

Chapitre IV

Les ions hydrogéoïdes

Les ions hydrogéoïdes sont les plus simples des édifices atomiques : ils ne possèdent qu'un seul électron. La résolution de l'équation de Schrödinger permet de décrire rigoureusement les états quantiques de cet électron unique que l'on dénomme orbitales atomiques. L'utilisation des orbitales atomiques est à la base de la description de la structure électronique des atomes polyélectroniques.

I. Les ions hydrogéoïdes

Les ions hydrogéoïdes ne possèdent qu'un seul électron. Un ion hydrogéoïde est donc constitué d'un noyau N de charge $+Ze$ et d'un électron de masse m_e et de charge $-e$ (Z est le numéro atomique ou nombre de protons contenus dans le noyau de l'atome).

Bien qu'il ne soit pas un ion, l'atome d'hydrogène fait partie de cette famille hydrogéoïde. C'est l'édifice atomique le plus simple et le plus courant ne possédant qu'un électron.

On cherche à décrire le mouvement interne de ce système constitué de deux particules, c'est-à-dire leur mouvement par rapport au centre de gravité de l'atome. En raison de la très grande différence de masse entre les deux particules, on peut considérer que le centre de gravité de l'ensemble est confondu avec le noyau. On ne considère alors que le mouvement de l'électron par rapport au noyau supposé fixe et pris comme origine d'un référentiel "atomique".

Les systèmes hydrogéoïdes sont les seuls systèmes pour lesquels il est possible de déterminer les solutions exactes de l'équation de Schrödinger. Pour les systèmes plus complexes (plus de deux particules en interaction), on ne peut déterminer que des fonctions d'onde approchées.

II. L'équation de Schrödinger électronique

On recherche donc les **fonctions d'onde stationnaires** $\Psi_{el}(r, \theta, \varphi)$ de l'électron dans le référentiel atomique, où (r, θ, φ) sont les coordonnées sphériques. On doit pour ce faire résoudre **l'équation de Schrödinger** pour une particule mobile soumise à une énergie potentielle coulombienne attractive due au noyau :

$$\hat{H}_{el}\Psi_{el}(r, \theta, \varphi) = E\Psi_{el}(r, \theta, \varphi)$$

L'opérateur $\hat{H}_{el}$ est la somme de l'opérateur $\hat{T}$ correspondant à l'énergie cinétique de l'électron et de l'opérateur $\hat{V}$ associé à l'énergie d'attraction électron-noyau :

$$\hat{H}_{el} = \hat{T} + \hat{V}$$

$$\text{avec } \hat{T} = \frac{-\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) = \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta \text{ et } \hat{V} = \frac{-Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}.$$

Pour simplifier les expressions mathématiques et faire disparaître les constantes, on introduit les **unités atomiques (u. a.)** de longueur et d'énergie.

L'unité atomique de longueur correspond au rayon de la première orbite électronique du modèle de Bohr de l'atome d'hydrogène. Elle porte le nom de Niels Bohr, en hommage à sa contribution à l'avènement de la mécanique quantique :

$$1 \text{ Bohr} = a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} = 0,529 \text{ \AA}$$

L'unité atomique d'énergie fut nommée en l'honneur des Hartree, père et fils, qui contribuèrent de manière significative à l'avancement de la théorie de la structure électronique des atomes :

$$1 \text{ Hartree} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} = 4,359 \cdot 10^{-18} \text{ J} = 27,21 \text{ eV}$$

Compte tenu de ce nouveau système d'unités, on peut réécrire l'opérateur hamiltonien de manière plus simple :

$$\hat{H}_{el} = \hat{T} + \hat{V} = -\frac{1}{2} \Delta - \frac{Z}{r}$$

III. Les orbitales

Les fonctions d'onde stationnaires $\Psi_{el}(r, \theta, \varphi)$ solutions de l'équation de Schrödinger sont appelées orbitales atomiques.

III.1. Les trois nombres quantiques

Les orbitales sont donc des fonctions propres de l'opérateur hamiltonien $\hat{H}_{el}$, associé à l'énergie totale du système. Mais elles doivent également **être fonctions propres de tous les opérateurs associés à des constantes du mouvement**.

On peut montrer que le carré du moment cinétique orbital l^2 ainsi que sa projection suivant l'axe z sont des constantes du mouvement et sont quantifiées. Il s'agit en fait de l'analogie quantique du théorème du moment cinétique. Les fonctions d'onde stationnaires de l'électron doivent donc non seulement être fonctions propres de $\hat{H}_{el}$, mais aussi des opérateurs liés au moment cinétique $\hat{l}^2$ et $\hat{l}_z$.

Ainsi, les orbitales atomiques dépendent de trois nombres quantiques n , l et m , dénommés respectivement nombre quantique *principal*, nombre quantique *azimutal* (ou

secondaire) et nombre quantique *magnétique*, d'après les trois équations aux valeurs propres dans lesquelles ils interviennent :

$$n \quad \hat{H}_{el} \Psi_{n\ell m}(r, \theta, \varphi) = -Z^2/2n^2 \Psi_{n\ell m}(r, \theta, \varphi) \quad \text{Energie}$$

$$l \quad \hat{l}^2 \Psi_{n\ell m}(r, \theta, \varphi) = \ell(\ell + 1)\hbar^2 \Psi_{n\ell m}(r, \theta, \varphi) \quad \text{Moment cinétique}$$

$$m \quad \hat{l}_z \Psi_{n\ell m}(r, \theta, \varphi) = m\hbar \Psi_{n\ell m}(r, \theta, \varphi) \quad \begin{array}{l} \text{Projection du moment} \\ \text{cinétique} \end{array}$$

Ces trois nombres quantiques sont reliés par les inégalités suivantes :

$$n > 0 \quad \ell < n \quad -\ell \leq m \leq +\ell$$

Le module au carré de l'orbitale $\Psi_{n\ell m}(r, \theta, \varphi)$ donne la *densité volumique de probabilité de présence de l'électron* ou densité du nuage électronique :

$$|\Psi_{n\ell m}(r, \theta, \varphi)|^2 = \frac{dP}{dV}$$

III.2. Nomenclature des orbitales

Couches et sous-couches :

Une couche est définie par le nombre quantique principal n . On lui associe une lettre dans la série K, L, M,... dans l'ordre croissant de n :

n	1	2	3	4
	K	L	M	N

Pour n donné, il y a n valeurs possibles de ℓ : $\ell = 0, 1, \dots, n-1$.

Pour ℓ donné, on peut associer $2\ell + 1$ valeurs de m : $m = -\ell, -\ell + 1, \dots, \ell - 1, \ell$.

On définit alors la *dégénérescence* g d'une couche, comme le nombre d'états de même nombre quantique principal n .

$$g = \sum_{\ell=0}^{n-1} (2\ell + 1) = n^2$$

La valeur du nombre quantique secondaire ℓ détermine la sous-couche. On utilise comme symboles les lettres latines minuscules $s, p, d, f, \dots$

ℓ	0	1	2	3
	s	p	d	f

Cases quantiques :

La représentation symbolique en cases quantiques des couches et sous couches est obtenue en associant une case à chaque orbitale et en plaçant les cases de chaque couche sur une ligne tout en les groupant par sous-couche suivant les valeurs de ℓ .

Pour une **couche** donnée de nombre quantique principal n , on dispose de n^2 cases quantiques, que l'on arrange suivant les nombres quantiques ℓ et m , les cases de même valeur de ℓ étant groupées ensemble et formant les **sous-couches**.
Chaque sous-couche contient $2\ell + 1$ cases.

$\ell :$	0		1			2			
$m :$	0	-1	0	1	-2	-1	0	1	2
$n = 1$									
$n = 2$									
$n = 3$									

Nomenclature des orbitales :

On désigne les différentes orbitales en fonction de la valeur des nombres quantiques n , ℓ et m selon le tableau suivant :

n	ℓ	m	orbitales
1	0	0	1 orbitale 1s
2	0	0	1 orbitale 2s
	1	-1, 0, 1	3 orbitales 2p
3	0	0	1 orbitale 3s
	1	-1, 0, 1	3 orbitales 3p
	2	-2, -1, 0, 1, 2	5 orbitales 3d
4	0	0	1 orbitale 4s
	1	-1, 0, 1	3 orbitales 4p
	2	-2, -1, 0, 1, 2	5 orbitales 4d
	3	-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3	7 orbitales 4f

Remarque :

Les quatre fonctions d'onde hydrogénoïde Ψ_{200} , Ψ_{21-1} , Ψ_{210} et Ψ_{211} sont notées respectivement 2s, 2p₋₁, 2p₀ et 2p₁ et sont des fonctions complexes. On peut montrer que toute combinaison linéaire de ces orbitales correspondant à une même valeur de n est aussi solution de l'équation de Schrödinger. Il est alors plus commode de remplacer les trois orbitales de type p par trois combinaisons équivalentes réelles centrées sur les axes et notées 2p_x, 2p_y et 2p_z. On fait de même pour les orbitales de type d.

IV. Représentation des orbitales

Pour représenter les orbitales $\Psi_{n\ell m}(r, \theta, \varphi)$ fonctions de trois variables il faudrait un espace à 4 dimensions. On est donc amené soit à séparer les variables, soit à représenter des surfaces d'amplitude constante de la fonction d'onde. En outre, il est plus intéressant de représenter la densité de probabilité $|\Psi|^2$ qui est reliée à la densité du nuage électronique représentant l'électron.

IV.1. Séparation des parties radiales et angulaires

Le choix des coordonnées sphériques permet la factorisation des orbitales en une partie *radiale* $R_{n\ell}(r)$ qui ne dépend que de la distance au noyau r , et une partie *angulaire* $Y_{\ell m}(\theta, \varphi) = \Theta_{\ell m}(\theta) \cdot \Phi_m(\varphi)$, qui donne la variation de l'orbitale suivant l'orientation du rayon qui relie le noyau à un point de l'espace de coordonnées (r, θ, φ) :

$$\Psi_{n\ell m}(r, \theta, \varphi) = \underbrace{R_{n\ell}(r)}_{\text{partie radiale}} \cdot \underbrace{\Theta_{\ell m}(\theta) \cdot \Phi_m(\varphi)}_{\text{partie angulaire}}$$

On peut représenter graphiquement les parties radiales ou angulaires des orbitales. Mais il faut bien voir que ces représentations ne sont pas celles des fonctions d'onde. Ce ne sont que des représentations partielles et arbitraires.

IV.2. Représentation des parties radiales

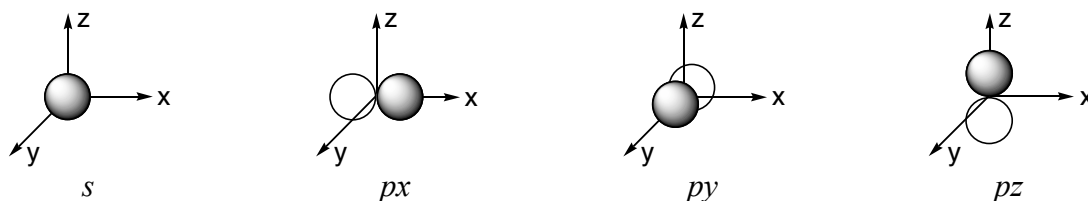
La partie radiale d'une orbitale ne dépend que de la seule variable r . Plutôt que de représenter son amplitude $R_{n\ell}(r)$, il est plus intéressant de représenter la densité de probabilité de présence de l'électron à une distance r du noyau, donnée par : $D(r) = r^2 |R_{n\ell}(r)|^2$.

Les densités radiales pour les orbitales des trois premières couches sont reportées annexe B. Les densités radiales des orbitales 2s, 3s ou 3p s'annulent pour certaines valeurs de r . Ces zones où $D(r) = 0$ sont des zones interdites à l'électron.

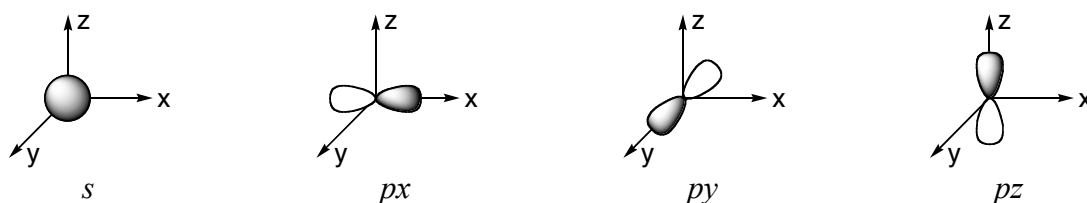
IV.3. Représentation des parties angulaires

On représente la fonction $Y_{\ell m}(\theta, \varphi)$ par un diagramme polaire, en portant dans chaque direction de l'espace issue du noyau et caractérisée par les angles θ et φ une longueur $OM = |Y_{\ell m}(\theta, \varphi)|$. On obtient une sphère centrée en O pour les orbitales ns, deux sphères tangentes en O centrées sur les axes Ox, Oy, Oz pour les orbitales npx, npy, npz, et des figures plus complexes pour les orbitales d et f. Pour rappeler le signe de la partie angulaire alors qu'on ne trace que son module, on affecte à la courbe la couleur grise quand $|Y_{\ell m}(\theta, \varphi)|$ est positive et blanche quand elle est négative. Il est en effet très important de conserver l'information quant au signe positif ou négatif des différents lobes orbitaux. Dans le modèle ondulatoire de la liaison chimique, l'assemblage des atomes sous forme de molécules dépend de l'orientation relative des orbitales et du recouvrement plus ou moins important des lobes de même signe.

Parties angulaires en représentation polaire des orbitales des deux premières couches



On peut aussi représenter le module au carré de la partie angulaire $|Y_{\ell m}(\theta, \varphi)|^2$ par un diagramme polaire. Les figures que l'on obtient traduisent l'évolution angulaire de la densité de probabilité de présence. Elles apparaissent comme des versions déformées des figures précédentes. On obtient toujours une sphère centrée en l'origine pour les orbitales s. Pour les orbitales px, py, pz, on obtient deux lobes ovoïdes tangents en O, alignés sur les axes Ox, Oy, Oz respectivement. Les orbitales de type d conduisent à des figures plus complexes.



Cette dernière représentation est la plus couramment utilisée par les chimistes. Elle permet de proposer des modèles d'interprétation des propriétés des atomes, des molécules et des assemblages plus complexes.

IV.4. Surfaces d'isoamplitude et d'isodensité

On porte dans le référentiel Oxyz les surfaces le long desquelles la fonction d'onde $\Psi_{n\ell m}(r, \theta, \varphi)$ ou la densité de probabilité $|\Psi|^2$ a une valeur constante donnée a priori. On obtient alors respectivement les surfaces d'isoamplitude et d'isodensité.

En général ces surfaces ont une symétrie de révolution et la connaissance de l'intersection de ces surfaces avec un plan contenant l'axe de révolution permet de générer la surface totale. On représente alors des courbes d'isodensité dans ces plans particuliers. On obtient de cette manière des figures analogues aux courbes de niveau des cartes géographiques.

Exemple :

Les fonctions ns ne dépendant explicitement que de r donnent des sphères centrées au noyau. L'intersection avec un plan donne donc des cercles. Pour les autres orbitales, on obtient des figures similaires aux représentations angulaires mais déformées. Les orbitales px, py, pz ont une symétrie de révolution autour des axes Ox, Oy et Oz, respectivement. Il suffit alors de représenter l'intersection des surfaces d'isodensité avec un plan adéquat contenant l'axe de révolution.

Il faut néanmoins faire attention au signe de l'orbitale qui importe de manière cruciale pour comprendre la liaison chimique. Ainsi une orbitale 1s est partout définie positive alors qu'une orbitale 2s est constituée d'une partie interne positive et d'une partie externe négative. Une orbitale 2pz est constituée de deux parties de signes opposés de part et d'autre du plan xOy. On a représenté annexe C les courbes d'isovaleurs et d'isodensité des orbitales 1s, 2s, 2pz de l'hydrogène à la même échelle. Les orbitales 2px et 2py donnent lieu aux mêmes figures que 2pz, mais suivant les axes de révolution Oy et Oz.

V. Niveaux d'énergie

Les valeurs propres de l'opérateur hamiltonien forment un spectre quantifié. L'énergie d'une orbitale $\Psi_{n\ell m}$ est donnée par :

$$E_n = -\frac{me^4}{(4\pi\epsilon_0\hbar)^2} \frac{Z^2}{2n^2} \text{ Joules} = -13,6 \frac{Z^2}{n^2} \text{ eV} = -\frac{Z^2}{2n^2} \text{ Hartree}$$

Les états quantiques $\Psi_{n\ell m}$ de l'électron dépendent des trois nombres quantiques n , ℓ et m . L'énergie ne dépend que du seul nombre quantique principal n . Tous les états de même valeur de n sont donc d'énergie égale. On dit que ces états sont *énergétiquement dégénérés*. Dans le cas des atomes hydrogénoïdes, le degré de dégénérescence énergétique est égal à celui des couches. Le premier niveau d'énergie correspond à un seul état, le second à 4 états (2s, 2p_x, 2p_y et 2p_z) et le nième à n^2 états. Le niveau d'énergie le plus bas ($n = 1$) est appelé *état fondamental*. Les autres niveaux sont les *états excités*.

La différence d'énergie entre deux niveaux E_n et E_m s'écrit :

$$\Delta E = |E_n - E_m| = \frac{me^4}{(4\pi\epsilon_0\hbar)^2} \frac{Z^2}{2} \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) \text{ Joules}$$

L'absorption ou l'émission d'un photon permet la transition entre ces deux niveaux. Le nombre d'onde du photon est alors :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\Delta E}{hc} = R_H \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

où R_H est la constante de Rydberg :

$$R_H = \frac{me^4}{8ch^3\epsilon_0^2} = 109677 \text{ cm}^{-1}$$

Remarque : Pour retrouver exactement la valeur expérimentale, il faut remplacer dans la formule ci-dessus la masse m de l'électron par la masse réduite $\mu = m \cdot M / (m + M)$ (très peu différente de m) de l'ensemble noyau-électron.

VI. Le spin de l'électron

VI.1. Nombre quantique de spin, spin-orbitale

Les informations fournies par les orbitales (fonctions des coordonnées spatiales uniquement) ne sont en fait pas suffisantes pour interpréter un certain nombre d'expériences. Il est nécessaire d'introduire une variable supplémentaire σ , le *spin* de l'électron. Cette introduction du spin se fait rigoureusement à partir de la mécanique quantique relativiste développée par Dirac.

La particularité du spin est qu'il constitue une variable discrète ne pouvant prendre que les valeurs $\sigma = +1/2$ et $\sigma = -1/2$. On définit deux fonctions de spin $\alpha(\sigma)$ et $\beta(\sigma)$ par les relations :

$$\alpha(1/2) = \beta(-1/2) = 1 \quad \alpha(-1/2) = \beta(1/2) = 0$$

Ces fonctions sont fonctions propres du carré du moment cinétique de spin $\hat{s}^2$ avec la même valeur propre mettant en jeu le **nombre quantique de spin** $s = 1/2$. Il vient :

$$\hat{s}^2 \alpha = s(s+1)\hbar^2 \alpha = +3/4 \hbar^2 \alpha$$

$$\hat{s}^2 \beta = s(s+1)\hbar^2 \beta = +3/4 \hbar^2 \beta$$

Elles sont aussi fonctions propres de la composante suivant z du moment cinétique de spin avec les valeurs propres $m_s \hbar$:

$$\hat{s}_z \alpha = +1/2 \hbar \alpha$$

$$\hat{s}_z \beta = -1/2 \hbar \beta$$

ce qui définit le **nombre quantique magnétique de spin** m_s

$$m_s = +1/2 \text{ pour la fonction } \alpha$$

$$m_s = -1/2 \text{ pour la fonction } \beta$$

Le nombre quantique m_s s'ajoute à n , ℓ et m . La fonction d'onde totale s'écrit alors comme le produit d'une fonction spatiale (l'orbitale) et d'une fonction de spin pour former ce que l'on appelle une **spin-orbitale** :

$$\chi_{n\ell m, m_s}(r, \theta, \varphi, \sigma) = \Psi_{n\ell m}(r, \theta, \varphi) \cdot \xi_{m_s}(\sigma)$$

où $\Psi_{n\ell m}(r, \theta, \varphi)$ est l'orbitale et $\xi_{m_s}(\sigma)$ est soit la fonction α , soit la fonction β .

VI.2. Représentation symbolique

On représente les spin-orbitales au moyen des *cases quantiques* regroupées par couches et sous-couches dans lesquelles on place une flèche ($\uparrow$ pour α et $\downarrow$ pour β). Une case quantique avec sa flèche correspond donc à la donnée des quatre nombres quantiques.

$\ell :$	0		1				2			
$m :$	0	-1	0	1	-2	-1	0	1	2	
$n = 1$										
$n = 2$		$\uparrow$								
$n = 3$										

Dans cet exemple, l'électron est décrit par la spin-orbitale :

$$\chi_{n\ell m, m_s} = \chi_{2,1,-1,1/2} = 2p_{-1} \cdot \alpha$$

C'est un des états excités de l'atome hydrogénoïde.

Annexe A
formules pour tableur ou traceur de fonction (ex: kaleidagraph)

1s $c1=0.5*c0*c0*(2*(1/0.529)^(1.5)*exp(-c0/0.529))^2$

2s $c1=0.5*c0*c0*(1/(sqrt(8))*(1/0.529)^(1.5)*(2-c0/0.529)*exp(-0.5*c0/0.529))^2$

2p $c1=0.5*c0*c0*(1/(sqrt(24))*(1/0.529)^(1.5)*(c0/0.529)*exp(-c0/0.529/2))^2$

3s $c1=0.5*c0*c0*(1/(sqrt(3))*(1/0.529)^(1.5)*2/81*(27-18*c0/0.529+2*(c0/0.529)^2)*exp(-c0/0.529/3))^2$

3p $c1=0.5*c0*c0*(1/(sqrt(6))*(1/0.529)^(1.5)*4/81*(6*c0/0.529-(c0/0.529)^2)*exp(-c0/0.529/3))^2$

3d $c1=0.5*c0*c0*(1/(sqrt(30))*(1/0.529)^(1.5)*4/81*((c0/0.529)^2)*exp(-c0/0.529/3))^2$

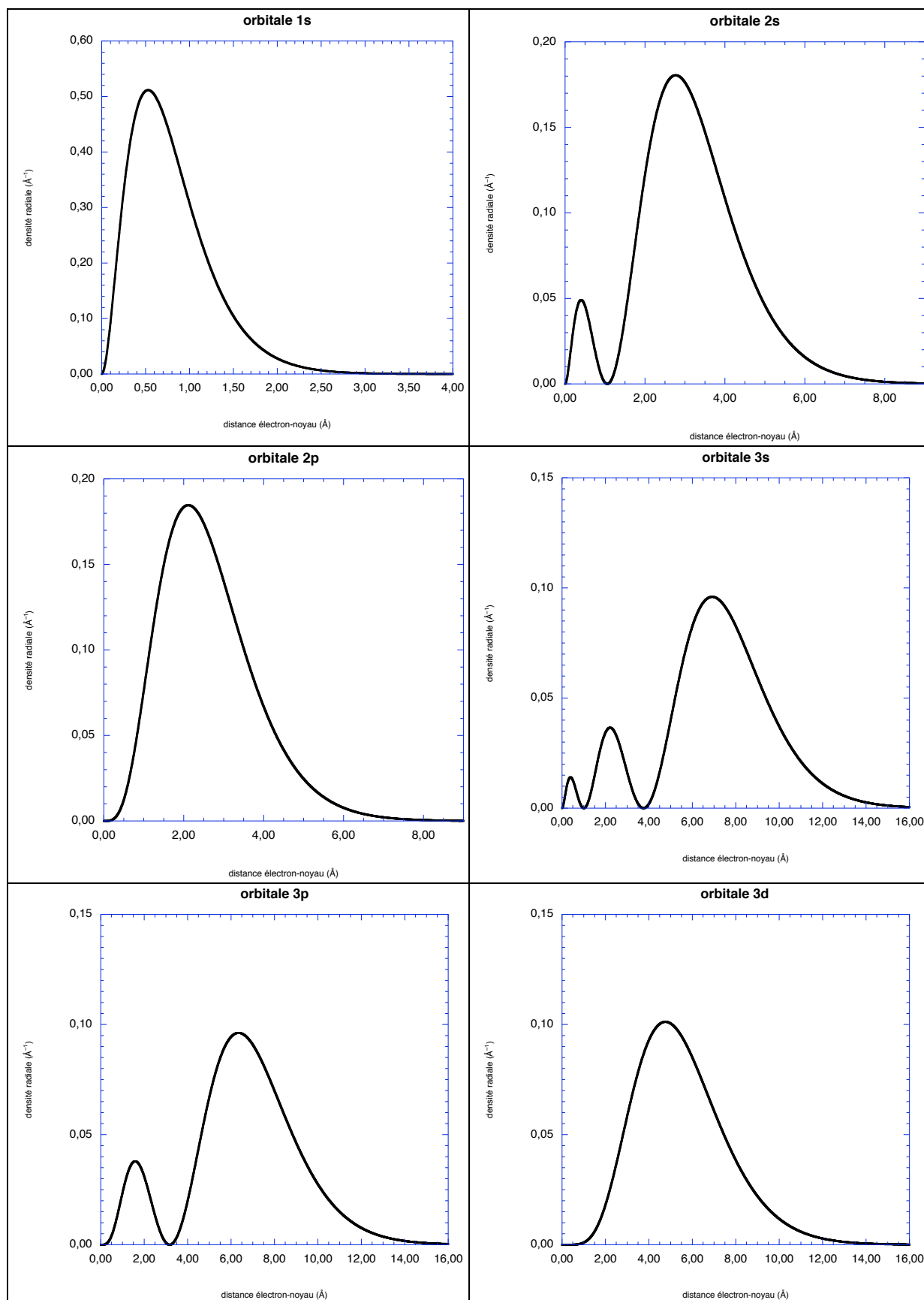
Annexe B
Fonctions radiales et angulaires hydrogénoïdes

m	$\phi_m(\varphi)$	ℓ	m	$\Theta_{lm}(\theta)$
0	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$	0	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}$
+1	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i\varphi}$	1	0	$\frac{\sqrt{6}}{2} \cos \theta$
-1	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-i\varphi}$	1	1	$\frac{\sqrt{3}}{2} \sin \theta$
+2	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{2i\varphi}$	2	0	$\frac{\sqrt{10}}{4} (3 \cos^2 \theta - 1)$
-2	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-2i\varphi}$	2	1	$\frac{\sqrt{15}}{2} \sin \theta \cos \theta$
		2	2	$\frac{\sqrt{15}}{4} \sin^2 \theta$

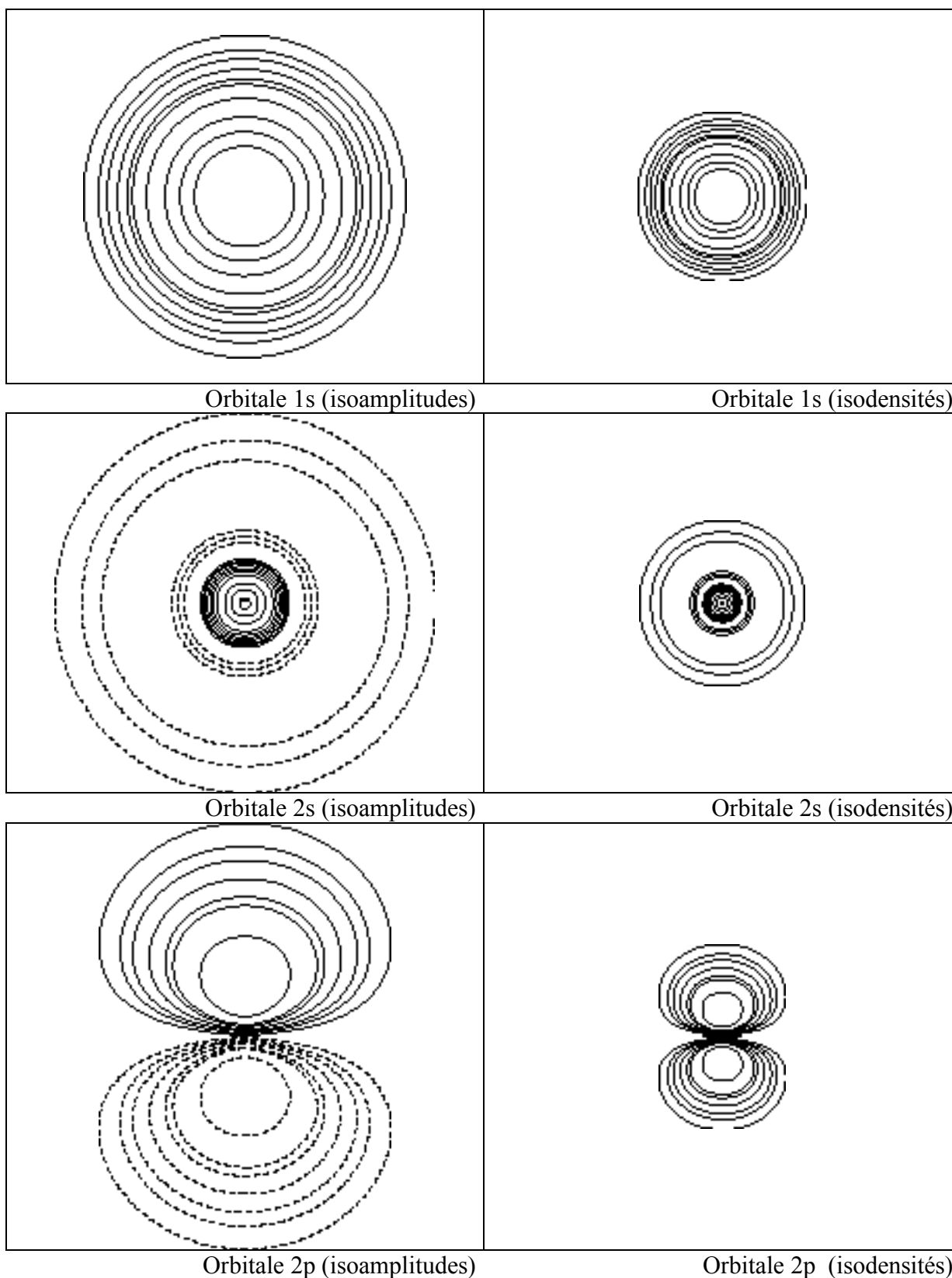
n	ℓ	$R_{nl}(r)$
1	0	$2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-Zr/a_0}$
2	0	$\frac{1}{\sqrt{8}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{a_0} \right) e^{-Zr/2a_0}$
2	1	$\frac{1}{\sqrt{24}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/2a_0}$
3	0	$\frac{1}{\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \frac{2}{81} \left(27 - 18 \frac{Zr}{a_0} + 2 \left(\frac{Zr}{a_0} \right)^2 \right) e^{-Zr/3a_0}$
3	1	$\frac{1}{\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \frac{4}{81} \left(6 \frac{Zr}{a_0} - \left(\frac{Zr}{a_0} \right)^2 \right) e^{-Zr/3a_0}$
3	2	$\frac{1}{\sqrt{30}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \frac{4}{81} \left(\frac{Zr}{a_0} \right)^2 e^{-Zr/3a_0}$

Annexe C

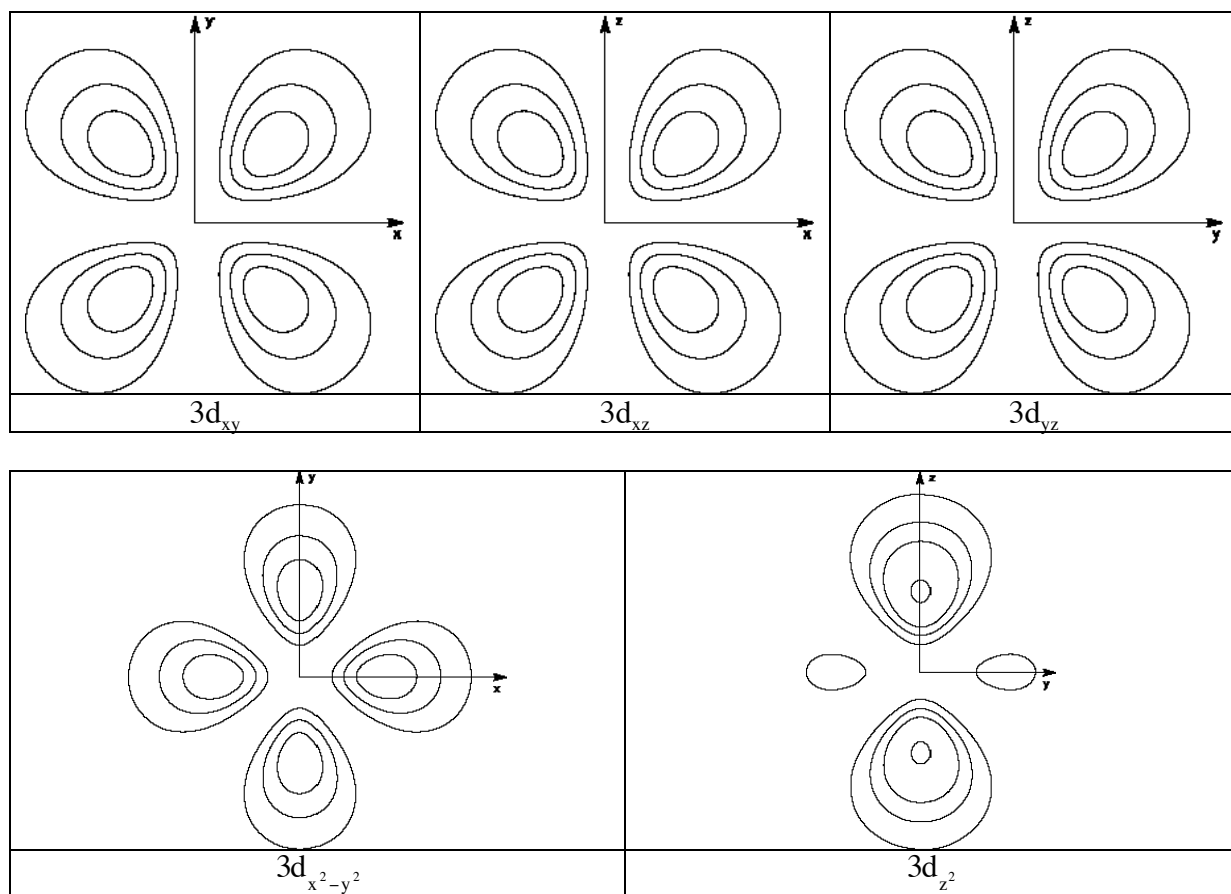
Densités radiales des orbitales des trois premières couches



Annexe D
courbes d'isoamplitudes et d'isodensités des orbitales des deux premières couches



————— valeurs positives
 - - - - - valeurs négatives



Courbes d'isodensités des 5 orbitales 3d réelles