

Les Orbitales Atomiques

I. Eléments de mécanique quantique

A une particule en mouvement est associée une onde dont l'amplitude ψ dépend des coordonnées d'espace et de temps de la particule. $\psi(x, y, z, t)$ est appelée *fonction d'onde de la particule*.¹ ψ n'a pas de sens physique mais elle contient toute l'information concernant la particule.

1. Probabilité de présence

Contrairement à la mécanique classique déterministe², la mécanique quantique est dite *probabiliste*. En effet, la position exacte d'une particule n'est pas directement calculable. Par contre, on peut facilement exprimer la probabilité de la trouver dans un volume dV centré sur un point de coordonnées (x, y, z) à une date t .

$$dP = \psi^*(x, y, z, t)\psi(x, y, z, t)dV$$

Le produit $\psi^*\psi$ est appelé *densité de probabilité de présence*. La particule devant se trouver dans l'espace, l'intégration des probabilités de présence sur tout l'espace doit être égale à 1. La fonction ψ doit donc vérifier la relation (1) :

$$\boxed{\int_{\text{espace}} \psi^* \psi dV = 1} \quad (1)$$

Dans la suite, nous n'utiliserons que des fonctions réelles, c'est pourquoi nous noterons cette condition : $\boxed{\int_{\text{espace}} \psi^2 dV = 1}$

Cette relation est appelée *condition de normalisation*.

2. Equation de Schrödinger

L'évolution des fonctions d'onde est régie par l'équation de Schrödinger, qui joue un rôle équivalent à la relation fondamentale de la dynamique en mécanique classique :

¹ ψ peut être une fonction complexe. ψ^* est la fonction conjuguée de ψ .

² En mécanique classique, connaissant les positions et vitesses initiales, il est possible de prévoir l'évolution du système.

$$H\psi = -i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} \quad (2)$$

Dans cette équation, H est l'hamiltonien du système. Cet opérateur représente l'énergie du système, qui se décompose en deux termes : T représentant l'énergie cinétique, et V son énergie potentielle :

$$H = T + V \quad (3)$$

Nous admettons que l'opérateur hamiltonien est linéaire. On a donc les relations suivantes :

$$H(\lambda\psi) = \lambda H(\psi) \quad \text{et} \quad H(\psi_i + \psi_j) = H(\psi_i) + H(\psi_j)$$

Nous ne nous intéresserons, dans la suite, qu'aux solutions stationnaires qui ne dépendent pas du temps.

Dans cette hypothèse, on considère que l'hamiltonien ne dépend pas du temps, la séparation des variables spatiales et temporelles conduit à l'équation de Schrödinger indépendante du temps (4) :

$$H\psi = E\psi \quad (4)$$

La résolution de cette équation revient à trouver les valeurs propres E de l'hamiltonien H , qui correspondent aux énergies possibles du système, et les fonctions d'onde ψ qui leur sont associées.

L'ensemble des solutions de l'équation de Schrödinger constitue une base de l'espace des fonctions d'onde du système.

3. Notion de recouvrement et d'orthogonalité

On appelle recouvrement de deux fonctions ψ_i et ψ_j , l'intégrale calculée sur tout l'espace du produit de ψ_i par ψ_j .

$$\int_{\text{espace}} \psi_i \psi_j d\tau$$

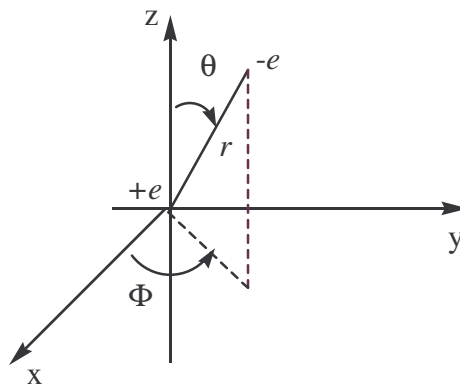
Muni de ce produit scalaire, il est possible de munir l'espace d'une base normée et orthogonale vérifiant :

$$\int_{\text{espace}} \psi_i \psi_j d\tau = 0 \quad \text{si} \quad i \neq j \quad \text{et} \quad \int_{\text{espace}} \psi_i \psi_i d\tau = 1$$

II. Atome d'hydrogène et ions hydrogénoïdes

A. L'atome d'hydrogène

L'atome d'hydrogène est constitué d'un électron et d'un noyau comportant un seul proton. Nous allons traiter le problème dans le référentiel barycentrique (galiléen dès lors que le système est isolé), compte tenu du fait que l'électron est beaucoup plus léger que le proton (1836 fois), le centre de masse sera confondu avec le noyau qui est alors immobile. Nous considérerons que le noyau fixe constitue l'origine du repère (l'énergie cinétique du noyau est ainsi nulle). Dans ces conditions, l'électron est soumis à un champ électrostatique central créé par le noyau. Dans ce référentiel, l'utilisation des coordonnées sphériques (r, θ, Φ) définies sur le schéma suivant est plus adaptée à l'étude d'un tel système.



1. Hamiltonien du système

L'opérateur hamiltonien du système est composé de $E_c(\text{noyau})$, de $E_c(\text{électron})$ et de $E_p(\text{électron})$. Le premier terme est nul car le noyau est immobile dans le référentiel barycentrique. Il ne reste plus que les termes relatifs à l'électron : l'énergie cinétique de l'électron (de masse m) et l'attraction coulombienne entre l'électron (de charge $-e$) et le noyau (de charge $+e$) :³

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_e - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r}$$

expression dans laquelle: $\hbar = h/2\pi$, où h est la constante de Planck ($h = 6,62 \cdot 10^{-34}$ J.s)

m : masse de l'électron ($m = 9,1 \cdot 10^{-31}$ kg)

³Nous utiliserons par la suite un système de coordonnées sphériques où r représente la distance électron-noyau, et θ et Φ les deux angles correspondants.

r : distance séparant l'électron du noyau.

2. Solutions de l'équation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger $H\psi = E\psi$ admet un nombre infini de solutions. Chaque fonction propre ψ caractérise un état de l'électron appelée *orbitale atomique*. A chacun de ces états (orbitales atomiques) est associée une valeur propre E représentant l'énergie de l'électron décrite par la fonction d'onde ψ correspondante.

La résolution de l'équation de Schrödinger de ce système simple est possible mais n'apporterait rien à notre exposé. Nous ne nous intéresserons donc pas à cette résolution mais aux principaux résultats qui en découlent.

a. Fonctions d'onde

L'énergie des états stationnaires ne peut prendre que certaines valeurs discrètes. Les fonctions d'onde associées à la situation d'un électron dans un atome d'hydrogène sont ainsi quantifiées. Elles sont définies par trois nombres quantiques n , l et m définis de la façon suivante :

- ✓ n : *nombre quantique principal*. n est un entier strictement positif.

$$n = 1, 2, 3, 4 \dots$$

- ✓ l : *nombre quantique secondaire ou azimuthal*, c'est un entier positif qui ne peut prendre que des valeurs strictement inférieures à n .

$$0 \leq l \leq n-1$$

- ✓ m : *nombre quantique magnétique*. m peut prendre toutes les valeurs entières comprises entre $-l$ et $+l$. Pour une valeur de l donnée, il y a donc $(2l+1)$ valeurs de m possibles.

$$-l \leq m \leq l$$

Ces trois nombres quantiques permettent de définir une orbitale $\psi_{n,l,m}(r, \theta, \Phi)$.

Plutôt que de désigner les orbitales atomiques par le triplet (n, l, m) , l'usage veut que l'on utilise les notations $s, p, d...$ (d'origine spectroscopique) précédées du nombre quantique

principal n . Ces lettres correspondent aux différentes valeurs de l . Le tableau ci-dessous présente les premières fonctions d'onde :

n	l	M	Fonction	Nomenclature
$n = 1$	$l = 0$	$m = 0$	$\Psi_{1,0,0}$	1s
$n = 2$	$l = 1$	$m = -1$	$\Psi_{2,1,-1}$	$2p_x, 2p_y, 2p_z$
		$m = 0$	$\Psi_{2,1,0}$	
		$m = 1$	$\Psi_{2,1,1}$	
$n = 3$	$l = 1$	$m = -1$	$\Psi_{3,1,-1}$	$3p_x, 3p_y, 3p_z$
		$m = 0$	$\Psi_{3,1,0}$	
		$m = 1$	$\Psi_{3,1,1}$	
	$l = 2$	$m = -2$	$\Psi_{3,2,-2}$	$3d_{xy}, 3d_{yz}, 3d_{xz},$ $3d_{x^2-y^2}, 3d_z^2$
		$m = -1$	$\Psi_{3,2,-1}$	
		$m = 0$	$\Psi_{3,2,0}$	
		$m = 1$	$\Psi_{3,2,1}$	
		$m = 2$	$\Psi_{3,2,2}$	

L'expression de l'hamiltonien d'un système hydrogénoïde montre qu'il est possible de séparer les variables :

$$\psi_{n,l,m}(r, \theta, \Phi) = R_{n,l}(r)Y_{l,m}(\theta, \Phi)$$

Le premier terme $R_{n,l}(r)$ est appelé *partie radiale* de la fonction propre car elle ne dépend que de la seule variable r . Le second terme $Y_{l,m}(\theta, \Phi)$ est la *partie angulaire* de la fonction

d'onde.⁴ Chaque terme est normalisable ce qui assure la normalisation de la fonction totale. Dans la suite, nous nous intéresserons surtout à leur représentation graphique.

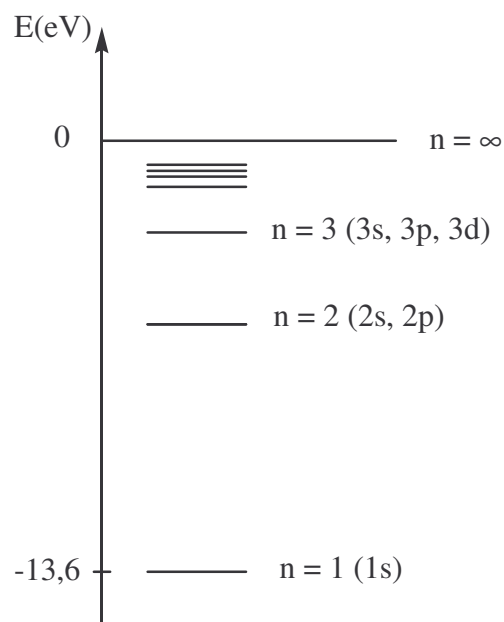
b. Energies

Les valeurs propres de l'équation de Schrödinger forment un ensemble de niveaux d'énergie discrets E_n qui ne dépendent que du nombre quantique principal n (nombre entier qui varie de 1 à l'infini) :

$$E_n = -\frac{R_y}{n^2}$$

avec R_y , constante de Rydberg, qui a la dimension d'une énergie et vaut 13,6 eV.⁵

Par convention, $E = 0$ correspond à l'énergie associée à un électron libre de vitesse nulle dans le référentiel choisi. Ainsi, lorsque l'électron est lié au noyau, son énergie est négative. Lorsque n tend vers l'infini, E tend vers 0.



⁴ Si vous considérez les formes analytiques des fonctions d'onde, vous verrez que les fonctions $Y(\theta, \Phi)$ ont une forme simple. Elles peuvent prendre des valeurs positives ou négatives entre les limites $0 \leq \theta \leq 180^\circ$ et $0 \leq \Phi \leq 360^\circ$. La partie radiale $R(r)$ est plus complexe.

⁵ L'électron-volt (eV) est défini à partir de l'énergie acquise par un électron soumis à une différence de potentiel de 1 V, soit $1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$.

Dans l'atome d'hydrogène, toutes les fonctions d'onde ayant un même nombre quantique principal n ont la même énergie, ces fonctions sont dites dégénérées.

Dans son état fondamental, l'atome d'hydrogène possède un électron dont l'énergie est -13,6 eV. L'énergie minimale qu'il faut fournir pour arracher cet électron⁶ est donc de 13,6 eV qui correspond à la valeur expérimentale du potentiel d'ionisation de l'hydrogène.

c. Représentation des solutions

Il est particulièrement délicat de représenter une solution de l'équation de Schrödinger car seul le produit $\psi^2 dv$, a un sens physique : il s'agit de la probabilité dP de trouver l'électron dans l'élément de volume dv .

La représentation de la partie radiale $R_{n,l}(r)$ d'une fonction d'onde permet d'apprécier le caractère plus ou moins diffus du nuage électronique associé à l'orbitale correspondante.

La représentation de la partie angulaire $Y_{l,m}(\theta,\Phi)$ met en évidence les directions ou zones de l'espace dans lesquelles la densité électronique (dP/dv) est importante ou au contraire très faible.

Pour tenter de concilier ces deux informations, on représente fréquemment le volume, limité par une surface d'isodensité,⁷ dans lequel la probabilité de trouver l'électron est de 98%.⁸

Cette convention s'explique par le fait qu'une probabilité de 100% correspond à tout l'espace.

A l'intérieur de ce volume, on indiquera le signe de la fonction d'onde ψ .

Selon que la fonction d'onde est positive ou négative, le volume sera blanc ou ombré. Le choix de la couleur par rapport au signe importe peu.⁹ *Seuls les signes relatifs et les surfaces nodales (surface sur laquelle la fonction ψ est nulle) comptent.* Une fois ces conventions posées, ces représentations constituent des outils très simples à manipuler.

⁶ Énergie qu'il faut fournir à l'électron pour l'amener du niveau $n = 1$ au niveau $n = \infty$.

⁷ Surface telle que la densité de probabilité ψ^2 est la même en tout point.

⁸ Ou toute autre valeur fixée et donnée en légende. 95% par exemple dans certains ouvrages.

⁹ En effet, ψ et $-\psi$ décrivent la même réalité et ont la même énergie. En un point donné, $\psi \times \psi = (-\psi) \times (-\psi)$.

c.1. orbitales de type s ($l = 0$)

Les solutions analytiques des fonctions d'onde de type s ne font pas apparaître de dépendance en θ et Φ .

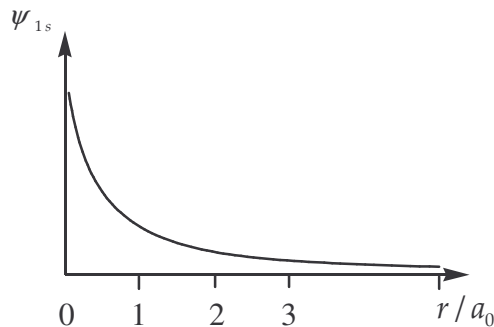
*Les orbitales atomiques correspondant à $l = 0$ ont une symétrie sphérique.*¹⁰

c.1.1. orbitale 1s

L'expression analytique d'une orbitale 1s est :

$$\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{3/2} \exp\left(\frac{-r}{a_0} \right)$$

L'amplitude de la fonction ψ_{1s} est donc maximale au niveau du noyau et décroît lorsque r (distance électron-noyau) augmente.



Il est, toutefois, plus intéressant de considérer la probabilité de présence de l'électron qui, écrite en coordonnées sphériques, est de la forme:¹¹

$$dP = R^2(r) \cdot Y^2(\theta, \Phi) \cdot r^2 dr \cdot \sin \theta \cdot d\theta \cdot d\Phi$$

En intégrant cette équation par rapport à θ (θ variant entre 0 et π) et Φ (Φ variant entre 0 et 2π), on obtient la **probabilité radiale**, qui représente la probabilité de trouver un électron à la distance r du noyau entre deux sphères concentriques de rayon r et $r + dr$.

$$dP(r) = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} R^2(r) \cdot Y^2(\theta, \Phi) \cdot r^2 dr \cdot \sin \theta \cdot d\theta \cdot d\Phi = R^2(r) \cdot r^2 dr \int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y^2(\theta, \Phi) \cdot \sin \theta \cdot d\theta \cdot d\Phi$$

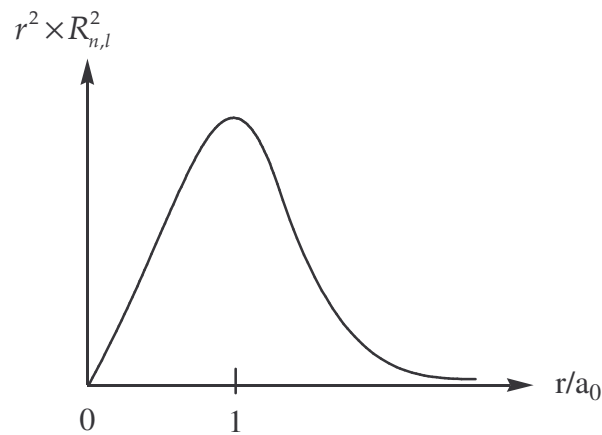
La **probabilité radiale** est de la forme suivante :

$$dP(r) \approx R^2(r) \cdot r^2 dr$$

¹⁰ La valeur en un point de la fonction ne dépend que de la distance r de ce point au noyau.

¹¹ En coordonnées sphériques, dv s'écrit $r^2 dr \cdot \sin \theta \cdot d\theta \cdot d\Phi$.

La **densité de probabilité radiale** $D(r) = dP(r) / dr = R^2 r^2$ représentée en fonction de la distance au noyau a donc l'allure suivante :

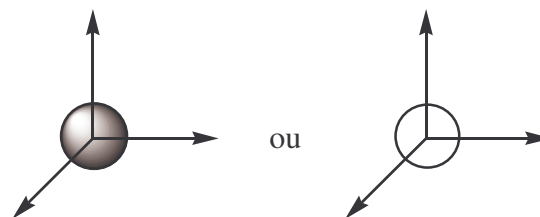


La densité de probabilité de présence radiale, pour une orbitale $1s$, est maximale pour $r = a_0$. Le maximum de cette courbe correspond à la distance la plus probable entre l'électron et le noyau, il caractérise l'expansion spatiale ou encore le **rayon de l'orbitale**.

a_0 est ainsi le **rayon de l'orbitale $1s$** .¹²

Cette orbitale (caractérisée par un nombre quantique $l = 0$) a une partie angulaire constante. Les surfaces d'isodensité ont par conséquent une symétrie sphérique. Une orbitale $1s$ est conventionnellement représentée par :

Orbitale $1s$



Dans cette représentation, la probabilité de présence d'un électron $1s$ à l'intérieur de la sphère est de 98%.

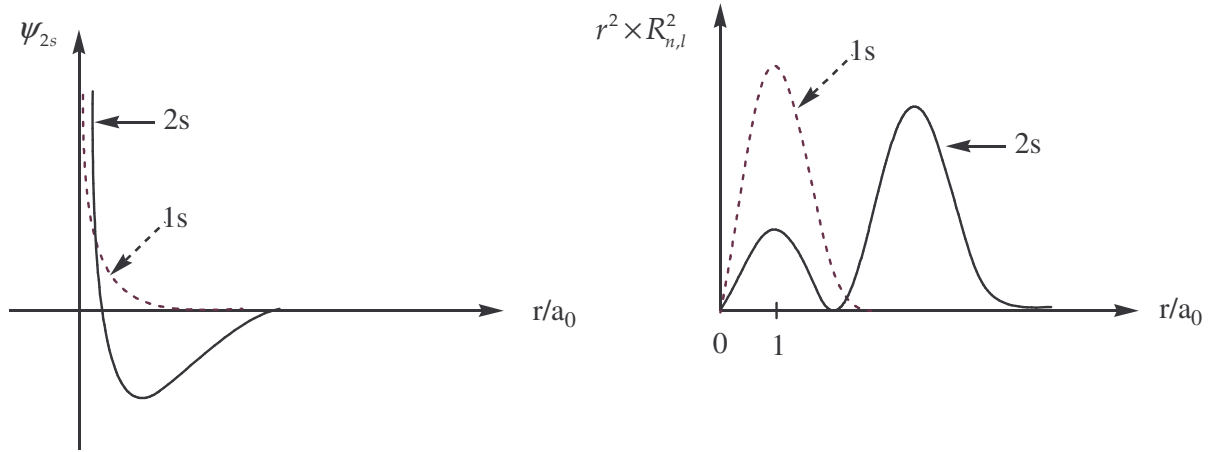
c.1.2. orbitale $2s$

L'expression analytique d'une orbitale $2s$ est :

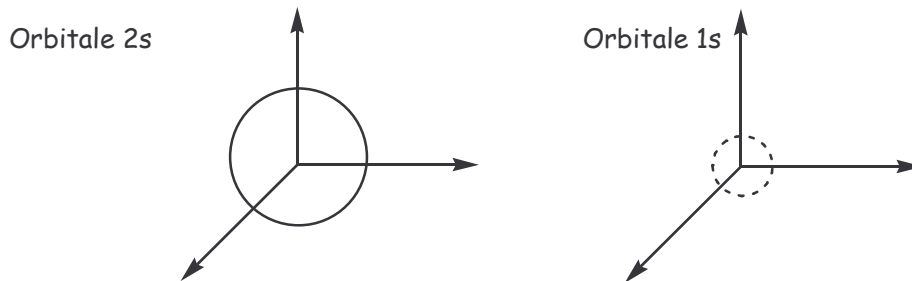
¹² a_0 est le rayon de la première orbite de l'électron autour du noyau de l'atome d'hydrogène dans le modèle planétaire proposé par Bohr en 1913. Ce modèle bien que basé sur des considérations classiques avait permis d'expliquer le spectre de l'atome d'hydrogène.

$$\psi_{2s} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) \exp\left(\frac{-r}{2a_0}\right)$$

La densité de probabilité de présence radiale $D(r) = R^2 r^2$, pour une orbitale $2s$, présente deux maxima.



Les surfaces d'isodensité ont, comme pour les orbitales $1s$, une symétrie sphérique mais elles sont plus diffuses que celles de l'orbitale $1s$. Une orbitale $2s$ est donc conventionnellement représentée par une sphère de diamètre plus grand qu'une orbitale $1s$.



Les orbitales $3s, 4s...$ ont également une symétrie sphérique et sont de plus en plus diffuses au fur et à mesure que n augmente.

c.2 orbitales de type p ($l = 1$)

Le cas des orbitales $2p$ est plus compliqué. En effet, si $2p_{m=0}$ est une fonction réelle, les fonctions $2p_{m=1}$ et $2p_{m=-1}$, en revanche, sont complexes. Ces deux fonctions étant dégénérées,¹³

¹³ Deux orbitales sont dégénérées si leurs fonctions d'onde sont associées à la même valeur propre E .

on peut les remplacer par deux combinaisons linéaires judicieusement choisies de façon à obtenir deux nouvelles fonctions réelles, normées, orthogonales entre elles. Ces trois fonctions prennent alors une forme analytique simple en repassant aux coordonnées cartésiennes (leur expression n'est donnée qu'à titre indicatif). Dans chaque fonction, apparaît alors l'une des coordonnées x , y ou z , ce qui justifie le nom donné à chacune de ces solutions : $\psi_{2p_x}, \psi_{2p_y}, \psi_{2p_z}$ généralement notées $2p_x, 2p_y$ et $2p_z$.

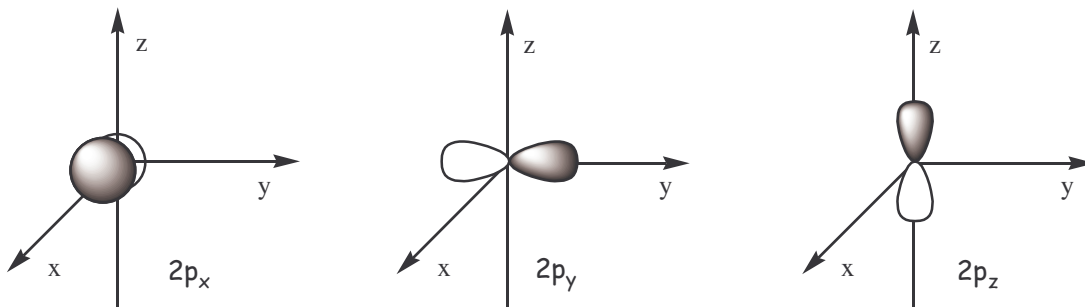
$$\psi_{2p_x} = N_x \frac{x}{a_0} \exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right)$$

$$\psi_{2p_y} = N_y \frac{y}{a_0} \exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right)$$

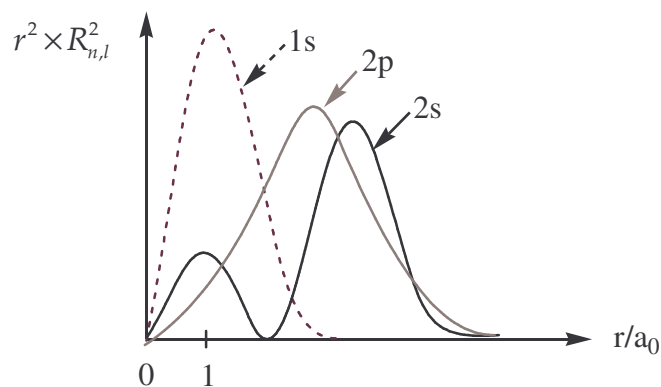
$$\psi_{2p_z} = N_z \frac{z}{a_0} \exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right)$$

où N_x, N_y et N_z sont des constantes de normalisation.

Pour une valeur de z donnée, la fonction $2p_z$ a la même valeur pour tous les points situés à une distance r de l'origine. Elle présente, par conséquent, une symétrie cylindrique autour de l'axe Oz . De plus, pour deux points A et B symétriques par rapport au plan xOy , les valeurs de $2p_z$ sont opposées. L'orbitale $2p_z$ est donc antisymétrique par rapport au plan xOy . Enfin, elle est nulle pour $z = 0$, le plan xOy est un plan nodal. L'orbitale $2p_z$ est conventionnellement représentée par deux lobes, de signes opposés, orientés suivant l'axe Oz . Les deux autres fonctions d'onde $2p_x$ et $2p_y$ se déduisent par permutation des axes.



Les densités de probabilité radiale pour les orbitales atomiques $1s, 2s$ et $2p$ sont présentées ci dessous :



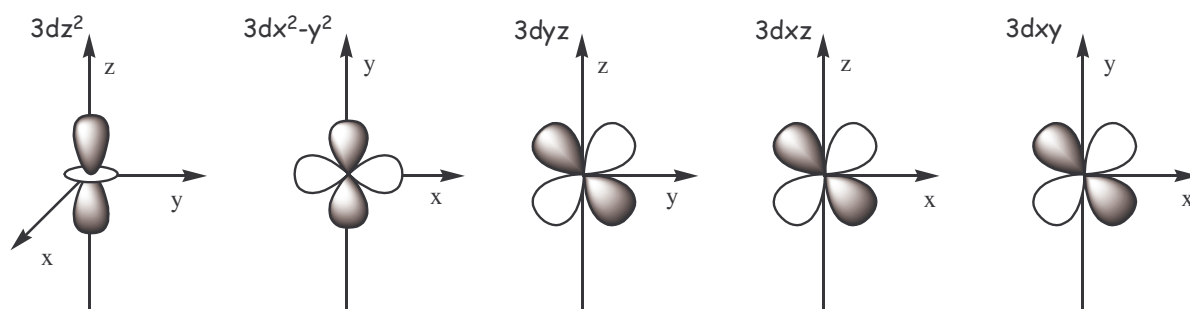
Les rayons des orbitales $2s$ et $2p$ sont voisins et nettement plus grands que celui de la $1s$.

Le rayon d'une orbitale, défini comme le maximum de densité de probabilité radiale, croît avec n et dépend peu de la valeur de l .

Les orbitales $3p_x$, $3p_y$ et $3p_z$ ont également une symétrie cylindrique. Elles sont plus diffuses que les $2p_x$, $2p_y$ et $2p_z$.

c.3 orbitales de type d ($l = 2$)

Pour $l = 2$, m peut prendre 5 valeurs entières de -2 à $+2$: il y a donc 5 fonctions dégénérées appelées orbitales atomiques d . Un traitement analogue à celui des orbitales $2p$ permet d'obtenir 5 fonctions réelles, notées : $3d_z^2$, $3d_{x^2-y^2}$, $3d_{xz}$, $3d_{yz}$ et $3d_{xy}$, dont les représentations conventionnelles sont les suivantes :



3. Spin de l'électron

L'électron possède un moment cinétique intrinsèque μ , appelé spin (terme d'origine purement quantique) qui peut être caractérisé par un nombre quantique de spin dont la projection sur un axe peut prendre les valeurs $m_s = +1/2$ ou $m_s = -1/2$.

Par convention, quand un électron possède un spin de $+1/2$, on le note $\alpha (\uparrow)$; et $\beta (\downarrow)$ quand il possède un spin de $-1/2$.

B. Ions hydrogéoïdes

Les ions hydrogéoïdes possèdent un seul électron se déplaçant autour d'un noyau comprenant Z protons, de charge $+Ze$. C'est le cas des ions $\text{He}^+(Z=2)$, $\text{Li}^{2+}(Z=3)$. Dans un référentiel lié au noyau, l'hamiltonien d'un tel système se compose de l'énergie cinétique de l'électron et de l'interaction coulombienne entre l'électron et le noyau de charge $+Ze$. La symétrie sphérique du champ électrostatique créé par le noyau conduit aux mêmes résultats que pour l'atome d'hydrogène.

L'énergie associée à une fonction propre est de la forme :

$$E_n = -13,6 \frac{Z^2}{n^2}$$

L'énergie dépend uniquement du nombre quantique principal n . Pour une même valeur de n , les orbitales sont dégénérées : $2s$ et $2p$, par exemple, ont la même énergie.

Plus la charge du noyau est grande, plus l'énergie associée à une fonction d'onde donnée est basse. Par exemple, l'énergie de l'orbitale $1s$ pour l'hydrogène est de $-13,6$ eV alors qu'elle est de $-54,4$ eV pour l'ion He^+ . L'électron est plus fortement attiré par le noyau de l'ion hydrogéoïde dont la charge est supérieure à celle du noyau d'hydrogène.

Les fonctions d'onde associées ont une forme analytique proche de celle précédemment trouvée pour l'atome d'hydrogène. On peut transposer l'ensemble des résultats précédents en remplaçant a_0 par a_0/Z . Les rayons des orbitales atomiques sont multipliés par $1/Z$. Les fonctions d'onde des ions hydrogéoïdes sont donc plus contractées que les fonctions propres correspondantes de l'atome d'hydrogène mais la partie angulaire reste la même.

III. Atomes polyélectroniques

Pour les atomes polyélectroniques, l'expression de l'opérateur hamiltonien est compliquée par l'apparition de termes de répulsion électrostatique entre électrons. Ainsi, dans le référentiel lié au noyau, et en notant

r_i la distance séparant l'électron i du noyau

r_{ij} la distance séparant les électrons i et j

cette expression devient, pour un atome à n électrons :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \Delta_i - \sum_{i=1}^n \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$$

La résolution analytique de l'équation de Schrödinger est alors impossible. Il est nécessaire de faire un certain nombre d'approximations pour pouvoir calculer des fonctions d'onde approchées du système.

1. Approximation orbitalaire

Une fonction propre ψ de H décrivant l'ensemble des Z électrons peut s'écrire sous la forme :

$$\psi(e_1, e_2, \dots, e_Z)$$

où e_i représente les coordonnées de l'électron i .

On suppose que cette fonction d'onde polyélectronique ψ est solution de l'équation de Schrödinger, et on note E l'énergie associée à cette fonction propre.

L'approximation orbitalaire consiste à considérer que l'hamiltonien polyélectronique H peut être décomposé en une *somme d'hamiltoniens monoélectroniques* h_i :

$$H = \sum_i h_i$$

chaque h_i n'étant fonction que des coordonnées de l'électron i .

Dans ce cas, la fonction d'onde polyélectronique ψ s'écrit sous forme d'un produit de fonctions d'onde monoélectroniques φ_i , φ_i ne dépendant que des coordonnées de l'électron i .

$$\psi(e_1, \dots, e_Z) = \varphi_1(e_1) \times \dots \times \varphi_Z(e_Z)$$

La résolution de l'équation $H\psi = E\psi$ où $H = \sum_i h_i$ et $\psi = \prod_i \varphi_i$ se réduit alors à la résolution de n équations monoélectroniques : $h_i\varphi_i = \epsilon_i\varphi_i$.

Différentes approximations peuvent être utilisées pour exprimer les hamiltoniens monoélectroniques. Tout le problème consiste à s'affranchir des variables r_{ij} .

2. Modèle de Slater

a. principe

Cette approche repose sur le fait que les électrons ne subissent pas tous la même force d'attraction de la part du noyau car ce dernier est masqué par les électrons des couches

inférieures. Cette méthode permet d'écrire pour chaque électron un hamiltonien h_i , dit hamiltonien effectif correspondant à un système hydrogénoïde, qui va prendre en compte l'effet du potentiel moyen créé par les autres électrons. Dans la pratique, on substitue donc dans le terme qui représente l'attraction noyau-électron la charge Z_i par la **charge effective nucléaire** Z_i^* .

$$H = \sum_{i=1}^n h_i = \sum_{i=1}^n \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \frac{Z_i^* e^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \right)$$

La charge effective nucléaire Z_i^* ressentie par l'électron i est définie par :

$$Z_i^* = Z_i - \sigma_i$$

où σ_i représente **l'écrantage** exercé par les électrons j ($j \neq i$) sur l'électron i . La détermination de Z_i^* s'effectue grâce à des règles empiriques établies par Slater.

b. calcul de la charge effective Z^*

Dans un atome polyélectronique, les électrons de cœur (électrons des couches profondes) sont dans des orbitales beaucoup plus contractées alors que les électrons de valence (électrons des hautes couches occupées), responsables des propriétés chimiques de l'atome considéré, sont dans des orbitales beaucoup plus diffuses. L'attraction exercée par le noyau sur les électrons de valence est plus faible que celle exercée sur les électrons de cœur. La charge nucléaire effectivement perçue par un électron périphérique est donc la charge nucléaire Z diminuée par **les répulsions électrons-électrons modélisées par la constante d'écran σ** . L'écrantage est dû à tous les électrons placés dans des orbitales de nombres quantiques principaux égaux ou inférieurs à celui de l'électron considéré.

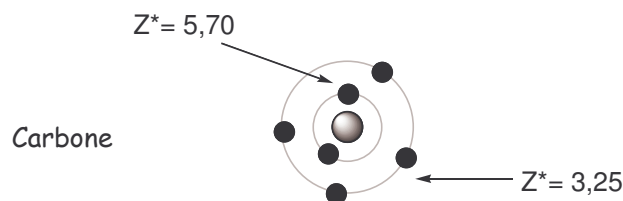
Le principe du calcul est simple puisqu'il s'agit d'additionner les contributions à l'écrantage de chaque électron. Ces contributions sont rassemblées dans le tableau ci-dessous.

	$n' < n-1$	$n' = n-1$	$n' = n$	$n' > n$
$1s$			0,30	0
ns, np	1	0,85	0,35	0
nd, nf	1	1	0,35	0

L'indice n' indique le nombre quantique principal de l'orbitale contenant l'électron qui contribue à la constante d'écran alors que n est le nombre quantique principal de l'orbitale contenant l'électron que l'on considère. Soit le carbone de configuration $1s^2 2s^2 2p^2$, la charge

nucléaire réelle est $Z = 6$. Un électron $1s$ n'est écranté que par l'autre électron $1s$, la charge effective qu'il voit est donc de $6 - 1 \times 0.30 = 5.70$.

Un électron $2s$ est écranté par les deux électrons $1s$ et par les 3 autres électrons $2s$ et $2p$. La charge effective ressentie par un électron des couches $n=2$ est ainsi $Z^* = 6 - (2 \times 0.85 + 3 \times 0.35) = 3.25$.



Dans le cas du phosphore de configuration électronique $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$, on obtiendra des charges effectives suivantes :

- pour un électron $1s$: $Z^* = 15 - 1 \times 0.30 = 14.70$
- pour un électron $2s$ ou $2p$: $Z^* = 15 - (2 \times 0.85) - (7 \times 0.35) = 10.85$
- pour un électron $3s$ ou $3p$: $Z^* = 15 - (2 \times 1) - (8 \times 0.85) - (4 \times 0.35) = 4.80$.

On voit que la charge effective ressentie par les électrons de valence décroît très rapidement au fur et à mesure que le nombre quantique principal n augmente.

c. rayon de Slater d'une orbitale

Une valeur approchée du rayon d'une orbitale est donnée par la formule suivante :

$$\rho = \frac{n^2}{Z^*} a_0$$

Cette formule indique clairement que le rayon de l'orbitale diminue quand Z^* augmente et quand n diminue.

Dans le cas du phosphore, on trouve que $\rho_{1s} = 0.036 \text{ \AA}$, $\rho_{2s} = 0.196 \text{ \AA}$ et $\rho_{3s} = 0.995 \text{ \AA}$. Le rayon des OA de valence donne une bonne approximation du rayon de l'atome. On peut donc estimer le rayon atomique du phosphore à environ 1 \AA .

d. Energies de Slater

L'expression de ces constantes d'écran permet également de calculer les énergies des orbitales en utilisant la formule suivante :

$$E_i = -R_y \frac{Z_i^{*2}}{n_i^2}$$

avec R_y constante de Rydberg, $R_y = 13,6 \text{ eV}$.

Par exemple, dans le cas du fer qui contient 26 électrons, on aura pour les électrons $1s$ et $2s$:

$$E_{1s} = -\frac{(26-0,30)^2}{2 \times 1^2} = -4491 \text{ eV}$$

et

$$E_{2s} = -\frac{(26-4,15)^2}{2 \times 2^2} = -812 \text{ eV}$$

Séduisant par sa simplicité, le modèle de Slater ne permet de donner qu'un ordre de grandeur des énergies des orbitales atomiques.

3. Expression des orbitales atomiques

Comme pour les fonctions propres des ions/systèmes hydrogénéoïdes, chaque orbitale atomique φ_i peut s'écrire comme le produit d'une partie radiale et d'une partie angulaire :

$$\varphi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) Y_{l,m}(\theta, \phi)$$

Dans cette expression, la partie angulaire $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ est identique à celle déterminée pour l'atome d'hydrogène et dépend de deux nombres quantiques l et m . La partie radiale $R_{n,l}(r)$ est ajustée de façon à tenir compte de la charge du noyau et de la présence des autres électrons. Comme pour l'atome d'hydrogène, elle dépend des deux nombres quantiques n et l . Les orbitales forment une base normée et orthogonale, fonction des trois nombres quantiques n , l et m , et sont notées $1s$, $2s$, $2p$, $3s$...

4. Energies de orbitales atomiques

L'énergie totale est la somme des énergies ε_i des électrons i :

$$E = \sum_i \varepsilon_i$$

Dans le cas des atomes polyélectroniques, l'énergie des OA dépend des nombres quantiques n et l .

Deux règles permettent de classer les différents niveaux d'énergie :

- ✓ Pour une même valeur de l , l'énergie de l'orbitale est d'autant plus grande que n est grand.
- ✓ Pour une même valeur de n , l'énergie de l'orbitale est d'autant plus grande que l est grand.

Toutefois, on constate expérimentalement que l'influence du nombre quantique principal n est prédominante : pour deux valeurs de $n+l$ égales, l'orbitale de nombre n le plus petit a l'énergie la plus basse.

On peut ainsi classer les OA par ordre d'énergie croissante :

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p \dots$$

Cependant, la situation est plus complexe pour les niveaux supérieurs.

5. Configuration électronique d'un atome

Il s'agit maintenant de répartir les électrons dans les différentes sous-couches¹⁴ $1s, 2s, 2p\dots$

Trois règles fondamentales régissent cette répartition :

a. Règle de Klechkowsky

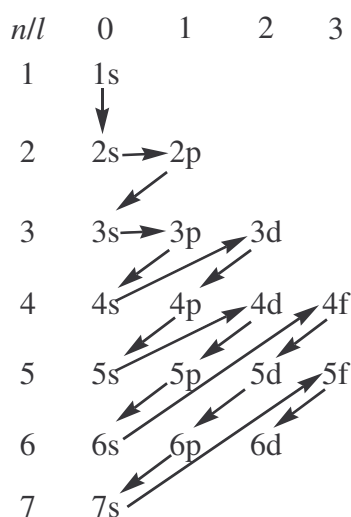
Les sous-couches se remplissent par ordre d'énergie croissante ce qui revient à remplir par *valeur croissante de $n+l$* . Pour deux valeurs égales, la sous-couche de plus petit n se remplit en premier.

On obtient donc l'ordre suivant :

$$\begin{array}{cccccccc}
 1s & < & 2s & < & 2p & < & 3s & < & 3p & < & 4s & < & 3d & < & 4p \\
 n+l & 1 & & 2 & & 3 & & 3 & & 4 & & 4 & & 5 & & 5
 \end{array}$$

La règle empirique de Klechkowsky est généralement présentée sous la forme d'un tableau dans lequel les flèches indiquent l'ordre de remplissage des sous-couches.

¹⁴ Le terme de sous-couche désigne l'ensemble des OA possédant les mêmes nombres quantiques n et l . Ainsi les OA $2p_x, 2p_y$ et $2p_z$ appartiennent à la sous-couche $2p$.



b. Principe d'exclusion de Pauli

Les électrons sont des fermions. ***Deux électrons ne peuvent se trouver dans un même état quantique.*** Par conséquent, dans un atome, deux électrons diffèrent par au moins un nombre quantique.

Dans une même orbitale, deux électrons ne peuvent avoir le même nombre quantique de spin. Ainsi, une sous-couche *s* peut contenir au maximum 2 électrons ; une sous-couche *p*, comprenant 3 orbitales, peut contenir au maximum six électrons ; une sous-couche *d*, formée de 5 orbitales, contient au plus 10 électrons.

Muni de ces deux premières règles, la configuration électronique des atomes est écrite de manière condensée en donnant l'orbitale suivie du nombre d'électrons dans cette orbitale, placé en exposant.

Soit pour l'atome de carbone C ($Z = 6$): $1s^2 2s^2 2p^2$.

Pour le fer Fe ($Z = 26$) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$.

c. Règle de Hund

Lorsqu'une sous-couche est partiellement remplie, la configuration la plus stable est celle pour laquelle le nombre d'électrons ayant un spin identique est maximal.

Considérons l'exemple du remplissage des orbitales *3d* du fer, il peut se faire de différentes façons dont deux sont représentées ci-dessous :

Configuration 1



Configuration 2



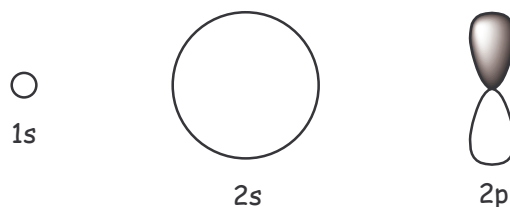
La règle de Hund nous indique que la configuration 1 est la plus stable. On commence donc par ranger les électrons avec un maximum de spins parallèles dans des sous-couches dégénérées.

IV. Evolution des propriétés dans la classification périodique

Nous n'examinerons ici que quelques propriétés indispensables pour la suite de ce cours.

1. Rayon des orbitales atomiques

Les orbitales de cœur sont beaucoup plus contractées que les orbitales de valence. En effet, la charge effective nucléaire attirant les électrons qui occupent les orbitales de cœur est supérieure à celle qui attire les électrons occupant les orbitales externes. De plus, nous avons vu que le rayon des orbitales augmente fortement avec n .



Quand on parcourt une période du tableau périodique de la gauche vers la droite, les orbitales atomiques de valence (externes) sont de plus en plus contractées. En effet, en raisonnant dans le cadre de l'approximation de Slater, en passant d'un élément (ex. N) au suivant (ex. O), la charge nucléaire réelle augmente d'une unité alors que l'écrantage dû à l'électron supplémentaire reste faible (environ 0,35). La charge nucléaire effective attirant un électron externe augmente donc nettement.

orbitale 2p de N ($Z^* = 3,83$)orbitale 2p de O ($Z^* = 4,45$)

Dans la classification périodique, les "gros" atomes se situent vers la gauche et vers le bas (ex. Cs), les "petits" atomes se situent vers la droite et vers le haut (ex. F).

Le tableau ci-dessous donne le rayon atomique (en Å) des éléments des trois premières lignes:

H							He
0,53							0,31
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
1,63	1,09	0,82	0,65	0,55	0,47	0,41	0,36
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
2,17	1,68	1,37	1,15	1,00	0,88	0,78	0,71

2. Energie des orbitales

Les orbitales de cœur ont une énergie beaucoup plus basse que les orbitales de valence.

Ex : soit l'atome de Ne de configuration $1s^2 2s^2 2p^6$

Energie d'un électron $1s$: -870 eV

Energie d'un électron $2p$: -94 eV

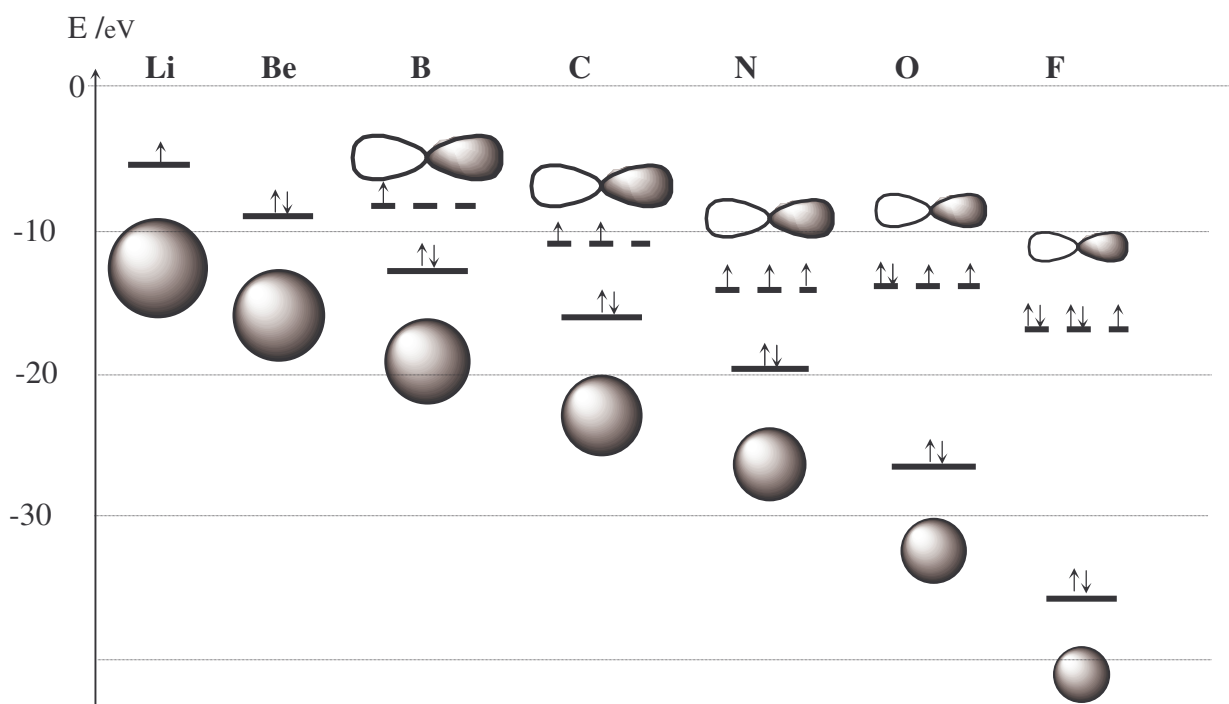
Quand on parcourt une période du tableau périodique de la gauche vers la droite, les orbitales de valence ont tendance à avoir une énergie de plus en plus basse (la charge effective nucléaire augmente).¹⁵

Le tableau ci-après donne les énergies de Slater (en eV) des orbitales atomiques s et p pour les éléments des trois premières lignes.

	H							He
1s	-13,6							-24,6
	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
2s	-5,4	-9,4	-14,7	-19,4	-25,6	-32,4	-40,1	-48,4
2p			-5,7	-10,7	-12,9	-15,9	-18,6	-21,6
	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
3s	-5,2	-7,6	-11,3	-15,0	-18,4	-20,9	-25,3	-29,2
3p			-6,0	-7,8	-9,8	-11,7	-13,7	-15,8

¹⁵ Toutefois il existe quelques exceptions liées à l'existence d'une plus forte répulsion entre électrons "appariés" (situés dans une même orbitale).

Les évolutions des rayons et énergies des OA de valence pour la deuxième période du tableau périodique sont représentées dans le schéma suivant :



On voit que l'écart énergétique existant entre orbitales 2s et 2p augmente très fortement sur une période.

3. Potentiel d'ionisation (PI)



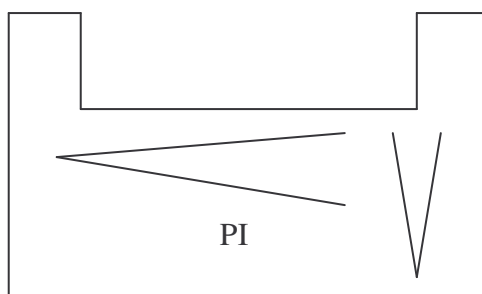
Le potentiel d'ionisation, noté PI, est défini par l'énergie qu'il faut fournir pour arracher un électron d'une couche de valence d'un atome à l'état gazeux et l'emmener à l'infini ($E = 0$). Cette quantité est positive car elle correspond à un processus endothermique.

$$\text{PI} = E(X^+) - E(X)$$

Le potentiel d'ionisation ne correspond pas exactement au niveau énergétique de l'OA occupée par l'électron de valence. En effet, le potentiel d'ionisation comprend à la fois l'énergie de l'OA qu'occupait l'électron avant d'être arraché mais également l'énergie nécessaire à la réorganisation électronique dans le cation formé. Dans l'ion X^+ , les constantes d'écran des électrons situés au même niveau que l'électron arraché sont modifiées. Toutefois, cette deuxième contribution est faible et on admettra, en première approximation, que le **PI correspond à l'énergie de l'OA dans laquelle est située l'électron susceptible d'être arraché (approximation de Koopmans).**

De manière générale, dans une période : plus Z est grand, plus l'énergie des orbitales de valence est faible et plus il est difficile d'arracher un électron de valence. Dans une même colonne, plus on descend, plus il est facile d'arracher un électron.

Soit en représentant la classification périodique de manière schématique :



4. Affinité électronique (AE)



L'affinité électronique, notée AE, traduit l'aptitude de l'élément à accepter un électron supplémentaire.

$$AE = E(X) - E(X^-)$$

5. Électronégativité

La majeure partie des réactions chimiques correspond à des échanges électroniques, et bon nombre de propriétés des molécules sont liées à des dissymétries dans la répartition des charges électriques. Il est donc essentiel de savoir si un atome a plutôt tendance à capter des électrons ou à en céder.

L'électronégativité est une notion qui permet de définir la tendance qu'a un atome à conserver des électrons dans son voisinage immédiat. Plusieurs méthodes ont été proposées afin d'évaluer l'électronégativité, grandeur difficile à quantifier.

L'échelle d'électronégativité de Mulliken est basée sur la moyenne des PI et AE, PI et AE étant exprimés eV.

$$\chi_{Mulliken} = \frac{1}{2}(PI + AE)$$

L'échelle d'électronégativité la plus utilisée est celle de Pauling qui la définit comme un critère empirique qui mesure la propension d'un atome à attirer vers lui la densité électronique au sein d'une molécule.

Les valeurs (nombre sans unité) données par Pauling pour les deux premières lignes sont les suivantes :

H							He
2,1							
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
1,0	1,5	2,0	2,5	3,1	3,5	4,1	

De manière générale, l'électronégativité augmente de gauche à droite dans une période et diminue du haut vers le bas dans une période.

