

# Modèle quantique de l'atome

N. TAVERNIER

# 1) Notions fondamentales de Physique quantique

## 1) Physique classique et Physique quantique

Bien que la Physique quantique soit applicable à tous les systèmes, la Physique classique constitue, dans de nombreuses situations, un modèle acceptable de description du monde.

Existe-t-il un critère permettant de savoir quand on peut utiliser la Physique classique et quand le recours à la Mécanique quantique est nécessaire ?

Ce rôle de critère peut être tenu par la constante de Planck,  $h$  qui est, en quelque sorte, la constante caractéristique des phénomènes quantiques.  $h$  est homogène à une «action», c'est-à-dire au produit d'une énergie par un temps ou d'une longueur par une quantité de mouvement, ou encore à un moment cinétique :  $h$  est le « quantum d'action », comme  $e$  est le quantum de charge. Si, dans un système, une variable homogène à une « action » est de l'ordre de grandeur de  $h$ , le recours à la Mécanique quantique est inévitable. Si, au contraire, les «actions» caractéristiques du système sont très supérieures à  $h$ , les lois de la Physique classique sont utilisables.

# 1) Notions fondamentales de Physique quantique

## 1) Physique classique et Physique quantique

Exemple :

L'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène a été déterminée expérimentalement, indépendamment de tout modèle d'atome :  $E = 13,6 \text{ eV}$ . D'autre part, l'étude de son spectre montre la présence de raies dont la longueur d'onde est voisine de  $0,6 \mu\text{m}$ .

La longueur d'onde  $\lambda$  d'une radiation, dans le vide, peut s'exprimer en fonction de sa fréquence  $\nu$  et de la célérité  $c$  de la lumière dans le vide par la relation :

$$c = \lambda \nu$$

Le quotient  $(1/\nu)$ , qui est homogène à un temps, représente la durée caractéristique d'un état énergétique de l'atome d'hydrogène. Utilisons cette durée pour former une « action »  $a$  caractéristique de ce système :

$$a = \frac{E}{\nu} = E \cdot \frac{\lambda}{c} = \frac{13,6 \times 1,6 \cdot 10^{-19} \times 0,6 \cdot 10^{-6}}{3 \cdot 10^8} \approx 4,3 \cdot 10^{-33} \text{ J} \cdot \text{s} \approx 6 \cdot h$$

Cette action est du même ordre de grandeur que  $h$  : l'atome d'hydrogène ne peut être étudié que dans le cadre de la Physique quantique !

# 1) Notions fondamentales de Physique quantique

## 2) Inégalités d'Heisenberg

En Mécanique classique qui traite du monde macroscopique, il est possible de déterminer simultanément la position et la vitesse d'une particule. Ce n'est pas le cas dans le monde submicroscopique : **toutes les grandeurs physiques du monde macroscopique ne sont pas observables simultanément dans le monde submicroscopique.** Il en est ainsi pour des grandeurs « conjuguées », c'est-à-dire dont le produit est homogène à une « action » : énergie et temps ; position et quantité de mouvement, ... De telles grandeurs sont dites « incompatibles » et sont soumises aux inégalités d'Heisenberg.

- Energie et durée :

Si un système a une durée de vie de l'ordre de  $\delta t$ , son énergie  $E$  est dispersée dans un intervalle de largeur  $\delta E$  tel que :

$$\delta E \cdot \delta t \geq \frac{h}{2\pi}$$

L'énergie d'un état n'est définie avec précision que si cet état a une durée de vie très longue, c'est-à-dire si cet état est très stable. La conséquence de cette limitation est que toutes les raies spectrales ont une certaine largeur.

# 1) Notions fondamentales de Physique quantique

## 2) Inégalités d'Heisenberg

- Position et quantité de mouvement :

Si une particule se trouve à la distance  $r$  de l'origine, à  $\delta r$  près, la norme de sa quantité de mouvement est dispersée dans un intervalle de largeur  $\delta p$  tel que :

$$\delta p \cdot \delta r \geq \frac{h}{2\pi}$$

La quantité de mouvement d'un système n'est définie avec précision que si le système, dans cet état, a une extension spatiale très grande.

# 1) Notions fondamentales de Physique quantique

## 3) Fonctions d'onde

### \* Définition :

À une particule en mouvement est associée une onde dont l'amplitude dépend des coordonnées d'espace et de temps de la particule, soit  $\Psi(x, y, z, t)$ .  **$\Psi$  est appelée fonction d'onde de la particule.**  $\Psi$  n'a pas de sens physique, mais contient toute l'information accessible concernant la particule.  $\Psi$  peut être une fonction complexe. Dans ce qui suit, nous ne considérerons que des systèmes stationnaires, c'est-à-dire des systèmes dont les caractéristiques sont indépendantes du temps  $t$ . Nous ne nous intéresserons donc qu'à la partie spatiale  $\Psi(M)$ , des fonctions d'onde.

# 1) Notions fondamentales de Physique quantique

## 3) Fonctions d'onde

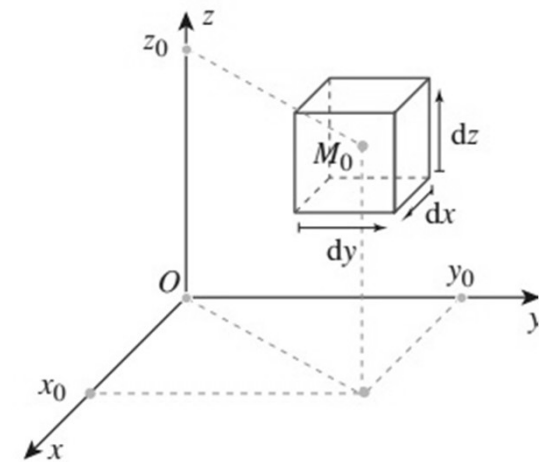
### \* Fonction d'onde et probabilité :

Considérons un point  $M_0$  de l'espace, repéré par  $(x_0, y_0, z_0)$ . Quelle est la probabilité de trouver la particule au voisinage du point  $M_0$ , c'est-à-dire à l'intérieur d'un petit cube de volume  $dx \cdot dy \cdot dz$ , centré sur  $M_0$  ?

Cette probabilité  $d^3P$  est, par définition :

$$d^3P = \Psi^*(x_0 y_0 z_0) \cdot \Psi(x_0 y_0 z_0) \cdot dx \cdot dy \cdot dz$$

- $\Psi^*$  représente la fonction complexe conjuguée de  $\Psi$  : elle est obtenue en changeant  $i$  en  $-i$  ; ( $i^2 = -1$ ).
- $dx \cdot dy \cdot dz$  représente l'élément de volume en coordonnées cartésiennes ; plus généralement, l'élément de volume centré sur le point  $M_0$  est noté  $d^3t(M_0)$ .
- La quantité  $\Psi^* \cdot \Psi$ , appelée carré de la norme, est homogène à une probabilité par unité de volume : elle représente **la densité de probabilité de présence de la particule** en  $M_0$ ,  $D(M_0)$



Élément de volume en coordonnées cartésiennes.

# 1) Notions fondamentales de Physique quantique

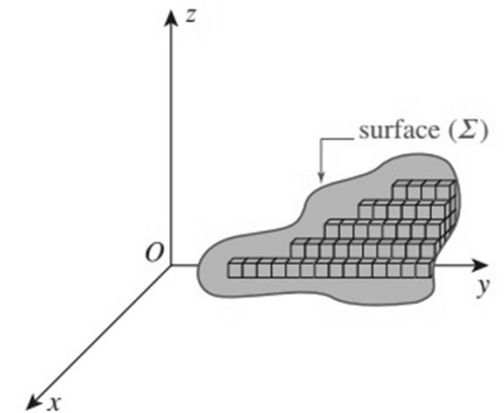
## 3) Fonctions d'onde

- Remarques :

Si  $\Psi$  est une fonction à valeurs réelles,  $\Psi^* \cdot \Psi$  n'est autre que  $\Psi^2$ .

La probabilité  $P(\tau)$  de trouver la particule dans un volume  $\tau$  se calcule par une intégrale portant sur le carré de la norme ; on dit pour cela que  $\Psi$  est de carré sommable :

$$P(\tau) = \iiint_{\tau} D(M) \cdot d^3P = \iiint_{\tau} \Psi^*(M) \cdot \Psi(M) \cdot d^3\tau(M)$$



Détermination de  $P(\tau)$ , la probabilité de trouver la particule dans un volume  $\tau$ .

La surface fermée ( $\Sigma$ ) délimite le volume  $\tau$ . On découpe  $\tau$  en une infinité de petits cubes élémentaires de volume  $d^3\tau$  et on somme les probabilités de présence dans chacun de ces petits cubes. On calcule ainsi une intégrale qui est triple, car il y a trois variables d'espace qui doivent parcourir chacune leur domaine de variation.



# 1) Notions fondamentales de Physique quantique

## 3) Fonctions d'onde

### \* Normation :

L'interprétation probabiliste de  $\Psi$  lui impose de vérifier certaines conditions : si nous étendons notre étude à l'univers entier, nous sommes certains d'y trouver la particule ; la probabilité de trouver la particule dans l'univers est égale à 1.  $\Psi$  doit donc vérifier la condition suivante, appelée condition de normation (ou de normalisation) :

$$\iiint_{\text{espace}} \Psi^* \cdot \Psi \cdot d^3\tau = 1$$

# 1) Notions fondamentales de Physique quantique

## 4) Équation aux valeurs propres de l'énergie d'un système stationnaire

Les fonctions d'onde  $\Psi$  sont solutions d'une équation appelée « équation de Schrödinger ». Nous allons seulement préciser la nature de cette équation.

\* Equation de Schrödinger :

L'équation de Schrödinger est l'équation fondamentale de la Physique quantique. Soit  $E$ , l'énergie totale du système (somme de l'énergie cinétique  $K$  et de l'énergie potentielle  $E_p$ ), cette équation s'écrit, sous forme symbolique :

$$\mathbf{H\Psi = E \cdot \Psi}$$

- $H$  représente un opérateur appelé hamiltonien, qui, appliqué à la fonction  $\Psi$ , la transforme en une autre fonction. L'expression de  $H$  dépend du système considéré, c'est-à-dire de la nature des interactions auxquelles est soumise la particule.
- $E \cdot \Psi$  représente le produit de la fonction  $\Psi$  par la valeur de l'énergie  $E$  associée à la fonction  $\Psi$ .

# 1) Notions fondamentales de Physique quantique

## 4) Équation aux valeurs propres de l'énergie d'un système stationnaire

Résoudre l'équation de Schrödinger consiste à déterminer les fonctions  $\Psi$  qui, après application de l'opérateur  $H$ , sont égales au produit de  $\Psi$  par le scalaire  $E$ . Ces fonctions sont appelées fonctions propres de l'opérateur hamiltonien ; les valeurs de  $E$ , qui leur sont associées, sont les valeurs propres de l'énergie du système.

### \* Quantification de l'énergie :

Les solutions de l'équation de Schrödinger sont des fonctions  $\Psi$  dépendant du paramètre  $E$ . Ces fonctions ne peuvent jouer le rôle de fonction d'onde que si elles possèdent certaines propriétés : elles doivent, par exemple, satisfaire à la condition de normation, ce qui n'est réalisé que pour certaines valeurs du paramètre  $E$ . L'énergie  $E$  du système ne peut donc prendre que certaines valeurs : **l'énergie du système est quantifiée.**

## 2) Modèle quantique de l'atome d'hydrogène

### 1) Fonction d'onde et énergies de l'atome d'hydrogène

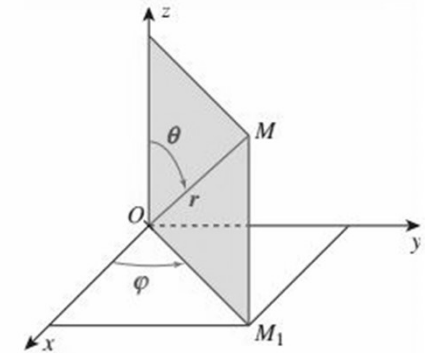
#### \* Mise en équation :

L'atome d'hydrogène est constitué par un proton et un électron en interaction. La masse du proton étant près de 2 000 fois celle de l'électron, on considère le proton comme fixe (approximation de Born-Oppenheimer) ; le référentiel ayant pour origine le noyau est donc considéré comme galiléen.

Les forces appliquées à l'électron de masse  $m_e$ , sont la force gravitationnelle (négligeable ici) et la force électrostatique qu'exerce sur lui le noyau.

L'atome d'hydrogène correspond aux états liés de ce système. Dans ce type d'état, proton et électron restent, en moyenne, au voisinage l'un de l'autre. L'espace est rapporté à un trièdre  $(O, x, y, z)$  dont l'origine coïncide avec la position du noyau. Pour un atome d'hydrogène isolé, l'espace est isotrope et la position des axes est parfaitement arbitraire. Comme d'autre part, l'énergie potentielle du système est d'origine électrostatique et ne fait intervenir que la distance noyau/électron, il est commode d'utiliser les coordonnées sphériques d'origine  $O$ .

La résolution de l'équation de Schrödinger pour ce système conduit à des fonctions d'onde  $\Psi$  dépendant des variables  $r, \theta$  et  $\varphi$ .



**Doc. 5** Présentation des coordonnées sphériques.

- La position du point  $M$  est repérée en coordonnées cartésiennes par le triplet  $(x, y, z)$ . On peut également utiliser le triplet  $(r, \theta, \varphi)$ , dans lequel  $\theta$  et  $\varphi$  sont des mesures d'angle alors que  $r$  est une distance :  $\theta = (Oz ; OM)$  ;  $\varphi = (Ox ; OM_1)$
- Pour couvrir l'espace entier, il suffit que  $r$  varie de  $0$  à  $+\infty$ ,  $\theta$  varie de  $0$  à  $\pi$  et  $\varphi$  varie de  $0$  à  $2\pi$ .

Les relations entre les coordonnées cartésiennes de  $M$  et ses coordonnées sphériques s'écrivent :

$$\begin{aligned}z &= r \cdot \cos \theta \\x &= r \cdot \sin \theta \cdot \cos \varphi \\y &= r \cdot \sin \theta \cdot \sin \varphi\end{aligned}$$

## 2) Modèle quantique de l'atome d'hydrogène

### 1) Fonction d'onde et énergies de l'atome d'hydrogène

#### \* Fonctions d'onde :

On pose a priori que  $\Psi(r, \theta, \varphi)$  est le produit de trois fonctions d'une seule variable chacune :

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \cdot \Theta(\theta) \cdot \Phi(\varphi)$$

- $R(r)$  est appelée partie radiale de  $\Psi$ , car elle ne dépend que de la variable  $r$ .
- Le produit  $\Theta(\theta) \cdot \Phi(\varphi)$ , souvent noté  $Y(\theta, \varphi)$ , est appelé partie angulaire de la fonction d'onde, car il ne dépend que des coordonnées angulaires  $\theta$  et  $\varphi$ .

#### Retour sur les nombres quantiques :

Le sens probabiliste de  $\Psi$  et les implications mathématiques qui en découlent (carré sommable, dérivabilité, détermination unique en chaque point de l'espace) imposent au choix des différentes fonctions  $R$ ,  $\Theta$  et  $\Phi$  des restrictions qui se traduisent par l'existence de paramètres, appelés nombres quantiques.

## 2) Modèle quantique de l'atome d'hydrogène

### 1) Fonction d'onde et énergies de l'atome d'hydrogène

- $\Phi(\varphi)$  qui dépend du nombre quantique magnétique  $m$  est notée  $\Phi_{ml}(\varphi)$ .
- $\Theta(\theta)$  qui dépend de  $|m_l|$  et du nombre quantique secondaire  $l$  est notée  $\Theta(\theta)_{|m_l|,l}$ .
- $R(r)$  qui dépend de  $l$  et du nombre quantique principal  $n$  est notée  $R_{n,l}(r)$ .

\* Rôle du nombre quantique principal  $n$  ; valeurs propres de l'énergie :

L'équation de Schrödinger fournit également les valeurs propres de l'énergie  $E$ . L'énergie du système, décrit par la fonction  $\Psi_{n,l,m}$  s'exprime par :

$$E_n = \frac{-m_e \cdot e^4}{8 \cdot \epsilon_0^2 \cdot h^2} \cdot \frac{1}{n^2}$$

**Le nombre quantique principal  $n$  quantifie l'énergie de l'atome d'hydrogène.**

## 2) Modèle quantique de l'atome d'hydrogène

### 1) Fonction d'onde et énergies de l'atome d'hydrogène

En utilisant le rayon de Bohr  $a_0$ , l'expression de  $E_n$  peut se mettre sous la forme :

$$E_n = \frac{-e^2}{8\pi \cdot \epsilon_0 \cdot a_0} \cdot \frac{1}{n^2} = \frac{-13,60}{n^2} \text{ (eV)}$$

\* Rôle des nombres quantiques  $l$  et  $m_l$  :

Soit un état de l'atome d'hydrogène décrit par la fonction propre  $\Psi_{n,l,m}$  d'énergie  $E_n$ . Parmi les grandeurs observables de cet atome, figure le moment cinétique (ou angulaire) de l'électron par rapport au noyau. Ce moment est défini par :

$$\vec{L} = \vec{r} \wedge m_e \cdot \vec{v}$$

On montre, en Mécanique quantique, que l'on ne peut connaître simultanément que la norme  $L$  et une de ses composantes : on choisit généralement sa composante sur l'axe des  $z$ , car l'axe des  $z$  conduit à des expressions simples en coordonnées sphériques, mais il s'agit là d'une simple commodité de calcul.

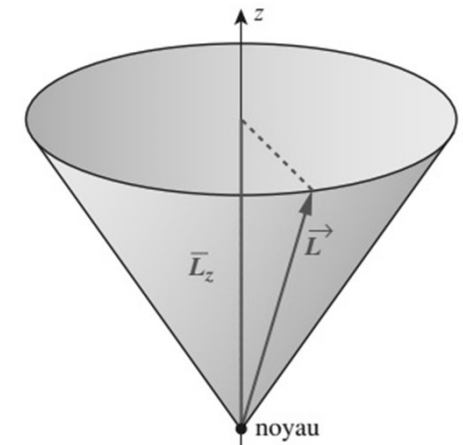
## 2) Modèle quantique de l'atome d'hydrogène

### 1) Fonction d'onde et énergies de l'atome d'hydrogène

Le nombre quantique secondaire quantifie la norme du moment cinétique  $\|\vec{L}\|$  ;  $m_l$ , nombre quantique magnétique, quantifie  $\overline{L_z}$ , composante de  $\vec{L}$  sur l'axe des z.

$$\|\vec{L}\| = \sqrt{\ell \cdot (\ell + 1)} \cdot \hbar$$

$$\overline{L_z} = m_l \cdot \hbar$$



Moment cinétique d'un électron décrit par la fonction  $\Psi_{n,1,1}$ .

$\ell = 1$ , donc :

$$\|\vec{L}\| = \sqrt{\ell \cdot (\ell + 1)} \cdot \hbar = \sqrt{2} \cdot \hbar$$

$m_\ell = 1$ , donc :

$$\overline{L_z} = m_\ell \cdot \hbar = 1 \cdot \hbar$$

Le vecteur  $\vec{L}$  n'est pas complètement déterminé : il est confondu avec l'une quelconque des génératrices du cône.



## 2) Modèle quantique de l'atome d'hydrogène

### 2) Ions hydrogénoïdes

Les systèmes hydrogénoïdes sont constitués par un noyau de charge  $+Z \cdot e$  et un seul électron. À l'exception de l'atome d'hydrogène, ce sont donc toujours des ions comme par exemple  $\text{He}^+$  ( $Z = 2$ ),  $\text{Li}^{2+}$  ( $Z = 3$ ) et  $\text{Be}^{3+}$  ( $Z = 4$ ).

Les états liés de ces systèmes sont alors décrits par des fonctions d'onde, solutions d'une équation de Schrödinger semblable, au facteur  $Z$  près, à celle de l'atome d'hydrogène.

$\Psi(r, \theta, \varphi)$  est le produit de trois fonctions d'une seule variable chacune :

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R_{n, \ell}(r) \cdot \Theta_{\ell, |m_{\ell}|}(\theta) \cdot \Phi_{m_{\ell}}(\varphi)$$

L'expression analytique des O.A. d'un ion hydrogénoïde se déduit de celle des orbitales de l'atome d'hydrogène en remplaçant  $a_0$  par  $a_0 / Z$ .

## 2) Modèle quantique de l'atome d'hydrogène

### 2) Ions hydrogénoïdes

Les valeurs propres de l'énergie sont multipliées par  $Z^2$  :

$$E_n = \frac{-m_e \cdot Z^2 \cdot e^4}{8 \cdot \epsilon_0^2 \cdot h^2} \cdot \frac{1}{n^2}$$

Soit :

$$E_n = -13,6 \cdot \frac{Z^2}{n^2} \text{ en eV}$$

**Pour une même valeur de  $n$ , l'électron d'un ion hydrogénoïde est donc plus fortement lié au noyau que celui de l'atome d'hydrogène.**

### 3) Etude des fonctions d'onde de l'atome d'hydrogène

#### 1) Expressions des orbitales de l'atome d'hydrogène

Le tableau ci-dessous donne les expressions de la partie radiale et de la partie angulaire de quelques orbitales de l'atome d'hydrogène. Les fonctions d'onde présentées sont bien sûr normées, c'est-à-dire satisfait à la relation :

$$\iiint_{\text{espace}} \Psi^2(M) \cdot d^3\tau(M) = 1$$

$n$	$\ell$	$R_{n, \ell}(r)$	$m_\ell$	$Y(\theta, \varphi)$	orbitale
1	0	$R_{1,0} = \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \cdot 2 e^{-\frac{r}{a_0}}$	0	$\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$	1 s
2	0	$R_{2,0} = \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \cdot \frac{1}{2\sqrt{2}} \cdot \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) \cdot e^{-\frac{r}{2a_0}}$	0	$\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$	2 s
2	1	$R_{2,1} = \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \cdot \frac{1}{2\sqrt{6}} \cdot \frac{r}{a_0} \cdot e^{-\frac{r}{2a_0}}$	0	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cdot \cos \theta$	2 p <sub>z</sub>
3	0	$R_{3,0} = \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \cdot \frac{1}{9\sqrt{3}} \cdot \left(6 - \frac{4r}{a_0} + \frac{4r^2}{9a_0^2}\right) \cdot e^{-\frac{r}{3a_0}}$	0	$\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$	3 s
3	1	$R_{3,1} = \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \cdot \frac{1}{9\sqrt{6}} \cdot \frac{2r}{3a_0} \left(4 - \frac{2r}{3a_0}\right) \cdot e^{-\frac{r}{3a_0}}$	0	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cdot \cos \theta$	3 p <sub>z</sub>
3	2	$R_{3,2} = \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \cdot \frac{1}{9\sqrt{30}} \cdot \frac{4r^2}{9a_0^2} \cdot e^{-\frac{r}{3a_0}}$	0	$\sqrt{\frac{5}{16\pi}} \cdot (3 \cos^2 \theta - 1)$	3 d <sub>z<sup>2</sup></sub>

Parties radiales et angulaires de quelques fonctions d'onde de l'atome d'hydrogène. Ces expressions font intervenir le rayon de Bohr  $a_0 = 52,9$  pm.

### 3) Etude des fonctions d'onde de l'atome d'hydrogène

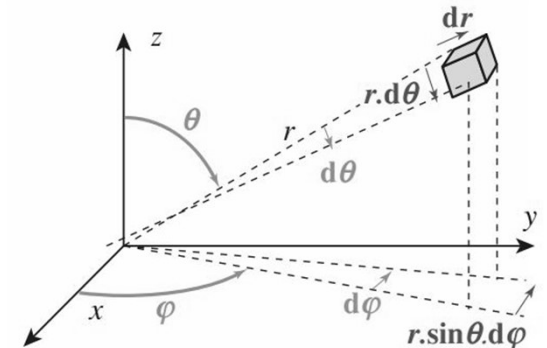
#### 1) Expressions des orbitales de l'atome d'hydrogène

En coordonnées sphériques, l'élément de volume  $d^3\tau$  (M), centré sur le point  $M(r, \theta, \varphi)$ , a pour expression  $d^3\tau (M) = r^2 \cdot dr \cdot \sin \theta \cdot d\theta \cdot d\varphi$  ; la condition de normation s'écrit alors :

$$\int_0^{\infty} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \mathbf{R}^2(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{Y}^2(\theta, \varphi) \cdot \mathbf{r}^2 \cdot \mathbf{dr} \cdot \mathbf{sin} \theta \cdot \mathbf{d\theta} \cdot \mathbf{d\varphi} = \mathbf{1}$$

Les constantes figurant dans  $R(r)$  et  $Y(\theta, \varphi)$  ont été choisies pour que  $R(r)$  et  $Y(\theta, \varphi)$  satisfassent séparément à la condition de normation ; donc :

$$\int_0^{\infty} R^2(r) \cdot r^2 \cdot dr = 1 \quad \text{et} \quad \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} Y^2(\theta, \varphi) \cdot \sin \theta \cdot d\theta \cdot d\varphi = 1$$



### 3) Etude des fonctions d'onde de l'atome d'hydrogène

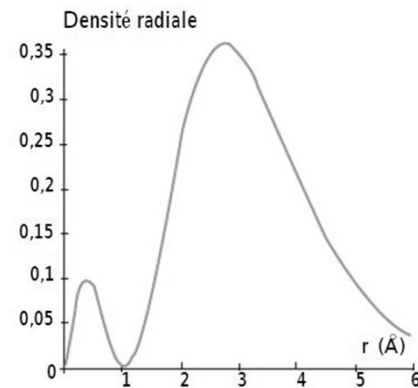
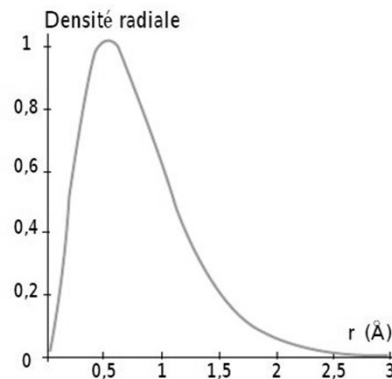
#### 2) Densité radiale de probabilité de présence électronique

Elle est mathématiquement définie comme suit :

$$D_r = R_{n,l}^2(r) \cdot r^2$$

Et donne la probabilité de présence de l'électron entre  $r$  et  $r + dr$  quels que soient les angles  $\varphi$  et  $\theta$ .

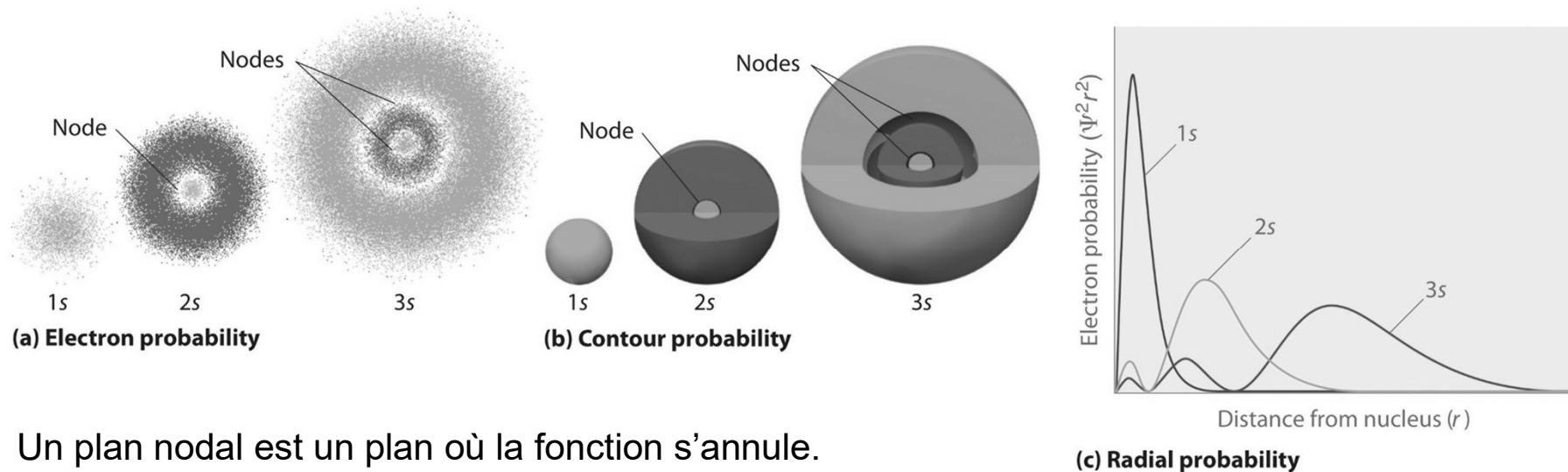
Les graphiques ci-dessous donnent, respectivement, l'évolution de  $D_r$  en fonction de  $r$  pour une orbitale 1s ( $R_{1,0}^2(r) \cdot r^2$ ) et 2s ( $R_{2,0}^2(r) \cdot r^2$ ) :



### 3) Etude des fonctions d'onde de l'atome d'hydrogène

#### 2) Densité radiale de probabilité de présence électronique

La partie radiale est de symétrie sphérique et ne privilégie aucune direction de l'espace (isotrope). Elle détermine la distance moyenne de l'électron au noyau qui augmente avec le nombre quantique  $n$ . On dit que les fonctions sont de plus en plus diffuses quand  $n$  croît, ou de moins en moins contractées. On voit également que ces figures rendent possible la détermination du « rayon » d'une orbitale correspondant à la valeur de  $r$  pour laquelle  $D_r$  est maximale.



Un plan nodal est un plan où la fonction s'annule.

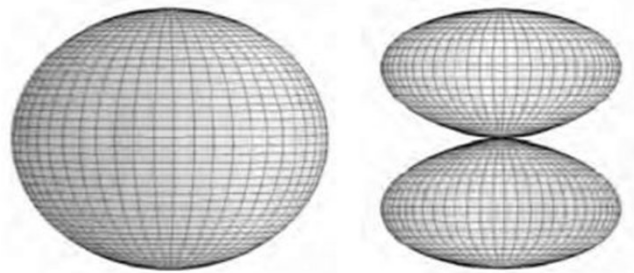
### 3) Etude des fonctions d'onde de l'atome d'hydrogène

#### 3) Densité angulaire de probabilité de présence électronique

Elle est mathématiquement définie comme suit :

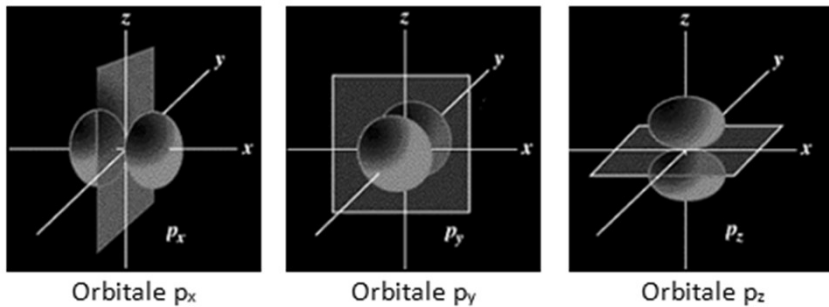
$$D_a = Y_{l, ml}^2(\theta, \varphi) \cdot \sin \theta \cdot d\theta \cdot d\varphi$$

et donne la probabilité de présence de l'électron quelle que soit la valeur de  $r$  pour des angles  $\theta$  et  $\varphi$  fixés. Ce résultat permet de juger des directions de l'espace où il est le plus probable de trouver l'électron : ceci est essentiel pour le chimiste, puisque les angles de valence en découlent. Les propriétés directionnelles des fonctions d'onde peuvent être mises en évidence par une représentation polaire de  $Y_{l, ml}^2$ . Ci-dessous sont représentées les densités angulaires des orbitales  $s$   $Y_{0,0}^2$  et  $Y_{1,0}^2$  respectivement :



### 3) Etude des fonctions d'onde de l'atome d'hydrogène

#### 3) Densité angulaire de probabilité de présence électronique



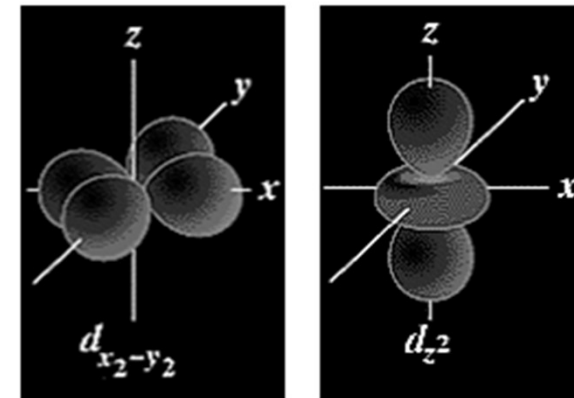
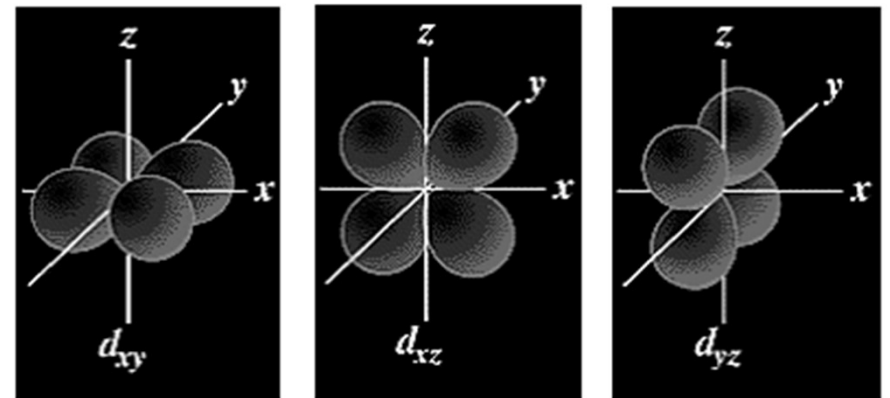
L'orbitale p est formée de 2 lobes centrés sur un axe commun. Il y a 3 orbitales p,  $p_x$  suivant l'axe des x,  $p_y$  suivant l'axe des y et  $p_z$  suivant l'axe des z.

**Chacune des orbitales p admet un des axes de coordonnées pour axe de révolution.**

Trois orbitales d comportent 4 lobes qui se développent dans les plans bissecteurs des quadrants : ( $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ).

Les deux autres orbitales d sont centrées sur les axes :

- $d_{x^2-y^2}$  suivant les axes x et y,
- $d_{z^2}$  a 2 lobes centrés sur l'axe z et possède un petit volume torique dans le plan xOy.



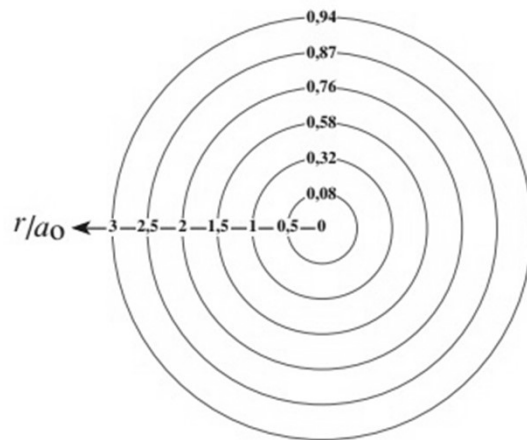


### 3) Etude des fonctions d'onde de l'atome d'hydrogène

#### 4) Surface d'isodensité

L'ensemble des points de l'espace où  $D(M)$  prend une valeur constante est une surface appelée surface d'isodensité de probabilité. En donnant à  $D(M)$  différentes valeurs, on peut tracer, sur le même graphique, différentes surfaces d'isodensité.

On peut indiquer, pour chacune de ces surfaces, la valeur correspondante de  $D = \Psi^2$ , mais il est plus parlant d'utiliser  $\iiint_{\tau} \Psi^2 \cdot d^3\tau$ , c'est-à-dire la probabilité de trouver l'électron à l'intérieur du volume  $\tau$  délimité par la surface considérée.

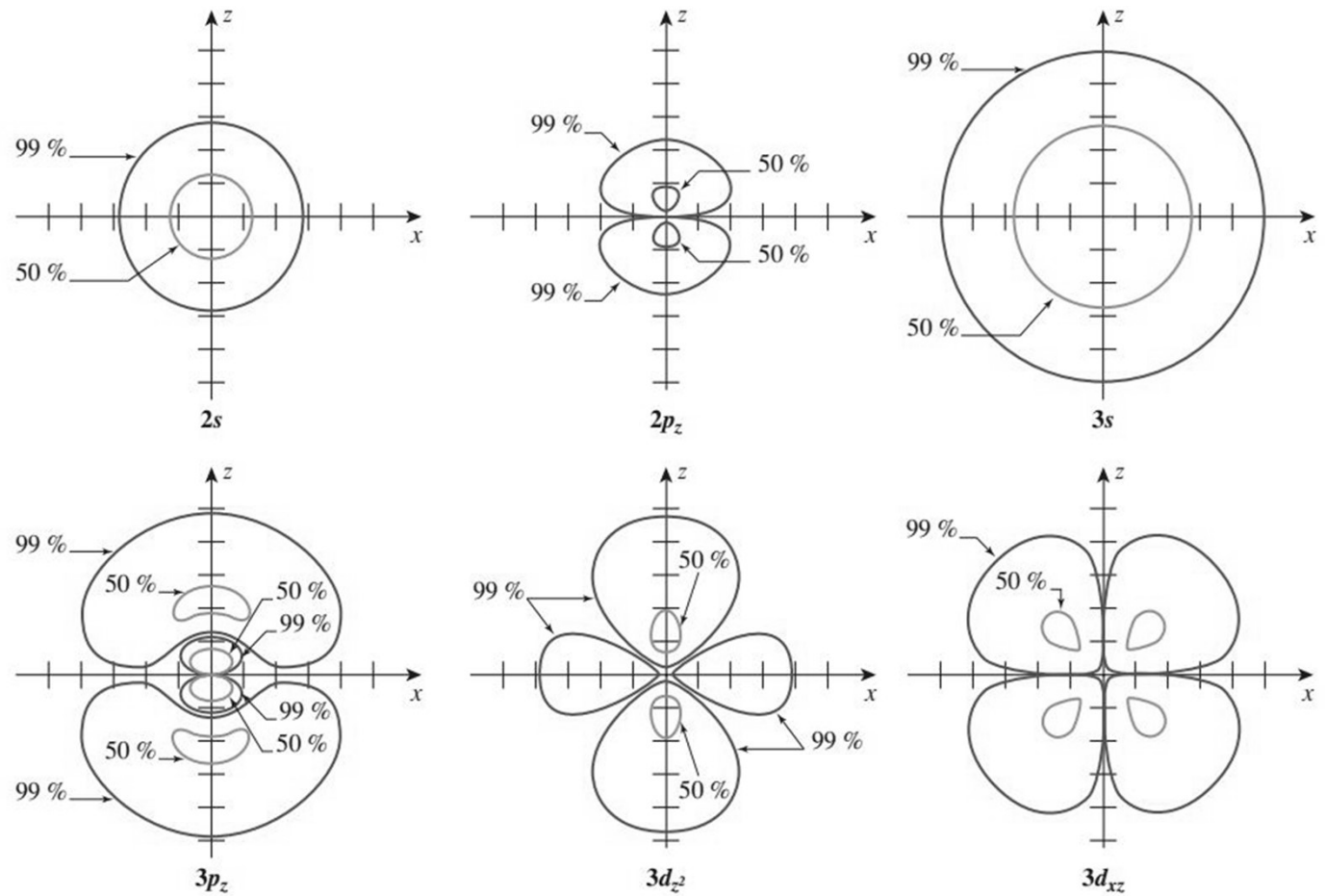


Les surfaces d'isodensité de l'orbitale 1s sont des sphères concentriques, représentées ici par leur méridienne. La valeur indexant la sphère de rayon  $r$  est égale à la probabilité de présence de l'électron à l'intérieur de cette sphère.

### 3) Etude des fonctions d'onde de l'atome d'hydrogène

#### 4) Surface d'isodensité

Le document ci-contre fournit la méridienne des surfaces d'isodensité de probabilité telles que la probabilité de trouver l'électron à l'intérieur du volume  $\tau$  délimité par la surface considérée, soit respectivement de 50 % et de 99 %. Cette représentation met bien en évidence que l'extension spatiale d'une O.A. de nombre quantique  $n$  croît quand  $n$  croît.



### 3) Etude des fonctions d'onde de l'atome d'hydrogène

#### 5) Conclusion

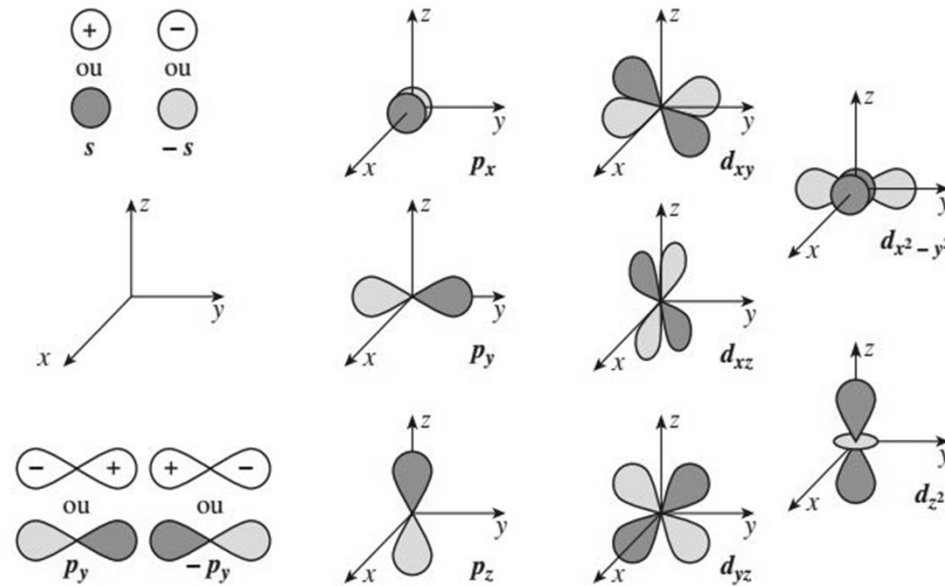
Les éléments du système mis en évidence sur les orbitales dont le nombre quantique principal  $n$  est égal à 1 ou 2, se retrouvent pour les orbitales de  $n$  supérieur. En particulier, quel que soit  $n$  :

- Les O.A. de type  $s$  possèdent la symétrie sphérique.
- Les O.A. de type  $p$  possèdent la symétrie cylindrique autour de chacun des axes de coordonnées, et admettent un plan d'antisymétrie passant par le centre et orthogonal à l'axe de révolution. La densité de probabilité est maximale le long de l'axe de révolution.
- Les O.A. de type  $d$  admettent  $O$  comme centre de symétrie : – pour les O.A.  $d_{xy}$ ,  $d_{zx}$  et  $d_{yz}$  une densité de probabilité maximum est observée le long des bissectrices principales des plans correspondants ; – pour l'orbitale  $d_{x^2-y^2}$ , ce maximum est situé le long des axes  $Ox$  et  $Oy$  ; – pour l'orbitale  $d_{z^2}$ , ce maximum est situé le long de l'axe  $Oz$ .

### 3) Etude des fonctions d'onde de l'atome d'hydrogène

#### 5) Conclusion

En pratique, on rappelle les propriétés de symétrie des O.A. par une représentation très simplifiée : on dessine l'aspect de la surface indicatrice des variations de  $Y^2(\theta, \varphi)$  et l'on indique, dans chaque région, le signe de  $Y(\theta, \varphi)$ . On utilise souvent, pour indiquer ce signe, la convention suivante : les zones où la fonction d'onde est positive sont ombrées, celles où elle est négative sont claires.



## 4) Cas des atomes polyélectroniques

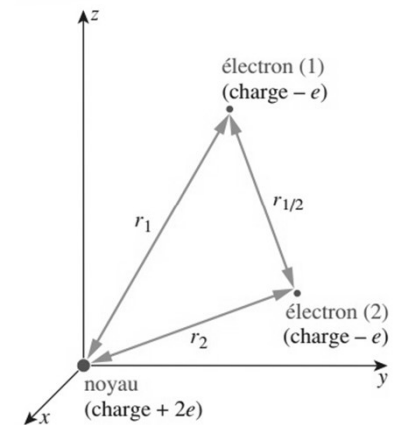
### 1) Position du problème

L'atome polyélectronique le plus simple est l'atome d'hélium ( $Z = 2$ ). Dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer, le noyau est considéré comme parfaitement localisé. La fonction d'onde  $\Psi$  qui décrit ce système dépend des coordonnées des 2 électrons ; la position de l'électron  $i$  est repérée par le triplet  $(r_i, \theta_i, \varphi_i)$  ou  $(x_i, y_i, z_i)$ .  $\Psi$  est donc une fonction de six variables :

$$\Psi(r_1, \theta_1, \varphi_1, r_2, \theta_2, \varphi_2)$$

L'énergie potentielle  $E_p$  du système se compose de trois termes :

- énergie potentielle d'interaction électrostatique de l'électron (1), de charge  $-e$ , avec le noyau de charge  $+2e$  ;
- énergie potentielle d'interaction électrostatique de l'électron (2), avec le noyau ;
- énergie potentielle d'interaction électrostatique de l'électron (1) avec l'électron (2).



Repérage des distances dans l'atome d'hélium.

L'énergie potentielle électrostatique fait intervenir les trois distances  $r_1$ ,  $r_2$  et  $r_{1/2}$  :

$$E_p = \frac{-2e^2}{4\pi \cdot \epsilon_0} \cdot \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) + \frac{e^2}{4\pi \cdot \epsilon_0 \cdot r_{1/2}}$$

## 4) Cas des atomes polyélectroniques

### 2) Approximation monoélectronique ou orbitale

Dans l'atome d'hélium, le terme  $\frac{+e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{r_{1/2}}$ , qui traduit la répulsion interélectronique, interdit la résolution exacte de l'équation de Schrödinger.

Si l'on néglige la répulsion entre électrons, on suppose que les positions des 2 électrons ne sont pas corrélées : la probabilité de trouver l'électron (1) au voisinage d'un point  $M_1$  est totalement indépendante de celle de trouver l'électron (2) au voisinage d'un point  $M_2$ . Or la probabilité de réalisation de 2 événements indépendants est le produit des probabilités de chacun d'eux. Donc la fonction d'onde décrivant le comportement des deux électrons non corrélés peut être considérée comme le produit de deux fonctions, l'une décrivant le comportement de l'électron (1) et l'autre, celui du comportement de l'électron (2) :

$$\Psi(r_1, \theta_1, \varphi_1, r_2, \theta_2, \varphi_2) = \chi(r_1, \theta_1, \varphi_1) \cdot \chi(r_2, \theta_2, \varphi_2)$$

$\chi$  désigne une fonction d'onde décrivant le comportement d'un seul électron : c'est une fonction monoélectronique, encore appelée orbitale.

## 4) Cas des atomes polyélectroniques

### 2) Approximation monoélectronique ou orbitale

#### A retenir :

L'approximation qui consiste à considérer la fonction d'onde d'un ensemble d'électrons comme le produit de fonctions d'onde ne décrivant chacune qu'un seul électron est connue sous le nom d'approximation monoélectronique ou orbitale. Chacune des fonctions d'onde monoélectronique, fonction des seules coordonnées d'espace, est appelée orbitale atomique.

## 4) Cas des atomes polyélectroniques

### 3) Notion d'effet écran

Négliger complètement la répulsion entre électrons est une approximation très grossière. Afin d'améliorer la description du système, on modifie l'expression de l'énergie potentielle monoélectronique en tenant compte du fait suivant : chaque électron est soumis à l'action du champ attractif du noyau, mais aussi à celle du champ répulsif des autres électrons ; ce champ répulsif a, en moyenne, la symétrie sphérique.

Tout se passe, en première approximation, comme si un électron était soumis à l'action d'un noyau dont le nombre de charge n'est plus  $Z$  mais  $(Z - \sigma)$ , où  $\sigma$  est une constante, appelée constante d'écran, qui représente l'effet moyen exercé par les autres électrons. Le nombre  $(Z - \sigma)$  noté  $Z^*$  est appelé nombre de charge effectif (ou charge effective) ;  $\sigma$  et donc  $Z^*$  dépendent de l'électron considéré.

Le calcul des constantes d'écran peut se faire grâce aux règles semi-empiriques de Slater



## 4) Cas des atomes polyélectroniques

### 4) Résultats de l'approximation monoélectronique

- Fonctions d'onde monoélectroniques « hydrogénoïdes »

Dans le cadre de l'approximation monoélectronique avec effet d'écran, les fonctions d'onde  $\chi$  sont « hydrogénoïdes », c'est-à-dire de même type que les orbitales de l'atome d'hydrogène : chacune de ces fonctions  $\chi$  est égale au produit d'une partie radiale et d'une partie angulaire :

- la partie angulaire  $Y(\theta, \varphi)$  est identique à celle déterminée pour l'atome d'hydrogène et dépend de deux nombres quantiques  $\ell$  et  $m_\ell$  ;
- la partie radiale  $R_{n,\ell}(r)$  est modifiée, par rapport à l'atome d'hydrogène, de façon à tenir compte de la charge du noyau et de l'effet d'écran.  $R_{n,\ell}(r)$  dépend des nombres quantiques  $n$  et  $\ell$ .

## 4) Cas des atomes polyélectroniques

### 4) Résultats de l'approximation monoélectronique

- Diagramme énergétique

Dans les ions hydrogénéoïdes comme dans l'atome d'hydrogène, l'énergie des O.A. ne dépend que du nombre quantique principal  $n$  :

$$E_n = \frac{-Z^2 \cdot e^2}{8\pi \cdot \epsilon_0 \cdot a_0} \cdot \frac{1}{n^2}$$

Pour un système hydrogénéoïde, une valeur du nombre quantique principal  $n$  correspond à  $n^2$  fonctions orbitales différentes, mais de même énergie  $E_n$ . Dans un système hydrogénéoïde, les états d'énergie  $E_n$  sont  $n^2$  fois dégénérés. Pour une même valeur de  $n$ , l'électron d'un ion hydrogénéoïde est plus fortement lié au noyau que celui de l'atome d'hydrogène.

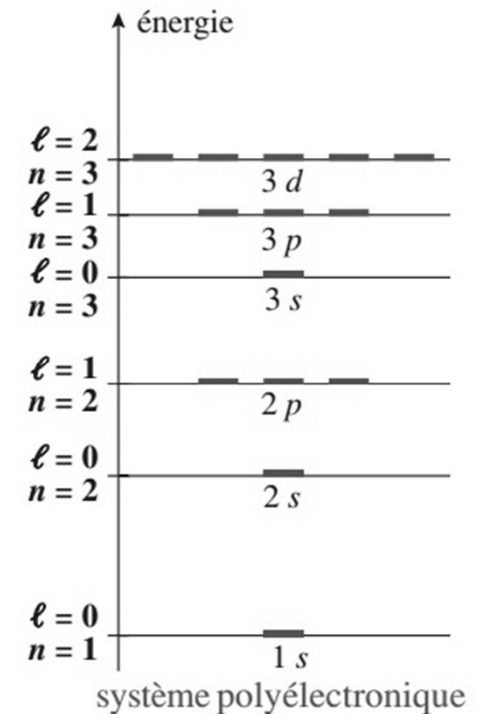
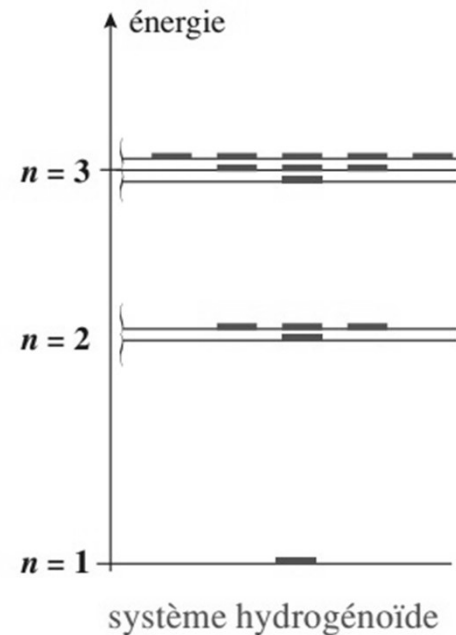
Dans les systèmes polyélectroniques, l'introduction de l'effet d'écran a pour conséquence que l'énergie d'une fonction monoélectronique dépend de  $n$  et de  $\ell$ .

## 4) Cas des atomes polyélectroniques

### 4) Résultats de l'approximation monoélectronique

Ceci provoque la levée partielle de la dégénérescence des états énergétiques de l'atome : seules les O.A. ayant les mêmes valeurs de  $n$  et de  $\ell$  restent dégénérées (les trois O.A.  $np$  ou les cinq O.A.  $nd$ , par exemple).

L'expérience montre que, pour tous les atomes, les cinq orbitales de plus basses énergies se classent selon l'ordre :  $E_{1s} < E_{2s} < E_{2p} < E_{3s} < E_{3p}$ . Les écarts énergétiques se réduisent quand  $n$  croît et l'ordre énergétique des O.A. dépend alors de l'atome considéré.



## 5) Le spin de l'électron

### 1) Le spin d'une particule

Un certain nombre de faits, expérimentaux et théoriques, comme les spectres de raies des métaux alcalins, l'expérience de STERN et GERLACH ..., ont montré que la description de l'état d'une particule élémentaire grâce à une fonction d'onde portant uniquement sur les coordonnées d'espace ne permet pas de rendre compte des phénomènes observés. Pour interpréter ces phénomènes, il faut admettre que les particules possèdent un moment cinétique intrinsèque ou moment de spin (ou plus simplement spin)  $\vec{S}$ , exactement comme elles possèdent une masse ou une charge électrique.

Le spin ne possède pas d'équivalent en Physique classique, mais on admet que le vecteur  $\vec{S}$  obéit aux mêmes règles que le moment cinétique orbital  $\vec{L}$  : seules la norme et une composante de ces vecteurs peuvent être connues et chacune de ces grandeurs est quantifiée.

$$\|\vec{S}\| = \sqrt{s(s+1)\hbar} \quad \overline{S_z} = m_s \cdot \hbar$$

Avec  $m_s$  variant par saut d'unité entre  $-s$  et  $+s$ .

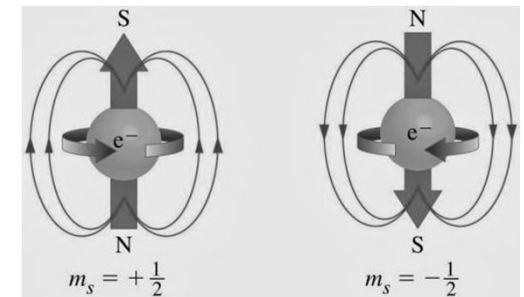
## 5) Le spin de l'électron

### 1) Le spin d'une particule

$s$  est appelé nombre quantique de spin ; il est déterminé par la nature de la particule considérée. Pour une particule de nature donnée,  $\vec{S}$  a donc toujours le même module ; selon la nature de la particule,  $s$  peut être entier ou demi entier, positif ou nul :

$s$	0	1/2	1	3/2
particule	noyau $^4\text{He}$	électron ; proton ; neutron ; noyau $^3\text{He}$	photon noyau $^2\text{H}$ noyau $^{14}\text{N}$	noyau $^{11}\text{B}$ noyau $^{39}\text{K}$

$m_s$  est appelé nombre quantique magnétique de spin et varie, par saut d'une unité, entre  $-s$  et  $+s$  ;  $m_s$  détermine l'orientation du vecteur  $\vec{S}$  par rapport à l'axe des  $z$ .



## 5) Le spin de l'électron

### 2) Le spin de l'électron et fonction d'onde

Puisque l'électron a un spin  $s$  égal à  $1/2$ , le nombre quantique de spin  $m_s$  ne peut prendre que deux valeurs :  $+ 1/2$  et  $- 1/2$ .  $s$  étant le même pour tous les électrons, le vecteur  $\vec{S}$  ne dépend que de  $m_s$ .

Une fonction d'onde décrivant l'état d'un électron par ses coordonnées d'espace et son spin est appelée une spin-orbitale : c'est le produit d'une O.A. monoélectronique  $\chi$  par une fonction de spin. Comme il n'existe que deux états de spin possibles, il n'existe donc que deux fonctions propres de spin, souvent notées  $\alpha$  et  $\beta$ , correspondant respectivement à  $m_s = + 1/2$  et  $m_s = - 1/2$ .

$\chi$  est déterminée par les trois nombres quantiques  $(n, \ell, m_\ell)$  ; la fonction de spin est déterminée par le seul nombre quantique  $m_s$ .

Dans un atome, une spin-orbitale est parfaitement spécifiée par la donnée du quadruplet  $(n, \ell, m_\ell, m_s)$ .

## 5) Le spin de l'électron

### 3) Le principe d'exclusion de Pauli

Enoncé du principe :

Dans un système de fermions (particules possédant un spin demi-entier), deux particules ne peuvent pas être dans le même état.

Ce principe s'applique donc aux électrons :

Deux électrons d'un même système (atome, molécule, cristal...) ne peuvent être décrits par la même spin-orbitale.

On retrouve ainsi la formulation classique du Principe d'exclusion de Pauli pour un atome : deux électrons d'un même atome ne peuvent avoir leurs 4 nombres quantiques identiques :  $(n, \ell, m_\ell, m_s)$ .

Si deux électrons sont décrits par une même orbitale, leurs fonctions de spin sont nécessairement différentes : une même orbitale ne peut décrire, au maximum, que deux électrons dont les nombres quantiques magnétiques de spin  $m_s$  ont des valeurs opposées ( $m_s = + 1/2, m_s = - 1/2$ ) ; on dit que ces électrons ont leurs spins appariés.

## 6) Le modèle de Slater

### 1) Constante d'écran

La constante d'écran  $\sigma_i$ , traduit l'effet moyen exercé, sur le  $i$ -ième électron, par les autres électrons : si dépend bien sûr de l'orbitale occupée par l'électron considéré.

Un électron interne n'est pratiquement pas « écranté » par les électrons externes. En revanche, un électron externe est fortement écranté par les électrons internes.

Les règles de Slater sont des règles empiriques permettant de calculer, pour les différents électrons d'un atome, la constante d'écran  $\sigma_i$  et la charge effective  $Z_i^* = (Z - \sigma_i)$ , agissant sur le  $i$ -ième électron.



## 6) Le modèle de Slater

### 2) Calcul de la charge effective

#### Règles de Slater :

1) On établit d'abord la configuration électronique en ordonnant les O.A. par les valeurs croissantes de  $n$ , puis on répartit les O.A. en plusieurs groupes :

(1s) ; (2s, 2p) ; (3s, 3p) ; (3d) ; (4s, 4p) ; (4d) ; (4f) ; (5s, 5p) ; (5d) ...

2) La constante d'écran  $\sigma_i$  de l'électron occupant l'O.A. ci donnée, est obtenue en additionnant les facteurs d'écran  $\sigma_{j \rightarrow i}$  traduisant l'« écrantage » exercé par les autres électrons. Les facteurs d'écran  $\sigma_{j \rightarrow i}$  se calculent avec les conventions suivantes :

- Pour un électron occupant une O.A. 1s, l'écrantage créé par l'autre électron 1s correspond à un facteur d'écran  $\sigma_{j \rightarrow i}$  égal à 0,30.

## 6) Le modèle de Slater

### 2) Calcul de la charge effective

- Pour un électron occupant une O.A. ns ou np, l'écrantage créé par un électron situé dans une O.A. de nombre quantique principal  $n'$  correspond à un facteur d'écran  $\sigma_{j \rightarrow i}$  tel que :

électron $i$ \ électron $j$	1s	ns, np	nd, nf
$n' < n - 1$	–	1	1
$n' = n - 1$	–	0,85	1
$n' = n$	0,30	0,35	0,35
$n' > n$	0	0	0

- Pour un électron occupant une O.A. nd ou nf, l'écrantage créé par un électron du même groupe correspond à un facteur d'écran  $\sigma_{j \rightarrow i} = 0,35$ , et à un facteur d'écran  $\sigma_{j \rightarrow i} = 1$  pour tous les électrons se trouvant dans les groupes inférieurs.

## 6) Le modèle de Slater

### 2) Calcul de la charge effective

Exemple : Calculer les constantes d'écran des différents électrons de l'atome de silicium ( $Z = 14$ ) et les charges effectives correspondantes.

Sa CEF est :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$

- Un électron 1s n'est écranté que par l'autre électron 1s :  $\sigma_{1s} = 0,30$  donc  $Z^* = Z - \sigma_{1s} = 13,7$
- Un électron 2s ou 2p est écranté par les deux électrons 1s et par les sept autres électrons 2s ou 2p :  $\sigma_{2s} = \sigma_{2p} = 2 \times 0,85 + 7 \times 0,35 = 4,15$  donc  $Z^* = Z - \sigma_{2s} = 9,85$
- Un électron 3s ou 3p est écranté par les deux électrons 1s, les huit électrons 2s ou 2p et les trois autres électrons 3s ou 3p :  $\sigma_{3s} = \sigma_{3p} = 2 \times 1 + 8 \times 0,85 + 3 \times 0,35 = 9,85$  donc  $Z^* = Z - \sigma_{3s} = 4,15$

L'effet d'écran est considérable puisque les électrons externes sont soumis à une charge effective qui est inférieure au 1/3 de la charge réelle du noyau de silicium !

## 6) Le modèle de Slater

### 2) Calcul de la charge effective

Il est possible de calculer de cette manière la charge effective ressentie par les électrons de valence des différents atomes :

$n = 1$	H : 1,0								He : 1,70
$n = 2$	Li : 1,30	Be : 1,95	B : 2,60	C : 3,25	N : 3,90	O : 4,55	F : 5,20	Ne : 5,85	
$n = 3$	Na : 2,20	Mg : 2,85	Al : 3,50	Si : 4,15	P : 4,80	S : 5,45	Cl : 6,10	Ar : 6,75	
$n = 4$	K : 2,20	Ca : 2,85	Ga : 5,00	Ge : 5,65	As : 6,30	Se : 6,95	Br : 7,60	Kr : 8,25	
$n = 5$	Rb : 2,20	Sr : 2,85	In : 5,00	Sn : 5,65	Sb : 6,30	Te : 6,95	I : 7,60	Xe : 8,25	

Pour des O.A. de valence ayant le même nombre quantique  $n$ , la charge effective  $Z^*$  ressentie par les électrons de valence croît avec  $Z$ .

Chaque fois que le nombre quantique principal des O.A. de valence augmente d'une unité en passant de  $n$  à  $n + 1$ ,  $Z^*$  décroît brusquement car les facteurs d'écran des électrons des couches  $n$  et  $(n - 1)$  augmentent brusquement.

## 6) Le modèle de Slater

### 3) Aspect énergétique

#### a) Energie orbitalaire

Par analogie avec les ions hydrogénéoïdes, SLATER a proposé d'associer, à une O.A. de nombres quantiques  $n$  et  $\ell$ , une énergie  $\varepsilon$  appelée énergie orbitalaire et définie par :

$$\varepsilon(n, \ell) = -13,6 \left( \frac{Z^*(n, \ell)}{n^*} \right)^2 \text{ en eV}$$

La quantité  $n^*$  est appelée nombre quantique apparent et se détermine à partir de  $n$ .

$n$	1	2	3	4	5	6
$n^*$	1,0	2,0	3,0	3,7	4,0	4,2

Mais, contrairement au cas des hydrogénéoïdes,  $\varepsilon(n, \ell)$  ne caractérise pas une O.A. En effet, l'écrantage et donc  $Z^*$  varie avec la configuration électronique et il en est de même de  $\varepsilon$ .

## 6) Le modèle de Slater

### 3) Aspect énergétique

*Exemple :*

Comparons l'énergie orbitale de l'O.A.  $3p$  pour l'atome de silicium dans deux configurations différentes :

- À l'état fondamental, la configuration est :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ .

$$Z^*_{3s} = Z^*_{3p} = 14 - 9,85 = 4,15, \text{ donc } \epsilon_{3s} = \epsilon_{3p} = -13,6 \times \left(\frac{4,15}{3}\right)^2 = -26,0 \text{ eV.}$$

- Soit l'état excité de configuration :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1 3d^1$ .

$$Z^*_{3s} = Z^*_{3p} = 14 - 9,5 = 4,50, \text{ donc } \epsilon_{3s} = \epsilon_{3p} = -13,6 \times \left(\frac{4,50}{3}\right)^2 = -30,6 \text{ eV.}$$

L'énergie orbitale totale d'un atome ou d'un ion monoatomique dans une configuration donnée est la somme des énergies orbitales des électrons du système. Cette énergie n'a pas de signification physique : **seules les différences d'énergie orbitale entre deux états ont un intérêt et peuvent être reliées à des grandeurs expérimentales.**

## 6) Le modèle de Slater

### 3) Aspect énergétique

#### b) Vérification de la règle de Klechkowski

Rappel de la règle :

Dans un atome polyélectronique, l'ordre de remplissage des O.A. (caractérisées par les nombres quantiques  $(n, \ell)$ ) est celui pour lequel la somme  $(n + \ell)$  croît. Quand deux sous-couches ont la même valeur pour la somme  $(n + \ell)$ , la sous-couche qui est occupée la première est celle dont le nombre quantique principal  $n$  est le plus petit.

Les calculs d'énergie orbitale confirment la règle empirique de Klechkowski.

## 6) Le modèle de Slater

### 3) Aspect énergétique

Exemple avec le potassium :

$$\varepsilon_{4s} < \varepsilon_{3d}$$

Ce qui confirme la règle de Klechkowski

Considérons l'atome de potassium ( $Z = 19$ ). D'après la règle de Klechkowski, l'état fondamental de l'atome de potassium correspond à la configuration :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$  ; la configuration  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1$  correspond à un état excité.

Les deux états ont la même configuration électronique de cœur : l'écrantage des O.A. de cœur est donc le même et l'énergie orbitale des O.A. de cœur aussi. Pour comparer les énergies orbitales de ces deux configurations, il suffit de comparer les énergies orbitales de leurs O.A. externes  $\varepsilon_{4s}$  et  $\varepsilon_{3d}$ .

Calculons les charges effectives correspondantes, puis les énergies.

- Un électron  $4s$  est écranté par les deux électrons  $1s$ , les huit électrons  $2s$  ou  $2p$  et les huit électrons  $3s$  ou  $3p$  :

$$\sigma_{4s} = (2) + (8) + (8 \times 0,85) = 16,8 ; Z^*_{4s} = 19 - 16,8 = 2,2 ; n^* = 3,7$$

$$\text{D'où : } \varepsilon_{4s} = -13,6 \times \left(\frac{2,2}{3,7}\right)^2 = -4,81 \text{ eV}$$

- Un électron  $3d$  est écranté par les mêmes électrons, mais le facteur d'écran est 1 pour chacun d'eux :

$$\sigma_{3d} = 18 ; Z^*_{3d} = 19 - 18 = 1 ; n^* = 3$$

$$\text{D'où : } \varepsilon_{3d} = -13,6 \times \left(\frac{1}{3}\right)^2 = -1,51 \text{ eV}$$



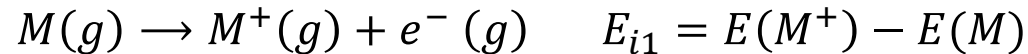
## 6) Le modèle de Slater

### 3) Aspect énergétique

#### c) Energie d'ionisation

Rappel :

L'énergie de première ionisation  $E_{i1}$  d'un atome est l'énergie minimale à fournir pour arracher un électron à l'atome gazeux, à l'état fondamental. Elle correspond au processus :



Cette énergie peut être déterminée expérimentalement.

L'électron arraché est le moins lié à l'atome ; il appartient à la dernière sous couche occupée dans l'état fondamental. Dans le cas de l'atome d'hydrogène, ou d'un ion hydrogénoïde, l'énergie minimale à fournir pour arracher l'électron est égale à l'opposé de l'énergie de l'O.A. occupée par l'électron : il faut ainsi fournir 13,6 eV pour ioniser l'atome d'hydrogène à l'état fondamental.

## 6) Le modèle de Slater

### 3) Aspect énergétique

Dans les atomes polyélectroniques, le problème est plus complexe car les électrons restant dans l'ion peuvent se réarranger.  $E_{i1}$  dépend de 2 facteurs :

- l'énergie de l'orbitale qu'occupait l'électron arraché ;
- la réorganisation électronique instantanée qui se produit dans le cation formé. Cette réorganisation provient de la diminution de la constante d'écran pour les électrons dont le nombre a diminué d'une unité.

Les règles de Slater permettent de calculer l'énergie d'ionisation d'un atome ou d'un ion en faisant la différence des énergies orbitales de l'entité finale et de l'entité initiale ; elles permettent également de déterminer la configuration la plus stable de l'ion qui se forme.

Il est possible de définir, et de mesurer, les énergies d'ionisation successives d'un atome. Ces énergies sont de plus en plus élevées, mais la croissance n'est pas régulière et reflète l'organisation en couches du cortège électronique de l'atome.

## 6) Le modèle de Slater

### 3) Aspect énergétique

Le cas des éléments du bloc d est intéressant :

Alors que les dernières orbitales occupées dans l'atome sont, conformément à la règle de Klechkowski, les O.A.  $(n-1)d$ , la formation des cations correspondants correspond toujours au départ des électrons de l'O.A.  $ns$ .

Cette particularité peut être retrouvée à partir des énergies orbitales.

## 6) Le modèle de Slater

### 4) Rayon atomique

#### a) Rayon d'une orbitale

La probabilité  $dP(r)$  de trouver l'électron à la distance  $r$  du noyau, entre deux sphères concentriques de rayons infiniment voisins  $r$  et  $r + dr$  est donnée par :

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

La quantité  $dP(r) / dr$ , homogène à une densité de probabilité par unité de longueur, est la densité radiale de probabilité, notée  $D_r(r)$ .

$$\frac{dP(r)}{dr} = D_r(r) = R^2(r) \cdot r^2$$

Par convention, le rayon  $r$  d'une orbitale est la plus grande valeur finie de  $r$  pour laquelle la densité radiale de probabilité,  $D_r(r)$ , est maximale. On a alors :

$$\left( \frac{dD_r(r)}{dr} \right)_{r=\rho} = 0$$

## 6) Le modèle de Slater

### 4) Rayon atomique

SLATER a proposé une expression approchée de la partie radiale des fonctions monoélectroniques que l'on utilise pour calculer le rayon de l'orbitale, caractérisée par les nombres quantiques  $n$  et  $\ell$  :

$$R_{n,\ell}(r) = A \left( \frac{r}{a_0} \right)^{n-1} \exp \left( \frac{-Z^* \cdot r}{n \cdot a_0} \right)$$

où  $A$  est une constante de normation.

On en déduit l'expression du rayon de Slater de l'orbitale,  $\rho(n, \ell)$  :

$$\rho(n, \ell) = \left( \frac{n^2}{Z^*(n, \ell)} \right) a_0 \quad \text{avec } a_0 = 52,9 \text{ pm}$$

## 6) Le modèle de Slater

### 4) Rayon atomique

$\rho(n, \ell)$  est d'autant plus petit que  $Z^*$  est grand et que  $n$  est petit. Dans un atome donné, le rayon des orbitales augmente lorsque l'on passe des orbitales internes aux orbitales externes, à la fois parce que  $n$  augmente et que  $Z^*$  diminue.

Le rayon d'une orbitale de valence est beaucoup plus grand que celui des orbitales de cœur.

### b) Rayon atomique, rayon ionique

Par convention, le rayon  $\rho$  atomique d'un atome (ou le rayon ionique  $\rho$  d'un ion) est le rayon de ses orbitales de valence.

Ainsi défini, le rayon atomique représente la distance la plus probable entre le noyau et les électrons les plus externes.

## 6) Le modèle de Slater

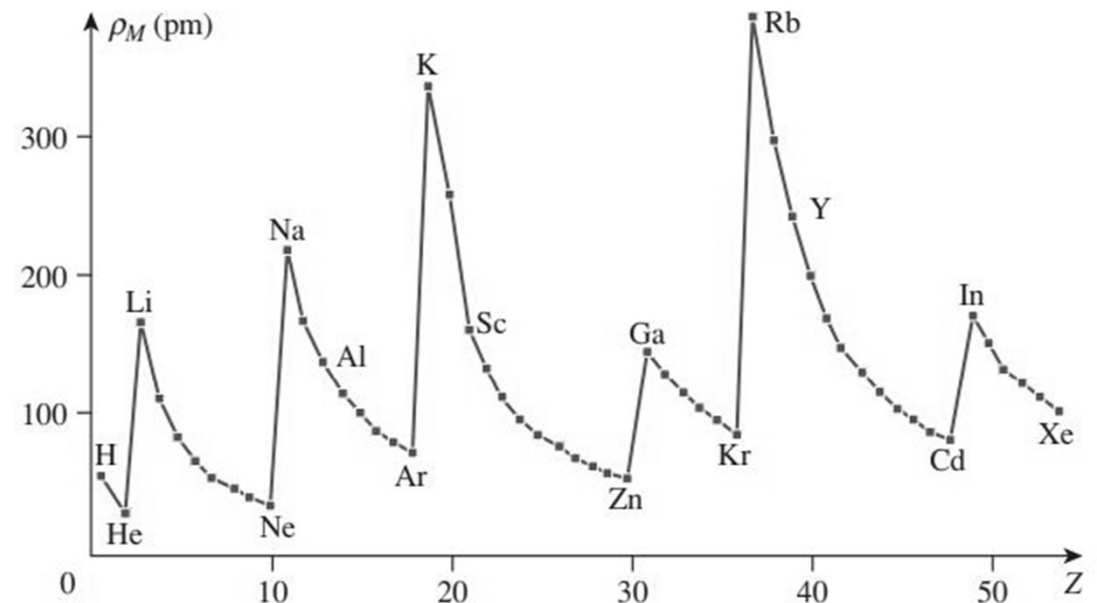
### 4) Rayon atomique

Les variations pseudo-périodiques du rayon atomique peuvent être interprétées à partir de la formule de définition :

$$\rho(n, \ell) = \left( \frac{n^2}{Z^*(n, \ell)} \right) a_0$$

Le long d'une période,  $n$  reste constant tandis que  $Z$  et donc  $Z^*$  augmentent.

La diminution régulière du rayon atomique sur une période est due à l'augmentation de la charge effective  $Z^*$  ressentie par les électrons de valence.



Quand on passe d'une période à l'autre,  $n$  augmente d'une unité tandis que  $Z^*$  diminue fortement puisque les facteurs d'écran des électrons internes augmentent brusquement.

La brusque augmentation du rayon atomique lors du changement de période est due essentiellement à la diminution de la charge effective  $Z^*$  ressentie par les électrons de valence.