

Chapitre V

Les atomes polyélectroniques

L'état du nuage électronique dans les atomes peut être décrit de manière approchée dans le cadre d'un modèle faisant appel aux orbitales atomiques. La forme de ces orbitales atomiques s'adapte pour tenir compte de la répulsion entre les électrons. L'état du nuage s'analyse en terme de configurations électroniques qui sont les modes d'affectation des électrons aux orbitales. Les règles de remplissage régissent l'établissement de la configuration de l'état fondamental des atomes. Elles forment le fondement de la classification périodique des éléments.

I. L'équation de Schrödinger pour plusieurs électrons

Pour un atome neutre de numéro atomique Z , on considère, de la même manière que pour les atomes hydrogénoïdes, l'hamiltonien décrivant les Z électrons dans le champ du noyau portant Z charges $+e$, supposé fixe et au centre du référentiel atomique. La présence de plusieurs électrons gravitant autour du noyau conduit à un opérateur couplé qui décrit non seulement les effets cinétiques et d'interaction attractive avec le noyau, mais aussi *les effets de répulsion entre électrons* qui dépendent des positions simultanées de deux particules :

$$\hat{H}_{cl} = \underbrace{\sum_{\mu=1}^Z \left(-\frac{1}{2} \Delta_{\mu} - \frac{Z}{r_{\mu}} \right)}_{\text{termes hydrogénoïdes}} + \underbrace{\sum_{\mu=1}^{Z-1} \sum_{\nu=1}^Z \frac{1}{r_{\mu\nu}}}_{\text{termes de couplage}} \quad (\text{en u.a.})$$

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 "polyélectronique" dépendant des coordonnées d'espace et de spin des Z électrons, soit $4Z$ coordonnées. Par souci de simplification, on la note en ne gardant que les numéros des électrons :

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

II. Le modèle orbitalaire

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. On se place alors dans le cas des modèles orbitalaires pour lesquels les fonctions d'onde sont construites à partir de fonctions à un seul électron (les orbitales).

On peut retrouver l'inspiration de ces modèles orbitalaires si on néglige les termes d'interaction entre électrons (*modèle des électrons indépendants*). L'hamiltonien électronique pour N électrons indépendants s'écrit alors comme une somme d'opérateurs hydrogénoïdes

découplés agissant sur des variables distinctes. On note cet hamiltonien approché $\hat{H}_0$ pour le distinguer de l'opérateur exact :

$$\hat{H}_0 = \sum_{\mu=1}^N \left(-\frac{1}{2} \Delta_{\mu} - \frac{Z}{r_{\mu}} \right) = \sum_{\mu=1}^N \hat{h}_{\mu}$$

Les fonctions propres des $\hat{h}_{\mu}$ sont connues; ce sont les *spin-orbitales hydrogénoides* :

$$\chi_{n_i, l_i, m_i, m_{s_i}}(\mu) = \chi_i(\mu) = \phi_i(\mu) \cdot \xi_i(\mu)$$

μ représente les coordonnées spatiales ou de spin de l'électron μ .

$\phi_i(\mu)$ est l'orbitale, fonction des coordonnées d'espace de l'électron μ .

$\xi_i(\mu) = \alpha$ ou β est la fonction de spin.

Les spin-orbitales hydrogénoides constituent les "briques" qui vont permettre de construire la fonction d'onde totale des électrons de l'atome. Une fonction propre de $\hat{H}_0$ peut en effet s'écrire sous la forme d'un produit de spin-orbitales :

$$\Psi(1, 2, \dots, N) = \prod_{\mu=1}^N \chi_{\mu}(\mu)$$

Démonstration dans le cas de deux électrons :

$$\hat{H}_0 = \hat{h}_1 + \hat{h}_2$$

En tirant parti du fait que $\hat{h}_1$ ne porte que sur les fonctions des coordonnées de l'électron 1 et $\hat{h}_2$ sur celles de l'électron 2, il vient :

$$\begin{aligned} (\hat{h}_1 + \hat{h}_2) \chi_i(1) \cdot \chi_j(2) &= \hat{h}_1 \chi_i(1) \cdot \chi_j(2) + \hat{h}_2 \chi_i(1) \cdot \chi_j(2) \\ &= \chi_j(2) \hat{h}_1 \chi_i(1) + \chi_i(1) \hat{h}_2 \chi_j(2) \\ &= \chi_j(2) \varepsilon_i \chi_i(1) + \chi_i(1) \varepsilon_j \chi_j(2) \\ &= (\varepsilon_i + \varepsilon_j) \chi_i(1) \cdot \chi_j(2) \end{aligned}$$

Le produit des spin-orbitales est donc bien fonction propre de $\hat{h}_1 + \hat{h}_2$.

Dans ce modèle simplifié, il suffit de décrire chaque électron par une spin-orbitale pour obtenir l'énergie totale électronique qui est la somme des énergies des spin-orbitales (que l'on obtient exactement comme pour les ions hydrogénoides).

On pourrait généraliser pour un système comportant N électrons ; la fonction d'onde serait alors le produit de N spin-orbitales. Ce résultat est caractéristique des particules indépendantes sans interactions mutuelles pour lesquelles il est légitime de trouver que *l'énergie totale est simplement la somme d'énergies individuelles*.

On obtient là un modèle très simple, dans lequel il suffit de choisir un jeu de spin-orbitales pour décrire les électrons de l'atome et de bâtir le produit de ces fonctions pour obtenir l'état quantique qui décrit mathématiquement le nuage électronique.

Evidemment, ce modèle simpliste conduit à un très mauvais accord avec l'expérience sur les niveaux d'énergie des atomes polyélectroniques. Prenons le cas du niveau fondamental de l'hélium dans sa configuration $1s^2$. Si on utilise l'orbitale hydrogénoïde $1s$ de He^+ et son énergie, $E = 2\varepsilon_{1s} = -Z^2 = 4,0$ u.a., alors que l'énergie exacte vaut 2,904 u.a. On commet donc une erreur d'environ 1.1 u.a. soit presque 30 eV ! On ne peut donc pas utiliser les orbitales hydrogénoïdes et l'opérateur hamiltonien $\hat{H}_0$ si l'on veut un accord quantitatif avec l'expérience. Une telle erreur est d'autant plus grave qu'elle est supérieure à l'ordre de grandeur des énergies de liaison chimique.

Le modèle des électrons indépendants pêche par le fait qu'il néglige les termes d'interaction répulsive entre les électrons. Ces termes dépendent simultanément des coordonnées de deux électrons, ce qui signifie qu'il y a une influence réciproque d'une des particules sur l'autre et qu'en conséquence, les électrons ne se meuvent pas indépendamment les uns des autres.

Ce modèle permet néanmoins d'appréhender de manière intuitive les bases de la construction d'une fonction d'onde polyélectronique à partir des spin-orbitales hydrogénoïdes, monoélectroniques.

Cependant, même en négligeant les interactions entre électrons, la fonction d'onde ne peut se présenter sous une forme aussi simple. Il faut en effet, tenir compte de la propriété d'indiscernabilité des électrons, qui impose un certain nombre de contraintes sur l'expression de la fonction d'onde.

III. Fonctions d'onde polyélectroniques : contraintes nécessaires

III.1. Antisymétrie

Indiscernabilité des électrons

Considérons deux particules quantiques de même type (numérotées 1 et 2) se croisant à l'intérieur d'un volume dont la dimension est de l'ordre de Δx^3 , où Δx est l'incertitude quantique sur la position des particules. A l'intérieur de ce volume, il est donc impossible d'identifier chacune des deux particules. A l'issue de cette rencontre les deux particules continuent leur chemin, mais on ne peut plus leur attribuer de numéro.

Il faut alors admettre qu'à l'échelle quantique les particules de même espèce sont *indiscernables* et tenir compte de ce fait pour bâtir les fonctions d'onde.

La fonction d'onde des deux particules 1 et 2 est une fonction des coordonnées d'espace et de spin de 1 et 2 ; elle est notée $\Psi(1,2)$. Son module au carré donne la densité de

probabilité de présence *simultanée* de la particule 1 à un endroit donné avec un spin donné et de la particule 2 à un autre endroit avec un spin donné. L'indiscernabilité des particules impose que cette densité de probabilité de présence reste constante si on intervertit les deux particules :

$$|\Psi(1,2)|^2 = |\Psi(2,1)|^2$$

ce qui conduit aux deux possibilités : $\Psi(1,2) = \Psi(2,1)$ ou $\Psi(1,2) = -\Psi(2,1)$.

La fonction d'onde doit donc être *symétrique* ou *antisymétrique* vis à vis de l'échange des deux particules. La première possibilité s'applique au cas des bosons (particules de spin entier) ; la seconde aux fermions (particules de spin demi-entier). On peut généraliser aux cas de N particules identiques, et on obtient pour n'importe quelle paire (q,p) parmi les N particules :

- pour des fermions : $\Psi(1,2,\dots,p,\dots,q,\dots,N) = -\Psi(1,2,\dots,q,\dots,p,\dots,N)$
- pour des bosons : $\Psi(1,2,\dots,p,\dots,q,\dots,N) = \Psi(1,2,\dots,q,\dots,p,\dots,N)$

Les électrons étant des fermions, leur fonction d'onde doit respecter le principe d'antisymétrie.

Le déterminant de Slater

Pour deux électrons, le produit de spin-orbitales n'est pas convenable au sens de l'indiscernabilité :

$$\chi_1(1) \cdot \chi_2(2) \neq -\chi_1(2) \cdot \chi_2(1)$$

Pour construire cette fonction d'onde antisymétrique dans le cas de deux particules, il suffit de retrancher au produit des deux spins-orbitales ci-dessus, le même produit dans lequel les coordonnées des deux électrons ont été permutées. En tenant compte de la constante de normalisation, la fonction d'onde s'écrit alors :

$$\Psi(1,2) = 1/\sqrt{2} (\chi_1(1) \cdot \chi_2(2) - \chi_1(2) \cdot \chi_2(1))$$

Dans ce cas, on a bien :

$$\Psi(1,2) = -\Psi(2,1)$$

Cette fonction peut s'écrire sous la forme du déterminant d'une matrice dont les lignes et les colonnes contiennent les spin-orbitales :

$$\Psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) \end{vmatrix}$$

Ce type de fonction est appelé déterminant de Slater.

Par construction, le déterminant de Slater respecte la propriété d'antisymétrie de la fonction d'onde, à condition que toutes les spin-orbitales occupées soient différentes. Dans le cas contraire, le déterminant s'annule.

De manière générale, pour N électrons, le déterminant représentant la fonction d'onde est construit en plaçant les spin-orbitales par colonne et les électrons par ligne, ou inversement :

$$\Psi(1,2,\dots,N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \dots & \chi_N(1) \\ \dots & \dots & \dots \\ \chi_1(N) & \dots & \chi_N(N) \end{vmatrix}$$

Les déterminants de Slater sont notés de manière abrégée à l'aide des seuls symboles des spin-orbitales :

$$\Psi(1,2,\dots,N) = |\chi_1 \chi_2 \dots \chi_N|$$

Exemple : état fondamental de He

$$\Psi(1,2) = |1s\alpha \ 1s\beta| = |1s \ \overline{1s}| = 1s^2$$

Le symbole de l'orbitale surligné signifie que la fonction de spin attachée à l'orbitale est β .

Conséquence : le principe de Pauli

La propriété d'antisymétrie de la fonction d'onde impose que les spin-orbitales occupées soient toutes différentes. Dans le cas contraire, le déterminant s'annule.

Exemple pour deux électrons :

$$\text{si } \chi_1 = \chi_2 = \chi, \quad \Psi(1,2) = 1/\sqrt{2} (\chi(1) \cdot \chi(2) - \chi(2) \cdot \chi(1)) = 0$$

Il s'en suit donc que dans un déterminant, deux spin-orbitales ne peuvent être égales et doivent donc différer par au moins un nombre quantique. Une orbitale ne peut donc être au plus que doublement occupée (avec un spin α et un spin β). Cette manifestation de l'indiscernabilité des électrons est appelée principe de Pauli.

III.2. Equivalence en spin

L'équation de Schrödinger électronique que nous utilisons ne porte pas sur la variable spin. On pourrait en déduire que la description de cette variable dans les états quantiques est sans importance, mais il n'en est rien : l'équation d'indiscernabilité porte, elle, sur toutes les variables électroniques et impose donc une contrainte sur le spin des électrons qui induit un effet énergétique. Nous n'abordons pas dans ce cours la théorie des états convenables de spin, mais nous pouvons cependant illustrer cette question pour dégager quelques règles sur des cas simples.

Considérons la configuration fondamentale $1s^2$ de l'atome d'hélium avec 2 électrons attachés à la même orbitale $1s$. Le déterminant de Slater correspondant s'écrit :

$$\Psi(1,2) = |1s\alpha \ 1s\beta| = \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] \times 1s(1)1s(2)$$

Dans cette fonction, l'électron 1 et l'électron 2 ont autant de chance de se trouver avec un spin α ou β et la fonction ci-dessus rend compte de cette équivalence nécessaire. La partie de spin de la fonction :

$$\frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]$$

est caractéristique d'une paire d'électrons appariés et indiscernables en spin.

Considérons maintenant la configuration excitée $1s 2s$ de l'atome d'hélium. Si on veut décrire 2 électrons de spins différents, 2 déterminants de Slater sont possibles :

$$\Psi_1(1,2) = |1s\alpha \ 2s\beta| \text{ et } \Psi_2(1,2) = |1s\beta \ 2s\alpha|$$

Ces fonctions ne sont pas individuellement convenables au sens de l'équivalence en spin. En effet, dans la première par exemple, l'électron attaché à l'orbitale $1s$ est systématiquement de spin α . Pour obtenir un état convenable on doit combiner les deux déterminants. La fonction décrivant les 2 électrons appariés est :

$$\Psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_1(1,2) - \Psi_2(1,2)]$$

En développant cette fonction, on retrouve en effet la partie de spin d'une paire d'électrons appariés. Il faut donc 2 déterminants dans ce cas pour construire un état convenable.

Ce type d'état de spin est appelé état « singulet ». On la visualisera par 2 flèches opposées reliées par un trait (le trait est facultatif quand les électrons sont affectés à la même orbitale).

$$\frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] \quad \uparrow \downarrow$$

Pour deux électrons de même spin, les parties de spin possibles et leurs symboles sont :

$$\begin{array}{l} \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)] \\ \alpha(1)\alpha(2) \\ \beta(1)\beta(2) \end{array} \quad \begin{array}{c} \longrightarrow \\ \longrightarrow \\ \uparrow \uparrow \\ \downarrow \downarrow \end{array}$$

Les 3 états correspondants sont de même énergie. On dit alors qu'on a affaire à un état « triplet », triplement dégénéré.

III.3 La symétrie spatiale

Considérons la configuration spatiale $1s\ 2p$ de l'hélium dans un des états triplets ($\alpha\alpha$ par exemple). On peut alors utiliser une des trois orbitales $2p$ pour construire une fonction indiscernable et convenable en spin. Mais pour un atome isolé, on doit rendre compte de sa symétrie sphérique. Un déterminant tel que $\Psi_1(1,2) = |1s\alpha\ 2p_x\alpha|$ n'est donc pas convenable car il implique une polarisation du nuage électronique dans une direction privilégiée (l'axe x dans ce cas). On doit donc considérer simultanément les trois fonctions :

$$\Psi_1(1,2) = |1s\alpha\ 2p_x\alpha| \quad \Psi_2(1,2) = |1s\alpha\ 2p_y\alpha| \quad \Psi_3(1,2) = |1s\alpha\ 2p_z\alpha|$$

Les états convenables pour la symétrie sphérique sont 3 combinaisons linéaires de ces 3 déterminants. Ils sont triplement dégénérés dans l'atome isolé. L'état triplet convenable pour cette configuration est donc en fait 9 (3×3) fois dégénéré, du fait du spin et de la symétrie spatiale.

III.4. Configuration électronique - Cases quantiques

De la même manière que pour les ions hydrogénoïdes, on utilise les cases quantiques pour représenter l'occupation des orbitales. Le principe de Pauli est satisfait en ne mettant *pas plus de deux électrons par case*. L'état fondamental est obtenu *en occupant les orbitales de plus basse énergie*.

La **configuration électronique** constitue une notation abrégée de la fonction d'onde polyélectronique. Elle précise la nature (nombres quantiques n et l) des orbitales *occupées*. Elle est représentée par les symboles des orbitales avec en exposant le degré d'occupation.

Connaître la configuration électronique d'un atome est d'une importance extrême si l'on veut comprendre les propriétés chimiques des éléments. Le nombre et le type des orbitales peuplées dans un état électronique donné d'un atome gouvernent sa capacité à interagir avec d'autres atomes.

Exemple : configuration de l'état fondamental de l'atome de Bore

La configuration de l'état fondamental de Bore ($Z=5$) est donnée par : $1s^2\ 2s^2\ 2p^1$

Plusieurs déterminants de Slater peuvent correspondre à la même configuration dans le cas où des sous-couches sont incomplètes. Dans le cas du Bore par exemple, on a 6 possibilités pour occuper la sous-couche $2p$. On peut donc écrire 6 déterminants correspondant à la configuration de l'état fondamental :

$$|1s\ \overline{1s}\ 2s\ \overline{2s}\ 2p_x|$$

$$|1s\ \overline{1s}\ 2s\ \overline{2s}\ 2p_y|$$

ou $|1s\ \overline{1s}\ 2s\ \overline{2s}\ 2p_z|$ quand l'électron $2p_z$ est α .

Dans ce cas, la fonction d'onde de l'état fondamental est un mélange équiprobable des 3 déterminants.

$$\begin{aligned} & |1s \bar{1s} 2s \bar{2s} \bar{2p}_x| \\ & |1s \bar{1s} 2s \bar{2s} \bar{2p}_y| \\ & |1s \bar{1s} 2s \bar{2s} \bar{2p}_z|, \text{ quand l'électron } 2p_z \text{ est } \beta \end{aligned}$$

Dans ce cas, la fonction d'onde de l'état fondamental est un mélange équiprobable des 3 déterminants.

III.5. Invariance orbitale

La forme particulière du déterminant de Slater conduit à une propriété d'invariance caractéristique des modèles orbitales.

Considérons 2 orbitales orthonormées φ_1 et φ_2 . On construit les deux combinaisons orthonormées suivantes :

$$\varphi'_1 = \cos \omega \varphi_1 + \sin \omega \varphi_2 \quad \varphi'_2 = \sin \omega \varphi_1 - \cos \omega \varphi_2$$

où ω est un angle quelconque. On distingue alors deux cas :

– Le cas des couches complètes.

Prenons par exemple le cas de la configuration $\varphi_1^2 \varphi_2^2$. La fonction déterminantale s'écrit :

$$\Psi = |\varphi_1 \bar{\varphi}_1 \varphi_2 \bar{\varphi}_2|$$

On peut alors montrer la stricte égalité :

$$\Psi = |\varphi_1 \bar{\varphi}_1 \varphi_2 \bar{\varphi}_2| = |\varphi'_1 \bar{\varphi}'_1 \varphi'_2 \bar{\varphi}'_2| \quad \forall \omega$$

– Le cas des couches ouvertes de haut spin.

C'est le cas de la configuration $\varphi_1 \varphi_2$ dans un état de spin triplet. La fonction déterminantale s'écrit :

$$\Psi = |\varphi_1 \varphi_2|$$

On peut alors montrer la stricte égalité :

$$\Psi = |\varphi_1 \varphi_2| = |\varphi_1' \varphi_2'| \quad \forall \omega$$

Autrement dit, pour ces deux types de structure électronique, *on peut choisir une infinité de représentations orbitales qui décrivent le même état quantique*. L'allure d'une orbitale moléculaire particulière ne porte donc pas de sens physique en elle-même. Seul l'ensemble des orbitales intervenant dans la fonction d'onde reflète la nature du nuage électronique.

IV. Le modèle effectif de Slater

Le modèle de Slater propose une correction au modèle des électrons indépendants, tout en conservant la simplicité formelle d'un modèle purement monoélectronique. Dans ce modèle, les termes d'interaction à 2 électrons sont négligés dans l'expression du hamiltonien électronique total. On retrouve alors la propriété d'additivité des énergies des orbitales. On tient cependant compte des interactions biélectroniques de manière *effective*, en remplaçant dans la partie monoélectronique de $\hat{H}$ la charge nucléaire Z par une charge nucléaire effective Z^* , propre à chaque opérateur $\hat{h}$.

Pour deux électrons 1s, on ne considère qu'une seule charge nucléaire effective Z^* . Chaque électron 1s est soumis à l'écran de l'autre électron 1s. Le nouvel opérateur hamiltonien s'exprime alors comme suit :

$$\hat{H}_0^* = \hat{h}_1^* + \hat{h}_2^* \text{ avec } \begin{cases} \hat{h}_1^* = -\frac{1}{2}\Delta_1 - \frac{Z^*}{r_1} \\ \hat{h}_2^* = -\frac{1}{2}\Delta_2 - \frac{Z^*}{r_2} \end{cases}$$

Les fonctions propres des opérateurs $\hat{h}_1^*$ et $\hat{h}_2^*$ sont de la forme :

$$1s(r, \theta, \varphi) = \left(\frac{Z^{*3}}{\pi} \right)^{1/2} \exp(-Z^* \cdot r)$$

de valeurs propres associées $\varepsilon_{1s} = -\frac{1}{2}Z^{*2}$. L'énergie totale est alors $E = 2\varepsilon_{1s} = -Z^{*2}$.

En ajustant sur la valeur expérimentale de l'énergie totale $E = -2,904 \text{ u.a.}$, on trouve alors $Z^* = 1,7 = Z - \sigma$. La constante d'écran vaut 0,3 dans ce modèle.

Pour les atomes des lignes suivantes, un tableau des constantes d'écran empiriques permet de calculer rapidement les énergies des orbitales atomiques et les énergies électroniques totales. Le principe de calcul repose sur l'additivité des constantes d'écran. Pour chaque électron, connaissant l'orbitale à laquelle il est affecté et les orbitales des autres électrons, on détermine alors la constante d'écran totale pour cet électron, puis l'énergie de son orbitale. Le tableau des constantes d'écran est donné ci-dessous. L'électron cible est situé sur la couche n .

Electron cible	Contribution des autres électrons					
	n-2 n-3 ...	n-1	n			n+1 n+2 ...
			s,p	d	f	
s,p	1	0,85	0,35	0	0	0
d	1	1	1	0,35	0	0
f	1	1	1	1	0,35	0

Exemple : le carbone

La configuration de l'état fondamental est : $1s^2 2s^2 2p^2$. Pour calculer l'énergie d'un électron 2p, il faut évaluer l'écran des 2 électrons 1s, des 2 électrons 2s et de l'autre électron 2p.

$$Z_{2p}^* = Z - 2\sigma_{1s/2p} - 2\sigma_{2s/2p} - \sigma_{2p/2p}$$

L'énergie de l'orbitale 2 p est alors $\epsilon_{2p} = -\frac{1}{2} \frac{(Z_{2p}^*)^2}{2^2}$

Pour l'orbitale 2p du carbone on a donc :

$$Z_{2p}^* = 6 - 2 \times 0,85 - 2 \times 0,35 - 0,35 = 3,25$$

$$\epsilon_{2p} = -\frac{1}{2} \frac{(3,25)^2}{2^2} = -1,3203 \text{ Hartree} = -35,925 \text{ eV}$$

Remarques

Le modèle effectif de Slater est construit pour reproduire les énergies électroniques totales. Les énergies des orbitales calculées par cette méthode n'ont aucun sens physique. De plus, la simplicité du modèle ne permet pas de distinguer les différentes sous-couches d'une même couche.

Ce modèle reste néanmoins souvent utilisé pour comparer les atomes et les ions. Les constantes d'écran de Slater servent notamment à corrélérer la charge effective de la couche électronique externe à la taille des atomes et aux potentiels d'ionisations.

Afin d'améliorer le modèle, il est nécessaire de prendre en compte explicitement les interactions entre électrons. Décrire rigoureusement le couplage des mouvements électroniques est mathématiquement impossible. Il faut donc recourir à des méthodes d'approximations. On se base pour cela sur le *principe des variations*.

V. Optimisation des orbitales : principe des variations

V.1. Principe des variations

Considérons un problème physique défini par son opérateur hamiltonien. L'équation de Schrödinger peut être posée, mais on n'en connaît pas les solutions analytiques. On sait cependant qu'il existe des solutions $\{\Psi_i\}$ d'énergies $\{E_i\}$ et notamment un état fondamental Ψ_0 d'énergie E_0 (inconnue). On se propose de chercher une approximation de E_0 et Ψ_0 . On se définit alors une fonction d'onde approchée Ψ qui dépend d'un certain nombre de paramètres ajustables α_i appelés *paramètres variationnels*. Cette fonction n'est pas rigoureusement solution de l'équation de Schrödinger. On ne peut lui associer qu'une valeur moyenne de l'énergie qui est la moyenne quantique du hamiltonien sur l'état Ψ :

$$\langle E \rangle = \int \Psi^* \hat{H} \Psi dV$$

Cette énergie approchée dépend donc aussi des paramètres α_i .

Le principe des variations indique alors que l'énergie approchée est toujours supérieure ou égale à l'énergie exacte de l'état fondamental :

$$\langle E \rangle \geq E_0$$

Démonstration

On sait que l'état approché normé peut être décomposé sur la base des états Ψ_i

$$\Psi = \sum_i c_i \Psi_i \quad \text{avec} \quad \sum_i |c_i|^2 = 1$$

L'énergie moyenne est alors aussi décomposable comme moyenne sur les énergies exactes

$$\langle E \rangle = \int \Psi^* \hat{H} \Psi dV = \sum_i |c_i|^2 E_i$$

Il vient alors :

$$\langle E \rangle - E_0 = \langle E \rangle - \left(\sum_i |c_i|^2 \right) E_0 = \sum_i |c_i|^2 (E_i - E_0)$$

Dans cette somme $E_i - E_0 \geq 0$ car E_0 est l'énergie de l'état fondamental. La somme est donc positive ou nulle. Il n'y a égalité entre $\langle E \rangle$ et E_0 que si la fonction d'onde approchée est la fonction exacte. En conséquence, **la meilleure approximation de l'état fondamental** (le meilleur jeu de paramètres α_i) **est celle qui conduit à une énergie minimale.**

L'application du principe des variations consiste alors à chercher le minimum de l'énergie moyenne par rapport aux paramètres variationnels. On remplace alors la résolution d'une équation différentielle par la minimisation d'une fonction intégrale.

Si on applique le principe des variations aux électrons des atomes et molécules, on choisit le plus souvent comme fonction d'onde approchée un déterminant de Slater (ou une combinaison de déterminants si nécessaire) :

$$\Psi(1,2,\dots,N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \dots & \chi_N(1) \\ \dots & \dots & \dots \\ \chi_1(N) & \dots & \chi_N(N) \end{vmatrix}$$

Les paramètres variationnels sont contenus dans les orbitales. La "qualité" de cette fonction d'onde peut donc être notablement améliorée si l'on cherche à **optimiser les orbitales** dans le déterminant, c'est-à-dire à adapter les orbitales à la nature de l'atome ou de la molécule. Les orbitales que l'on utilise, manipule et interprète sont alors le résultat de cette optimisation. Il n'y a pas de « tables de la loi » les définissant à priori.

V.2. Exemple simple : configuration fondamentale de l'atome d'hélium

Dans l'ion hydrogénoïde He^+ ($Z=2$) l'électron est sur l'orbitale 1s dans l'état fondamental. Il est attiré par les deux protons du noyau. L'expression analytique de l'orbitale 1s est donnée par :

$$\phi(r,\theta,\varphi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{Z}{a_0} r\right)$$

Dans l'atome He, on choisit de décrire l'état fondamental en affectant les deux électrons à une orbitale de type 1s. La configuration électronique correspondante est $1s^2$. La fonction d'onde modèle des deux électrons s'écrit de manière abrégée :

$$\Psi(1, 2) = |1s\alpha \ 1s\beta| = |1s \ \overline{1s}|$$

Toutefois, il n'y a pas de raison que l'orbitale 1s de He soit la même que celle de He^+ . En effet, dans He un électron donné est attiré par les deux protons du noyau, mais il est aussi repoussé par l'autre électron. La fraction du nuage électronique décrivant cet autre électron, située entre le noyau et le premier électron s'oppose à l'attraction du noyau en repoussant ce premier électron vers l'extérieur de l'atome. Cette répulsion entre les deux électrons doit donc tendre à les éloigner l'un de l'autre. Le nuage électronique doit donc être plus diffus, ce qui est décrit par une orbitale 1s plus diffuse que dans l'ion hydrogénoïde.

Une manière simple d'optimiser cette orbitale 1s est de modifier la partie radiale des orbitales hydrogénoïdes en remplaçant le numéro atomique Z par un paramètre ajustable α que l'on assimile à une charge effective du noyau : c'est la charge globale que "voit" un électron de l'atome. Elle inclut donc la charge du noyau (Z) mais aussi la charge moyenne due aux autres électrons (<0) qui sont ici décrits par des orbitales. On écrit $\alpha = Z - \sigma$, où σ est la

constante d'écran ($\sigma > 0$) caractéristique de l'atome et de l'orbitale considérée. On choisit alors pour orbitale approchée une fonction hydrogénoïde 1s dans laquelle on remplace Z par α :

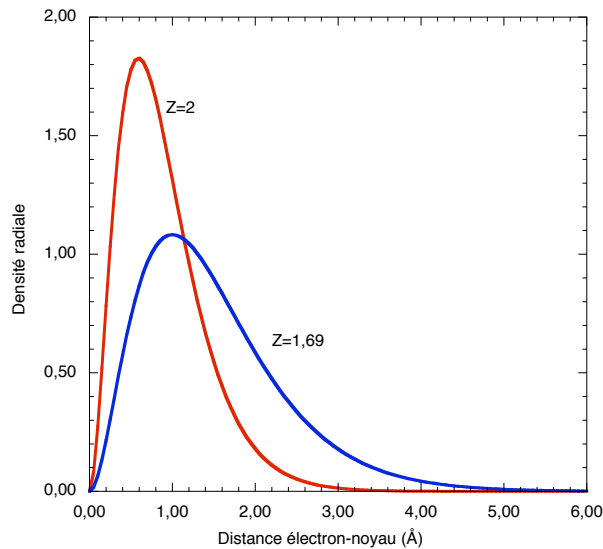
$$\phi(r, \theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{\alpha}{a_0} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\alpha}{a_0} r\right)$$

Pour déterminer cette charge effective, on applique le principe variationnel qui indique que *la meilleure valeur de α est celle qui conduit à l'énergie totale minimale*. On doit donc chercher le minimum de la fonction :

$$\langle E \rangle(\alpha) = \int \Psi^*(1,2) \hat{H} \Psi(1,2) dV_1 dV_2$$

(il faut intégrer sur les coordonnées d'espace et de spin des 2 électrons)

On trouve à l'issue du calcul que $\langle E \rangle$ est minimale pour $\alpha = 1,685$. L'écran lié à la présence des deux électrons 1s vaut donc $\sigma = Z - \alpha = 0,315$. La charge effective étant plus faible que celle du noyau, il faut s'attendre à ce que l'électron sur une orbitale d'un type donné soit moins attiré vers le noyau que dans l'atome hydrogénoïde de même numéro atomique. Ainsi, la densité radiale dans He s'étend plus loin du noyau que la densité de l'orbitale hydrogénoïde de He^+ : *l'interaction entre les deux électrons 1s se traduit par un gonflement de l'orbitale*.



Pour décrire l'interaction répulsive entre les électrons, on conserve donc la notion d'orbitale, mais on laisse "respirer" ces dernières pour qu'elles intègrent la répulsion électronique.

V.3. Développement sur une base

On peut utiliser une stratégie plus sophistiquée que celle consistant à optimiser la valeur des constantes d'écran pour construire les orbitales des atomes polyélectroniques. Pour ce faire, on écrit les orbitales comme combinaisons linéaires de fonctions hydrogénoïdes.

L'orbitale 1s de l'atome d'Hélium peut par exemple s'écrire comme un développement sur la base de deux fonctions 1s hydrogénoïdes, dans lesquelles les coefficients α sont fixés a priori : $\alpha_1 = 1$ et $\alpha_2 = 1,6$:

$$\phi(r, \theta, \varphi) = A \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{1}{a_0} r\right) + B \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1,6}{a_0} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{1,6}{a_0} r\right)$$

A et B sont les coefficients du développement, et constituent les deux variables à optimiser. Une telle base, dans laquelle une orbitale est décrite à partir de deux fonctions hydrogénoïdes, est appelée « double-zeta ». On utilise également des bases triple ou quadruple-zeta, dans lesquelles les orbitales sont respectivement développées à partir de trois ou quatre fonctions hydrogénoïdes.

Le nombre de fonctions de base a une influence directe sur la précision des calculs. Plus la base est étendue, plus on améliore la flexibilité de la fonction d'onde, et par conséquent la description de l'état quantique électronique.

De plus, il est également possible d'utiliser d'autres fonctions de base dans le développement que les fonctions hydrogénoïdes. Dans un grand nombre de méthodes actuelles de chimie quantique, on préfère utiliser des bases de fonctions gaussiennes au lieu des fonctions de type hydrogénoïdes. Ces fonctions gaussiennes se distinguent essentiellement par le remplacement du facteur exponentiel de Slater en $\exp(-ar)$ par un facteur « gaussien » en $\exp(-ar^2)$. Elles conduisent à des calculs numériques plus simples et plus rapides. On dispose de bases de fonctions préétablies adaptées à différents types d'études sur des édifices moléculaires variés. Le choix d'une base plutôt qu'une autre repose souvent sur les compromis à faire entre les ressources calculatoires disponibles et la sophistication du niveau de calcul.

VI. Energie des configurations électroniques

VI.1. Configuration à « couches complètes »

Dans une configuration dite à *couches complètes*, toutes les orbitales sont doublement occupées. Ainsi, on considère $2N$ électrons peuplant N orbitales orthonormées. Après quelques développements mathématiques, on montre que l'énergie HF peut s'écrire sous la forme d'une somme d'intégrales :

$$E = \sum_{i=1}^N 2I_i + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (2J_{ij} - K_{ij})$$

avec :

$$I_i = \int \varphi_i(\nu) \hat{h}(\nu) \varphi_i(\nu) dV_\nu$$

$$J_{ij} = \int \frac{\varphi_i^*(\mu) \varphi_i(\mu) \varphi_j^*(\nu) \varphi_j(\nu)}{r_{\mu\nu}} dV_\mu dV_\nu$$

$$K_{ij} = \int \frac{\varphi_i^*(\mu) \varphi_i(\nu) \varphi_j^*(\nu) \varphi_j(\mu)}{r_{\mu\nu}} dV_\mu dV_\nu$$

L'intégrale monoélectronique I_i peut être interprétée comme l'énergie moyenne d'un électron décrit par l'orbitale φ_i dans le champ du noyau seul (énergie cinétique de l'électron + attraction coulombienne).

L'intégrale coulombienne J_{ij} représente l'énergie d'interaction de Coulomb entre les densité de charge électronique $|\varphi_i(\mu)|^2$ et $|\varphi_j(\nu)|^2$. On l'appelle aussi *intégrale de Coulomb*.

L'intégrale d'échange K_{ij} , n'a pas d'équivalent classique : elle provient de la condition d'antisymétrie de la fonction d'onde. Elle mesure l'énergie due à l'échange de deux électrons entre les orbitales φ_i et φ_j .

VI.2. Cas des couches ouvertes

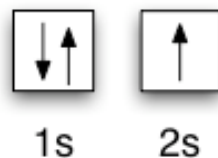
L'expression de l'énergie électronique dans le cas de couches ouvertes (contenant des électrons célibataires) est similaire, bien que formellement plus complexe. On peut cependant faire simplement l'inventaire des termes énergétiques :

Pour chaque électron affecté à une spin-orbitale χ_i , on compte une énergie monoélectronique d'orbitale négative notée I_i .

Pour chaque paire d'électrons affectés aux spin-orbitales χ_i et χ_j , on compte une énergie de répulsion coulombienne positive notée J_{ij} .

Pour chaque paire d'électrons affectés aux spin-orbitales χ_i et χ_j de même spin, on compte une énergie d'échange négative notée $-K_{ij}$.

Exemple 1 : cas du lithium (Z=3) dans sa configuration fondamentale $1s^2 2s^1$



On obtient :

$$E = 2I_{1s} + I_{2s} + J_{1s/1s} + 2J_{1s/2s} - K_{1s/2s}$$

Le même type d'inventaire est utilisé pour calculer les énergies des orbitales. Pour chaque électron, on compte l'énergie I_i complétée par toutes les interactions à 2 électrons.

Dans le cas du lithium, l'énergie de l'orbitale 1s est :

$$\varepsilon_{1s} = I_{1s} + J_{1s/1s} + J_{1s/2s} - K_{1s/2s}$$

L'énergie de l'orbitale 2s est :

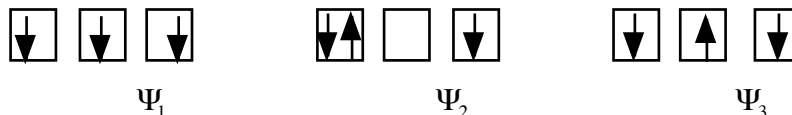
$$\varepsilon_{2s} = I_{2s} + 2J_{1s/2s} - K_{1s/2s}$$

On remarque que $E \neq 2\varepsilon_{1s} + \varepsilon_{2s}$. Les énergies des orbitales ne sont pas additives.

Exemple 2 : la configuration $2p^3$ de l'azote

On évalue l'énergie électronique totale dans la sous-couche 2p, en oubliant les électrons 1s et 2s. Les 3 orbitales 2p portent 3 électrons. Ces 3 orbitales ont toutes même énergie monoélectronique ε_{2p} . La répulsion entre 2 électrons sur une orbitale 2p est J_{11} . La répulsion entre 2 électrons célibataires portés par deux orbitales 2p distinctes est J_{12} . L'échange entre 2 électrons célibataires de même spin, portés par deux orbitales 2p est K_{12} . J_{11} , J_{12} et K_{12} sont positifs. $J_{11} > J_{12}$ car la répulsion entre 2 électrons portés la même orbitale est plus forte que s'ils sont portés par des orbitales différentes.

Comparons les 3 déterminants représentés ci-dessous par un schéma de cases quantiques :



Il vient alors

$$E_1 = 3I_{2p} + 3J_{12} - 3K_{12} \quad E_2 = 3I_{2p} + J_{11} + 2J_{12} - K_{12} \quad E_3 = 3I_{2p} + 3J_{12} - K_{12}$$

$$\text{et } E_1 < E_3 < E_2$$

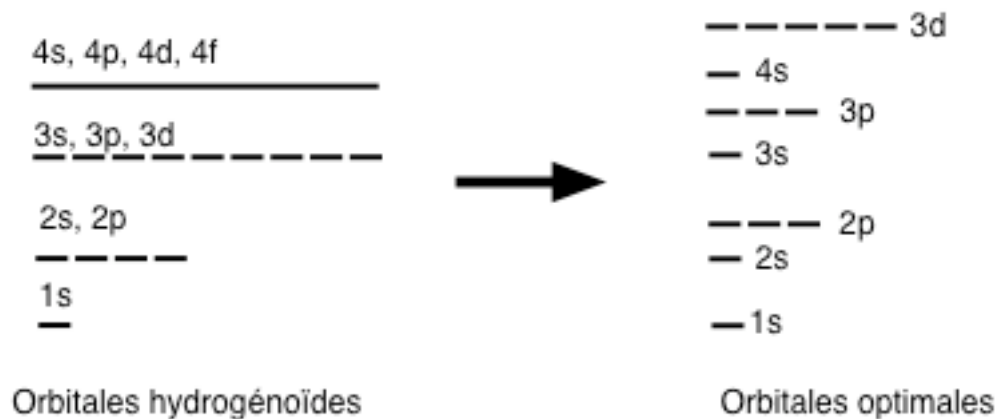
L'état quantique le plus stable est celui comportant le plus d'électrons célibataires et de spin similaires.

VII. Règles de remplissage des couches et sous-couches

Les règles de remplissage permettent de déterminer la configuration de l'état fondamental. Elles se basent donc sur des critères d'énergie. Le modèle énergétique utilisé est le modèle variationnel.

VII.1. Remplissage des couches et sous-couches

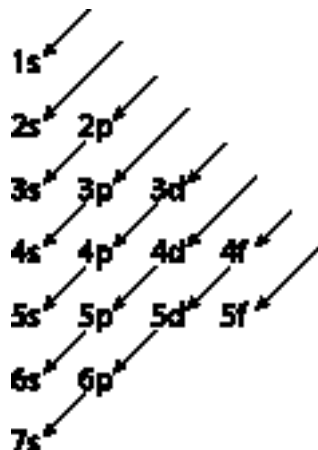
De manière générale, comme dans le cas des électrons indépendants, l'état fondamental est obtenu en occupant les orbitales de plus basse énergie. Par contre, la prise en compte explicite des termes de répulsion biélectronique dans l'hamiltonien a pour conséquence de lever la dégénérescence entre les sous-couches : les orbitales de nombres quantiques secondaires ℓ différents ont des énergies distinctes. L'ordre énergétique s'en trouve altéré (par exemple $E(4s) < E(3d)$).



On a recours à deux règles pour définir quelles sont les sous-couches occupées dans l'état fondamental.

– **Règle de Pauli** : au plus 2 électrons par case, de spins différents.

– **Règle de Klechkowski** : ordre de remplissage des cases. Il correspond à l'ordre énergétique des orbitales. Il y a cependant des exceptions et l'ordre présenté ci-dessous n'est pas toujours respecté.



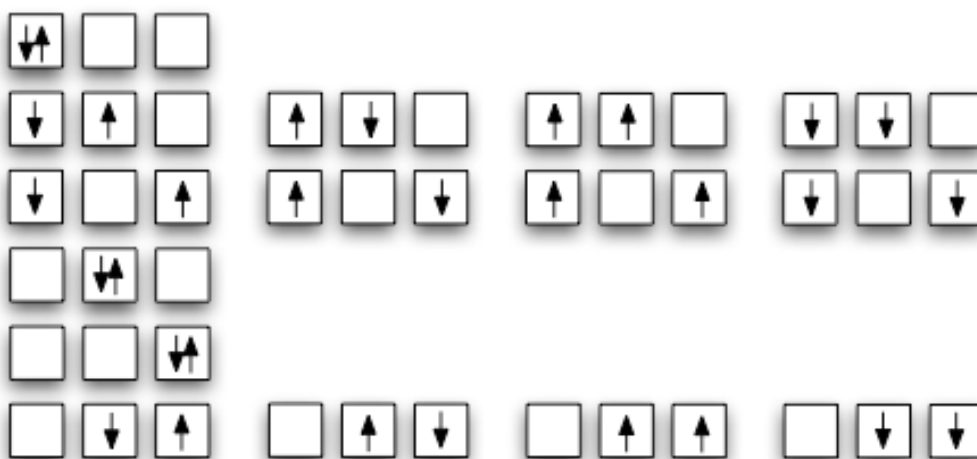
VII.2. Le cas des sous-couches incomplètes – Règles de Hund

Lorsqu'il n'y a pas suffisamment d'électron pour remplir complètement la sous-couche de plus haute énergie, plusieurs affectations des électrons sont possibles. Dans ce cas, d'après **les règles de Hund**, la configuration électronique de plus basse énergie est celle faisant intervenir :

- le nombre maximum de cases.
- le plus grand nombre possible de spins parallèles.

Exemple : le carbone dans sa configuration $1s^2 2s^2 2p^2$.

La sous-couche 2p ne contient que 2 électrons. Il y a 15 arrangements possibles :



L'interaction coulombienne J est plus forte si les deux électrons sont affectés à la même orbitale car ils sont plus proches en moyenne. Les répartitions à électrons célibataires sont donc plus stables. **C'est la première règle de Hund.**

L'interaction d'échange favorise les spins célibataires identiques. La dernière sous-couche comporte le plus grand nombre d'électrons célibataires de même spin. **C'est la seconde règle de Hund.**

Les 6 déterminants à électrons 2p célibataires et de même spin se combinent donc pour décrire l'état fondamental :

