Université de Strasbourg

TD1 - Orbitales des hydrogenoides

Roberto Marquardt

Transcrit par

Pierre Guichard

L3 Semestre 6 2021

Les premières fonctions $R_{nl}(r)$ et $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ sont tabulés dans les notes du cours ou de son annexe. Z est le numéro atomique, le système d'unités atomiques est utilisé et tous les symboles représentent les grandeurs réduites dans ce système d'unités.

1. Quelle est normalement la dimension de $|\psi_{nlm}(r, \theta, \phi)|^2$ et sa signification physique ?

   La dimension de $|\psi_{nlm}(r, \theta, \phi)|^2$ est normalement celle d'un nombre volumique. Son unité pourrait alors être m^{-3} dans le système international ou a_0^{-3} si l'on choisi de travailler dans le système d'unités atomiques.
   On peut aussi faire le choix de travailler avec des grandeurs physiques relatives, où on fixe d'abord le système d'unités pour toutes les grandeurs et après on ne considère que les grandeurs relatives, qui sont définies par le rapport de la grandeur physique avec son unité. C'est cette dernière approche qui est adoptés, entre autres, pour les solutions de cet exercice.

   La signification physique est une densité de probabilité ou d'un nombre volumique : $|\psi_{nlm}(r, \theta, \phi)|^2$ décrit la concentration d'électrons dans l'atome d'hydrogène pour un état $l = 0$.

2. Quelle est l'interprétation physique que nous donnons à l'intégrale

$$\mathrm{d}P_{nl} = \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\phi=0}^{2\pi} |\psi_{nlm}(r, \theta, \phi)|^2 \mathrm{d}\tau$$

   où $\mathrm{d}\tau = r^2 \sin(\theta) \mathrm{d}r \mathrm{d}\theta \mathrm{d}\phi$, et $l = 0(s), 1(p), 2(d)..$?

   Cela correspond à la probabilité de trouvé l'électron entre r et $r + \mathrm{d}r$, peu importe la valeur de θ et de ϕ, c'est à dire peut importe l'orientation quand il se trouve dans l'état de nombres quantiques n, l et m.

3. Montrer que $\mathrm{d}P_{nl} = r^2 |R_{nl}(r)|^2 \mathrm{d}r$.

   On sait que l'on peut décomposer la fonction d'onde suivant une partie radiale R et les harmoniques sphériques Y,

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi)$$

Alors on peut réécrire $\mathrm{d}P_{nl}$,

$$\begin{aligned}
\mathrm{d}P_{nl} &= \int_{\theta=0}^{\pi}\int_{\phi=0}^{2\pi} |\psi_{nlm}(r,\theta,\phi)|^2 \mathrm{d}\tau \\
&= \int_{\theta=0}^{\pi}\int_{\phi=0}^{2\pi} |\psi_{nlm}(r,\theta,\phi)|^2 r^2 \sin(\theta)\mathrm{d}r\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\phi \\
&= \int_{\theta=0}^{\pi}\int_{\phi=0}^{2\pi} |R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\phi)|^2 r^2 \sin(\theta)\mathrm{d}r\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\phi \\
&= r^2|R_{nl}(r)|^2\mathrm{d}r \underbrace{\int_{\theta=0}^{\pi}\int_{\phi=0}^{2\pi} |Y_{lm}(\theta,\phi)|^2 \sin(\theta)\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\phi}_{=1} \\
&= r^2|R_{nl}(r)|^2\mathrm{d}r
\end{aligned}$$

4. Posons $f_{nl}(r) = \frac{\mathrm{d}P_{nl}}{\mathrm{d}r}$. Donner l'expression pour $f_{1s}(r)$ et pour $f_{2s}(r)$. Ces fonctions sont tracées dans la figure 1.3 des notes de cours. Expliquer qualitativement pourquoi la fonction $f_{1s}(r)$ possède un maximum, tandis que la fonction $f_{2s}(r)$ en possède deux.

$$f_{nl}(r) = r^2 R_{nl}(r)^2$$

Et on peut écrire explicitement $R_{nl}(r)$,

$$R_{nl}(r) = N_{nl}\exp\left(-\frac{Z}{n}r\right)P_{nl}^{(\text{laguerre})}\left(\frac{Z}{n}r\right)\left(\frac{Z}{n}r\right)^l$$

où $P_{nl}^{(\text{laguerre})}$ est le polynôme de Laguerre généralisé et N_{nl} un facteur de normalisation.

Alors,

$$\boxed{f_{1s}(r) = 4r^2Z^3\exp(-2Zr)}$$

Cette fonction est le produit d'un facteur croissant et d'un facteur décroissant dans l'intervalle $[0, +\infty[$, elle possède donc un maximum.

$$\frac{\mathrm{d}f_{1s}}{\mathrm{d}r}(r) = 8Z^3\exp(-2Zr)r(1-Zr)$$

Donc le maximum se trouve à la position $r = 1/Z$.

$$\boxed{f_{2s}(r) = 4r^2\left(\frac{Z}{2}\right)^3\exp(-Zr)\left(1-\frac{Z}{2}r\right)^2}$$

$$\frac{\mathrm{d}f_{2s}}{\mathrm{d}r}(r) = \frac{Z^3}{2}\exp(-Zr)(1-(Z/2)r)r(2-3Zr+Z^2r^2/2)$$

Les racines 0, $2/Z$ et $+\infty$ sont les zéros de f_{2s}. Les racines $(3\pm\sqrt{5})/Z$ sont les positions des deux maxima.

5. Est-il physiquement compréhensible que plus Z augmente (à n fixé), plus les maxima de ces fonctions sont atteints pour de faibles valeurs de r ?

   Oui, car l'augmentation de Z implique l'augmentation de la force attractive du noyau, donc un resserrement de la densité de probabilité autour de celui-ci.

6. La représentation polaire de l'orbitale $\psi_{2p_z} \equiv \psi_{2,l=1,m=0}$ est donnée dans les notes de cours. Tracer la représentation polaire de l'orbitale $\psi_{3d_{z^2}} \equiv \psi_{3,l=2,m=0}$ pour Z= 1.
   Pour ce faire, donner d'abord l'expression de la fonction

$$f(\theta) = \psi_{3d_{z^2}}(r=1,\theta,\varphi=0)$$

   Puis compléter le tableau donné ci-dessous de la représentation polaire :

   abscisse $x(\theta) = f(\theta)\sin(\theta)$ ordonnée $y(\theta) = f(\theta)\cos(\theta)$

$$\begin{aligned} f(\theta) &= R_{n=3,l=2}Y_{l=2,m=0} \\ &= \frac{4}{3\sqrt{10}}\left(\frac{1}{3}\right)^{3/2}\exp\left(-\frac{1}{3}\right)\frac{1}{9}\sqrt{\frac{5}{16\pi}}\frac{3\cos^2(\theta)-1}{1} \\ &= \frac{\exp(-1/3)}{81\sqrt{6\pi}}\left(3\cos^2(\theta)-1\right) \end{aligned}$$

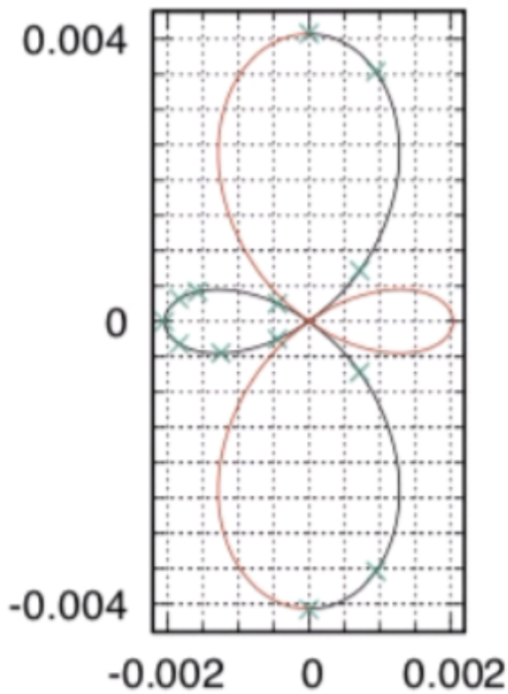
   Alors,

$$x(\theta) = \sin(\theta)\frac{\exp(-1/3)}{81\sqrt{6\pi}}\left(3\cos^2(\theta)-1\right) \qquad y(\theta) = \cos(\theta)\frac{\exp(-1/3)}{81\sqrt{6\pi}}\left(3\cos^2(\theta)-1\right)$$

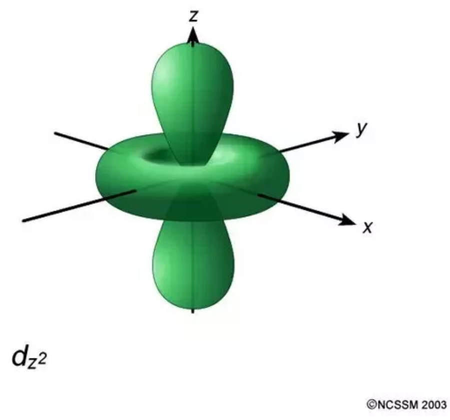
θ	$x(\theta)$	$y(\theta)$
0°	0	0.004075
15°	9.5×10^{-4}	0.003541
45°	7.204×10^{-4}	7.204×10^{-4}
60°	-4.411×10^{-4}	-2.547×10^{-4}
75°	-0.001573	-4.214×10^{-4}
80°	-0.001825	-3.218×10^{-4}
90°	-0.002038	0
100°	-0.001825	3.218×10^{-4}
105°	-0.001573	4.214×10^{-4}
120°	-4.411×10^{-4}	2.547×10^{-4}
135°	7.204×10^{-4}	-7.204×10^{-4}
165°	9.487×10^{-4}	-0.003541
180°	0	-0.004075

Appliquer les valeurs de ce tableau sur les axes du plan xy ci-contre et relier les points en résultant.

La représentation totale est obtenue en considérant la section $\varphi = 180°$. On peut montrer que cela correspond à tracer le graphe pour des valeurs $180° \leq \theta \leq 360°$. Compléter le dessin sans calcul en considérant la symétrie de la figure.



On remarque bien une orbitale d_{z^2},


z
y
x
d_{z^2}
©NCSSM 2003