

Documents de cours

Les fonctions d'ondes dans le modèle orbitalaire

Dans ce modèle, on suppose qu'un atome à z électrons est en fait z fois un atome de type hydrogène. Cela revient à négliger l'expression directe de la répulsion inter-électronique. Par linéarité, la fonction d'onde totale est donc le produit de z fonctions d'ondes mono-atomiques. Les électrons sont décrits par un modèle en couche. On utilise les nombres quantiques n (principal), L (secondaire), m (magnétique) et la projection du moment cinétique de spin m_s qui est souvent notée s .

Remarquez que comme le spin d'un électron vaut toujours $1/2$, seul m_s qui vaut $-1/2$ ou $+1/2$ compte. C'est pourquoi on écrit souvent abusivement s pour ce qui représente en fait m_s .

n varie de 0 à l'infini par pas de 1. Pour chaque valeur de n , L varie de 0 à $n-1$ par pas de 1. Pour chaque valeur de L , m varie de $-L$ à $+L$ par pas de 1.

Les électrons sont répartis en respectant le principe de Pauli. Le nombre $n = 1$ engendre donc deux places, le $n = 2$, 8 places, le $n = 3$, 18 places etc....Il ne faut pas confondre valeur de n et ligne du tableau de Mendéléïev. Cela ne correspond que pour les deux premières lignes.

L'énergie de l'atome est la somme des énergies des fonctions affectées à ses électrons. Ces fonctions sont appelées les Orbitales Atomiques (O.A.). L'énergie d'une orbitale est :

$$E = -13,6 Z_{\text{eff}}^2/n^2 \text{ en électron-Volt (eV)}$$

Z_{eff} est calculé en prenant le Z (numéro atomique de l'élément) et en considérant que selon sa place, l'électron voit une charge plus ou moins diminuée par l'écran des autres. On parle de Z efficace. Z_{eff} dépend de n et de L . L'introduction de Z_{eff} est une prise en compte commode des interactions entre électrons. Z_{eff} est calculé pour chaque électron en appliquant des règles quasi empiriques. E est donc maintenant une fonction de n et de L et non plus une fonction de n seul comme dans l'hydrogène. Une même valeur de E est commune à moins d'OA que pour H. La dégénérescence des niveaux d'énergie est donc abaissée.

Les variables r, θ, φ , se prêtent bien à l'expression des OA. Le calcul montre que l'expression de chaque OA est le produit d'une fonction de $r(n,L)$: $R(r)$, par une de θ et $\psi(L,m)$: $Y(\theta, \varphi)$. La fonction de spin, caractérisant un espace disjoint de E^3 , se combine par multiplication aux deux précédentes.

Je donne ici les expressions des fonctions radiales et angulaires. Le rayon est exprimé en unité a_0 . a_0 est le rayon de la première orbite de l'atome d'hydrogène dans le modèle planétaire de Bohr. $a_0 = 52,9$ pm (pico mètre). Z représente Z_{eff} .

Attention, pour les systèmes non hydrogénoïdes, Z_{eff} dépend des valeurs de n et de L .

Par exemple, et en utilisant les règles très grossières de Slater, pour le soufre ($Z = 16$) nous avons :

- pour les OA 1s : $Z_{\text{eff}} = 15.7$;
- pour les OA 2s et 2p : $Z_{\text{eff}} = 11.85$
- pour les OA 3s et 3p : $Z_{\text{eff}} = 5.45$.

expressions des orbitales atomiques

Fonctions radiales:

OA 1s	$2 * Z^{3/2} * \exp(-Z * r)$
OA 2s	$1 / \sqrt{2} * Z^{3/2} * (1 - Z * r / 2) * \exp(-Z * r / 2)$
OA 2p	$1 / (2 * \sqrt{6}) * Z^{5/2} * r * \exp(-Z * r / 2)$
OA 3s	$2 / (3 * \sqrt{3}) * Z^{3/2} * (1 - 2 * Z * r / 3 + 2 * (Z * r)^2 / 27) * \exp(-Z * r / 3)$
OA 3p	$8 / (27 * \sqrt{6}) * Z^{3/2} * (Z * r - (Z * r)^2 / 6) * \exp(-Z * r / 3)$
OA 3d	$4 / (81 * \sqrt{30}) * Z^{7/2} * r^2 * \exp(-Z * r / 3)$
OA 4s	$1 / 4 * Z^{3/2} * (1 - 3 * Z * r / 4 + (Z * r)^2 / 8 - (Z * r)^3 / 192) * \exp(-Z * r / 4)$
OA 4p	$1 / 16 * \sqrt{5 / 3} * Z^{3/2} * (Z * r - (Z * r)^2 / 4 + (Z * r)^3 / 80) * \exp(-Z * r / 4)$

Fonctions angulaires:

Leurs expressions sont normalement complexes en $\exp(\pm im\varphi)$. On utilise les représentations réelles en remplaçant $\exp(\pm im\varphi)$ par $\cos(m\varphi)$ ou $\sin(m\varphi)$.

Je donne les valeurs de L et de m, le symbole de la fonction Y(θ, φ), et son expression.

0,0	s	$1 / (2 * \sqrt{\pi})$
1,0	pz	$\sqrt{3} / (2 * \sqrt{\pi}) * \cos(\theta)$
1,±1	px	$\sqrt{3} / (2 * \sqrt{\pi}) * \sin(\theta) * \cos(\varphi)$
1,±1	py	$\sqrt{3} / (2 * \sqrt{\pi}) * \sin(\theta) * \sin(\varphi)$
2,0	d _z ²	$\sqrt{5} / (4 * \sqrt{\pi}) * (3 * \cos^2(\theta) - 1)$
2,±1	dyz	$\sqrt{15} / (2 * \sqrt{\pi}) * \sin(\theta) * \cos(\theta) * \sin(\varphi)$
2,±1	dxz	$\sqrt{15} / (2 * \sqrt{\pi}) * \sin(\theta) * \cos(\theta) * \cos(\varphi)$
2,±2	dxy	$\sqrt{15} / (4 * \sqrt{\pi}) * \sin^2(\theta) * \sin(2 * \varphi)$
2,±2	d _x ² -y ²	$\sqrt{15} / (4 * \sqrt{\pi}) * \sin^2(\theta) * \cos(2 * \varphi)$