

Résumé du cours sur les OA

Système à un électron (atome d'hydrogène, ion He⁺ et Li²⁺ par exemple)

L'électron est décrit par une fonction d'onde $\psi(x,y,z)$ associée à une énergie E. Si l'électron est lié au noyau, cette énergie est négative et vaut : $E_n = -13.6 Z^2/n^2$ n étant un entier non nul. E est en électron Volt (1 eV = 1.6 10⁻¹⁹ J, l' énergie d'un photon « visible » va de 1.5 à 3.1 eV))

La probabilité de présence élémentaire de trouver l'électron dans un volume dV autour d'un point M est :

$dp = \psi \overline{\psi} dV$, Ψ étant un nombre complexe. Ainsi dp tend vers 0 quand dV tend vers 0. On préfère donc définir la **densité D de probabilité de présence** au voisinage de M comme $D = dP/dV$ qui ne tend pas vers 0.

Comme l'électron décrit par la fonction d'onde ψ est forcément présent dans l'espace on **normalise** cette fonction en écrivant que : $\iiint_{\text{espace}} \psi \overline{\psi} dV = 1$.

L'expression de Ψ est déterminée en coordonnées sphériques (r, θ , ϕ). Le calcul fait alors intervenir les nombres quantiques l et m_l (nombre quantique secondaire et magnétique).

On a : $\psi(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) * Y_l^m(\theta, \phi)$. Les fonctions Y sont les harmoniques sphériques. Elles sont à valeur dans le corps des complexes. La partie complexe est en exp(im ϕ).

On appelle **partie radiale** (réelle) la partie qui dépend de r et **partie angulaire** celle qui dépend de θ et de ϕ .

Systèmes à plusieurs électrons (noyau de charge Z et Z électrons)

Il n'y a pas de solutions mathématiques exactes. On procède à un découpage : Z systèmes à deux corps (un noyau de charge Z_{eff} ou Z*, charge Z écrantée par les électrons situés entre l'électron étudié et le noyau, et un électron). On parle alors de **modèle orbitaire** (en référence au système solaire). Les solutions sont donc approchées. Les fonctions d'ondes se nomment alors les **OA (Orbitales Atomiques)**. Les expressions du couple fonction d'onde / Energie s'obtiennent en remplaçant simplement Z par Z_{eff} dans les résultats du modèle précédent. Par extension on appelle aussi OA les solutions exactes du problème à un seul électron.

Notez que l'ensemble des OA forme une base d'un espace vectoriel de fonctions. Cette base est choisie orthonormée. Ainsi non seulement la norme de chaque OA est de 1 mais de plus pour tout couple d'indice i,j on a :

$$\iiint_{\text{espace}} \psi_i \overline{\psi_j} dV = 0$$

En coordonnées sphériques, dV s'écrit r²dr sin(θ) d θ d ϕ .

Par commodité les parties radiales et angulaires sont normalisées séparément.

$$\text{Ainsi : } \int R_{n,l}^2 r^2 dr = 1 \text{ et } \iint Y_l^m^2 \text{Sin}(\theta) d\theta d\phi = 1$$

Chaque OA (définie par Z_{eff}, n,l et m_l) peut être occupée par deux électrons de spin m_s opposés (up et down).

Représentation des OA. (Dans le référentiel barycentrique, le noyau est quasiment à l'origine)

On définit la **densité radiale de probabilité de présence, D_r**, comme l'intégration de dP sur les variables angulaires divisée par dr. Ainsi $D_r = R_{n,l}^2 r^2$. Sa représentation montre la différence fondamentale entre les OA qui décrivent les électrons de cœur et celles qui décrivent ceux de valence. La distance noyau électrons la plus fréquente est bien plus élevée pour les électrons de valence que pour ceux de cœur.

Ainsi les électrons de valence, les moins liés, sont aussi les plus périphériques. (Loin des yeux, loin du cœur..)

On définit la **densité angulaire de probabilité de présence D _{θ,ϕ}** comme l'intégration de dP sur la variable r divisée par sin(θ) d θ d ϕ . Ainsi $D_{\theta,\phi} = Y_l^m^2$. On représente la partie angulaire des OA en traçant une surface de centre O (noyau de l'atome). Cette surface est obtenue en explorant toutes les directions de l'espace θ,ϕ et en portant dans chaque direction un point M à une distance de O proportionnelle à D _{θ,ϕ} . On peut voir cela comme le dessin de l'espace vital préféré des l'électrons décrit par cette OA. Remarquez que ce dessin (« forme de l'OA ») ne dépend pas de Z donc de la charge du noyau mais simplement de l et de m_l. Une OA 2p_z a la même allure quelque soit l'atome étudié. **Ceci donne la forme de l'OA.**