

A.IIb - ATOMES POLYÉLECTRONIQUES

1. Interaction des électrons et coefficients de Slater

- L'équation de Schrödinger est trop compliquée à résoudre exactement dès qu'il y a deux électrons, car elle dépend de leur interaction.

On peut toutefois résoudre approximativement, en considérant qu'en présence des autres électrons, l'électron "i" est soumis au potentiel "moyen" :

$$V_i \approx -\frac{Z_i^* q_e}{4\pi\epsilon_0 r_i} \quad \text{avec : } Z_i^* = Z - \sum_{j \neq i} \zeta_{ij} \quad (\text{effet d'écran}).$$

- Les coefficients de Slater ζ_{ij} décrivent "l'effet d'écran moyen" par lequel les électrons "j" "masquent" la charge du noyau pour l'électrons "i" :

$e^- n^{\circ} "i"$ (subit l'effet d'écran)	1s	0,30						
	2s, p	0,85	0,35					
	3s, p	1	0,85	0,35				
	3d	1	1	1	0,35			
	4s, p	1	1	0,85	0,85	0,35		
	4d	1	1	1	1	1	0,35	
	4f	1	1	1	1	1	1	0,35
	5s, p	1	1	1	1	0,85	0,85	0,85
		1s	2s, p	3s, p	3d	4s, p	4d	4f
électron $n^{\circ} "j"$ (crée l'effet d'écran)								

Par exemple, l'atome d'oxygène dans son état fondamental a pour structure électronique $(1s^2 2s^2 2p^4)$, par suite :

- ◊ pour un $e^- 1s$: $\zeta = 0,30$ et $Z^* = 7,7$;
- ◊ pour un $e^- 2s$ ou $2p$: $\zeta = (2 \times 0,85) + (5 \times 0,35) = 3,45$ et $Z^* = 4,55$.

◊ rappel : dans un système à symétrie sphérique, le champ subi par l'électron $n^{\circ} "i"$ est celui causé par la charge totale contenue dans la sphère de rayon r_i .

- En particulier, puisque Z^* dépend de ℓ , ceci lève la dégénérescence pour les niveaux d'énergie en fonction de ℓ : $E_{n,\ell} \approx \frac{E_0 Z^{*2}}{n^2}$ (avec $E_0 \approx -13,6$ eV).

Ainsi, l'énergie de chacun des 6 électrons 2s et 2p est :

$$E_{2,0} = E_{2,1} = \frac{E_0 Z^{*2}}{4} = -70,4 \text{ eV.}$$

- On peut en déduire l'énergie de première ionisation de l'atome d'oxygène. L'ion O⁺ dans son état fondamental a pour structure (1s² 2s² 2p³), par suite :
 - pour un e⁻ 1s : $\zeta = 0,30$ et $Z^* = 7,7$;
 - pour un e⁻ 2s ou 2p : $\zeta = (2 \times 0,85) + (4 \times 0,35) = 3,1$ et $Z^* = 4,9$.

Dans ces conditions, l'énergie de chacun des 5 électrons 2s et 2p devient (le départ d'un électron du niveau modifie l'énergie des autres électrons du niveau) : $E'_{2,0} = E'_{2,1} = \frac{E_0 Z^{*2}}{4} = -81,6 \text{ eV.}$

Par suite, puisque seules changent les énergies au niveau de valence, l'énergie d'ionisation correspond à : $\Delta E = (6 \times 70,4) - (5 \times 81,6) \approx 14$ eV (et non pas à ≈ 70 eV comme il serait déduit en oubliant la modification des niveaux d'énergie en fonction de leur remplissage).

- Des améliorations du modèle de Slater ont été proposées, par exemple avec des énergies $E_{n,\ell} \approx \frac{E_0 Z^{*2}}{n^{*2}}$ où $n^* = 1,0 ; 2,0 ; 3,0 ; 3,7 ; 4,0 ; 4,2$.

◊ remarque : la méthode de Hartree-Fock-Rothans est plus précise : on calcule des fonctions d'ondes approchées ; on représente les électrons par une densité de charge $\rho = |\psi|^2 q_e$; on recalcule le potentiel compte tenu de ces charges ; on en déduit de nouvelles fonctions d'onde ; etc.

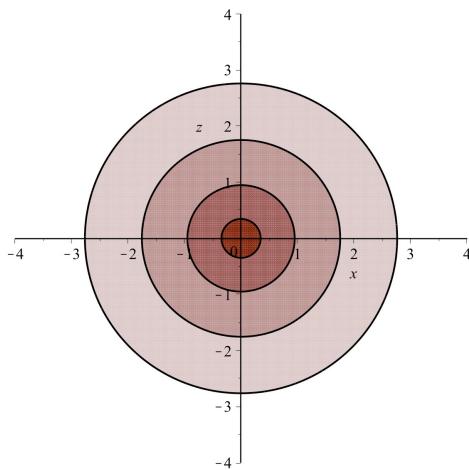
◊ remarque : ces effets d'écran sont responsables des interversions dans l'ordre de remplissage à partir des niveaux 3-4 (décris en première approximation par la règle de Klechkovski) ; selon le remplissage, le sous-niveau 3d peut avoir une énergie supérieure au sous-niveau 4s.

 exercices n° I, II et III.

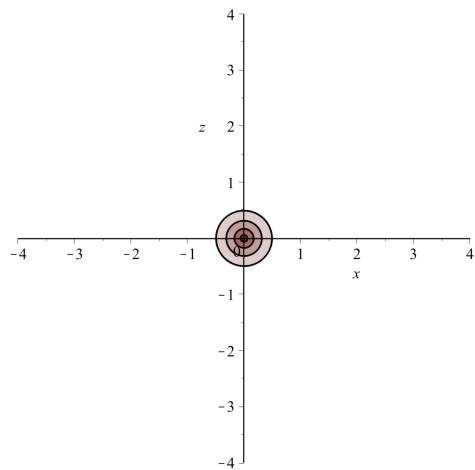
2. Allure des orbitales

- On aboutit ainsi à des orbitales de même allure générale que pour l'atome d'hydrogène, mais avec des tailles plus petites ($a_0 \rightarrow \frac{a_0}{Z_i^*}$).

Par exemple, pour l'atome de carbone, l'orbitale 1s a l'allure ci-après (à la même échelle que pour l'hydrogène) :

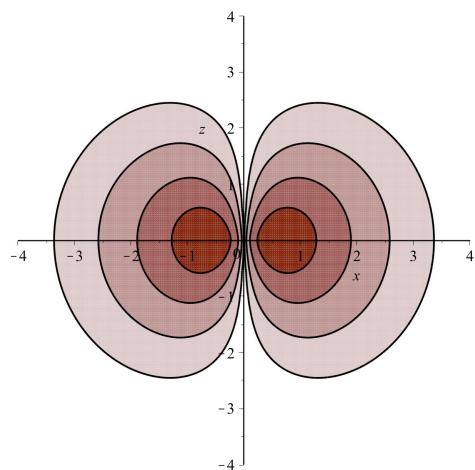
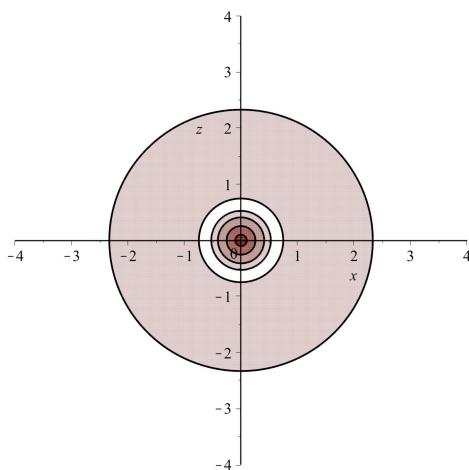


hydrogène



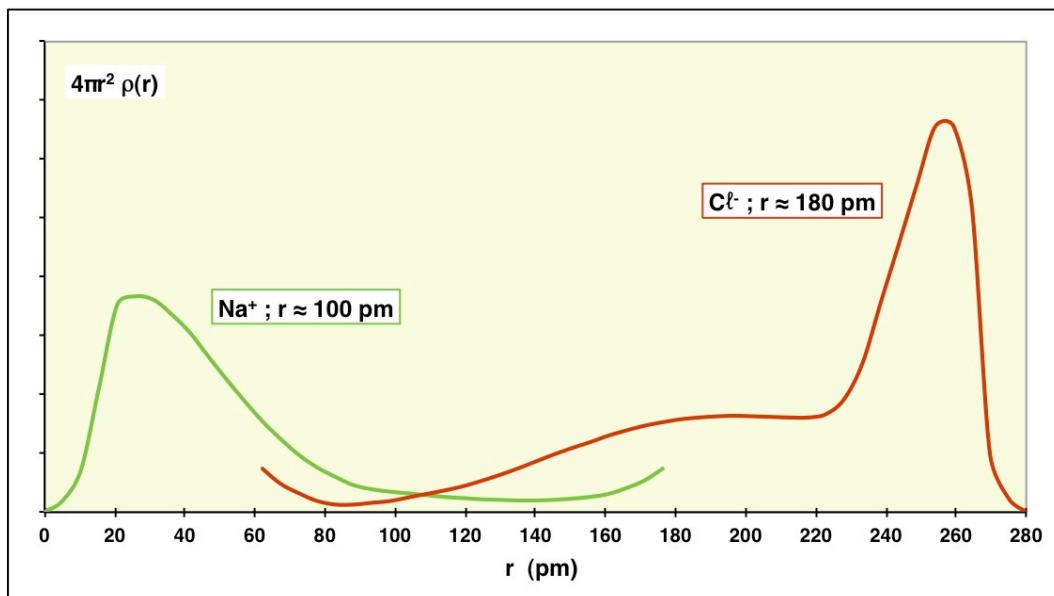
carbone

Il peut sembler contradictoire d'obtenir des orbitales plus petites pour C que pour H, mais la "taille" de l'atome est celle des orbitales de valence ; or, les orbitales du niveau 2 du carbone (2s et 2p_x), représentées ci-dessous, sont un peu plus grandes que les orbitales du niveau 1 de l'hydrogène.



3. Rayons atomiques et ioniques, rayons covalents

- On peut définir (approximativement) des “rayons” pour les atomes et les ions en considérant qu’ils sont “tassés” les uns contre les autres dans les solides.



L'étude expérimentale de la répartition des charges dans les cristaux (par exemple par diffraction de rayons X) permet de distinguer les voisinages des différents constituants, puis de déterminer le nombre de charges sur chaque entité et de caractériser le comportement “atomique” ou “ionique”.

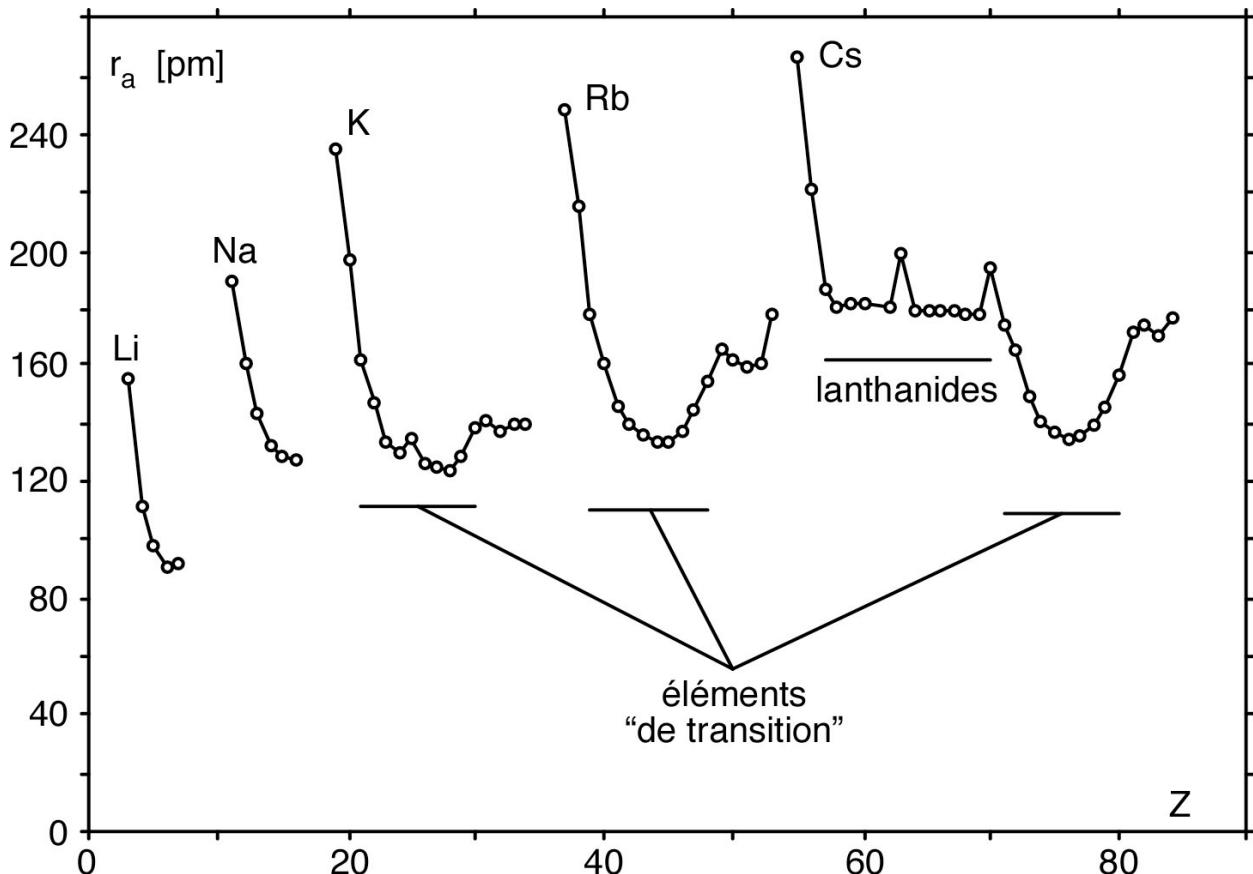
◊ remarque : cela montre d'ailleurs que les ions Cl^- de NaCl n'ont pas exactement la même taille ($\approx 5\%$) que ceux de KCl ; la notion de rayon ionique (ou atomique) est approximative.

- On peut aussi définir un “rayon covalent” : on considère la demi-distance entre deux atomes identiques formant une liaison covalente simple.

Ce rayon est un peu plus petit que le “rayon atomique” car la liaison covalente est réalisée par mise en commun partielle d'électrons de valence. Par exemple, en considérant I dans les cristaux I_2 , on obtient un rayon atomique de 178 pm (I non liés de molécules voisines) et un rayon covalent de 134 pm.

◊ remarque : la mise en commun d'électrons fait que la distribution de charges n'y possède pas de minimum délimitant les entités liées.

- La comparaison des rayons atomiques montre la “périodicité” :



◊ pour un niveau donné, l'ajout d'un proton et d'un électron change peu la taille relative des orbitales qui déterminent l'encombrement (par exemple, s et p restent de tailles voisines) ; par contre, l'effet d'écran n'est pas total et l'ajout d'un proton diminue la taille d'ensemble des orbitales du niveau, d'où un effet prédominant de diminution du rayon ;

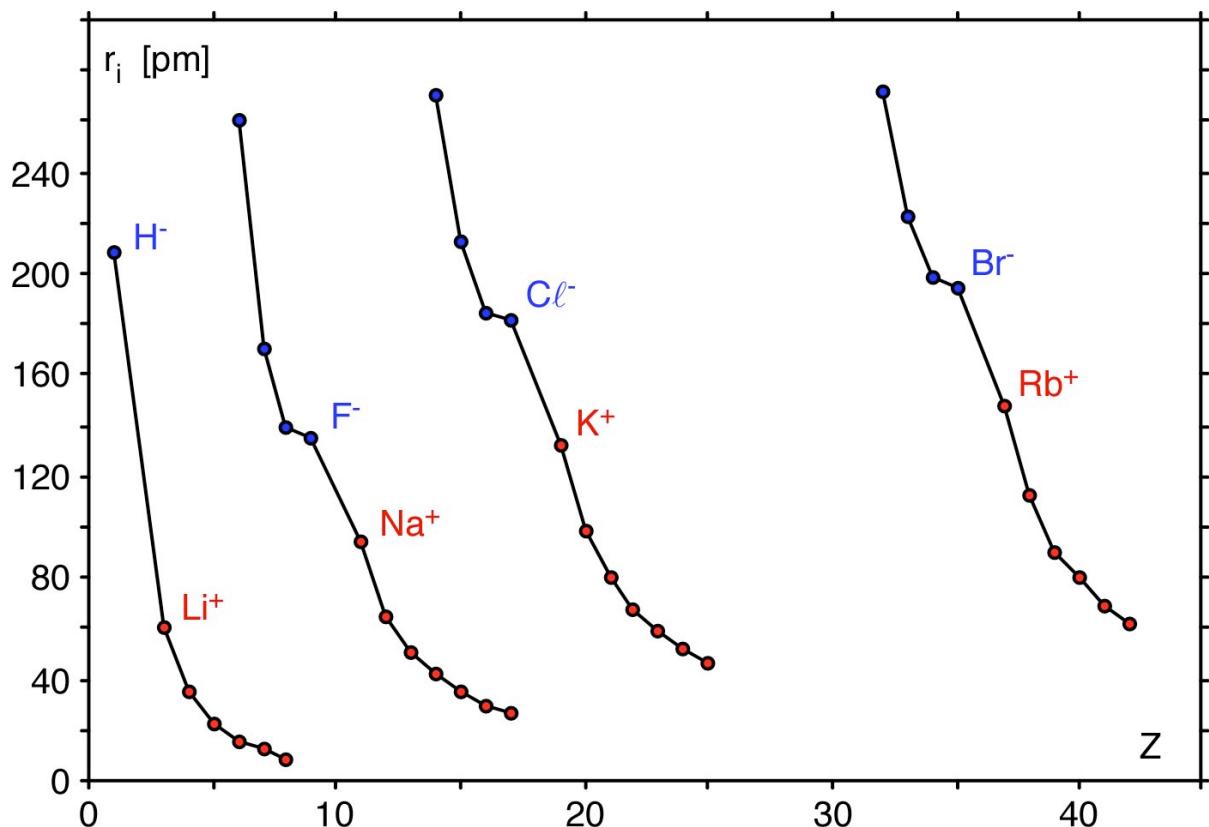
◊ pour le début du niveau suivant, on passe à des orbitales différentes, plus grandes que leur équivalent du niveau inférieur.

◊ remarque : le remplissage des orbitales d et f ne s'effectuant pas “dans l'ordre”, il modifie peu le niveau de valence ; on observe ainsi des séries d’éléments “de transition” dont les propriétés chimiques sont très voisines.

- L'approximation de Slater permet d'estimer les rayons atomiques ou ioniques en considérant le maximum de la densité de probabilité radiale $r^2 R(r)^2$. On obtient ainsi : $r_{n,\ell} \approx a_0 \frac{n^2}{Z}$ (avec $a_0 = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m_e q_e} \approx 52,9 \text{ pm}$).

Le graphique précédent montre qu'on obtient effectivement, pour chaque niveau, une décroissance ressemblant à une branche d'hyperbole en $\frac{1}{Z}$, mais “amortie” par l'effet d'écran croissant (donnant $\frac{1}{Z^*}$ moins décroissant).

- On peut aussi considérer les rayons ioniques avec un nombre d'électrons donné (par exemple, vérifiant la règle de l'octet) ; l'effet est alors du même type mais peu amorti par l'effet d'écran (constant pour chaque niveau, il contrarie peu l'allure en $\frac{1}{Z}$) :



exercice n° IV.