

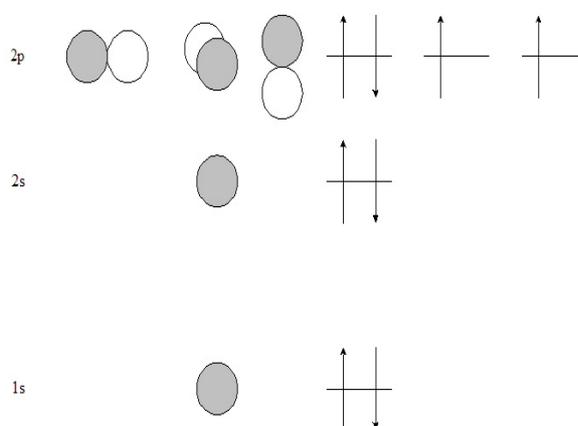
Orbitales atomiques – Approximation orbitale

Dr. Nicolas LEVY, Professeur Agrégé au Lycée Parc de Vilgénis – Massy

I. Introduction

Afin de représenter la structure électronique d'un atome comme l'Oxygène ($Z=8$), on donne le diagramme orbitalaire suivant (fig. 1). Ce diagramme montre l'occupation de chaque sous-couche électronique ($O : 1s^2 2s^2 2p^4$) obéissant aux règles de remplissage et accompagnée de leur représentation « spatiale » en fonction du niveau énergétique. Cet article se propose de détailler les approximations effectuées afin de conduire à ce diagramme :

Figure 1 : diagramme orbitalaire atomique de l'Oxygène



Après avoir rappelé des éléments de base de mécanique quantique, nous étudierons la structure électronique des atomes hydrogénoïdes (monoélectroniques), puis nous verrons comment celle des atomes polyélectroniques se déduit à partir des résultats des atomes hydrogénoïdes.

II. Rappels de mécanique quantique

La description de la structure électronique d'un atome nécessite de faire appel aux lois de la mécanique quantique. Il est donc nécessaire de résoudre l'équation de Schrödinger pour l'atome dont on cherche à représenter la structure électronique, soit :

$$H\psi = E\psi, \quad (1)$$

$$\text{où } H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V \text{ est l'opérateur hamiltonien du système,} \quad (2)$$

$$\psi(r, \vartheta, \varphi) \text{ est la fonction d'onde, solution de l'équation,} \quad (3)$$

$$E \text{ est l'énergie totale du système.} \quad (4)$$

Le terme du hamiltonien (2) se compose de deux termes : le premier, $-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$, concerne l'énergie cinétique du système et le second, V , son énergie potentielle. La fonction d'onde du système s'interprète plus facilement en considérant son carré $|\psi(r, \vartheta, \varphi)|^2$. Celui-ci correspond à la densité de probabilité de trouver la particule en un point de l'espace ; c'est à dire que la quantité $|\psi(r, \vartheta, \varphi)|^2 d\tau$ représente la probabilité de trouver la particule dans la région de l'espace de volume élémentaire $d\tau$.

Lors de la résolution de l'équation de Schrödinger, on est amené à introduire trois nombres quantiques, n , l et m_l afin de caractériser l'ensemble des solutions du système (Ref. [1], [2]). Le nombre quantique n (ou nombre quantique principal) est lié au mouvement de translation de la particule. Les nombres quantiques l et m_l (respectivement nombre quantique azimutal et magnétique) sont quant à eux liés à son mouvement de rotation¹. Ces trois nombres quantiques sont tels que :

$$n=1,2,3,\dots,\infty ; l=0,1,\dots,n-1 \text{ et } m_l=-l,-l+1,\dots,0,\dots,l-1,l \quad (5)$$

Ainsi, d'après les équations (5), l peut prendre n valeurs et m_l $2l+1$ valeurs.

III. Atomes hydrogéoïdes

1) Définition

On appelle atome hydrogéoïde tout atome ou ion qui ne possède qu'un électron comme par exemple, H, He⁺, O⁷⁺, U⁹¹⁺ ... On distingue cette famille par rapport à celle des atomes ou ions dits polyélectroniques dont le nombre d'électrons est strictement supérieur à 1. Dans le cas d'un atome hydrogéoïde, l'équation de Schrödinger se résout en effet exactement, contrairement à la majorité des situations rencontrées.

2) Potentiel coulombien et hamiltonien

L'énergie potentielle de Coulomb pour un électron d'un atome hydrogéoïde de nombre atomique Z (de charge nucléaire Ze) est :

$$V = \frac{-Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r},$$

où r est la distance entre le noyau et l'électron et ϵ_0 est la permittivité du vide.

Le hamiltonien pour un électron de masse m_e et un noyau de masse m_N s'écrit alors :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad ; \quad \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_N} \quad (6)$$

où μ est la masse réduite du système².

3) Solution : fonctions d'ondes

Du fait que le potentiel coulombien V ne dépend que de r (les variables θ et φ n'interviennent pas dans son expression), on peut séparer les variables de la fonction d'onde selon leur composante radiale et angulaire. On pose ainsi,

$$\psi(r, \vartheta, \varphi) = R_{n,l}(r) Y_{l,m_l}(\vartheta, \varphi), \quad (7)$$

où $R_{n,l}(r)$ est la fonction d'onde radiale et $Y_{l,m_l}(\vartheta, \varphi)$ est la fonction dite d'harmonique sphérique. On constate que les fonctions d'onde radiale ne dépendent que de n et l , tandis que les harmoniques sphériques dépendent de l et m_l .

Pour un triplet n, l et m_l donné, on parle alors d'orbitale atomique ψ et l'électron contenu dans cette orbitale atomique est associé à ces trois nombres quantiques. On pourra se référer aux tables de la référence [3] pour l'expression mathématique de chaque orbitale selon les triplets n, l et m_l .

4) Energie

L'énergie totale du système E , valeur propre de l'équation de Schrödinger est bien entendue quantifiée et ne dépend que du nombre quantique principal n .

$$E = \left(\frac{Z}{n}\right)^2 \cdot E_H \text{ avec } E_H = -13,6 \text{ eV} \quad (8)$$

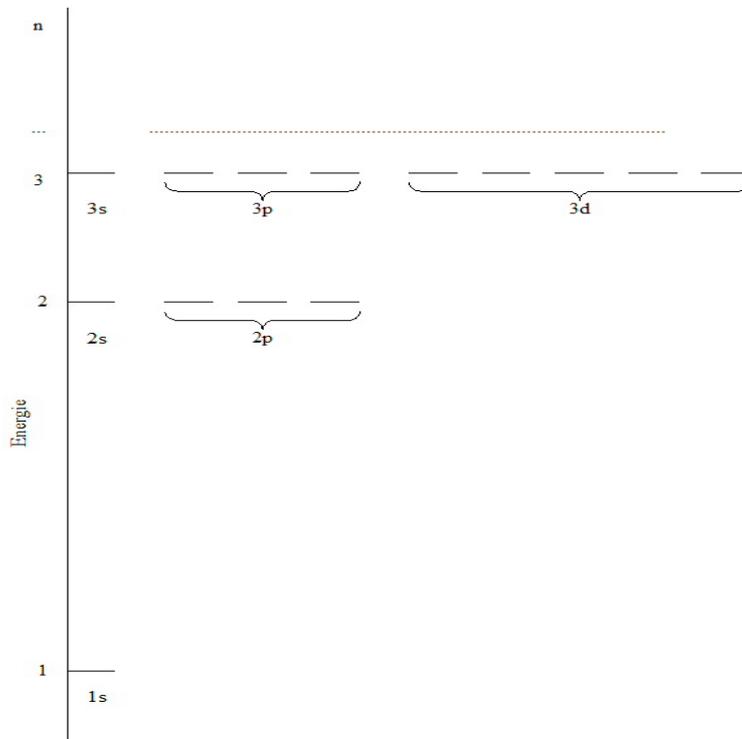
On définit alors des couches énergétiques selon les valeurs de n que l'on nomme K pour $n=1$, L pour $n=2$, M pour $n=3$... Ceci dit, comme nous l'avons vu précédemment (Eq. (5)), pour une valeur de n donnée, les nombres quantiques l et m_l peuvent prendre différentes valeurs, définissant ainsi elles-mêmes plusieurs sous-couches dégénérées³ (2s, 2p, 3s, 3p, 3d ...).

Détaillons par exemple les différentes sous-couches existantes pour $n=2$:

- $l=0$; $m_l=0$: sous-couche 2s
- $l=1$; $m_l=-1$
 $m_l=0$
 $m_l=+1$ } sous-couche 2p

Nous obtenons donc pour un atome hydrogénoïde le digramme énergétique suivant (Fig. 2), représenté ici pour les trois premiers niveaux énergétiques :

Figure 2 : Niveaux énergétiques pour un atome hydrogénoïde



5) Orbitales

Les orbitales atomiques ψ peuvent alors être représentées à l'aide de leurs expressions déterminées par la résolution de l'équation de Schrödinger (voir § II.3).

On obtient alors pour les sous-couches s la représentation « sphérique » bien connue. Pour les sous-couches p , on obtient les trois représentations orientées sur chacune des directions (Ox) , (Oy) et (Oz) . On se référera à la littérature (Ref. [3], [4]) ou bien au site Internet <http://www.orbitals.com/orb/index.html> pour obtenir les représentations des différentes couches électroniques $s, p, d, f \dots$

A partir de l'étude de la densité de probabilité de présence électronique $|\psi(r, \vartheta, \varphi)|^2$ des sous-couches ns et np respectivement, on montre que pour les orbitales ns , le maximum de probabilité de présence électronique est atteint à un point plus proche du noyau que pour les orbitales np . Autrement dit, l'électron situé au sein d'une orbitale ns est toujours plus confiné autour du noyau que celui situé au sein d'une orbitale np pour une valeur de n fixé. Comme nous le verrons dans la partie suivante, cette remarque est primordiale pour comprendre la structure électronique des atomes polyélectroniques.

IV. Atomes Polyélectroniques

1) Potentiel Coulombien et Hamiltonien

Il faut désormais considérer le fait que l'atome possède plusieurs électrons, numérotés $1, \dots, i, \dots, n$. Le potentiel d'interaction coulombien de ce système polyélectronique devient :

$$V = -\sum_i \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}},$$

où r_i représente la distance entre l'électron i et le noyau et r_{ij} représente la distance entre deux électrons i et j .

Le premier terme correspond à l'interaction électrostatique des électrons avec le noyau, chargé $+Ze$. Le second terme correspond quant à lui à l'interaction électrostatique entre deux électrons i et j , rendant alors l'équation de Schrödinger insolvable analytiquement.

2) Approximation orbitalaire

L'approximation orbitalaire consiste justement à ne pas tenir compte de l'interaction électron-électron et à ne considérer donc que l'interaction entre électron et noyau. En d'autres termes, on fait comme si les électrons « ne se voyaient pas » entre eux. Le hamiltonien du système est donc la somme des hamiltoniens monoélectroniques décrits au paragraphe III.2 (Eq. (6)). On écrira ainsi,

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + \sum V_i \text{ avec } V_i = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i}. \quad (9)$$

Finalement, dans cette approximation, la fonction d'onde totale du système est obtenue en écrivant que chaque électron est seul dans sa propre orbitale :

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_n) = \psi(r_1) \psi(r_2) \dots \psi(r_n),$$

où chaque fonction d'onde ψ est celle déterminée de manière isolée pour l'atome hydrogénoïde au paragraphe III.3 (Eq. (7)). L'intérêt réside dans le fait que cette fonction d'onde monoélectronique est connue exactement.

Bien entendu, une telle approximation ne permet pas de décrire correctement le système étudié. Mais on cherche à conserver une approche « hydrogénoïde » du système polyélectronique afin d'en connaître exactement les solutions. C'est pourquoi, tout en utilisant l'approximation orbitalaire, on va tenir compte du caractère polyélectronique de l'atome en introduisant la notion d'écrantage.

3) La notion d'écrantage

Comme nous l'avons fait remarquer à la fin de la partie III, les électrons situés au sein d'une orbitale ns sont toujours plus confinés autour du noyau que ceux situés au sein d'une orbitale np . Ainsi, les électrons de l'orbitale np « voient » moins le noyau que ceux de l'orbitale ns et ne ressentent donc pas autant l'attraction électrostatique exercée par le noyau. Les électrons des orbitales np sont par conséquent moins stabilisés par la présence du noyau que les électrons des orbitales ns . C'est comme s'ils n'étaient plus sous l'effet de la charge totale Z du noyau mais d'une charge partielle effective, notée Z^* , tenant compte de cette écrantage. On écrira alors :

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

où σ est appelée la constante d'écran qui dépend de la position des électrons étudiés par rapport au noyau. Plus les électrons sont éloignés du noyau, plus la constante d'écran est élevée et donc la charge partielle faible ; ces électrons ressentant moins la présence du noyau. Le potentiel coulombien d'interaction s'écrit alors :

$$V = \sum_i V_i \text{ avec } V_i = -\frac{Z^* e^2}{4\pi\epsilon_0 n}. \quad (10)$$

A titre d'illustration, pour l'atome d'Oxygène ($Z=8$; $1s^2 2s^2 2p^4$), on utilisera les charges effectives suivantes selon que l'on s'intéresse aux électrons de la sous-couche $1s$, $2s$ ou $2p$: $Z^*(1s)=7,6579$, $Z^*(2s)=4,4916$ ou $Z^*(2p)=4,4532$ respectivement (voir Ref. [5]).

4) Energie : levée de dégénérescence

A l'aide de l'approximation orbitale, en utilisant les charges effectives, on peut résoudre l'équation de Schrödinger puisque l'on se ramène à considérer des équations monoélectroniques du type

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V_i \right) \psi(\vec{r}) = E_i \cdot \psi(\vec{r}),$$

où V_i est le potentiel coulombien (Eq. (10)) et E_i est l'énergie de la sous-couche i étudiée.

L'énergie obtenue ne dépend pas ici uniquement du nombre quantique principal n , comme cela est le cas pour un atome hydrogénoïde (Eq. (8)), mais aussi du nombre quantique azimutal l . Par conséquent, contrairement à un atome hydrogénoïde (voir Fig. 2), la sous-couche $2s$ a une énergie différente de la sous-couche $2p$. On lève donc la dégénérescence des énergies au sein d'un même niveau.

A ce stade, il convient de compléter les niveaux énergétiques avec leurs électrons en respectant les règles de remplissage. Dans le cas de l'Oxygène, on obtiendra le diagramme représenté en introduction (Fig. 1).

V. Conclusion

Nous avons détaillé les approximations qui conduisent à la représentation d'un diagramme orbitalaire d'un atome polyélectronique. Constatant que seul l'atome hydrogénoïde permet de résoudre facilement et exactement l'équation de Schrödinger, on cherche à rapprocher notre étude de ce cas.

On utilise à cet effet l'approximation orbitalaire consistant à considérer l'électron découplé des autres. Puis, on introduit *a posteriori* le caractère polyélectronique à l'aide de charges effectives, prenant en compte l'écrantage électronique.

Bien entendu, s'il permet d'étudier et de comprendre un large panel de cas, ce modèle est une première approche. La précision supplémentaire est généralement obtenue en ayant recours à l'outil informatique et aux ressources des programmes et méthodes de la chimie théorique informatique (Ref. [6]).

VI. Références

- [1]. P.A. Cox, *Introduction to quantum theory and atomic structure*, Oxford Chemistry Primers, Oxford University Press (1996)
- [2]. J.L. Rivail, *Eléments de chimie quantique à l'usage des chimistes*, Savoirs Actuels, CNRS Interédition (1989)
- [3]. P.W. Atkins, *Physical Chemistry*, Oxford University Press (1998)
- [4]. Y. Jean et F. Volatron, *Structure électronique des molécules 1. De l'atome aux molécules simples*, Dunod (2003)
- [5]. E. Clementi and D.L. Raimondi, *Atomic screening constants from SCF functions*, IBM Research, Note NJ-27 (1963)
- [6]. C.F. Fischer, *The Hartree-Fock method for atoms*, Wiley, New York (1977)

¹ Le cas simple de l'électron en mouvement unidimensionnel dans un puits de potentiel ne fait donc intervenir que le nombre quantique principal n .

² En général, on associe μ à m_e du fait de la différence d'échelle entre m_e et m_N

³ Deux niveaux énergétiques sont dits dégénérés s'ils possèdent la même énergie. Ainsi toutes ces sous-couches possèdent la même énergie, celle de la couche énergétique définie par n .