

Chapitre 5 : Systèmes à plusieurs électrons

1/Hamiltonien d'un atome a plusieurs électrons

L'hamiltonien \hat{H} d'un atome de numéro atomique Z ayant n électrons s'écrit en unités atomiques et avec les notations classiques

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2}_{\hat{T}_{elec}} - \underbrace{\sum_{i=1}^n \frac{Z}{r_i}}_{\hat{V}_{Ze}} + \underbrace{\sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}}}_{\hat{V}_{ee}} = \sum_{i=1}^n \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} + \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} \right)$$

\hat{T}_{elec} représente l'énergie cinétique des électrons,

\hat{V}_{Ze} représente l'énergie potentielle électrostatique noyau-électron

\hat{V}_{ee} représente l'énergie potentielle électrostatique électron-électron.

- La condition $i < j$ dans la dernière somme est nécessaire pour ne pas compter deux fois les interactions électroniques avec les termes en r_{ij} et r_{ji} .

2/La fonction d'onde pour plusieurs particules

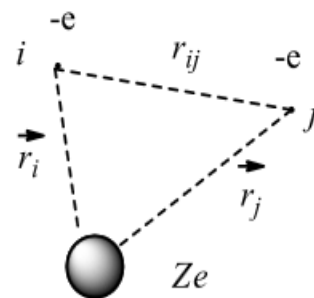
Les solutions de l'équation de Schrödinger indépendante du temps sont des états quantiques décrivant simultanément les électrons. Ils sont décrits mathématiquement par une fonction d'onde "poly électronique" dépendant des coordonnées d'espace (Z électrons). Par souci de simplification, on la note en ne gardant que les numéros des électrons :

$$\Psi(1, 2, \dots, Z)$$

Exemple cas d'hélium:

Dans le cas de l'atome d'hélium, seuls deux électrons sont présents soit $i = 1$ et $j = 2$; on pose: $r_{12} = r$.

$$\hat{H}' = -\frac{1}{2} \Delta(1) - \frac{1}{2} \Delta(2) - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r}$$



$$\left(-\frac{1}{2}\Delta_1 - \frac{1}{2}\Delta_2 - \frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2} + \frac{1}{r}\right)\psi(1,2) = E \psi(1,2)$$

En raison de la complexité de l'opérateur hamiltonien, qui couple le mouvement des électrons, il n'y a pas de solution analytique connue de l'équation de Schrödinger correspondante. On recherche donc des solutions approchées qui ne soient pas seulement mathématiques mais portent en elles des concepts utiles au chimiste et applicables quelle que soit la nature de l'atome considéré.

3/Théorème des électrons indépendants (approximation orbitale)

L'approximation orbitale consiste justement à ne pas tenir compte de l'interaction électron-électron et à ne considérer donc que l'interaction entre électron et noyau. En d'autres termes, on fait comme si les électrons « ne se voyaient pas » entre eux. Le hamiltonien du système est donc la somme des hamiltoniens monoélectroniques

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{i=1}^n \hat{h}_i$$

Les fonctions propres des h_i sont connues; ce sont les orbitales hydrogénoïdes


L'approximation orbitale consiste à exprimer la fonction d'onde ψ , solution de l'équation de Schrödinger limitée à l'hamiltonien électronique H décrit plus haut, par un produit de fonctions dépendantes chacune des coordonnées d'un seul électron:

$$\Psi(1,2,\dots,n) = \psi_1(1)\psi_2(2)\dots\psi_n(n)$$

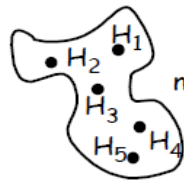
Approximation des électrons indépendants

- * H séparé en une somme d'hamiltoniens monoélectroniques H_i
- * Energie totale = somme des énergies des électrons E_i

H



→



n-électrons = n hamiltoniens

Exemple pour deux électrons : cas de l'hélium (Z=2).

L'équation de Schrödinger peut être explicitée dans le cas de l'hélium (Z=2). En négligeant l'interaction électron-électron, la fonction d'onde $\psi(1,2)$ est une fonction des variables d'espace définissant la position de deux points représentant les électrons **1** et **2**. On peut donc écrire, en utilisant les unités atomiques :

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta_1 - \frac{1}{2}\Delta_2 - \frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2}\right)\psi(1,2) = E \psi(1,2)$$

$$\psi(1,2) = \Phi(1) \cdot \Phi(2)$$

Où $\Phi(1)$ et $\Phi(2)$ vérifient les deux équations suivantes :

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta_1 - \frac{2}{r_1}\right)\Phi(1) = E_1 \Phi(1)$$

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta_2 - \frac{2}{r_2}\right)\Phi(2) = E_2 \Phi(2)$$

L'énergie totale de ce système est $E = E_1 + E_2$

Remarque : plus de détaille dans le TD pour mieux comprendre

4/Principe de Pauli (spin, Spin orbitale)

Pour l'instant, les électrons sont représentés par l'orbitale qui les décrit et donc par trois nombres quantiques (n, l, m). Il faut ajouter un quatrième nombre quantique pour pouvoir les décrire complètement : m_s , le *nombre quantique magnétique de spin*. Pour une particule de spin S on a $-S \leq m_s \leq +S$ (par pas de 1). Le spin de l'électron vaut $S = 1/2$, et donc $m_s = \pm 1/2$.

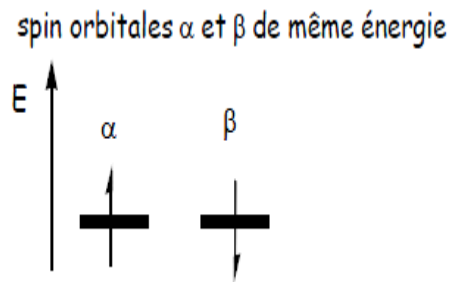
On appelle l'électron :

- α un électron ayant $m_s = +1/2$ (représenté par une flèche vers le haut \uparrow).
- β un électron ayant $m_s = -1/2$ (représenté par une flèche vers le bas \downarrow).

Si on veut décrire complètement de façon mathématique un électron, on utilise une (*spin-orbitale*)

Le Spin-orbitale permet de préciser l'orientation du spin. On peut donc définir deux types de spin-orbitale :

- un spin-orbitale de type $\Psi_{n,l,m,\alpha}$
- un spin-orbitale de type $\Psi_{n,l,m,\beta}$

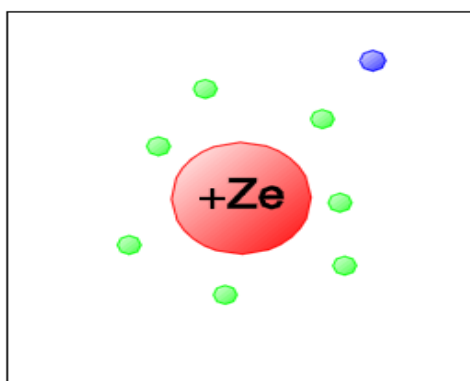


Règle de Hund: pour une sous-couche donnée, la configuration électronique de plus basse énergie est obtenue en plaçant un maximum d'électrons de même spin (même valeur de m_s) dans des orbitales différentes (cf Principe d'exclusion de Pauli), avant d'apparier des électrons de spins opposés (valeurs de m_s opposées).

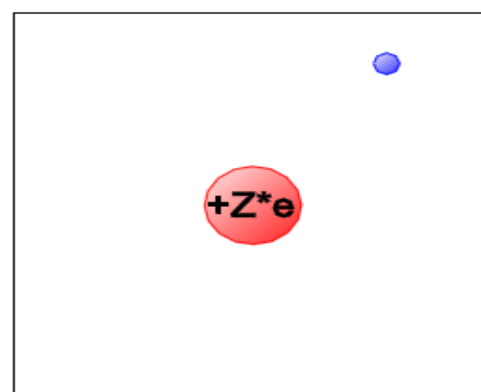


4/Règles empiriques de Slater

Le modèle de **Slater** prend en compte l'effet des autres électrons en considérant que ces électrons forment comme un nuage autour du noyau et diminuent donc un peu la charge ressentie par l'électron considéré (électron bleu sur la Figure ci-dessous) .



(a) Atome polyélectronique



(b) Modélisation de Slater

On appelle cet effet l'écantage. C'est particulièrement vrai pour les électrons de valence qui sont séparés du noyau par les électrons de cœur ou de manière générale pour les électrons n qui sont plus éloignés du noyau que les électrons $(n - 1)$.

Slater a donc proposé de considérer que l'électron étudié voit un noyau de charge $Z^* < Z$

$$Z^* = Z - \sigma$$

Où σ est appelé *constante d'écran*

$$\sigma = \sum_i \sigma_i$$

Les σ_i peuvent se calculer à l'aide de règles empiriques qui sont résumées 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

Exemples de calculs de charges effectives

1. Charge effective d'un électron externe de l'azote

L'azote ${}^7\text{N}$ a pour configuration électronique : $1s^2 2s^2 2p^3$. On peut l'écrire sous la forme : $(1s)^2 (2s, 2p)^5$.

Un électron de la couche externe (2s, 2p) a donc comme électrons d'écran :

- 4 électrons (s, p) de la couche n : $\sigma_i = 0,35$,
- 2 électrons s de la couche $n-1$: $\sigma_i = 0,85$.
- On en déduit :
 - $\sigma = (2 \cdot 0,85) + (4 \cdot 0,35) = 3,10$
- Donc la charge effective :
 - $Z^* = Z - \sigma = 7 - 3,1 = 3,9$

Rayons atomique

Le rayon d'un atome isolé n'est pas défini. Dans la théorie des OM l'électron n'est pas localisé avec précision. Sa probabilité de présence n'est nulle qu'à l'infini. On utilise: Le rayon de l'orbitale. Il est généralement défini comme le rayon le plus probable de la couche de valence ou rayon de l'orbitale de valence. Dans le cadre de ce modèle, on peut estimer le rayon d'une orbitale atomique :

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

Exemple : Le rayon de l'orbitale de valence du Si_{14} ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$) est 115 pm

OA 1s	n=1	$Z^* = 13,7$	$r_{1s} = 3,87$ pm
OA 2s et 2p	n=2	$Z^* = 9,85$	$r_{2s} = r_{2p} = 21,5$ pm
OA 3s et 3p	n=3	$Z^* = 4,15$	$r_{3s} = r_{3p} = 114,7$ pm

Ce rayon est souvent appelé **rayon atomique**.

Energie

Pour un atome non-hydrogénoïde, chaque électron contribue à une énergie de :

$$E_i = -13,6 \cdot \frac{Z_i^{*2}}{n_i^2}$$

L'énergie totale de l'atome est la somme de la contribution de chaque électron : $E = \sum_i E_i$

L'énergie électronique d'un atome ou d'un ion est la somme des énergies des électrons des orbitales de ce système, et seules les différences énergétiques auront une signification physique ici (calcul d'une énergie d'ionisation par exemple).

n^* est un grandeur empirique on appelle le **nombre quantique apparent**. Il n'est pas toujours utilisé, mais permet de se rapprocher des résultats expérimentaux (une deuxième grandeur empirique qu'on peut ajuster).

A partir de $n = 4$, on diminue donc la valeur prise pour le nombre quantique principal, et on utilise n^* . n^* se trouve selon n avec la correspondance :

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

Exemple : Calcul de l'énergie de l'atome de lithium

Le lithium ${}^3\text{Li}$ a pour configuration électronique $1s^2 2s^1$. L'électron $2s$ a pour charge effective :

$$Z_1^* = 3 - (2 \cdot 0,85) = 1,3$$

Son énergie est : $E_1 = - 13,6 \cdot 1,3^2 / 2^2 = - 5,75 \text{ eV}$

Un des électrons $1s$ a pour charge effective :

$$Z_2^* = 3 - (1 \cdot 0,30) = 2,7$$

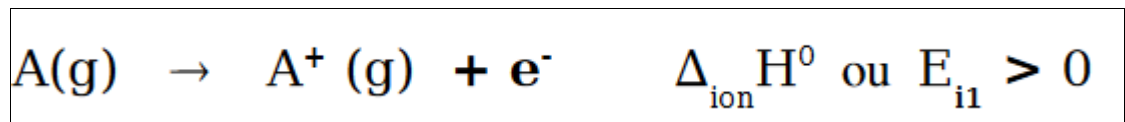
Son énergie est : $E_2 = - 13,6 \cdot 2,65^2 / 1^2 = - 99,14 \text{ eV}$.

L'énergie totale est donc :

$$E = E_1 + 2 \cdot E_2 = -2,65 - 2 \cdot 99,14 = - 200,94 \text{ eV}$$

Energie d'ionisation

L'énergie de 1ère ionisation est l'énergie minimale qu'il faut fournir à l'atome à l'état gazeux, pour arracher un électron de l'état fondamental.



Pour l'hydrogène et l'ion hydrogénite, l'énergie nécessaire pour arracher l'électron est égale à l'opposé de l'énergie de l'OA occupée par l'électron. Il faut fournir 13,60 eV pour ioniser l'atome d'hydrogène à l'état fondamental. Pour les atomes polyélectroniques, E_{i1} dépend:

- de l'énergie de l'orbitale qu'occupe l'électron
- de la réorganisation électronique dans le cation formé et donc de la constante d'écran.

L'énergie d'ionisation peut être calculée:

$$E_{i1} = E_{A+} - E_A$$

E_A = énergie [de Slater] des Z électrons de l'atome

E_{A+} = énergie [de Slater] des $(Z-1)$ électrons de l'ion $A+$