

Atome à plusieurs électrons

Méthode de Slater

Comme nous avons vu que, la méthode de Slater est une méthode (approximation) pour déterminer la charge effective $Z_i^* = Z - \sum_j n_{ij}$ d'une

atome à plusieurs électrons.

où n est la constante d'écran et représente l'effet moyen exercé par les autres électrons.

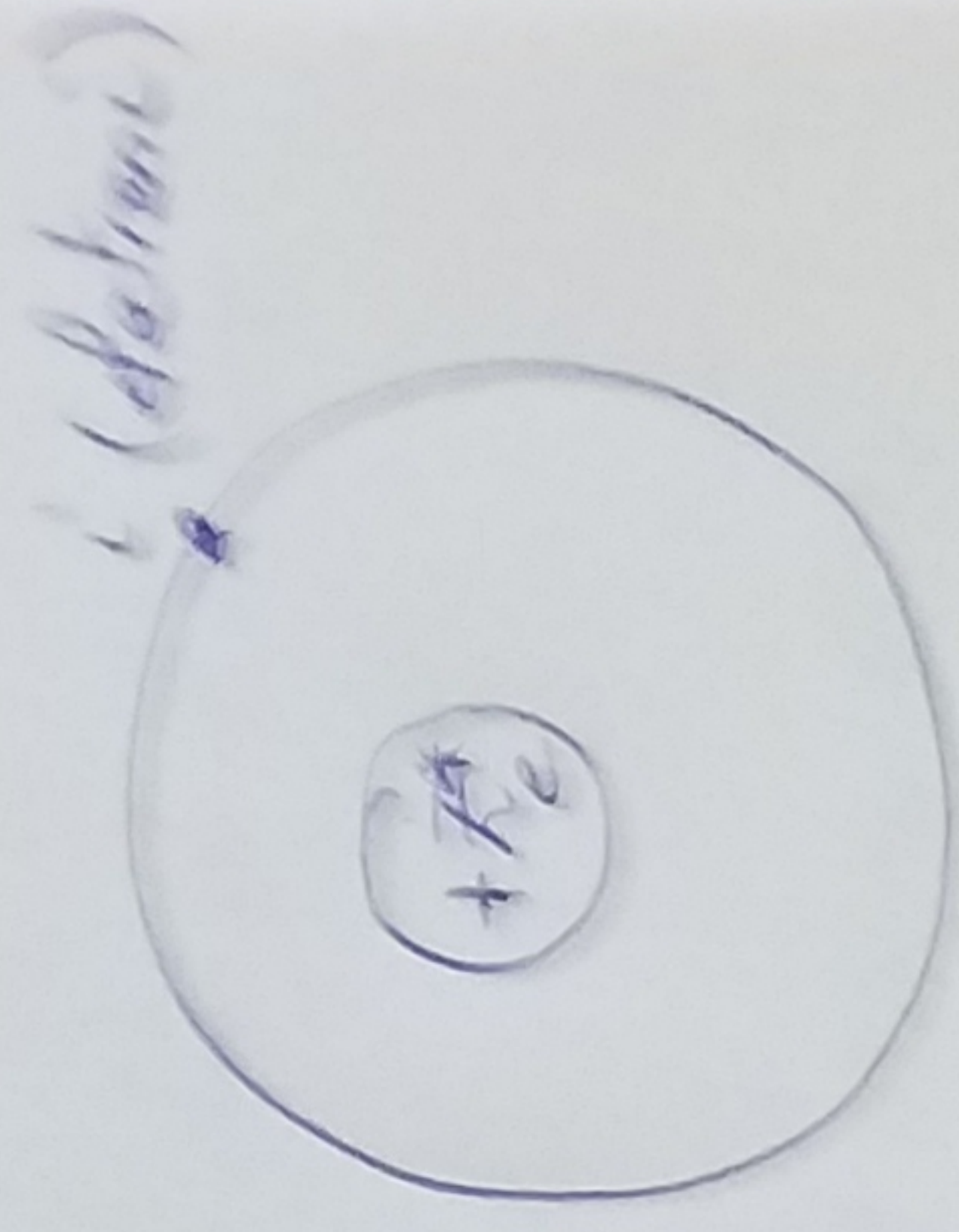
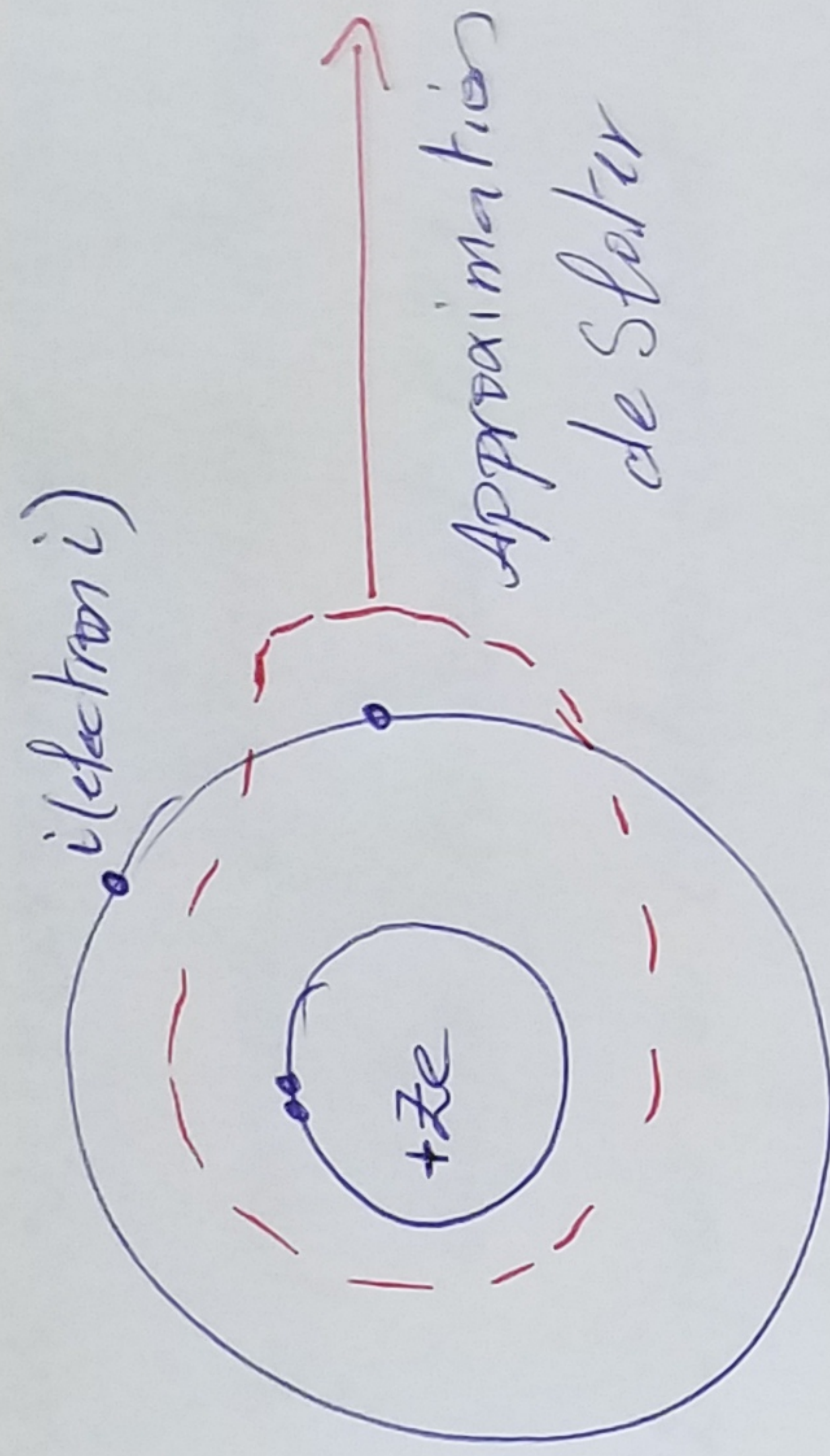
Calcul de la charge effective Z_i^*

L'approximation de Slater permet de transformer

un atome à plusieurs électrons en un atome

hydrogénoïde de charge effective $Z_i^* = Z - \sum_j n_{ij}$

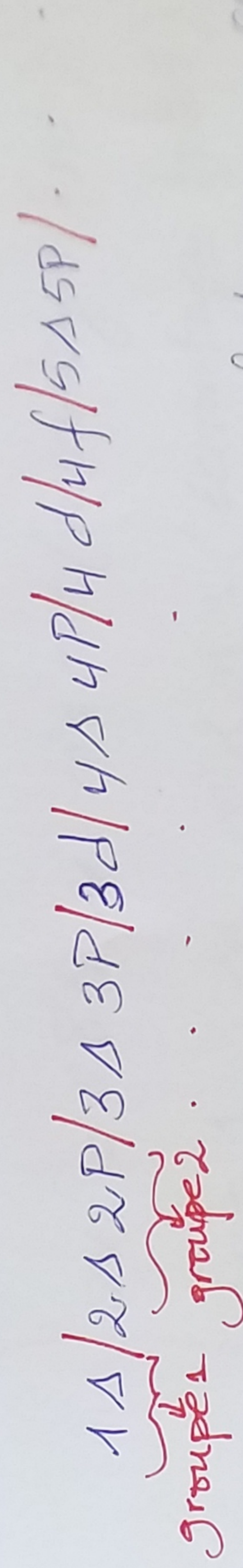
comme indiquée dans la figure suivante:



Atome (Z électrons)

Ion hydrogénoïde
 $+Ze^*$

Pour contourner la charge effective Z_i^* , on sépare les orbitales atomiques en plusieurs groupes:



La constante d'écran σ associée à un électron résulte de l'effet d'écran:

- exercé par les autres électrons occupant la OA du même groupe (écranage faible).
- exercé par les électrons occupant la OA situées dans des groupes inférieurs (écranage fort)

$$\sigma_i = \sum_j \sigma_{ij}$$

②

avec σ_i obéissant aux règles suivantes;

1- pour un électron $1s$, l'écrantage dû à l'autre

électron $1s$ vaut $0,31$

2- pour un électron occupant une OA ns ou np ,

l'écrantage dû à un autre électron situé dans

une OA de nombre quantique principal n' est:

$$\left\{ \begin{array}{l} \sigma_i = 0 \text{ si } n' > n \text{ (écrantage nul)} \\ \sigma_i = 0,35 \text{ si } n' = n \text{ (écrantage faible)} \\ \sigma_i = 0,85 \text{ si } n' = n-1 \text{ (écrantage fort)} \\ \sigma_i = 1 \text{ si } n' < n-1 \text{ (écrantage total)} \end{array} \right.$$

3- Pour un électron occupant une OA nd ou nf ,

l'écrantage vaut:

$$\left\{ \begin{array}{l} * 0,35 \text{ pour un électron du même groupe} \\ * 1 \text{ pour tous les autres.} \end{array} \right.$$

③

Ainsi

	$m' < m-1$	$m' = m-1$	$m' = m$	$m' > m$
$1s$	-	-	0,31	0
ns, mp	1	0,85	0,35	0
nd, nf	1	1	0,35	0

• Exemple de calcul de la charge effective Z^*

Selon Slater, 3 groupes d'électrons sont à considérer

pour le Phosphore: $P(Z=15)$: $1s^2 / 2s^2 2p^6 / 3s^2 3p^3$

- 2 électrons $1s$
- 8 électrons $2s2p$
- 5 électrons $3s3p$
- électrons $1s$: 1 électron $1s$ est écranté par l'autre
- électrons $1s$: $n_{1s} = 1 \times 0,31 = 0,31$
- électrons $2s2p$: 1 électron $2s2p$ est écranté par 7 électrons
- $2s2p$ et deux électrons $1s$:

$$n_{2s2p} = 7 \times 0,35 + 2 \times 0,85 = 4,15$$

(A)

• électrons 3s 3p: 1 électron 3s 3p est écranté par 4 électrons 3s 3p, 8 électrons 2s 2p et deux électrons 1s

$$a_{3s3p} = 4 \times 0,35 + 8 \times 0,85 + 2 \times 1 = 10,2$$

⇒ Les charges effectives Z_i^* ressentie par les différents

électrons sont donc:

$$Z_{1s}^* = 15 - 0,31 = 14,69$$

$$Z_{2s2p}^* = 15 - 4,15 = 10,85$$

$$Z_{3s3p}^* = 15 - 10,2 = 4,8$$

La charge effective Z^* ressentie par les électrons de valence est beaucoup plus faible que celle ressentie par les électrons de cœur.

• Énergie des orbitales - Énergie de l'atome:

Dans l'approximation de Slater l'énergie E d'un atome est égale à la somme des énergies E_i des électrons des différents groupes:

$$E = \sum_{i=1}^m n_i E_i$$

(5)

L'énergie E_i de l'électron i d'un groupe d'électrons de nombre quantique principal n est égale à l'énergie de l'ion hydrogénoïde dans laquelle on remplace

Z par Z_i^* :

$$E_i (\text{eV}) = -13,6 \frac{Z_i^{*2}}{n^2}$$

Pour améliorer la concordance entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées, Slater a introduit la notation de nombre quantique apparent n^* . On utilise alors préférentiellement la relation suivante:

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

avec

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

(6)