

STRUCTURE MOLÉCULAIRE
CHM-10098

Thanh Tung Nguyen-Dang,
Hakima Abou-Rachid

Automne 2003

Première partie

ATOMISTIQUE

Table des matières

I	ATOMISTIQUE	i
1	L'AUBE DE L'ATOMISTIQUE MODERNE	1
1.1	Le monde classique	1
1.1.1	Matière corpusculaire	2
1.1.2	Lumière et ondes électromagnétiques	3
1.2	Remise en cause des concepts classiques	5
1.2.1	Effet photoélectrique	5
1.2.2	Rayonnement du corps noir	7
1.2.3	Spectre de raies des atomes : Modèle de Bohr	10
1.2.4	Dualité onde-corpuscule	14
2	UN MONDE QUANTIQUE	16
2.1	Mécanique quantique : prémisses	16
2.2	Particule dans une boîte uni-dimensionnelle	19
2.3	Atome hydrogéoïde	23
2.3.1	Représentation des orbitales atomiques hydrogéoïdes	27

<i>TABLE DES MATIÈRES</i>	iii
3 STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DES ATOMES	33
3.1 Systèmes à plusieurs électrons	33
3.1.1 Problématique des mouvements corrélés	33
3.1.2 Modèle orbitaire	33
3.1.3 Spin d'une particule	34
3.1.4 Principe de Pauli	35
3.1.5 Principe d'exclusion	36
3.2 Atomes polyélectroniques	37
3.2.1 Structure électronique	37
3.3 Propriétés des éléments	45
3.3.1 Potentiels d'ionisation	45
3.3.2 Affinité électronique	49
3.3.3 Électronégativité	50
3.3.4 Dimensions atomiques	52
A Déterminants de Slater	54

Chapitre 1

L'AUBE DE L'ATOMISTIQUE MODERNE

1.1 Le monde classique

Au début du XXe siècle, la physique classique a atteint sa pleine maturité avec des développements parallèles en mécanique, en électromagnétisme et en thermodynamique, permettant une description et une compréhension satisfaisante d'un grand nombre de phénomènes. Ce succès avait fait croire que les prémisses de la mécanique et de l'électromagnétisme classique (non-relativiste) s'appliqueraient même à la description du monde microscopique. Plusieurs nouveaux phénomènes observés à cette époque ont cependant conduit à une remise en cause des concepts classiques culminant avec l'avènement de la mécanique quantique.

Dans ce chapitre, on passera d'abord en revue la conception des théories classiques concernant la nature de la matière et celle de la lumière. On étudiera ensuite les observations clefs qui ont conduit à l'abandon des concepts classiques au profit d'une nouvelle description, celle de la mécanique quantique.

1.1.1 Matière corpusculaire

La physique classique conçoit la matière comme un assemblage de particules, dont le mouvement est régi par l'équation de Newton (deuxième loi de Newton). L'état d'un tel système de particules serait spécifié par la donnée simultanée des vecteurs de positions ($\{\vec{r}_i\}$) et de vitesses ($\{\vec{v}_i\}$) des différentes particules à un moment donné (conditions initiales) et du champ de force ($\vec{F}_i(\{\vec{r}_i\})$) agissant sur ces particules. Ce champ de force est généralement la résultante de forces extérieures et de forces d'interaction entre les particules au sein du système. L'équation de mouvement classique :

équation de Newton

$$m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = m_i \frac{d\vec{v}_i}{dt} = \vec{F}_i \quad (1.1)$$

permettrait par la suite de connaître ces mêmes données (c.à d. l'état classique) à tout instant ultérieur et de tracer la trajectoire des particules constituant le système.

Les observables sont des propriétés mécaniques comme l'énergie, cinétique ou potentielle, ou les deux à la fois (énergie totale), le moment cinétique, l'impulsion du système.

Énergie cinétique

$$\begin{aligned} E_{cin} &= \frac{1}{2} m_1 v_1^2 + \frac{1}{2} m_2 v_2^2 + \dots \\ &= \sum_i \frac{1}{2} m_i v_i^2 \end{aligned} \quad (1.2)$$

Énergie potentielle

$$E_{pot} = V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots) \quad (1.3)$$

Énergie totale

$$E_{tot} = E_{cin} + E_{pot} = \sum_i \frac{1}{2} m_i v_i^2 + V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots) \quad (1.4)$$

Moment cinétique

$$\begin{aligned}\vec{L}(\text{total}) &= m_1 \vec{r}_1 \times \vec{v}_1 + m_2 \vec{r}_2 \times \vec{v}_2 + \dots \\ &= \sum_i m_i \vec{r}_i \times \vec{v}_i\end{aligned}\quad (1.5)$$

Quantité de mouvement (impulsion)

$$\begin{aligned}\vec{p}(\text{total}) &= m_1 \vec{v}_1 + m_2 \vec{v}_2 + \dots \\ &= \sum_i m_i \vec{v}_i\end{aligned}\quad (1.6)$$

Ils peuvent aussi être des propriétés électriques du système. Par exemple le moment dipolaire d'un système de particules chargées (de charges q_i) est

$$\vec{\mu} = \sum_i q_i \vec{r}_i. \quad (1.7)$$

Peu en importe la nature, qu'elles soient mécanique ou électrique, ces propriétés (a) peuvent en principe prendre une valeur quelconque, et (b) dépendent d'attributs corpusculaires des constituants du système, leur masse (m_i), leur charge (q_i), etc. La conception classique de la matière est donc une conception purement corpusculaire, déterministe et cursive.

1.1.2 Lumière et ondes électromagnétiques

Les développements en électromagnétisme classique, dont toute la phénoménologie est résumée élégamment par les équations de Maxwell, ont conduit à l'assimilation de la lumière à une onde électromagnétique, apportant finalement une unification de l'optique, de l'électricité et du magnétisme : Une onde électromagnétique comporte en fait deux ondes progressives, l'une décrite par les oscillations spatio-temporelles du vecteur champ électrique $\vec{E}(\vec{r}, t)$, l'autre par celles, dans une direction normale à celle de $\vec{E}(\vec{r}, t)$, du vecteur champ magnétique $\vec{B}(\vec{r}, t)$, voir figure 1.1.

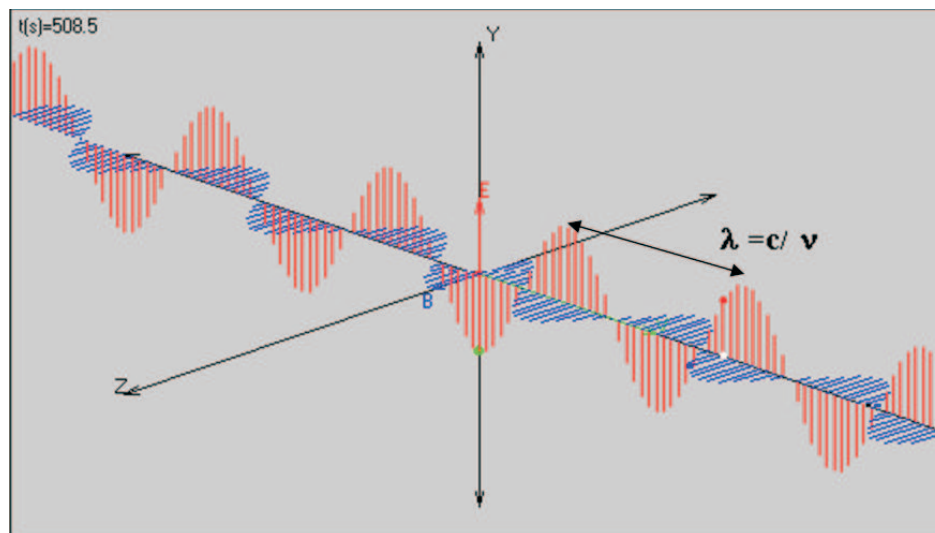


FIG. 1.1 – Illustration d'une onde électromagnétique. Les oscillations du champ électrique $\vec{E}(t)$ sont représentées en rouge, celles du champ magnétique, en bleu. Adapté du site web de F.K Hwang, National Taiwan University, Taiwan. Voir : <http://www.phy.ntnu.edu.tw/java/index.html>

On retiendrait en particulier de cette description du rayonnement que (a) les propriétés d'un rayonnement est décrit par ces attributs ondulatoires : sa fréquence ν ou sa longueur d'onde $\lambda = c/\nu$, ($c = 2.997925 \times 10^8$ m/s est la vitesse de propagation la lumière dans le vide), son amplitude ou son intensité, (b) l'énergie portée par un rayonnement est conçue proportionnelle à son intensité I qui lui est proportionnelle au carré de l'amplitude du champ électrique ($I \propto |\vec{E}|_{max}^2$). Comme cette amplitude peut être variée de façon continue, l'énergie d'un champ électromagnétique peut prendre n'importe quelle valeur. Elle couvre un spectre absolument continu.

1.2 Remise en cause des concepts classiques

1.2.1 Effet photoélectrique

L'effet photoélectrique, découvert par Hertz (1887), consiste en l'émission d'électrons par une plaque métallique irradiée par un rayonnement ultraviolet. Le dispositif expérimental typiquement utilisé dans l'étude de cet effet est schématisé à la figure 1.2. Il permet de mesurer le courant électrique associé aux électrons émis (le courant d'électrons émis), l'énergie cinétique de ces électrons en fonction de l'intensité et de la fréquence de la lumière incidente. On peut faire alors

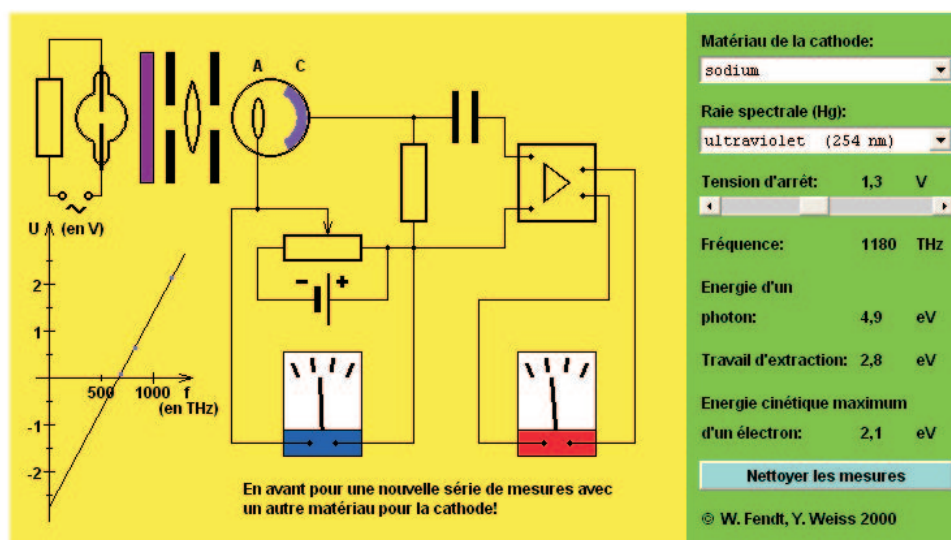


FIG. 1.2 – Dispositif expérimental typiquement utilisé dans l'étude de l'effet photoélectrique. Tiré d'un applet Java de W. Fendt ; voir http://www.walter-fendt.de/ph11f/photoeffect_f.htm

les observations suivantes

1. L'émission d'électrons ne se produit que si la fréquence du rayonnement ν dépasse une valeur de seuil ν_0 . Aucun courant d'électrons n'est obtenu pour $\nu < \nu_0$, quelle que soit l'intensité I du rayonnement.

- la valeur de la fréquence de seuil ν_0 est caractéristique de la matière (du métal) constituant la plaque.
- Pour $\nu > \nu_0$, l'énergie cinétique des électrons émis augmente linéairement avec ν et est indépendante de I .
- L'intensité du rayonnement utilisé n'affecte que l'intensité du courant d'électrons émis pour $\nu > \nu_0$.

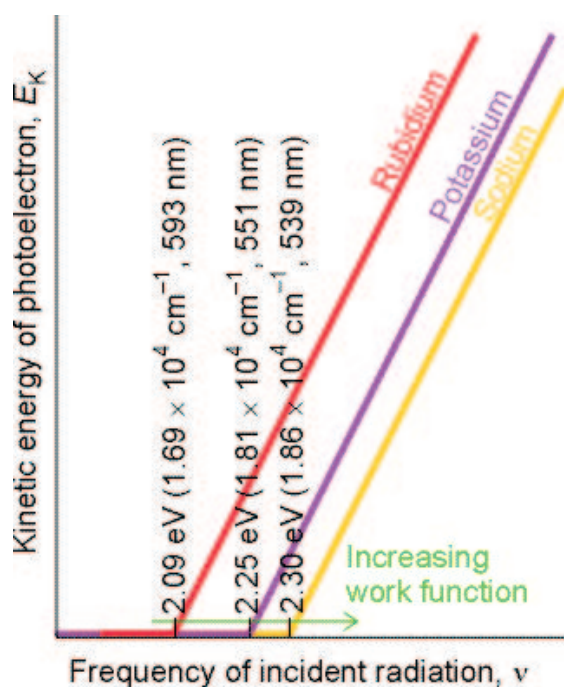


FIG. 1.3 – Variation, avec ν , de l'énergie cinétique des électrons émis par une plaque de rubidium, de potassium ou de sodium irradiée par un rayonnement de fréquence ν . Figure tirée de P. W. Atkins, Physical Chemistry, 2nd ed., Freeman, N.Y., 1997 ; Ch. 11, Fig. 11.11

Ces observations, illustrées à la figure 1.3 pour trois métaux alcalins, sont en nette opposition avec la théorie classique du rayonnement : En effet, on s'attend à ce que des électrons soient éjectés à toute valeur de ν pourvu que l'intensité I soit

suffisamment grande, puisque l'énergie portée par l'onde lumineuse serait proportionnelle à cette intensité. Avec un rayonnement de faible intensité, on devrait même pouvoir observer l'effet si l'on attend suffisamment longtemps pour permettre à l'énergie rayonnante d'être communiquée (continûment) à la matière de la plaque. Il n'en est rien, car l'effet photoélectrique est instantané dès que la condition $\nu > \nu_0$ est satisfaite. Les observations précédentes indiquent que, contrairement à la conception ondulatoire de la lumière, l'énergie du rayonnement incident semble être proportionnelle à la fréquence ν plutôt qu'à I , et que cette énergie est transférée intégralement à la matière, de façon discrète. Ceci amena Einstein à proposer (en 1905) l'hypothèse suivante

Hypothèse d'Einstein

L'énergie rayonnante de la lumière incidente est portée par des paquets insécables, appelés photons. Cette énergie, de grandeur $h\nu$, ne peut être absorbée qu'intégralement par la matière.

h étant une constante universelle, la constante de Planck, $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J.s}$. Il s'agit là d'une hypothèse de quantification, celle de l'énergie d'un rayonnement électromagnétique. Elle permet de rendre compte des observations expérimentales de la façon suivante. Lors de l'éjection d'un électron, le métal absorbe un photon et utilise en partie cette énergie pour vaincre les forces qui retiennent cet électron lié aux ions dans le métal. Cette quantité d'énergie W est appelée "travail d'extraction" ou "énergie d'extraction". Elle est caractéristique de la nature du métal. Le photon absorbé doit avoir donc une énergie au moins égale à $W := h\nu_0$ (ceci définit la fréquence de seuil) pour causer l'émission photoélectrique. La partie restante de l'énergie du photon $h\nu$ serait convertie en énergie cinétique de l'électron émis :

$$E_{cin} = h\nu - W = h(\nu - \nu_0) \quad (1.8)$$

produisant la variation linéaire de E_{cin} avec ν , telle qu'observée expérimentalement.

1.2.2 Rayonnement du corps noir

Tout corps chauffé émet de la lumière. La lumière émise varie avec la température, passant du rouge au blanc puis au bleu, au fur et à mesure que la température augmente. Les détails quantitatifs du spectre d'émission dépendent beaucoup de la constitution du corps, son degré d'isolation avec son environnement. Un corps

idéal qui absorbe et émet des radiations de toutes fréquences est appelé "corps noir" et sert de modèle pour l'étude de l'émission du rayonnement thermique par des matériaux réels. La figure 1.4 montre les courbes d'intensité du rayonnement du corps noir en fonction de la longueur d'onde émise et pour différentes valeurs de la température T . En considérant que le rayonnement émis vient de l'oscillation

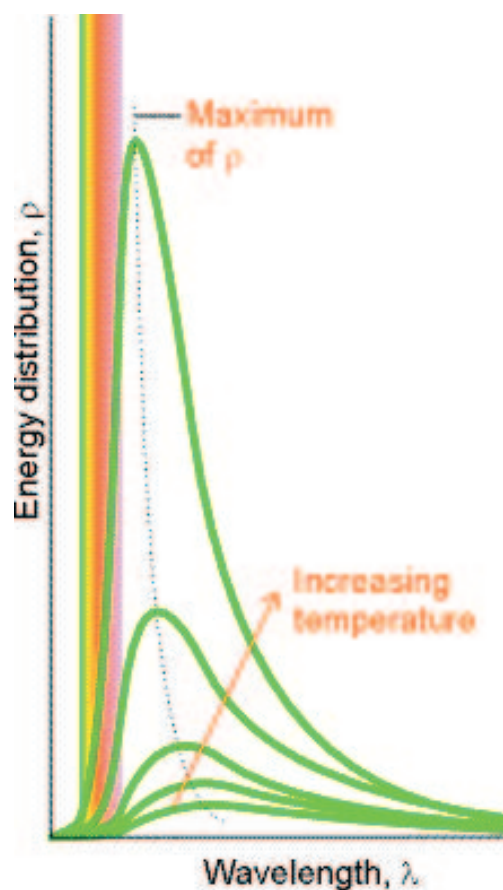


FIG. 1.4 – Intensité du rayonnement du corps noir en fonction de la longueur d'onde émise à différentes températures T . Figure adaptée de P. W. Atkins, Physical Chemistry, 2nd ed., Freeman, N.Y., 1997 ; Ch. 11, Fig. 11.1

des électrons dans le matériau (solide) du corps noir, à la manière de minuscules

antennes, et en employant les lois de la physique classique bien connues au début du XXe siècle, les physiciens théoriciens étaient arrivés à une distribution spectrale de la forme (loi de Rayleigh-Jeans)

$$\frac{d\rho(\nu, T)}{d\nu} = \frac{8\pi k_B T}{c^3} \nu^2 \quad (1.9)$$

où k_B est la constante de Boltzmann, c la vitesse de la lumière et T la température (en Kelvin). Cette distribution théorique prédit une divergence en ν^2 , une "catastrophe dans l'ultra-violet", (catastrophe dans la gamme des hautes fréquences), comme le montre la courbe en pointillée sur la figure 1.5, pour $T = 5000 \text{ K}$.

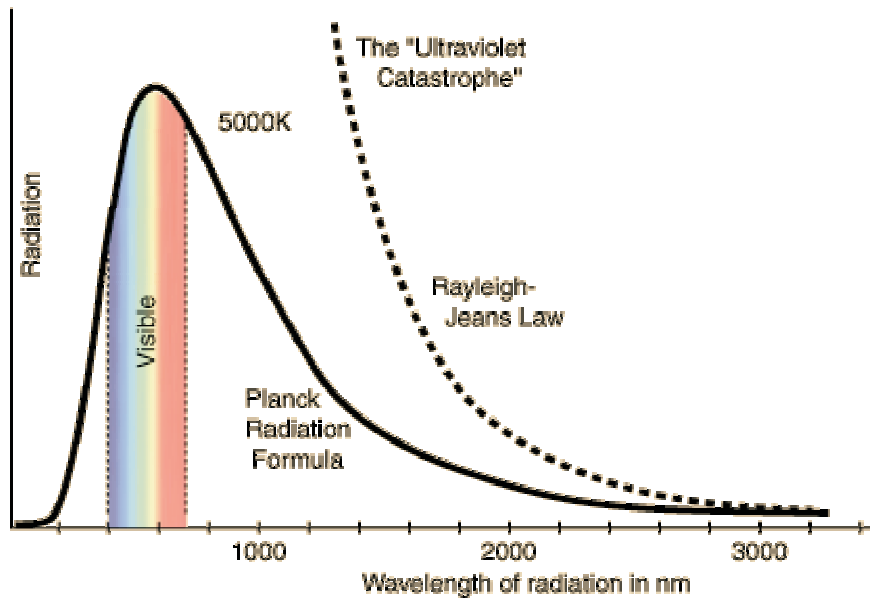


FIG. 1.5 – Intensité du rayonnement du corps noir en fonction de la longueur d'onde émise à $T = 5000 \text{ K}$. En pointillé : prédiction de la loi de Rayleigh-Jeans, démontrant le problème de la catastrophe ultraviolette. Figure tirée du site web de C. R. Nave (Georgia State University), voir : <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/hframe.html>

Pour résoudre le problème, en 1900, Planck proposait que l'énergie d'un oscillateur électronique responsable du rayonnement du corps noir ne peut prendre que des valeurs discrètes, $E_n = nh\nu$, n étant un nombre entier, et ν la fréquence d'oscillation de l'oscillateur électronique considéré. C'est d'ailleurs Planck qui fut le

premier à introduire, avec cette hypothèse, la constante h qui porte depuis son nom. Cette hypothèse de quantification de Planck (il s'agit ici de la quantification d'une énergie matérielle) introduite de façon ad-hoc à la théorie du rayonnement du corps noir, conduit à une nouvelle forme de la distribution spectrale. Elle se lit

$$\frac{d\rho(\nu, T)}{d\nu} = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{e^{h\nu/k_B T} - 1} \quad (1.10)$$

La distribution de Planck résoud le problème de la divergence à hautes fréquences et reproduit bien le spectre expérimental du corps noir.

1.2.3 Spectre de raies des atomes : Modèle de Bohr

L'hypothèse atomique, sous jacente à la conception de la matière des chimistes depuis les travaux de Dalton, trouvait un appui de taille avec les découvertes de Rutherford, mais bien des questions sont soulevées du même souffle concernant la stabilité de l'atome, son spectre d'émission. En effet, sous l'effet d'une décharge électrique les atomes (d'un gaz monoatomique) émettent du rayonnement, mais ce n'est pas n'importe quel rayonnement qui est émis. Décomposé par un prisme, ce rayonnement donne typiquement un spectre discret, appelé spectre de raies, caractéristique de l'élément considéré.

La figure 1.6 montre le spectre de raies de l'atome d'hydrogène et aussi celui du néon.

Dans les deux cas, on distingue plusieurs séries de raies, chacune convergeant vers une limite propre. Dans le cas du spectre de l'atome d'hydrogène, une série, la série dite de Lyman, converge vers une longueur d'onde limite $\lambda = 91.2 \text{ nm}$. Une autre, la série de Balmer, converge à $\lambda = 364.7 \text{ nm}$, etc. Par la suite, Rydberg, étendant les travaux de Balmer, a noté que toutes les raies du spectre de l'atome d'hydrogène peuvent se représenter par la formule

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (1.11)$$

où n_1, n_2 sont deux nombres entiers non-nuls, et R_H est une constante, appelée constante de Rydberg, valant

$$R_H = 109680 \text{ cm}^{-1}.$$

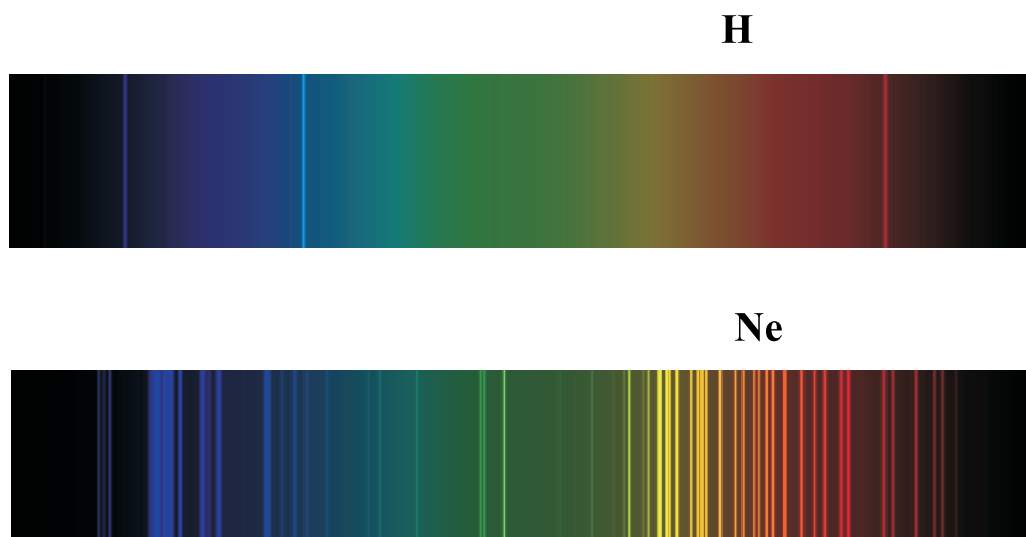


FIG. 1.6 – *Spectres de raies de l'atome d'hydrogène et du néon.* Tirés du site web de J. Talbot, (Ottawa University); voir : <http://home.achilles.net/~jtalbot/data/elements/>

L'inverse d'une longueur d'onde est appelée un nombre d'onde. La quantité $\bar{\nu}$ définie à l'équation 1.11 est donc un nombre d'onde.

La compréhension profonde de l'origine de ces spectres de raies, de la formule de Rydberg pour l'atome d'hydrogène en particulier, n'est possible qu'avec la mécanique quantique. Classiquement, en admettant le modèle planétaire de l'atome de Rutherford, où l'on conçoit des électrons gravitant autour du noyau, on comprendrait mal tout d'abord comment les atomes peuvent exister dans un état stable. En effet, les électrons étant des particules chargées, leur mouvement autour du noyau s'accompagnerait nécessairement de l'émission continue de radiation, couvrant un spectre continu. À cause de cette émission, l'électron perdrait continûment de l'énergie et devrait ultimement tomber sur le noyau. Cette question de stabilité mise à part, la physique classique prévoit un spectre d'émission continu, pas un spectre de raies discret.

Modèle de Bohr

Le premier modèle (planétaire) de l'atome incorporant une hypothèse de quantification est le modèle de Bohr d'un atome d'hydrogénoïde (de charge nucléaire $+Ze$). On y imagine d'abord l'électron (de masse m , de vitesse v) en équilibre sur des orbites circulaires, ce qui se décrit par la condition

Condition d'équilibre : Force de Coulomb = Force centrifuge

$$\frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)r^2} = \frac{mv^2}{r} \quad (1.12)$$

On note pour le moment deux réarrangements utiles de cette relation

$$\frac{mv^2}{2} = \frac{1}{2} \frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)r} \quad (1.13)$$

et

$$m^2v^2r^2 = m \frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)} r \quad (1.14)$$

La première de ces deux relations, eq.(1.13) nous permet de mettre l'expression de l'énergie totale du mouvement électronique sous la forme

$$E = \frac{1}{2}mv^2 - \frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)r} = -\frac{1}{2} \frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)r}. \quad (1.15)$$

On introduit maintenant

Hypothèse de Bohr

quantification de $|\vec{L}| = mvr$

$$mvr = n\hbar \quad n = 1, 2, 3, 4\dots (n \in N^*) \quad \hbar := \frac{h}{2\pi} \quad (1.16)$$

Substituant $m^2v^2r^2 = n^2\hbar^2$ dans eq.(1.14), on tire une première conséquence, la quantification du rayon r :

$$r = r_n = \frac{n^2(4\pi\epsilon_0)\hbar^2}{mZe^2} \quad (1.17)$$

Utilisant ce résultat dans eq.(1.15), on obtient finalement une loi de quantification de l'énergie :

$$E_n = -\frac{1}{2} \frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)r_n} = -\frac{1}{2} \frac{mZ^2e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2\hbar^2n^2} \quad (1.18)$$

que l'on écrit sous une forme plus succincte

$$E_n = -\frac{Z^2}{n^2} Ry \quad (1.19)$$

où

$$Ry = \frac{me^4}{8\epsilon_0^2\hbar^2} = 2.179 \times 10^{-18} \text{ J} = 13.6 \text{ eV}$$

est l'équivalent énergétique de R_H , c. à d.

$$R_H = \frac{Ry}{hc}.$$

Elle peut être confondue avec la dernière donc, et est appelée aussi constante de Rydberg. Le modèle de Bohr stipule donc que seul les orbites répondant aux conditions de quantification précédentes sont permises. Pour l'atome d'hydrogène, $Z = 1$, la première orbite, correspondant à la plus basse valeur de l'énergie, ce que l'on appellera 'état fondamental', est obtenue avec $n = 1$. Son rayon,

$$a_0 = r_1 = 5.29 \times 10^{-11} \text{ m} = 0.529 \text{ \AA}$$

est appelé rayon de bohr, a_0 . Son énergie est de

$$E_1 = -Ry = -13.6 \text{ eV}$$

au dessous du seuil d'ionisation (le zéro conventionnel du potentiel de Coulomb).

Pour rendre compte du spectre de raies de l'atome H , il suffit de proposer que la lumière émise accompagne les transitions (sauts) d'une orbite à une autre, avec condition de résonance de Bohr :

$$h\nu = \Delta E = E_{n_2} - E_{n_1} = Ry \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (1.20)$$

ou encore

$$\bar{\nu} = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (1.21)$$

1.2.4 Dualité onde-corpuscule

La lumière se comporte comme une onde dans des expériences de diffraction, d'interférence, mais elle manifeste un comportement corpusculaire dans l'effet photoélectrique. On parle alors d'une dualité de comportement onde-corpuscule. En 1924, L. de Broglie estima alors que la matière, qui semble démontrer une nature corpusculaire dans les expériences connues jusque là, devrait manifester, dans des circonstances appropriées, un comportement ondulatoire. De Broglie est ainsi conduit à généraliser la dualité onde-corpuscule à la matière. De Broglie proposa qu'une particule de masse m animée d'un mouvement de vitesse v , donc d'impulsion $p = mv$ 'aura' une longueur d'onde λ donnée par

Longueur d'onde de de Broglie

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (1.22)$$

La longueur d'onde de de Broglie est très petite pour des objets macroscopiques, mais pour des particules microscopiques comme des électrons, des neutrons, des protons, elle peut être comparable aux dimensions atomiques ou moléculaires auxquelles ces particules sont confinées.

On s'attend donc à ce que des phénomènes ondulatoires, tel que la diffraction par un réseau cristallin, bien connue pour des rayons X (rayonnement électromagnétique de très haute fréquence), puisse se produire avec un faisceau de particules. Davisson et Germer, en 1927, et G. P. Thomson en 1928, avaient apporté une confirmation expérimentale de la relation de de Broglie, en démontrant la diffraction d'électrons à travers une feuille d'aluminium et en faire ressortir la ressemblance avec la diffraction de rayons X.

Principe d'incertitude.

Une conséquence conceptuelle importante de la relation de de Broglie est le principe d'incertitude qui donne une limite théorique et principielle, c'est-à-dire indépendante de toute considération instrumentale, à notre capacité de mesurer, et de connaître avec précision, simultanément, la position **et** l'impulsion ou la vitesse d'une particule. Il s'énonce :

Principe d'incertitude de Heisenberg

Soient Δx l'incertitude dans la mesure de la position x , Δp_x , celle dans la mesure de l'impulsion de mouvement le long de x (de vitesse v_x), $p_x = mv_x$, d'un corps de masse m . On a toujours

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \hbar \quad (1.23)$$

Le principe d'incertitude stipule que, si nous voulons déterminer la position d'un corps avec une précision Δx , alors nous introduirons une incertitude sur son impulsion, donnée par

$$\Delta p_x \geq \frac{\hbar}{\Delta x}.$$

On ne pourrait donc jamais faire mieux que connaître p_x avec une précision $\Delta p_x \geq \frac{\hbar}{\Delta x}$ si x elle-même a été déterminée avec une précision Δx .

Comme pour la formule de la longueur d'onde de de Broglie, eq.(1.22) la relation d'incertitude contient la constante de Planck h , et sa petitesse fait en sorte que cette relation est sans conséquence sur la description d'un corps macroscopique en terme de sa trajectoire classique. Par contre, pour une particule microscopique, comme un électron, un proton, cette relation a une répercussion immense. En effet, on ne peut plus spécifier simultanément la vitesse, ou l'impulsion, d'une telle particule et sa position précise. On ne peut donc plus décrire l'état de cette particule par une trajectoire. Tout ce qui est basé sur la notion de trajectoire (ex : le modèle de Bohr) est donc faux, quand il s'agit du mouvement de particules microscopiques. On doit donc trouver un autre mode de description. On en apprendra des éléments essentiels au chapitre suivant.

Chapitre 2

UN MONDE QUANTIQUE

2.1 Mécanique quantique : prémisses

Comme on a vu au chapitre précédent, classiquement, l'état d'un système matériel est spécifié par la position et la vitesse des particules le constituant, c'est-à-dire par la trajectoire qu'elles décrivent dans l'espace et au cours du temps. Le principe d'incertitude remet en cause cette description car ces particules sont des corps microscopiques, caractérisés par des longueurs d'onde de de Broglie comparables aux dimensions atomiques et moléculaires.

On considère ici un tel système de particules, (cela peut être un atome, une molécule), spécifié classiquement par les vecteurs de position $(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots)$, chaque vecteur \vec{r}_i spécifiant les coordonnées d'une particule, par exemple $\vec{r}_1 = x_1\vec{i} + y_1\vec{j} + z_1\vec{k}$ pour la particule numéro 1.

La mécanique quantique postule une description probabiliste de la position des particules constituant ce système atomique ou moléculaire :

L'état quantique du système est complètement décrit par une fonction Ψ , (fonction de $\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots$ et du temps t) dite *fonction d'état* ou *fonction d'onde*, dont le (module au) carré donne la densité de probabilité $P(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, t)$ de trouver le système dans la configuration $(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots)$ à l'instant t .

$$P(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, t) = |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, t)|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N \quad (2.1)$$

Cette 'carte' de distribution de probabilité de présence que donne la fonction d'onde spécifie l'état du système à un instant t donné. Néanmoins, l'état du système ainsi défini évolue dans le temps de façon déterministe selon la loi d'évolution appelée **équation de Schrödinger** (1925). Cette équation a la forme générale suivante ($\hbar := h/(2\pi)$)

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \sum_i \frac{-\hbar^2}{2m_i} \left[\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z_i^2} \right] + V\Psi \quad (2.2)$$

ou, plus succinctement :

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H}\Psi \quad (2.3)$$

Au premier membre de cette équation, i tient pour le nombre imaginaire pur $i = \sqrt{-1}$: les fonctions d'état quantique sont généralement des fonctions à valeurs complexes. À la seconde ligne, (2.3), on a introduit une notation spéciale qui permet d'alléger l'écriture des équations : \hat{H} est ce qu'on appelle "opérateur Hamiltonien" du système ; c'est un objet mathématique qui définit une transformation de fonctions. La recette précise de cette transformation est explicitée dans la première ligne, (2.2). L'équation de Schrödinger remplace l'équation de mouvement de Newton, et comme cette dernière, elle est régie par les forces auxquelles sont soumis les différents constituants du système. Ces forces dérivent du potentiel V via

$$\vec{F}_i = -\vec{\nabla}_i V$$

Dans le cas d'un atome (ou d'une molécule), les forces régissant le mouvement des particules chargées - les électrons porteurs de charges négatives $-e$, et les noyaux(x), porteurs de charges positives, $+Z_\alpha e$, ($e = 1.602 \times 10^{-19} C$ étant la charge élémentaire, et Z_α un numéro atomique) - dérivent des potentiels de Coulomb, qui sont de la forme :

– interaction électron-noyau :

$$V_{ne} = - \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_{\alpha} e^2}{(4\pi\epsilon_0) |\vec{r}_i - \vec{R}_{\alpha}|}, \quad (2.4)$$

– interaction électron-électron :

$$V_{ee} = \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0) |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.5)$$

– interaction noyau-noyau :

$$V_{NN} = \sum_{\alpha} \sum_{\beta \neq \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{(4\pi\epsilon_0) |\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|} \quad (2.6)$$

(Question de notation : Suivant un usage courant, on désigne ici le vecteur de position des noyaux par \vec{R}_{α} pour réserver \vec{r}_i à celui d'un électron)

Un atome ou une molécule est un système dit conservatif, et il existe des états spéciaux, appelés états stationnaires, d'énergie quantifiée, bien précise, conservée et dont la distribution de probabilité de présence est constante au cours de l'évolution temporelle. Ce sont ces états (ils sont en nombre infini) qui décrivent la structure des atomes et des molécules. Ces états sont décrits par des fonctions d'onde spéciales qui sont solutions d'une forme particulière de l'équation de Schrödinger, appelée

Équation de Schrödinger stationnaire

$$\hat{H}\psi(\vec{r}_i) = E\psi(\vec{r}_i) \quad (2.7)$$

Dans ce cas, l'état quantique ne varie avec le temps qu'à travers un facteur appelé "facteur de phase", de module 1.

$$\Psi(\vec{r}_i, t) = e^{-(i/\hbar)Et} \psi(\vec{r}_i), \quad |e^{-(i/\hbar)Et}| = 1 \quad (2.8)$$

Tout le défi en chimie quantique est de résoudre cette équation de Schrödinger stationnaire pour obtenir l'énergie totale E (quantifiée) associée aux mouvements moléculaires. Pour un système donné, l'état de plus basse énergie est l'état fondamental. Les autres états sont appelés états excités.

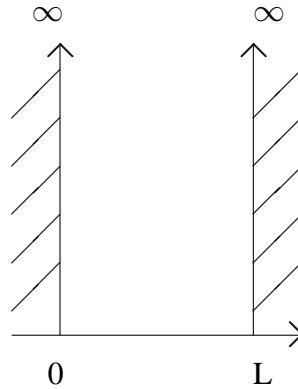


FIG. 2.1 – *Potentiel d'une particule dans une boîte unidimensionnelle*

Même si les interactions au sein des atomes et des molécules dérivent des potentiels de Coulomb des équations 2.4-2.6, qui rendent la résolution analytique de l'équation de Schrödinger généralement impossible, il est parfois utile de considérer des modèles simples comme celui d'une particule dans une boîte, ou celui d'un oscillateur harmonique, ou encore celui d'un rotateur rigide. À titre d'illustration simple de la notion de quantification d'énergie, on étudiera à la section suivante la description quantique des mouvements d'une particule dans une boîte unidimensionnelle. On donnera ensuite, sans démonstration, les solutions exactes de l'équation de Schrödinger pour l'atome d'hydrogène.

2.2 Particule dans une boîte uni-dimensionnelle

Potentiel

Ce système est décrit par le potentiel suivant

$$\begin{aligned} V(x) &= 0 & 0 < x < L \\ V(x) &= \infty & \text{ailleurs} \end{aligned}$$

Comme l'illustre la figure 2.1, ce potentiel comporte un mur impénétrable en $x = 0$ et $x = L$. À cause de ce mur de potentiel infiniment haut, la particule ne

peut pas se trouver à l'extérieur de l'intervalle $I = [0, L]$. Sa fonction d'onde doit nécessairement s'annuler dès que x atteint les bornes de l'intervalle. Par conséquent, on ne doit résoudre l'équation de Schrödinger que pour $x \in I$, c.à.d. l'équation

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\right) \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = E\psi(x) \quad (2.9)$$

avec conditions aux bornes

$$\psi(0) = 0, \quad \psi(L) = 0 \quad (2.10)$$

Solutions

L'équation différentielle (2.9) admet comme solution générale

$$\psi(x) = C_1 \sin(kx) + C_2 \cos(kx) \quad (2.11)$$

avec

$$k \equiv \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \quad (2.12)$$

et C_1, C_2 sont des constantes à être déterminées.

L'imposition de la première condition aux bornes,

$$\psi(0) = C_1 \sin(0) + C_2 \cos(0) = 0,$$

implique $C_2 = 0$, et (2.11) se réduit à

$$\psi(x) = C_1 \sin(kx).$$

La seconde condition aux bornes, se lit alors

$$\psi(L) = C_1 \sin(kL) = 0,$$

ce qui implique que le produit kL est un multiple entier de π , ou bien

$$k_n = \frac{n\pi}{L}, \quad n \in \mathbf{N}^* \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (2.13)$$

On a joint l'index n à k pour spécifier que cette quantité (un nombre d'onde) dépend du nombre quantique n . Notons que seules des valeurs entières positives de n sont à retenir, car en changeant le signe de n , on ne fait que changer le signe de la fonction d'onde. On note aussi que la valeur $n = 0$ a été exclue car elle donnerait une solution inacceptable, la solution triviale $\psi(x) = 0, \forall x \in I$.

Quantification de l'énergie

Rappelant la relation entre k et l'énergie E , (2.12), on obtient de (2.13) une loi de quantification de l'énergie

$$E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = \frac{\hbar^2 n^2 \pi^2}{2mL^2}$$

ou encore

$$\boxed{E_n = \frac{n^2 \hbar^2}{8mL^2}, \quad n \in \mathbf{N}^*} \quad (2.14)$$

On voit clairement dans ce cas, que la quantification de l'énergie découle de l'imposition des conditions aux bornes (2.10) ou encore du confinement de la fonction d'onde.

Propriétés des états stationnaires

On a trouvé dans les paragraphes précédents que les fonctions d'onde associées aux valeurs E_n de l'énergie quantifiée sont de la forme

$$\psi_n(x) = C_1 \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \quad (2.15)$$

où n est un entier non nul. La constante C_1 dans cette expression est déterminée par normalisation, c.à.d. par la condition

$$\int_0^L |\psi_n(x)|^2 dx = C_1^2 \int_0^L \sin^2\left(\frac{n\pi x}{L}\right) dx = 1 \quad (2.16)$$

On trouve alors $C_1 = \sqrt{\frac{2}{L}}$, et l'expression finale de la fonction d'onde associée à l'énergie E_n se lit donc

$$\boxed{\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)} \quad (2.17)$$

On peut déduire de cette expression les propriétés principales des fonctions d'onde de la particule dans une boîte. On ne citera ici que leurs *Propriétés nodales* :

La figure 2.2 montre le graphique des fonctions ψ_n et des densités de probabilité $|\psi_n|^2$ pour les quelques premiers niveaux d'énergie E_n . On remarque que, en plus des points $x = 0$ et $x = L$, ψ_n a $(n - 1)$ zéros situés en

$$x = x_m = mL/n, \quad m = 1, 2, \dots, n - 1$$

Ces points, où la fonction d'onde et la densité de probabilité sont nulles, sont appelés *points nodaux* ou simplement *noeuds* de la fonction d'onde. Le nombre de noeuds augmente quand n augmente, c.à.d quand l'on passe à des états de plus en plus excités. La fonction d'onde ψ_1 de l'état fondamental (situé à $E = E_1 = \frac{h^2}{8mL^2}$) n'a pas de noeuds, celle du premier état excité, ψ_2 , d'énergie $E = E_2 = 4E_1$, a un point nodal, celle du deuxième état excité ψ_3 a deux points nodaux, etc...

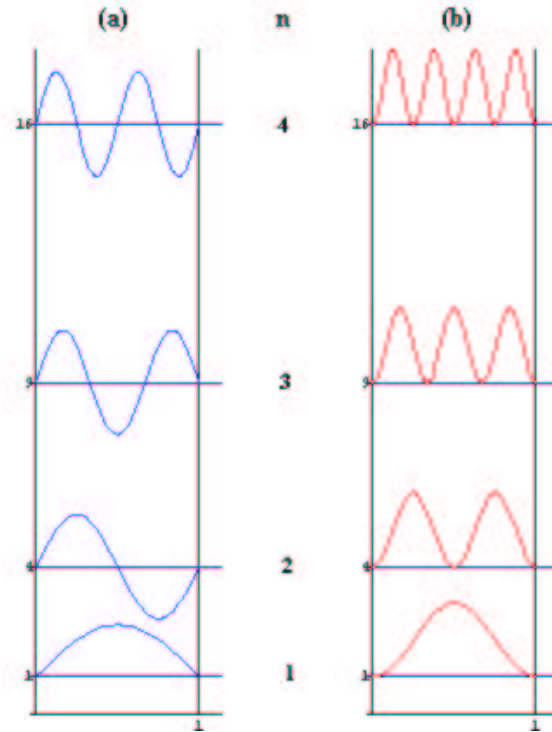


FIG. 2.2 – (a) Fonction d'onde ψ_n et (b) densité de probabilité $|\psi_n|^2$, $n = 1, 2, 3, 4$, pour une particule dans une boîte unidimensionnelle

2.3 Atome hydrogénoïde

Dans ce cas, on a deux particules, l'électron de vecteur de position \vec{r} et le noyau de vecteur de position \vec{R}_N . La fonction énergie potentielle est

$$V_{ne} = -\frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0) |\vec{r} - \vec{R}_N|}, \quad (2.18)$$

et on doit en principe résoudre une équation de Schrödinger de 6 dimensions. On peut simplifier le problème en imaginant le noyau fixé à l'origine ($\vec{R}_N = 0$).

Le problème tridimensionnel qui en résulte se résoud quand même exactement en coordonnées polaires (voir figure (2.3)) :

$$r \equiv |\vec{r}| \equiv \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}, \quad 0 \leq r \leq \infty \quad (2.19)$$

$$z = r \cos \theta \iff \theta \equiv \arccos \left(\frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \right), \quad 0 \leq \theta \leq \pi \quad (2.20)$$

$$\frac{y}{x} = \tan \varphi \iff \varphi \equiv \arctan \left(\frac{y}{x} \right), \quad 0 \leq \varphi \leq 2\pi \quad (2.21)$$

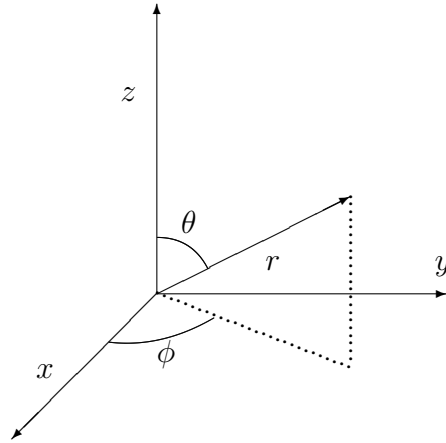


FIG. 2.3 – Définition des coordonnées polaires r , θ et ϕ

Que des solutions analytiques exactes soient possibles dans ce cas, c'est grâce au fait que le potentiel de Coulomb, eq.(2.22) est une fonction de la variable radiale seule (on dit que l'on a un potentiel central) :

$$V_{ne}(r) = -\frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)r}, \quad (2.22)$$

La résolution (exacte) de l'équation de Schrödinger donne alors des états stationnaires spécifiés par trois nombres quantiques $n \in \mathbb{N}^*$, $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$ et $m = -l, -l+1, \dots, l-1, +l$. Ces états sont décrits par

- **fonctions d’onde** : En coordonnées polaires, où $\vec{r} = (r, \theta, \phi)$, la fonction d’onde de chaque état stationnaire est de la forme

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r)Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (2.23)$$

$R_{nl}(r)$ et $Y_l^m(\theta, \varphi)$ sont appelées respectivement partie radiale et partie angulaire de la fonction d’onde. On trouve dans le tableau (2.1) l’expression de la partie radiale pour les premiers états de l’atome. Le tableau (2.2) donne celle de la partie angulaire (encore appelées harmoniques sphériques) pour les premières valeurs de l .

$$\begin{aligned} R_{10}(r) &= \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} 2e^{-(Zr/a_0)} \\ R_{20}(r) &= \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right) e^{-(Zr/2a_0)} \\ R_{21}(r) &= \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{2\sqrt{6}} \frac{Zr}{a_0} e^{-(Zr/2a_0)} \\ R_{30}(r) &= \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{9\sqrt{3}} \left(6 - \frac{4Zr}{a_0} + \frac{4Z^2r^2}{9a_0^2}\right) e^{-(Zr/3a_0)} \\ R_{31}(r) &= \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{9\sqrt{6}} \left(\frac{8Zr}{3a_0} + \frac{4Z^2r^2}{9a_0^2}\right) e^{-(Zr/3a_0)} \\ R_{32}(r) &= \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{9\sqrt{30}} \frac{4Z^2r^2}{9a_0^2} e^{-(Zr/3a_0)} \end{aligned}$$

TAB. 2.1 – Premières fonctions d’onde radiales de l’atome hydrogénoïde. a_0 est le rayon de Bohr, défini au chapitre 1.

- **énergies**

$$E_n = -\frac{Z^2}{n^2} Ry \quad (2.24)$$

où Ry est la *constante de Rydberg* qui a déjà été définie dans le chapitre 1.

- **Propriétés fondamentales**

Dans un état $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$, l’électron possède une énergie donnée par eq.(2.24) et un moment cinétique \vec{L}

1. de longueur :

$$|L| = \sqrt{l(l+1)}\hbar \quad (2.25)$$

$$\begin{aligned}
Y_0^0(\theta, \varphi) &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \\
Y_1^0(\theta, \varphi) &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta \\
Y_1^1(\theta, \varphi) &= \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{i\varphi} \\
Y_1^{-1}(\theta, \varphi) &= \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{-i\varphi} \\
Y_2^0(\theta, \varphi) &= \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1) \\
Y_2^1(\theta, \varphi) &= \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{i\varphi} \\
Y_2^{-1}(\theta, \varphi) &= \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{-i\varphi} \\
Y_2^2(\theta, \varphi) &= \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta e^{2i\varphi} \\
Y_2^{-2}(\theta, \varphi) &= \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta e^{-2i\varphi}
\end{aligned}$$

TAB. 2.2 – Expression explicite des premières harmoniques sphériques

2. de composante L_z :

$$L_z = m\hbar \quad (2.26)$$

Notons qu'en quantique, on ne peut connaître du vecteur \vec{L} que juste sa longueur et une seule de ses composantes. On peut montrer que cette limitation est une conséquence du principe d'incertitude de Heisenberg.

– **Dégénérescence des niveaux d'énergie**

À chaque niveau E_n , correspondent $g_n = \sum_l (2l + 1) = n^2$ états différents, distingués par la valeur de l et de m .

Comme on a ici un seul électron, les fonctions $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$ sont aussi les **orbitales** de l'atome. On adopte la convention de nomenclature suivante de ces orbitales (notation spectroscopique) : chaque orbitale est caractérisée par la valeur du nombre quantique n accompagnée par une lettre minuscule reliée à la valeur du nombre quantique azimutal l . La valeur du nombre quantique m est finalement spécifiée en indice. On a ainsi :

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) \equiv \text{orbitale } n(\text{lettre})_m \quad (2.27)$$

L'association d'une lettre à l'orbitale selon la valeur de l est définie au tableau

(2.3).

valeur de l	nom de l'orbitale
0	s
1	p
2	d
3	f
4	g
> 4	ordre alphabétique

TAB. 2.3 – Convention de nomenclature des orbitales atomiques

Par exemple, l'état ψ_{2l+1} est appelé orbitale $2p_{+1}$, l'état ψ_{320} , l'orbitale $3d_0$, etc. L'orbitale np_0 a les propriétés directionnelles de z et est appelée aussi orbitale np_z . Des combinaisons linéaires simples des $np_{\pm 1}$ possédant les propriétés directionnelles de x et y sont aussi souvent utilisées à la place des $np_{\pm 1}$. Elles sont appelées orbitales np_x, np_y . De même, des combinaisons linéaires des orbitales $nd_{\pm 1}, nd_{\pm 2}$ définissent des orbitales $nd_{xy}, nd_{xz}, nd_{x^2-y^2}$, etc.

2.3.1 Représentation des orbitales atomiques hydrogénoïdes

Représentation angulaire

La partie angulaire de la fonction ψ_{nlm} est généralement illustrée dans sa représentation dite polaire : Pour chaque valeur de (θ, φ) , on porte, dans la direction indiquée un vecteur de longueur égale à la valeur de la partie angulaire Y_l^m . En fait, comme Y_l^m ne dépend de φ qu'à travers un facteur de phase ($e^{im\varphi}$) de module unitaire, il n'est pas nécessaire de considérer toutes les valeurs que peut prendre l'angle φ dans cette construction graphique : il suffit de montrer la distribution en θ pour une valeur de φ fixée, $\varphi = 0$ par exemple. La figure 2.4 montre la représentation polaire de quelques orbitales p, d , et f . Les signes qui y sont indiqués sont ceux pris par la fonction d'onde dans les régions angulaires définies par les 'lobes'. Cette représentation nous permet donc d'identifier les propriétés nodales de la partie angulaire de l'orbitale ψ_{nlm} .

Distributions radiales

La partie radiale $R_{nl}(r)$ peut être visualisée directement sur un graphique, comme illustré à la figure 2.5. Il est cependant plus utile de considérer la quantité $4\pi r^2 R_{nl}^2(r)$, car elle représente une densité de probabilité de présence radiale, soit la probabilité de trouver l'électron à une distance r du noyau, *quelle que soit l'orientation de son vecteur de position* ; en effet, on vérifie que

$$r^2 R_{nl}^2(r) dr = r^2 dr \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\theta \sin \theta |\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)|^2, \quad (2.28)$$

c'est à dire que $f(r) = r^2 R_{nl}^2(r)$ est la densité de probabilité de présence tridimensionnelle $|\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)|^2$ intégrée (sommée) sur toutes les valeurs possibles des angles θ et φ . La figure 2.5 montre aussi cette densité de probabilité radiale pour un nombre de valeurs de n et l .

Cartes de densité

Il existe deux modes de représentation graphique complète de la distribution de probabilité électronique :

- Courbes d'isodensité : On trace, dans un plan choisi, un réseau de contours sur lesquels la densité totale $|\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)|^2$ garde une valeur constante donnée. La figure 2.6 illustre ce procédé pour les orbitales $3p_z$, $3d_{zz}$, $3d_{x^2-y^2}$ et $3d_{xy}$.
- Cartes de densité, style photographique : La densité dans un état donné y est représentée par la densité de points clairs sur un fond foncé, rappelant l'impact photonique sur une plaque sensible. On peut appeler ce mode, mode photographique. La figure 2.7 en donne deux exemples de cette représentation, et montre la carte de densité dans les orbitales $2p_z$ et $3p_z$ de l'atome d'hydrogène.

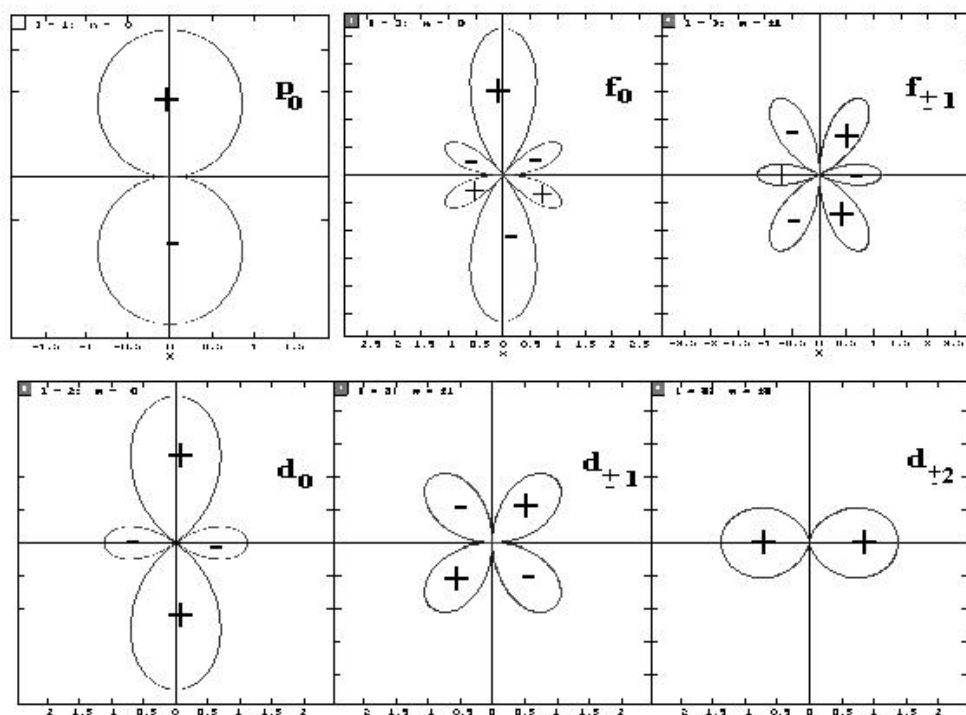


FIG. 2.4 – représentation polaire de la partie angulaire pour une orbitale du type :
 a) np , b) nf_0 , c) $nf_{\pm 1}$, d) nd_0 , e) orbitale $nd_{\pm 1}$, f) orbitale $nd_{\pm 2}$

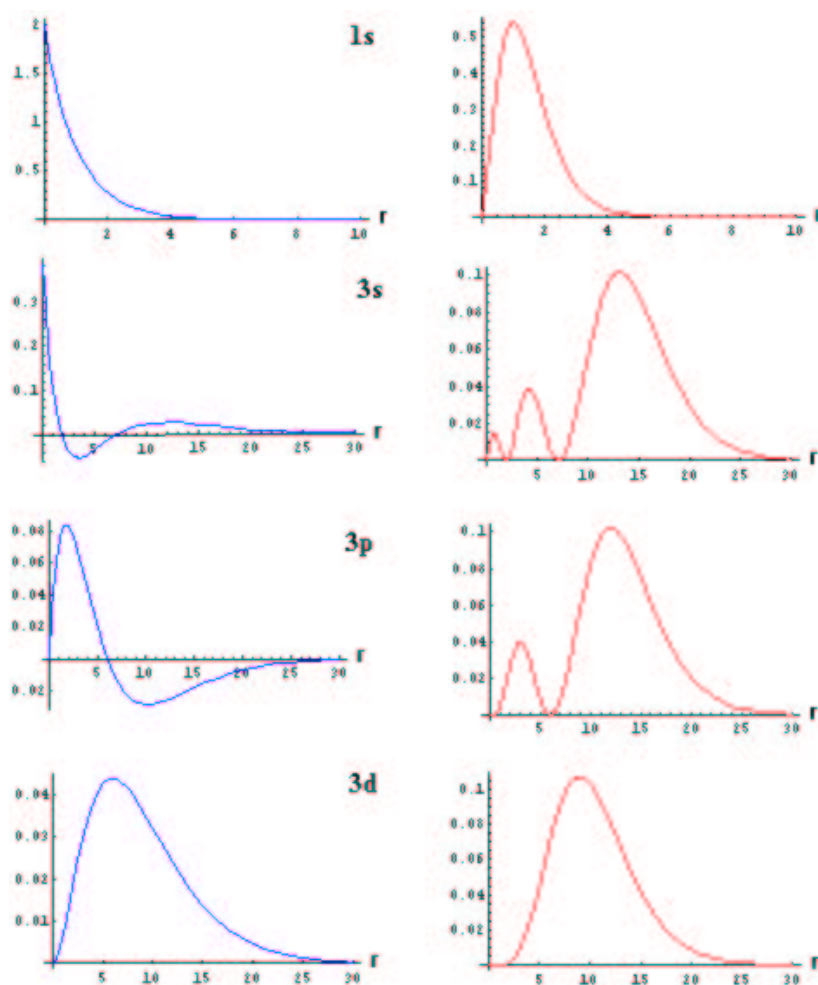


FIG. 2.5 – Représentation graphique de la fonction d'onde radiale dans les orbitales $1s$, $3s$, $3p$, $3d$: À gauche, on trouve les graphes de la partie radiale R_{nl} , et à droite, ceux de la distribution radiale $r^2 R_{nl}^2$.

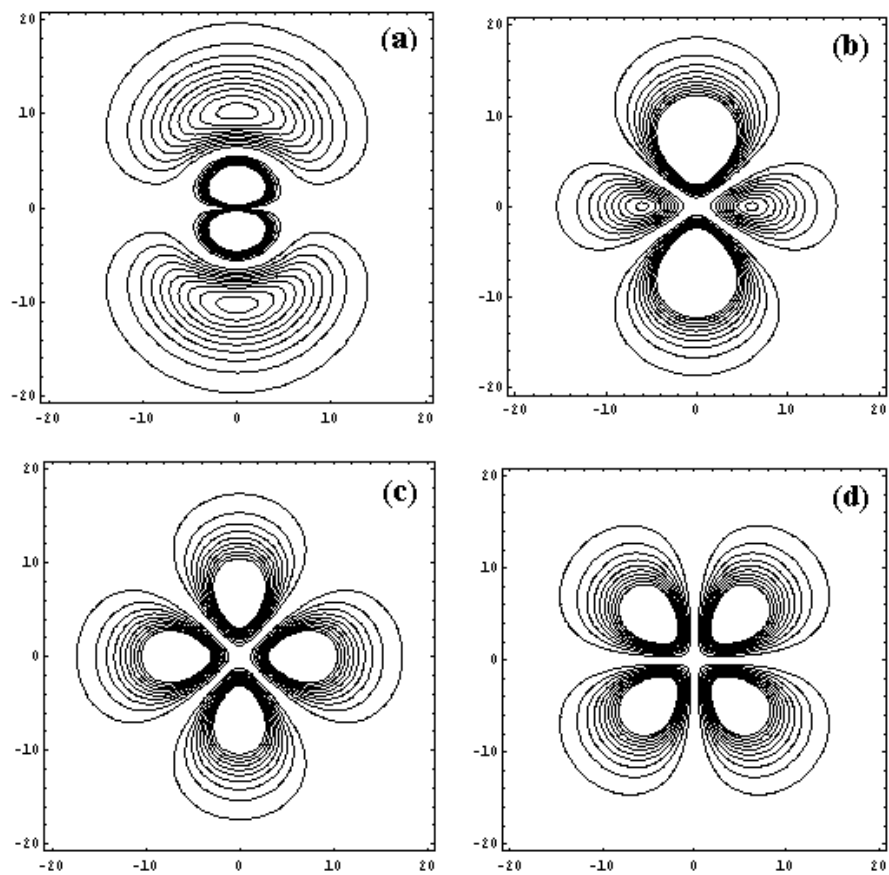


FIG. 2.6 – Courbes d'isodensité pour quelques orbitales de l'atome d'hydrogène :
a) orbitale $2p_z$, b) orbitale $3d_{zz}$, c) orbitale $3d_{x^2-y^2}$, d) orbitale $3d_{xy}$

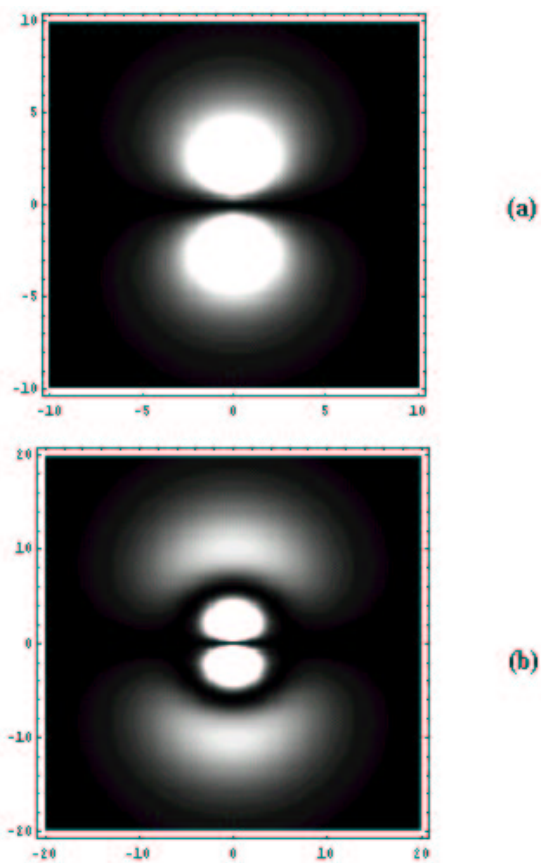


FIG. 2.7 – Cartes 'photographiques' de la densité totale dans : a) l'orbitale $2p_z$, b) l'orbitale $3p_z$ de l'atome d'hydrogène.

Chapitre 3

STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DES ATOMES

3.1 Systèmes à plusieurs électrons

3.1.1 Problématique des mouvements corrélés

L'équation de Schrödinger décrivant un atome complexe ou une molécule est très difficile à résoudre, même quand l'on se limite à l'état fondamental du système. Cette difficulté est due aux interactions de Coulomb entre les différents constituants du système qui font en sorte que leurs mouvements sont intimement corrélés. Les idées présentées dans cette partie sont communes à la description des atomes et des molécules.

3.1.2 Modèle orbitalaire

Deux approximations sont généralement introduites et s'avèrent fort bonnes lorsque l'on se limite à une discussion qualitative de la structure atomique ou moléculaire :

1. Approximation de *Born-Oppenheimer* : à cause de la disparité de leur masse

($m_e \simeq m_H/1800$!!), le mouvement des électrons est bien plus rapide que celui des noyaux et l'on peut définir des états (fonctions d'onde) électroniques avec les noyaux pratiquement immobiles, gelés dans une géométrie fixée (la géométrie d'équilibre étant la plus significative).

2. Approximation des **électrons indépendants** ou **approximation orbitalaire** : chaque électron, pris séparément, sent un potentiel moyen de la part des autres électrons, potentiel qui s'ajoute à l'attraction coulombienne exercée par le(s) noyau(x). Ce potentiel effectif moyen une fois défini, on traite le mouvement de chaque électron comme indépendant de celui des autres électrons. Par conséquent, la distribution de probabilité de présence pour l'ensemble (de n électrons) serait le produit de distributions de probabilité individuelles, ou encore :

la fonction d'onde totale $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots)$ est le produit de fonctions d'onde **mono-électroniques**, les **orbitales**, $\varphi_i(\vec{r}_i)$.

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots) \simeq \varphi_1(\vec{r}_1)\varphi_2(\vec{r}_2)\varphi_3(\vec{r}_3) \dots \quad (3.1)$$

Il est donc important de retenir

- la définition du concept d'**orbitale**

une **orbitale** est une fonction d'onde **mono-électronique**, décrivant l'état *d'un et d'un seul électron dans un système à plusieurs électrons* (atome ou molécule).

- le contexte où ce concept est défini, l'approximation des **électrons indépendants** ou **approximation orbitalaire**.

3.1.3 Spin d'une particule

En plus de sa position \vec{r} , toute particule possède un degré de liberté additionnel, quantique, n'ayant pas d'équivalent classique, appelé le **spin**. C'est une quantité vectorielle, $\vec{\sigma}$ dont la longueur est spécifiée par un nombre quantique s , fixé, qui peut être demi-entier ou entier, et est toujours positif,

$$|\vec{\sigma}| = \sqrt{s(s+1)}\hbar, \quad s = \{0, 1/2, 1, 3/2, 2, 5/2, \dots\} \quad (3.2)$$

En plus, une des composantes (généralement prise comme la composante σ_z) est spécifiée par un autre nombre quantique, m_s , selon

$$\sigma_z = m_s \hbar, \quad m_s = -s, -s + 1, -s + 2, \dots, s - 2, s - 1, s \quad (3.3)$$

Il est intéressant de noter le parallélisme entre la quantification d'un spin et celle du moment cinétique de l'électron, eqs.(2.25) et (2.26). Ce parallélisme n'est pas fortuit, car le spin et le moment cinétique font partie de la même classe d'objets quantiques qu'on nomme **moments angulaires**. La différence entre le spin et le moment cinétique réside dans le fait que \vec{L} est l'impulsion d'un mouvement de rotation réel dans l'espace (spécifié classiquement par des angles de rotation) tandis que $\vec{\sigma}$ ne l'est pas, et il n'y a pas d'angle de rotation dans l'espace physique qui y correspond. C'est un objet purement quantique.

Pour l'électron, $s = 1/2$, donc m_s ne peut prendre que deux valeurs, $m_s = \pm 1/2$, correspondant aux deux seules orientations possibles du vecteur spin $\vec{\sigma}$. On peut ajouter le degré de liberté de spin dans l'écriture de la fonction d'onde, eq.(3.1) :

$$\Psi \simeq \varphi_1(\vec{r}_1)\omega(m_{s_1})\varphi_2(\vec{r}_2)\omega(m_{s_2})\varphi_3(\vec{r}_3)\omega(m_{s_3})\dots \quad (3.4)$$

où $\omega(m_{s_i})$ représente l'état de spin du i -ème électron, tel que spécifié par m_{s_i} . Dans le cas où $s = 1/2$, (le cas des électrons par exemple), on aurait deux fonctions de spin, que l'usage confère la notation suivante :

$$\alpha = \omega(m_s = +\frac{1}{2}), \quad \beta = \omega(m_s = -\frac{1}{2})$$

Le produit d'une orbitale φ_i avec une fonction de spin $\omega(m_{s_i})$ est dite **spin-orbitale**.

3.1.4 Principe de Pauli

Le principe reconnaît que des particules absolument identiques sont aussi **indiscernables** dans le monde microscopique : on ne peut pas suivre la trajectoire de deux électrons par exemple, à cause du principe d'incertitude ; on ne peut donc pas les distinguer par des étiquettes. Par conséquent la distribution de probabilité des deux électrons ne doit pas dépendre d'un mode d'étiquetage quelconque

de ces deux électrons : elle doit être invariante quand on permute (échange) des étiquettes. Il en va de même pour un ensemble de n particules identiques, qu'elles soient des électrons, des particules α , ou tout autre sorte de particule.

Principe de Pauli

Selon le principe de Pauli, la fonction d'onde d'un système de n particules identiques **indiscernables** de spin s doit être

- **symétrique** par rapport à toute permutation de paire d'indices (i, j) des particules, (la fonction d'onde garde son signe dans une telle permutation), si s est un entier ($s = 0, 1, 2 \dots$). Dans ce cas, on dit que les particules en question sont des **bosons**. On notera la fonction totale symétrique d'un système de N bosons identiques Ψ^S .
- **antisymétrique** par rapport à toute permutation de paire d'indices (i, j) des particules, (la fonction d'onde change de signe dans une telle permutation), si s est un demi-entier ($s = 1/2, 3/2, 5/2 \dots$). Dans ce cas, on dit que les particules en question sont des **fermions** et on notera la fonction totale antisymétrique Ψ^A .

Les électrons étant des fermions ($s = 1/2$), le principe de Pauli demande que la fonction d'onde électronique d'un atome à plusieurs électrons soit antisymétrique par rapport aux permutations de paire d'indices (i, j) . D'autre part, on a vu que dans un modèle des électrons indépendants, la fonction d'onde électronique serait un produit du type représenté en (3.4). Une telle forme produit n'est malheureusement pas antisymétrique. On montre, dans l'annexe A, comment construire une fonction d'onde correctement antisymétrisée à partir d'un tel produit. Le résultat général est une forme dite **déterminant de Slater**, (voir eq.(A.11) de l'annexe).

3.1.5 Principe d'exclusion

Une conséquence du caractère antisymétrique de la fonction d'onde multiélectronique est le principe d'exclusion : si deux électrons **de même spin** sont dans la **même orbitale**, alors la fonction d'onde est nulle partout. On obtient alors une solution de l'équation de Schrödinger qui dénote une situation non physique, que l'on doit écarter. On peut donc énoncer

principe d'exclusion

Deux électrons ne peuvent pas se trouver dans la même **spin-orbitale**, ou être décrits par les mêmes nombres quantiques.

Une forme plus générale de ce principe d'exclusion est :

Répulsion de Pauli

'Deux électrons **de même spin** tendent à s'éviter : la probabilité de les trouver exactement au même endroit est nulle'

Le principe de Pauli entraîne donc une forme de répulsion des électrons de même spin, sans qu'un champ de force soit mis à contribution. Cette répulsion due au principe de Pauli tend à favoriser des configurations avec le plus grand nombre de spins électroniques parallèles, car, en s'évitant, les électrons porteurs de ces spins s'éloignent naturellement et tendent à minimiser l'énergie potentielle de répulsion coulombienne.

3.2 Atomes polyélectroniques

3.2.1 Structure électronique

Dans le cas des atomes à plusieurs électrons, les orbitales sont solutions d'une équation de Schrödinger dans laquelle la répulsion entre électrons est remplacée par un potentiel moyen effectif

$$V_{en} + V_{ee} \simeq V_{eff} = \sum_i v_{eff}(\vec{r}_i)$$

permettant de considérer les mouvements des différents électrons comme s'ils sont *non corrélés* ou indépendants.

Dans un modèle de ce type, on imagine qu'un électron donné ne sent, de la part des autres électrons, qu'un écran de charge négative qui tend à réduire l'attraction coulombienne du noyau. Tout se passerait comme si la charge nucléaire sentie n'est pas $+Ze$ mais $+Z_{eff}e$ où

$$Z_{eff} = Z - \sigma$$

nombre quantique principal n' de l'orbitale de blindage	nombre quantique l de l'électron-test	contribution à σ
$n' > n$	$l \leq n - 1$	0
$n' = n = 1$	$l = 0$	0,30
$n' = n > 1$	$l \leq n - 1$	0,35
$n' = n - 1$	$l = 0, 1$	0,85
$n' = n - 1$	$n - 1 \geq l > 1$	1,00
$n' < n - 1$	$l \leq n - 1$	1,00

TAB. 3.1 – Règles de Slater pour établir la contribution de chaque électron occupant une orbitale n', l' , à la charge d'écran σ vue par un électron dans une sous-couche de nombres quantiques n, l

est un nombre de charge effective et $-\sigma e$ est la charge négative d'écran totale contribué par tous les électrons autres que celui en considération. Slater avait proposé un ensemble de règles empiriques pour évaluer σ . Ces règles sont données au tableau (3.1).

Dans ce modèle simple, qu'on appellera *modèle de l'effet d'écran*¹, le potentiel effectif pour chaque électron reste de symétrie sphérique. Cela signifie que, dans tous les cas, les orbitales auront la même forme analytique que celles d'un atome hydrogénoïde. On peut ainsi continuer à parler d'orbitales s, p, d, f , etc. On convient en plus que les orbitales correspondant à la même valeur du nombre quantique n constituent une **couche** de l'atome. Les orbitales ayant la même valeur de n mais des valeurs de l différentes en constituent des **sous-couches**.

Énergies orbitales

Si les orbitales dans un atome à plusieurs électrons sont exactement les mêmes que dans l'atome hydrogénoïde de nombre atomique Z , alors leur énergie diminuera (deviendra plus négative) quand Z augmente et les orbitales de même nombre quantique principale n auront la même énergie. La figure 3.1 montre que

¹ Ce qui est dit ici est vrai aussi pour les modèles plus exacts, tel que celui inhérent à la **méthode dite du champ auto-cohérent** (Self-Consistent Field, SCF), qui, poussée à la limite exacte, donne la **description de Hartree-Fock**.

les énergies orbitales des atomes polyélectroniques diminuent en effet quand Z augmente. Cependant, pour la même valeur de n , l'énergie orbitale diffère selon que l'on a une orbitale s , p ou d .

Ce trait est la principale différence avec le cas de l'atome hydrogénoïde : l'énergie des orbitales dans un atome à plusieurs électrons dépend non seulement du nombre quantique principal n , mais aussi du nombre quantique azimutal l . On la dénotera ϵ_{nl} . En règle générale, pour une valeur donnée de n , ϵ_{nl} croît avec l .

Comme les niveaux deviennent de plus en plus denses au fur et à mesure que n croît, à partir de $n = 3$, on voit apparaître certaines intrications des sous-couches énergétiques, et le niveau $(n + 1)s$ peut devenir inférieur au niveau nd . La figure 3.1 montre clairement ces intrications : on notera surtout que, l'énergie des orbitales s et p décroît de façon monotone avec Z , tandis que celle des orbitales d et f subit des variations plus complexes quand Z augmente, croisant les courbes représentatives de l'énergie des orbitales s et p des couches supérieures. Le modèle de l'effet d'écran s'avère fort utile pour la rationalisation de ces observations :

1. pour un n donné, les orbitales np sont moins profondes en énergie que l'orbitale ns car un électron dans l'orbitale np voit une charge nucléaire plus écrantée qu'un électron dans l'orbitale ns ; ce dernier (l'électron ns) a une probabilité plus grande de s'approcher du noyau, tandis que cette probabilité est bien plus faible dans l'orbitale np , dont le plan nodal contient certainement le noyau.
2. l'énergie d'une orbitale nd demeure à peu près constante dans une gamme de valeurs de Z ($Z \leq 10$ pour $3d$), durant le remplissage des sous-couches inférieures. Ceci s'explique par le fait que l'orbitale nd pénètre encore moins les couches internes proches du noyau et un électron, s'il s'y trouve, verra le noyau fortement écranté ; chaque fois que Z augmente d'une unité, l'électron ajouté à une sous-couche inférieure produira un écran maximal équivalent à une charge négative unitaire.
3. Dans la même gamme de Z , l'énergie de l'orbitale $(n + 1)s$ décroît plus fortement et croise nécessairement celle de l'orbitale nd . Dans le cas $n = 3$, l'orbitale $4s$ est plus profonde que l'orbitale $3d$ entre $Z = 15$ (où $3p$ est en train de se remplir) et $Z = 20$ (où $4s$ se remplit).
4. Dès que l'orbitale $(n + 1)s$ se remplit, l'ordre des 2 niveaux $(n + 1)s$ et nd tend à s'inverser une seconde fois. Comme $(n + 1)s$ est plus diffuse et plus

étalée, l'orbitale nd la recoupe bien, et voit un effet d'écran moins efficace de la part des deux électrons $(n + 1)s$ (les règles de Slater ne prévoient pas ce cas). Pour un électron de test dans l'orbitale nd , la charge nucléaire effective semble donc augmenter, et l'énergie de nd chute pour redevenir plus basse que celle de $(n + 1)s$.

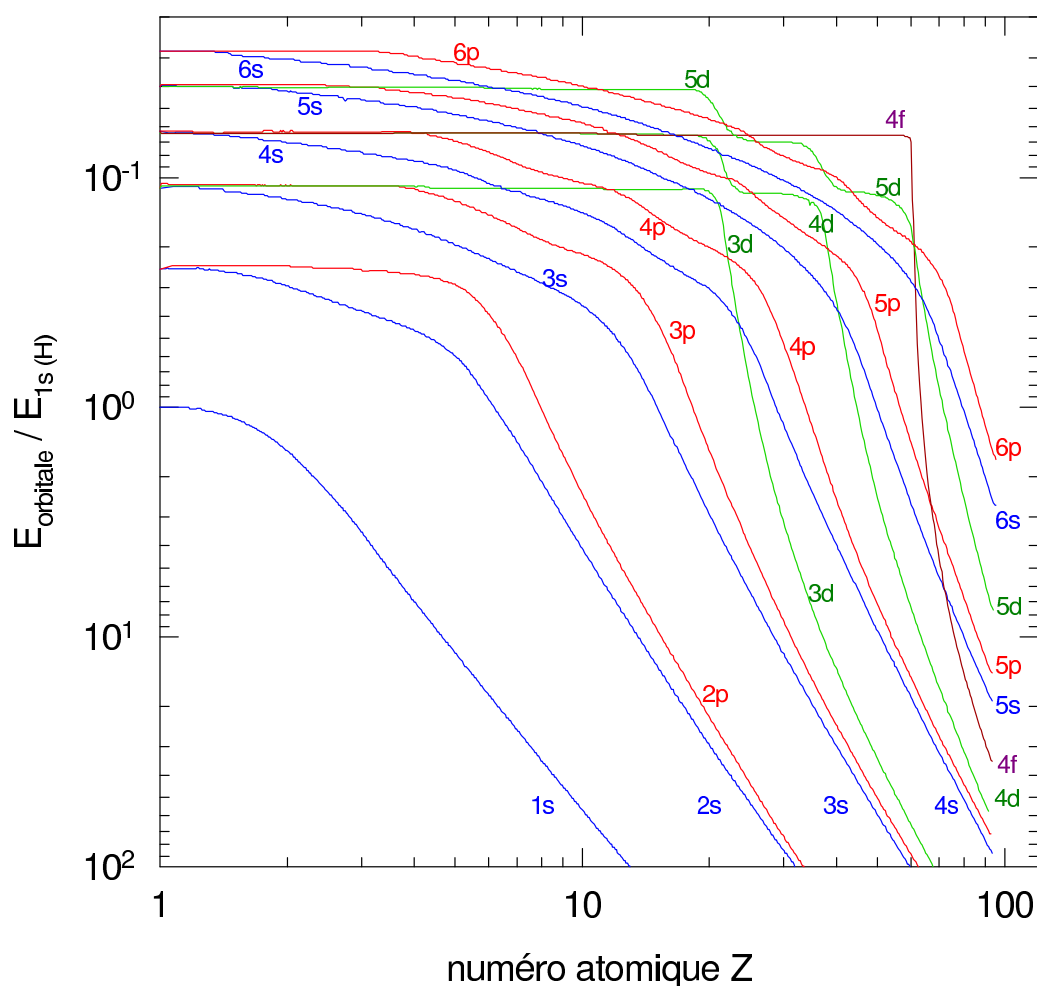


FIG. 3.1 – Variation des énergies orbitales avec le nombre atomique Z des atomes à plusieurs électrons. Adapté de I. R. Levine, *Physical chemistry*, 4th ed, McGraw Hill, NY, 1995, p. 621, par G. Charlet (voir cours de structure moléculaire, 2002.)

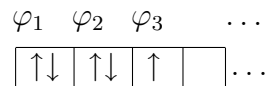
Configurations électroniques

Le remplissage des niveaux orbitales se fait en respectant **le principe de Pauli** et **l'ordre des niveaux d'énergie orbitale**. Un tel schéma d'occupation d'or-

orbitales atomiques, écrit sous la forme

$$\varphi_1^{n_1} \varphi_2^{n_2} \varphi_3^{n_3} \dots$$

pour l'occupation de φ_1 par n_1 électrons, φ_2 par n_2 électrons, etc. ($n_1, n_2 = 0 - 2$), définit une **configuration électronique**. Dans un mode de représentation élémentaire de l'occupation des orbitales par des électrons, chaque orbitale est représentée par une case et le spin d'un électron qui l'occupe par une flèche pointée dans la direction positive ou négative selon le signe de m_s



Comme on peut le lire sur la figure 3.1, l'ordre énergétique des orbitales semble suivre la règle simple suivante : l'énergie orbitale ϵ_{nl} croît avec la somme $n + l$ des nombres quantiques principal et azimutal, et à valeurs égales de $n + l$, elle croît avec n . Cette règle, dite règle de Klechkowski, est schématisée à la figure 3.2.

Le tableau 3.2 donne la configuration de l'état fondamental des éléments allant de l'Hydrogène au Krypton ; la mention [gaz rare] dénote la configuration à couches complètes de l'élément *gaz rare* précédant l'élément en considération. Quelques cas spéciaux méritent qu'on y prête une attention particulière :

- la configuration de *Cr* est $[\text{Ar}]4s^13d^5$ et non $[\text{Ar}]4s^23d^4$. Les 6 électrons se placent de sorte à donner deux sous-couches à moitié remplies. Cette disposition permet d'avoir le plus grand nombre de spins électroniques parallèles, qui par le principe d'exclusion de Pauli, ont tendance à s'éloigner le plus que possible, minimisant ainsi, en moyenne, l'énergie potentielle de répulsion électronique. Cette tendance est résumée par une règle appelée **règle de Hund**.

Règle de Hund

Parmi les états possibles associés à une configuration électronique comportant une sous-couche partiellement remplie, l'état de plus basse énergie correspond à une disposition maximale de spins électroniques parallèles.

$$E(\boxed{\uparrow} \boxed{\uparrow} \boxed{\uparrow} \boxed{} \dots) < E(\boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{\uparrow} \boxed{} \dots)$$

Ce gain d'énergie est suffisant pour compenser l'énergie de promotion pour faire passer un électron du niveau $4s$ au niveau $3d$, vue la proximité de ces deux niveaux au voisinage de $Z = 25$. Le même effet se manifeste dans le cas de *Nb* ($[\text{Kr}]5s^14d^4$), *Mo* ($[\text{Kr}]5s^14d^5$), et quelques autres cas du bloc *f*.

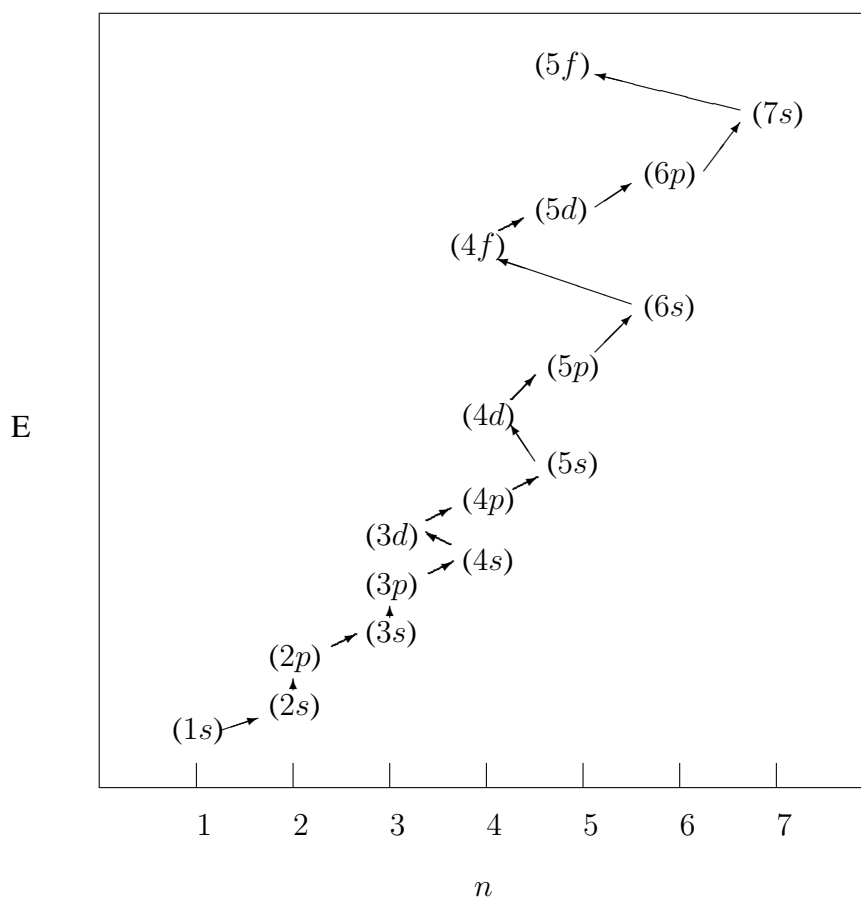


FIG. 3.2 – *Ordre des énergies orbitales dans un atome à plusieurs électrons (règle de Klechkowski)*

- la configuration de *Cu* est $[\text{Ar}]4s^13d^{10}$. Cet élément se situe au delà du second point de croisement entre les courbes représentatives de l'énergie des orbitales $3d$ et $4s$ en fonction de Z , et le niveau $3d$ est plus profond que le niveau $4s$. De plus, la sous-couche nd étant alors complètement remplie, la configuration a une stabilité particulière. De même, la configuration de *Ag* est $[\text{Kr}]5s^14d^{10}$, celle de *Au*, $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^1$.

Z	Atome	Configuration
1	H	$1s$
2	He	$1s^2$
3	Li	$[\text{He}]2s$
4	Be	$[\text{He}]2s^2$
5	B	$[\text{He}]2s^2 2p$
6	C	$[\text{He}]2s^2 2p^2$
7	N	$[\text{He}]2s^2 2p^3$
8	O	$[\text{He}]2s^2 2p^4$
9	F	$[\text{He}]2s^2 2p^5$
10	Ne	$[\text{He}]2s^2 2p^6$
11	Na	$[\text{Ne}]3s$
12	Mg	$[\text{Ne}]3s^2$
13	Al	$[\text{Ne}]3s^2 3p$
14	Si	$[\text{Ne}]3s^2 3p^2$
15	P	$[\text{Ne}]3s^2 3p^3$
16	S	$[\text{Ne}]3s^2 3p^4$
17	Cl	$[\text{Ne}]3s^2 3p^5$
18	Ar	$[\text{Ne}]3s^2 3p^6$
19	K	$[\text{Ar}]4s$
20	Ca	$[\text{Ar}]4s^2$
21	Sc	$[\text{Ar}]4s^2 3d$
22	Ti	$[\text{Ar}]4s^2 3d^2$
23	V	$[\text{Ar}]4s^2 3d^3$
24	Cr	$[\text{Ar}]4s^1 3d^5$
25	Mn	$[\text{Ar}]4s^2 3d^5$
26	Fe	$[\text{Ar}]4s^2 3d^6$
27	Co	$[\text{Ar}]4s^2 3d^7$
28	Ni	$[\text{Ar}]4s^2 3d^8$
29	Cu	$[\text{Ar}]4s^1 3d^{10}$
30	Zn	$[\text{Ar}]4s^2 3d^{10}$
31	Ga	$[\text{Ar}]4s^2 3d^{10} 4p$
32	Ge	$[\text{Ar}]4s^2 3d^{10} 4p^2$
33	As	$[\text{Ar}]4s^2 3d^{10} 4p^3$
34	Se	$[\text{Ar}]4s^2 3d^{10} 4p^4$
35	Br	$[\text{Ar}]4s^2 3d^{10} 4p^5$
36	Kr	$[\text{Ar}]4s^2 3d^{10} 4p^6$

TAB. 3.2 – configuration de l'état fondamental des éléments allant de l'Hydrogène au Krypton

3.3 Propriétés des éléments

3.3.1 Potentiels d'ionisation

On définit

– le **premier potentiel d'ionisation** I_1 d'un atome X par

$$I_1 = E_0(X^+) - E_0(X) \quad (3.5)$$

C'est l'énergie nécessaire pour arracher un électron d'un atome X pour obtenir le cation X^+ .

– de façon plus générale, le k -ième potentiel d'ionisation I_k est donné par

$$I_k = E_0(X^{+k}) - E_0(X^{+(k-1)}) \quad (3.6)$$

où la notation $E_0(\text{espèce})$ indique l'énergie de l'état fondamental de l'espèce en considération.

En principe, les énergies orbitales dépendent de l'état électronique de l'espèce. Comme l'état ionisé X^+ (état fondamental) $+ e^-$ peut être considéré comme juste l'un des états électroniques de X , parmi tant d'autres, les orbitales de l'ion X^+ sont différentes de celles de l'atome neutre X . Cependant, dans une très bonne approximation, établie par le **théorème de Koopman**, I_1 peut être représenté par l'énergie (ϵ_i) de l'orbitale (φ_i) où résidait, dans l'atome parent X , l'électron éjecté

$$I_1 \simeq -\epsilon_i \quad (3.7)$$

Dans ce sens, l'étude du premier potentiel d'ionisation des éléments est utile, car elle constitue une sonde expérimentale de la structure orbitale des atomes. De même, l'étude des autres potentiels d'ionisation des éléments, dans la mesure où ils sont définissables, fournit une sonde de la structure orbitale des cations. On s'intéresse ici à la structure des éléments, donc particulièrement à leur premier potentiel d'ionisation.

Les figures 3.3, 3.4 montrent les variations de I_1 sur la 2-ième période et sur la 4-ième période du tableau périodique, respectivement, tandis que les variations dans un groupe (une famille) du tableau périodique sont illustrées à la figure 3.5 pour

le groupe des alcalins (groupe Ia) et à la figure 3.6 pour la famille du Bore (groupe IIIb). La figure 3.7 donne un aperçu général des variations du premier potentiel d'ionisation en fonction du nombre atomique Z .

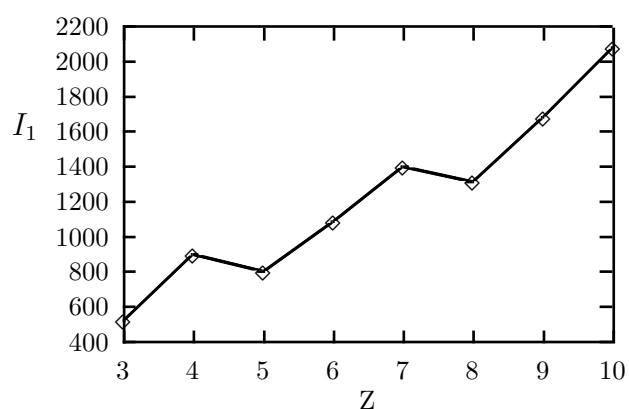


FIG. 3.3 – Variation de I_1 (kJ/mole) sur la deuxième période

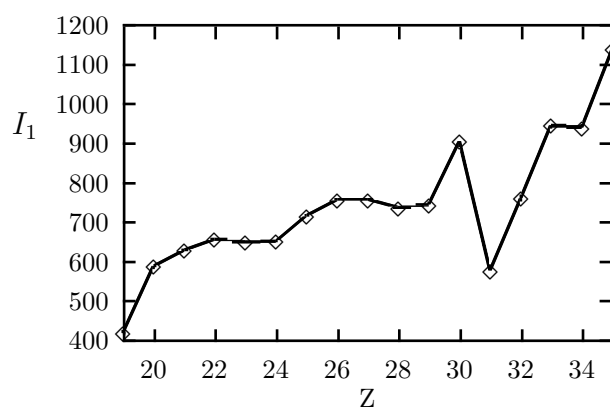
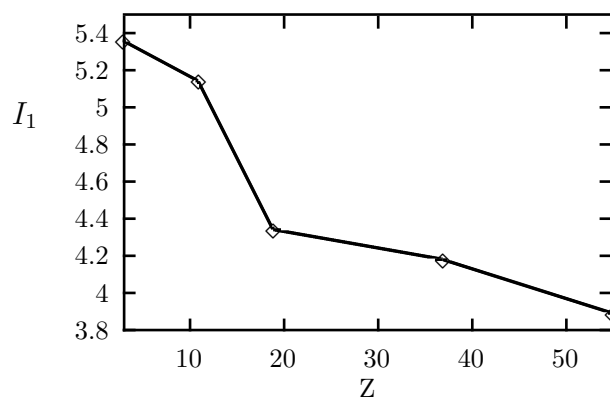
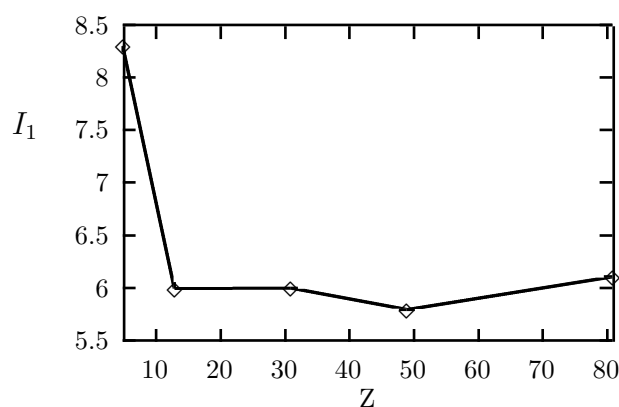


FIG. 3.4 – Variation de I_1 (kJ/mole) sur la quatrième période

On constate que

1. I_1 atteint son maximum absolu sur une période quand l'on arrive au groupe des gaz rares, avant de chuter dramatiquement quand l'on passe à l'élément alcalin suivant, donnant ainsi lieu à la périodicité globale illustrée à la figure

FIG. 3.5 – Variation de I_1 (eV) dans le groupe IAFIG. 3.6 – Variation de I_1 (eV) dans le groupe IIIb

3.7. La configuration des gaz rares en est une à couche complète, elle est d'une stabilité particulière.

2. I_1 tend à décroître quand l'on descend un groupe donné : ceci est relié au fait que plus un élément se situe bas dans un groupe, plus l'orbitale périphérique (où se trouvait l'électron éjecté) est diffuse comme elle possède un nombre quantique principal plus grand, et moins elle est profonde en énergie.
3. I_1 croît généralement quand l'on traverse une période. Mais cette variation est loin d'être monotone :
 - sur la 2-ième période, I_1 atteint un maximum local dans le cas

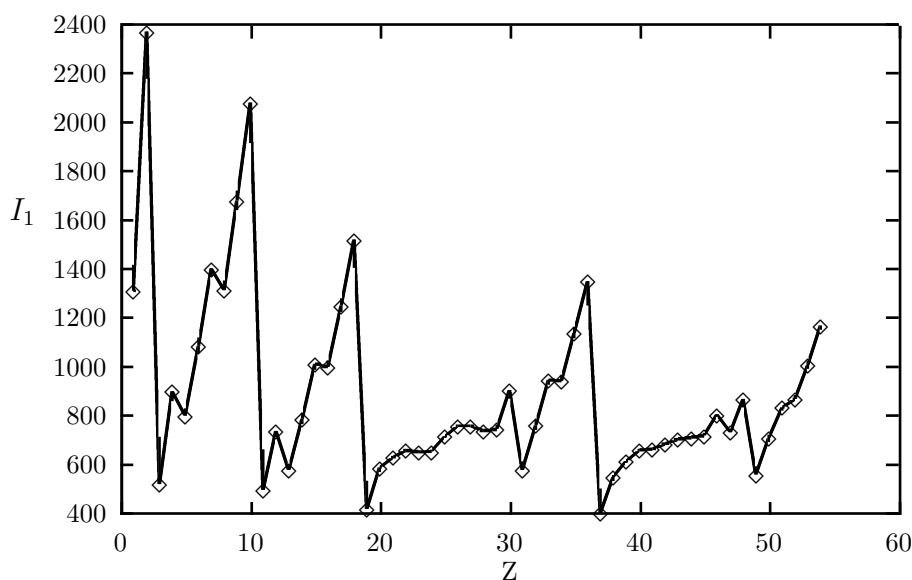


FIG. 3.7 – Variation de I_1 (kJ/mole) sur les cinq premières périodes

- . du béryllium, Be , car cet élément a une configuration avec des sous-couches complètes. En plus, l'effet d'écran du premier électron $2s$ est très partiel vu de l'électron éjecté, un électron $2s$ aussi. Par contre, l'électron périphérique ($2p$) de l'atome de bore, B , sent un effet d'écran complet de la part des deux électrons $2s$. Par après, l'ajout des prochains électrons dans la sous-couche $2p$ ne produit qu'un effet d'écran partiel de la charge nucléaire ajoutée et I_1 augmente.
- . de l'azote, N , car la configuration $2p^3$ dénote une sous-couche à demi remplie. Les trois électrons $2p$ ont leur spin parallèle, et cette configuration est celle avec le nombre maximale de spins électroniques non-appariés qui soit possible dans une sous-couche np . Ceci confère une stabilité maximale à l'état fondamental de l'azote. Quand l'on continue d'ajouter des électrons à la sous-couche $2p$ l'énergie de répulsion électronique augmente, et I_1 diminue de N à O (oxygène). L'augmentation de la charge nucléaire effective n'est suffisamment efficace pour contrer celle de la répulsion électronique qu'à partir de O et I_1 remonte à partir de ce point.
- sur la 4^{ème} période, I_1 atteint un maximum dans le cas de As (arsenic)

pour les mêmes raisons que celles avancées ci-haut pour N . Le maximum observé pour Zn (zinc) accompagne l'atteinte de la configuration à sous-couches complètes $3d^{10}4s^2$. L'électron éjecté étant un des électrons $4s$, ce maximum s'explique par le même raisonnement que celui employé ci-haut pour Be .

3.3.2 Affinité électronique

Une propriété qui n'est pas sans rappeler le premier potentiel d'ionisation est l'**affinité électronique**. C'est l'énergie qui accompagne la capture d'un électron par un élément X pour former l'anion X^- :

$$A_X = E_0(X^-) - E_0(X) \quad (3.8)$$

On voit que $-A_X$ n'est rien d'autre que le premier potentiel d'ionisation de l'anion X^- : l'anion X^- est stable quand $-A_X$ est positif, donc quand A_X est négatif. Tout comme le premier potentiel d'ionisation qui donne une idée de la position de l'orbitale périphérique, par le théorème de Koopman, l'affinité électronique est reliée approximativement à l'énergie de la première orbitale vacante de l'élément. Le tableau 3.3 montre les valeurs de A_X des éléments.

La plupart des éléments ont un A_X négatif. Les halogènes sont caractérisés par des valeurs les plus négatives de A_X tandis que leurs voisins immédiats à la droite du tableau périodique, les gaz rares, ont tous une affinité électronique positive. Ceci reflète la stabilité particulière de la configuration à couches complètes des gaz rares. Pareillement, A_X augmente (devient moins négatif)

- quand l'on passe des métaux alcalins aux alcalino-terreux qui, à l'exception de Be , ont tous une A_X positif,
- quand l'on passe de la famille du cuivre à celle du zinc, reflétant la stabilité de la configuration à sous couche complète $(n+1)s^2nd^{10}$,
- quand l'on passe de la famille du chrome à celle du manganèse, reflétant la stabilité de la configuration à sous couche demi-complète nd^5 ,
- quand l'on passe du groupe Vb au groupe VIb, reflétant la stabilité de la configuration à sous couche demi-complète np^3 .

<i>H</i>								<i>He</i>	
-74,5								+21,2	
<i>Li</i>	<i>Be</i>		<i>B</i>	<i>C</i>	<i>N</i>	<i>O</i>	<i>F</i>	<i>Ne</i>	
-59,8	-36,7		-17,3	-122,3	+20,1	-141,3	-337,5	+28,9	
<i>Na</i>	<i>Mg</i>		<i>Al</i>	<i>Si</i>	<i>P</i>	<i>S</i>	<i>Cl</i>	<i>Ar</i>	
-52,2	+21,2		-19,3	-131	-68,5	-196,8	-349,2	+35,7	
<i>K</i>	<i>Ca</i>		<i>Ga</i>	<i>Ge</i>	<i>As</i>	<i>Se</i>	<i>Br</i>	<i>Kr</i>	
-45,4	+186		-35,3	-139	-103	-203	-324,1	+40,5	
<i>Rb</i>	<i>Sr</i>		<i>In</i>	<i>Sn</i>	<i>Sb</i>	<i>Te</i>	<i>I</i>	<i>Xe</i>	
-37,6	+145		-19,3	-99,5	-90,5	-189	-295,2	+43,5	
<i>Sc</i>	<i>Ti</i>	<i>V</i>	<i>Cr</i>	<i>Mn</i>	<i>Fe</i>	<i>Co</i>	<i>Ni</i>	<i>Cu</i>	<i>Zn</i>
+70,5	+1,93	-60,8	-93,5	+93,5	-44,5	-102	-156	-173	-8,7
<i>Y</i>	<i>Zr</i>	<i>Nb</i>	<i>Mo</i>	<i>Tc</i>	<i>Ru</i>	<i>Rh</i>	<i>Pd</i>	<i>Ag</i>	<i>Cd</i>
+38,6	-43,5	-109	-114	-95,5	-145	-162	-98,5	-193	+26,1

TAB. 3.3 – Affinité électronique (en $kJ/mole$) des éléments selon Zollweg

3.3.3 Électronégativité

Elle est définie comme étant la capacité générale d'un élément d'attirer un électron au sein d'un édifice moléculaire. Il n'existe pas de mesure directe de cette propriété, et plusieurs définitions opérationnelles avaient été proposées pour cette mesure. Parmi celles-ci, la définition proposée par Mulliken est la plus fondamentale (peut-être, la moins arbitraire), et aussi la plus simple, l'électronégativité étant, selon Mulliken, mesurée par la moyenne de l'affinité électronique ($-A_X$ plutôt, une mesure de la propension d'un atome de gagner un électron) et du premier potentiel d'ionisation (une mesure de la facilité avec laquelle un atome peut perdre un électron)

$$E_X = \frac{1}{2}(I_1 - A_X) \quad (3.9)$$

D'autres paramètres de mesure de l'électronégativité ont été introduits par Pauling, par Allred et Rochow, entre autres. Il est d'usage d'assigner au fluor, l'élément le plus électronégatif, une électronégativité relative de 4. Si l'on incorpore cette

<i>Li</i>	<i>Be</i>		<i>B</i>	<i>C</i>	<i>N</i>	<i>O</i>	<i>F</i>		
1,0	1,5		2,0	2,5	3,0	3,5	4,0		
<i>Na</i>	<i>Mg</i>		<i>Al</i>	<i>Si</i>	<i>P</i>	<i>S</i>	<i>Cl</i>		
0,9	1,2		1,5	1,8	2,1	2,5	3,0		
<i>K</i>	<i>Ca</i>		<i>Ga</i>	<i>Ge</i>	<i>As</i>	<i>Se</i>	<i>Br</i>		
0,8	1,0		1,6	1,8	2,0	2,4	2,8		
<i>Rb</i>	<i>Sr</i>		<i>In</i>	<i>Sn</i>	<i>Sb</i>	<i>Te</i>	<i>I</i>		
0,8	1,0		1,7	1,8	1,9	2,1	2,5		
<i>Sc</i>	<i>Ti</i>	<i>V</i>	<i>Cr</i>	<i>Mn</i>	<i>Fe</i>	<i>Co</i>	<i>Ni</i>	<i>Cu</i>	<i>Zn</i>
1,3	1,5	1,6	1,6	1,5	1,8	1,9	1,9	1,9	1,6
<i>Y</i>	<i>Zr</i>	<i>Nb</i>	<i>Mo</i>	<i>Tc</i>	<i>Ru</i>	<i>Rh</i>	<i>Pd</i>	<i>Ag</i>	<i>Cd</i>
1,2	1,4	1,6	1,8	1,9	2,2	2,2	2,2	1,9	1,7

TAB. 3.4 – Électronégativité des éléments selon Pauling

convention dans la définition de Mulliken, on obtient une échelle d'électronégativité relative définie par

$$e_X = 4 \frac{E_X}{E_F} \quad (3.10)$$

Les tableaux 3.5 et 3.4 montre l'électronégativité des éléments selon Mulliken et selon Pauling, respectivement.

On note que, dans l'ensemble, les deux échelles se ressemblent et donnent la même classification des éléments selon leur électronégativité : Les éléments les plus électronégatifs se trouvent rassemblés au coin droit supérieur du tableau périodique ; elle décroît quand l'on descend un groupe ou quand l'on traverse une période dans le sens des Z décroissants. Il ne faut cependant pas perdre de vue le caractère arbitraire des définitions dans le cas de cette propriété atomique, et attacher trop d'importance aux petites variations de e_X : L'électronégativité doit rester juste un chiffre indicateur de la polarité qu'aurait la liaison entre tel et tel éléments.

<i>Li</i>	<i>Be</i>		<i>B</i>	<i>C</i>	<i>N</i>	<i>O</i>	<i>F</i>		
1,15	1,85		1,62	2,39	2,74	2,88	4,0		
<i>Na</i>	<i>Mg</i>		<i>Al</i>	<i>Si</i>	<i>P</i>	<i>S</i>	<i>Cl</i>		
1,08	1,42		1,18	1,81	2,14	2,37	3,17		
<i>K</i>	<i>Ca</i>		<i>Ga</i>	<i>Ge</i>	<i>As</i>	<i>Se</i>	<i>Br</i>		
0,91	0,79		1,21	1,78	2,08	2,26	2,90		
<i>Rb</i>	<i>Sr</i>		<i>In</i>	<i>Sn</i>	<i>Sb</i>	<i>Te</i>	<i>I</i>		
0,87	0,80		1,14	1,60	1,83	2,09	2,58		
<i>Sc</i>	<i>Ti</i>	<i>V</i>	<i>Cr</i>	<i>Mn</i>	<i>Fe</i>	<i>Co</i>	<i>Ni</i>	<i>Cu</i>	<i>Zn</i>
1,11	1,30	1,40	1,47	1,23	1,59	1,30	1,77	1,82	1,81
<i>Y</i>	<i>Zr</i>	<i>Nb</i>	<i>Mo</i>	<i>Tc</i>	<i>Ru</i>	<i>Rh</i>	<i>Pd</i>	<i>Ag</i>	<i>Cd</i>
1,14	1,39	1,53	1,58	1,58	1,69	1,74	1,79	1,83	1,66

TAB. 3.5 – Électronégativité des éléments selon la formule de Mulliken

3.3.4 Dimensions atomiques

Comme la densité électronique dans tout atome ou molécule décroît exponentiellement (et non subitement) en fonction de la distance par rapport au noyau, il n'est pas possible de définir de façon non-ambigüe une dimension (rayon) atomique. Plusieurs définitions du rayon atomique ont donc été proposées, non sans difficultés. Dans la mesure où la définition du rayon atomique n'est pas unique, il n'est pas très utile d'attacher une signification quantitative aux variations du rayon atomique quand l'on parcourt le tableau périodique, comme le montre typiquement la figure 3.8. On doit lire ces données comme indicatives de ce que l'on doit observer qualitativement dans les variations de la dimension atomique, si l'on dispose d'une définition unique, non ambiguë de ce concept.

Essentiellement, on retiendra que

1. la dimension atomique diminue quand l'on traverse une période, accompagnant l'augmentation (globale) de I_1 avec Z .
2. la dimension atomique croît quand l'on descend un groupe donné, accompagnant la diminution de I_1 .

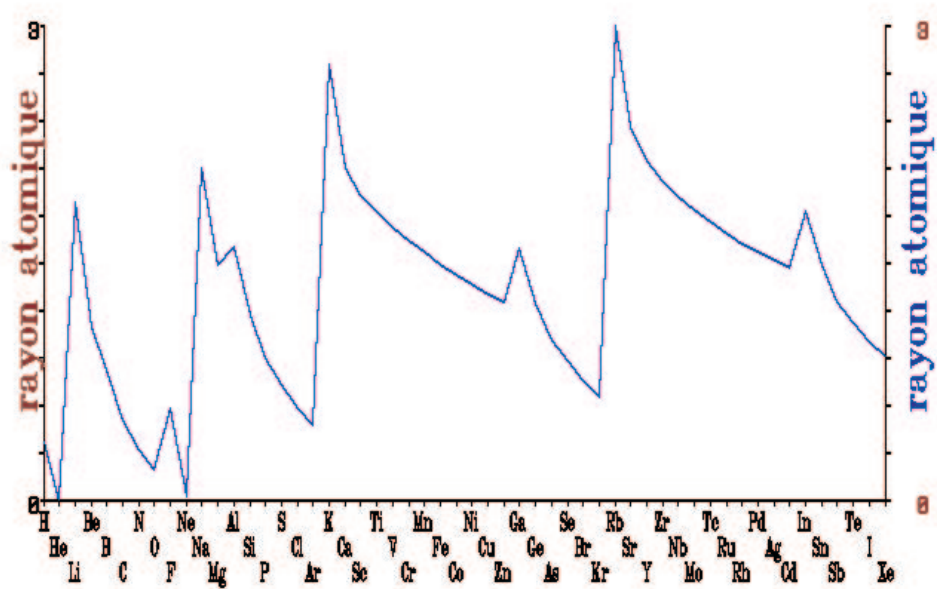


FIG. 3.8 – Variation du rayon atomique sur les cinq premières périodes du tableau périodique

Annexe A

Déterminants de Slater

On illustre dans cette annexe, sur l'exemple de l'atome d'hélium, qu'un produit simple d'orbitales atomiques du type donné à l'équation (3.4) n'est pas antisymétrique. On montre ensuite que l'antisymétrisation conduit à une forme spéciale de la fonction d'onde appelée **déterminant de Slater**.

Exemple de l'atome d'hélium

Considérons l'atome d'hélium traité dans le modèle des électrons indépendants le plus simple, obtenu en ignorant carrément la répulsion entre les deux électrons. Son état fondamental correspond alors à un produit du type

$$1s(1)\omega(m_s(1))1s(2)\omega(m_s(2)) \quad (\text{A.1})$$

où $\omega(m_s(i))$ est une des fonctions de spin électronique, et $m_s = +1/2$ ou $-1/2$. On a donc quatre fonctions pouvant décrire l'état fondamental du système, avant l'imposition du principe de Pauli :

$$\phi_1(1, 2) = 1s(1)\alpha(1)1s(2)\alpha(2) \leftrightarrow \left\{ \begin{array}{c} 1s \\ \boxed{\uparrow\uparrow} \end{array} \right. \quad (\text{A.2})$$

$$\phi_2(1, 2) = 1s(1)\alpha(1)1s(2)\beta(2) \leftrightarrow \left\{ \begin{array}{c} 1s \\ \boxed{\uparrow\downarrow} \end{array} \right. \quad (\text{A.3})$$

$$\phi_3(1, 2) = 1s(1)\beta(1)1s(2)\alpha(2) \leftrightarrow \left\{ \begin{array}{c} 1s \\ \boxed{\downarrow\uparrow} \end{array} \right. \quad (\text{A.4})$$

$$\phi_4(1, 2) = 1s(1)\beta(1)1s(2)\beta(2) \leftrightarrow \left\{ \begin{array}{c} 1s \\ \boxed{\downarrow\downarrow} \end{array} \right. \quad (\text{A.5})$$

On vérifie aisément que ϕ_1 et ϕ_4 sont symétriques par rapport à la permutation des deux électrons, et devraient être écartées puisqu'elles sont du mauvais type de symétrie. Par contre

$$\phi_2(1, 2) \longleftrightarrow \phi_3(1, 2) \quad (\text{A.6})$$

dans une telle permutation. Ces deux fonctions ne sont donc pas encore adaptées à la symétrie permutationnelle. En fait, elles décrivent encore les électrons comme des particules discernables. On conclut donc qu'à cette étape, aucune des quatre fonctions ne se conforme encore au principe de Pauli.

On note cependant que ces fonctions correspondent à la même valeur d'énergie

$$E_0 \simeq 2\epsilon_{1s} = -8Ry, \quad (\text{A.7})$$

($\epsilon_{1s} = -4Ry$, car $Z = 2$), et que toute combinaison linéaire de ces quatre fonctions, en particulier des fonctions ϕ_2 et ϕ_3 , dénoterait aussi un état (de l'atome à 2 électrons) d'énergie $-8 Ry$, donc tout à fait acceptable, dans la même approximation.

Parmi toutes les combinaisons linéaires possibles des ϕ_i , une seule satisfait au principe de Pauli ; elle se lit

$$\begin{aligned} \psi_0^A(1, 2) &= C \{ \phi_2(1, 2) - \phi_3(1, 2) \} \\ &= C \{ 1s(1)\alpha(1)1s(2)\beta(2) - 1s(1)\beta(1)1s(2)\alpha(2) \}, \quad (\text{A.8}) \end{aligned}$$

C étant une constante de normalisation qui vaut $C = 1/\sqrt{2}$. La fonction anti-symétrique que l'on vient de définir, (A.8), peut se mettre sous la forme d'un déterminant

$$\psi_0^A(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s(1)\alpha(1) & 1s(1)\beta(1) \\ 1s(2)\alpha(2) & 1s(2)\beta(2) \end{vmatrix} = |1s(1)\alpha(1) 1s(2)\beta(2)|, \quad (\text{A.9})$$

appelé **déterminant de Slater**. Cette fonction d'onde antisymétrique correspond à un état du type $\boxed{\uparrow\downarrow}$, la case rectangulaire représentant ici l'orbitale $1s$. Cependant, il faut dorénavant comprendre que dans une telle représentation, les deux électrons sont traités comme des particules indiscernables, et que $\boxed{\downarrow\uparrow}$ et $\boxed{\uparrow\downarrow}$ représentera le même état antisymétrique.

Notons que si l'on construit un déterminant de ce type à partir du produit (symétrique) de l'équation (A.2), on obtiendrait une fonction d'onde nulle partout :

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s(1)\alpha(1) & 1s(1)\alpha(1) \\ 1s(2)\alpha(2) & 1s(2)\alpha(2) \end{vmatrix} = 0. \quad (\text{A.10})$$

ce qui ne peut représenter un état physique. On trouve ici une première manifestation de ce que l'on appelle 'principe d'exclusion' dans ce cas à deux électrons.

Généralisation

En conformité avec le principe de Pauli, la fonction d'onde antisymétrique, correspondant à la forme produit donnée à l'équation (3.4) est

$$\begin{aligned} \Psi^A(1, 2, 3, \dots, n) &\simeq \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \varphi_1\omega_1(1) & \varphi_2\omega_2(1) & \varphi_3\omega_3(1) & \cdots & \varphi_n\omega_n(1) \\ \varphi_1\omega_1(2) & \varphi_2\omega_2(2) & \varphi_3\omega_3(2) & & \varphi_n\omega_n(2) \\ \varphi_1\omega_1(3) & \varphi_2\omega_2(3) & \varphi_3\omega_3(3) & & \varphi_n\omega_n(3) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1\omega_1(n) & \varphi_2\omega_2(n) & \varphi_3\omega_3(n) & & \varphi_n\omega_n(n) \end{vmatrix} \\ &= |\varphi_1\omega_1(1)\varphi_2\omega_2(2)\varphi_3\omega_3(3)\dots| \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

Chaque colonne de ce déterminant correspond à une **orbitale** associée à une orientation du spin électronique donnée, chaque rangée à un électron (un indice électronique). Le produit des termes figurant sur la diagonale principale du

déterminant est précisément le produit de départ, eq.(3.4). À la deuxième ligne de l'équation (A.11), on a introduit une notation abrégée pour le déterminant qui rappelle que le déterminant est construit en 'antisymétrisant' ce produit de spin-orbitales de départ.