

L. MAGHILAOUI

Chapitre 4

04/05/2020

Atomes à plusieurs électrons

Pour un atome donné, on peut distinguer différentes

interactions :

- Interaction électrostatique des électrons avec noyau.
- Interaction électrostatique des électrons entre eux.
- Interaction magnétique du spin des électrons avec le mouvement orbital (spin-orbite).
- Interactions des moments magnétiques de spin des électrons entre eux.

e) Interactions des moments magnétiques de spin des électrons

et orbitaux avec le moment magnétique du noyau.

Nous voyons donc l'étude d'un atome est un problème

extrêmement complexe. Il faut utiliser une méthode

de résolution de l'équation de Schrödinger utilisant

des approximations suivantes :

• En négligeant les effets relativistes et les effets de couplage

avec les spins des noyaux et des électrons

• La masse du noyau \gg la masse des électrons (Born-Oppenheimer)

①

• Le Hamiltonien d'un atome à plusieurs électrons:

Les termes les plus importants du Hamiltonien correspondent aux interactions électrostatiques; donc le Hamiltonien d'un atome à Z électrons est donné par:

$$H = \sum_{i=1}^Z \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \sum_{j>i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right]$$

• l'inégalité $j > i$ est nécessaire pour éviter de compter deux fois un terme en r_{ij}

• $\sum_{j>i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|} = \sum_{j>i} \frac{e^2}{r_{ij}}$: l'énergie potentielle d'interactions

électrostatique entre les divers électrons.

À cause de ce terme, il n'est pas possible de résoudre rigoureusement l'équation de Schrödinger. Nous cherchons donc à simplifier le problème:

Une approximation, nous supposons que les électrons sont indépendants entre eux et soumis un potentiel central $W_C(r)$. Dans ce cas le Hamiltonien se réduit à un

terme H_0 :

(2)

$$H_0 = \sum_{i=1}^Z \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V_e(r_i) \right]$$

L'effet du terme en $\frac{1}{r_{ij}}$ qui décrit la répulsion électrostatique entre les électrons est très importants.

Considérons par exemple le cas de l'atome d'Helium. Si on néglige $\frac{1}{r_{ij}}$, on trouve pour le niveau fondamental une énergie de $= \frac{4}{1} \times 13,6 \times 2 = -108,8 \text{ eV}$ (2 électrons soumis à $Z=2$) au lieu de -79 eV pour la valeur expérimentale (correspondant à l'énergie de double ionisation de cet atome). Il faut ^{donc} prendre ce terme en compte.

Une approximation (méthode Slater) consiste à transformer (assimiler) l'ensemble des interactions électrostatiques s'exerçant sur un électron i donné à une seule interaction attractive avec le noyau "écrané" par les électrons situés entre le noyau et l'électron i .

La charge du noyau devient alors une charge effective

Z_i^* relative à l'électron i .

③

Ceci suppose que les électrons se déplacent indépendamment les uns des autres dans le murge électronique entourant le noyau. Suivant ce modèle s'écrit alors :

$$H \approx \sum_{i=1}^Z \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V_{\text{eff}}(r_i) \right] = \sum H_i$$

avec :

$$V_{\text{eff}}(r_i) = -\frac{Z_{\text{eff}} e^2}{4\pi \epsilon_0 r_i}$$

- Niveaux d'énergie d'un atome à plusieurs électrons.

Les niveaux d'énergie d'un atome de Z électrons identiques s'obtiennent en faisant la somme des énergies E_i que peut avoir chaque électron placée individuellement dans le potentiel $V_{\text{eff}}(r_i)$.

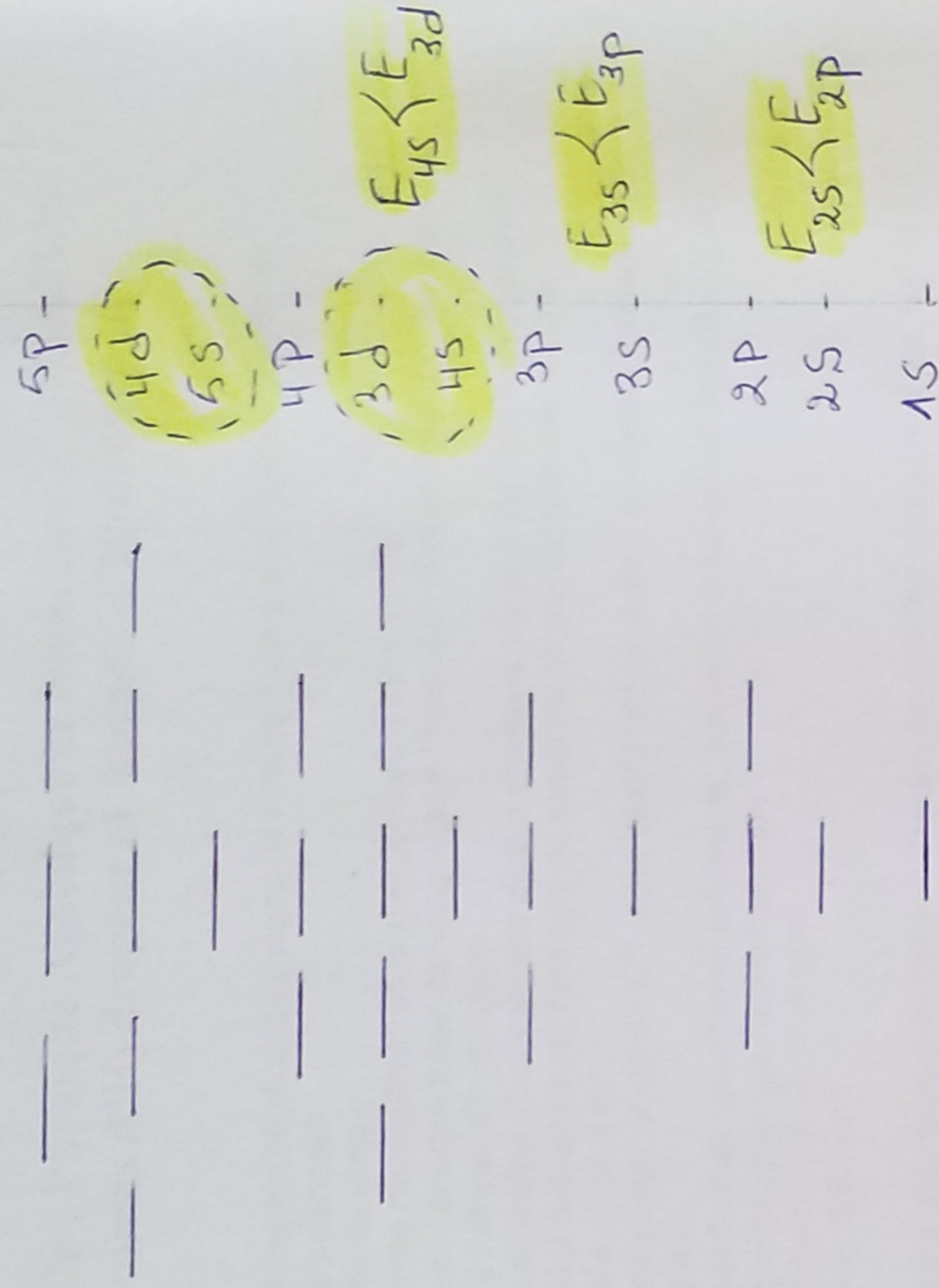
L'énergie des orbitales atomiques (OA) dépend de nombres quantiques (n, l) .

La fonction d'onde du système Z électrons peut se mettre sous la forme

$$\psi_{\text{atome}} = \prod_{i=1}^Z \psi_i$$

④

Energie ↑



• Contrairement au cas de l'hydrogène la valeur de l influence l'énergie des électrons: $E(2s) \neq E(2p)$

$E(3s) \neq E(3p)$ etc...

• On observe même $E(4s) < E(3d)$.