont des nœuds et des max secondaires
- Comparaison entre:
 R_{20} (2s) et R_{21} (2p)
Maxima secondaire proche du noyau pour les fonctions avec $l=0$.

- **Partie angulaire de la fonction d'onde** $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$

La **représentation angulaire** de ces fonctions d'onde permet de caractériser, pour chaque état quantique, les directions de l'espace où la densité électronique est importante, ou nulle.

On remarque que la partie angulaire, dépendance de θ et φ des fonctions d'onde est **indépendante de n**. Cette fonction angulaire est notée $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$

$2p_z$	$\frac{1}{4\sqrt{2}\pi} \sqrt{\frac{1}{a_0^3}} \sigma e^{-\sigma/2} \cos \theta$
$3p_z$	$\frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{1}{a_0^3}} (6 - \sigma) \sigma e^{-\sigma/3} \cos \theta$

La représentation angulaire consiste à tracer pour chaque valeur de θ $[0, \pi]$ et φ $[0, 2\pi]$ un vecteur de direction définie par les deux angles et de module égal à $[Y_{l,m}(\theta, \varphi)]^2$.

On prend le carré de $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ car cette quantité est proportionnelle à la densité de présence de l'électron dans la direction θ, φ .

En balayant tout l'espace angulaire, on obtient des surfaces fermées, (**des lobes**).

On indique sur ces lobes le signe de la fonction.

