

• Effet écran-Approximations de SLATER

La résolution analytique exacte de l'équation de Schrödinger n'est plus possible pour un atome poly-électronique dû à la forme complexe du potentiel moyen V_m . Ce qui conduit à un traitement numérique. La règle de Slater permet d'avoir une estimation simple mais approchée de l'énergie des orbitales et par là de l'énergie électronique totale de l'atome étudié. Par analogie avec l'expression de l'énergie des orbitales de l'atome d'hydrogène, on peut écrire selon Slater :

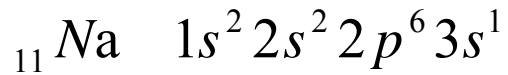
Avec
$$E_{nl} = -\frac{R_x hc Z_{eff}^2}{n_{eff}^2}$$

$$n_{eff} = n - \delta_{nl}$$

δ_{nl} est appelé défaut quantique.

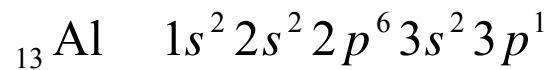
$$Z_{eff} = Z - \sum \sigma \quad \text{charge effective du noyau vue par l'électron optique et}$$

σ est une constante positive appelée constante d'écran dépendant en l

Exemple

$$\sum \sigma(3s) = 2 * 1 + 8 * 0.85 = 8.8$$

$$Z_{\text{eff}}(\text{Na}) = 11 - 8.8 = 2.2 \quad \text{pour un e- dans l'orbital (3s).}$$



$$\sum \sigma(3p) = 2 * 1 + 8 * 0.85 + 2 * 0.35 = 9.5$$

$$Z_{\text{eff}}(\text{Al}) = 13 - 9.5 = 3.5$$

Atomes Alcalins

Les atomes alcalins (Li, Na, K,...) ont une configuration électronique comprenant un cœur à couches complètes (qui est celle des ions Li^+ , Na^+ , K^+ ... connus pour être très stables chimiquement) constitué du noyau et de $Z - 1$ électrons, entouré d'une orbitale occupée par un seul électron "célibataire". Le cœur, assez compact, écran la charge électrique du noyau de telle sorte que le champ à l'extérieur se réduit pratiquement à celui d'une seule charge positive. De ce fait la structure des états excités de ces systèmes ressemble beaucoup à ceux de l'atome d'hydrogène (voir Figure).

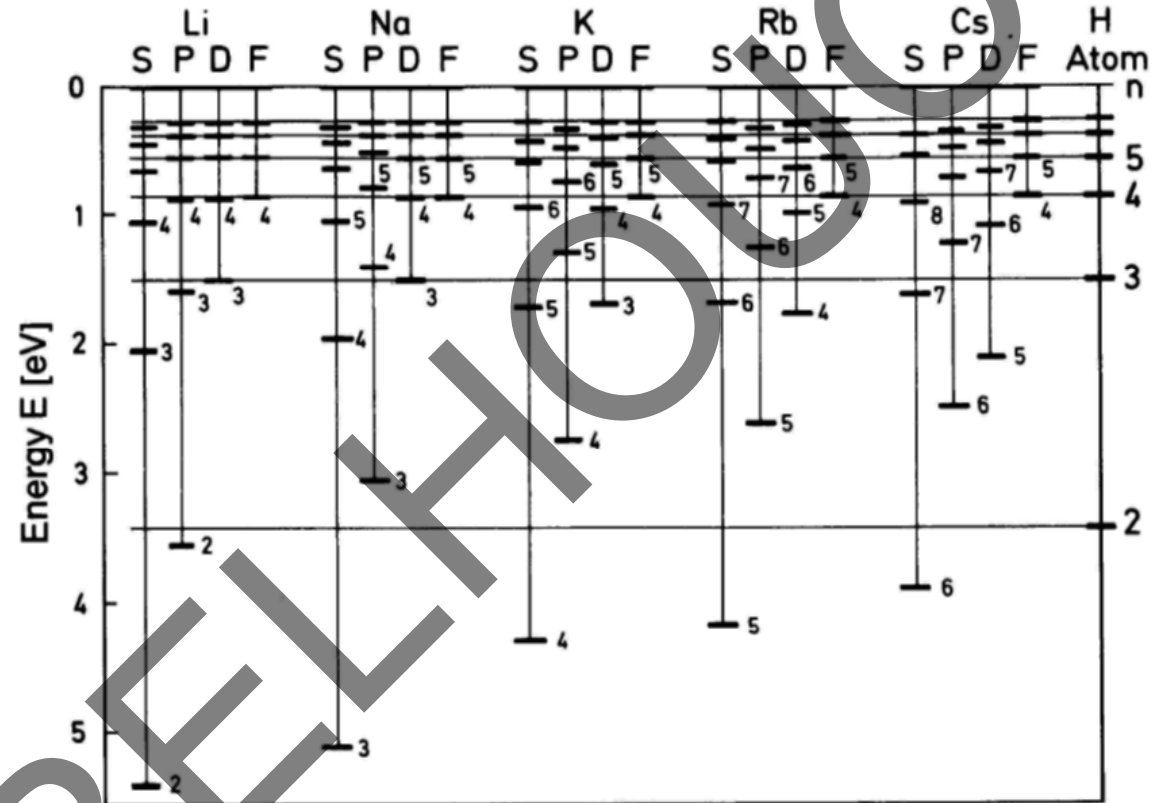
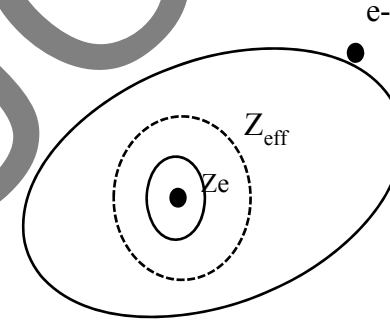
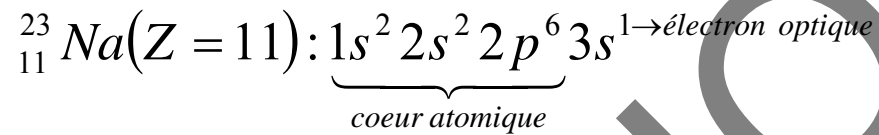
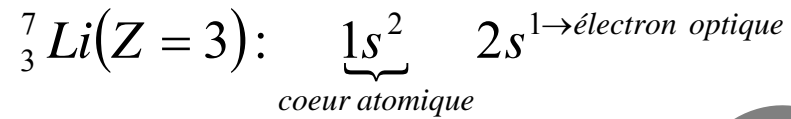


Diagramme des niveaux d'énergie des atomes alcalins comparés à ceux de l'hydrogène (d'après Haken et Wolf).

Exemple



Correction relativiste

$$E_{nl} = -\frac{R_x hc Z_{\text{eff}}^2}{(n - \delta n)^2} \left[1 + \frac{\alpha^2 Z_{\text{eff}}^2}{(n - \delta n)^2} \left(\frac{n}{l+1} - \frac{3}{4} \right) + \dots \right], \quad \text{avec} \quad R_x = \frac{R_\infty}{1 + \frac{m_e}{M_x}}$$

- **Spectre optique des alcalins**

- **Règle de sélection**

On distingue trois types de séries lors de transitions :

- **Série principale** $n' \rightarrow ns (n' > n)$

$$\begin{cases} n' p \rightarrow 2s & (\text{Li}) \\ n' p \rightarrow 3s & (\text{Na}) \end{cases}$$

- **Série nette**

$$n's \rightarrow np (\text{le plus bas}); n' > n$$

$$n's \rightarrow 2p \quad (\text{Li})$$

$$n's \rightarrow 3p \quad \text{Na}$$

- **Série floue**

$$n'd \rightarrow np$$

$$n'd \rightarrow 2p \quad (\text{Li})$$

$$n'd \rightarrow 3p \quad \text{Na}$$

Exemple : Cas de la série principale du sodium

Le sodium Na présente sur son spectre d'émission une raie jaune dédoublée vers 590 nm.

Na : $Z = 11$

- Etat fondamental : $(1s^2 2s^2 2p^6) 3s^1$; cas d'un électron actif

$$l = 0 \rightarrow X=S$$

$$s = \frac{1}{2} \rightarrow 2s+1 = 2$$

$$j = |0 - \frac{1}{2}| = \frac{1}{2}$$

Il existe un seul terme spectroscopique pour l'état fondamental : $^2S_{1/2}$.

- Etat excité : $(1s^2 2s^2 2p^6) 3p^1$

$$l = 1 \rightarrow X = P$$

$$s = \frac{1}{2} \rightarrow 2s + 1 = 2$$

$$j = l + s, \dots, |l - s| = 3/2, 1/2$$

Termes spectraux de la configuration de l'état excité correspondant à $3p^1$: ${}^2P_{3/2}$ et ${}^2P_{1/2}$.

On représente ce résultat sur un diagramme (voir Figure II.) et on constate qu'il y a deux transitions possibles obéissant aux règles de sélection :

- $\Delta S = 0, \Delta L = -1 (P \rightarrow S) \Delta J = 0 ({}^2P_{1/2} \rightarrow {}^2S_{1/2})$
- $\Delta S = 0, \Delta L = -1 (P \rightarrow S) \Delta J = -1 ({}^2P_{3/2} \rightarrow {}^2S_{1/2})$

L'écart énergétique entre les niveaux fins est faible ; les raies observées sur le spectre optique correspondant au doublet jaune sont donc très rapprochées (voir Figure).

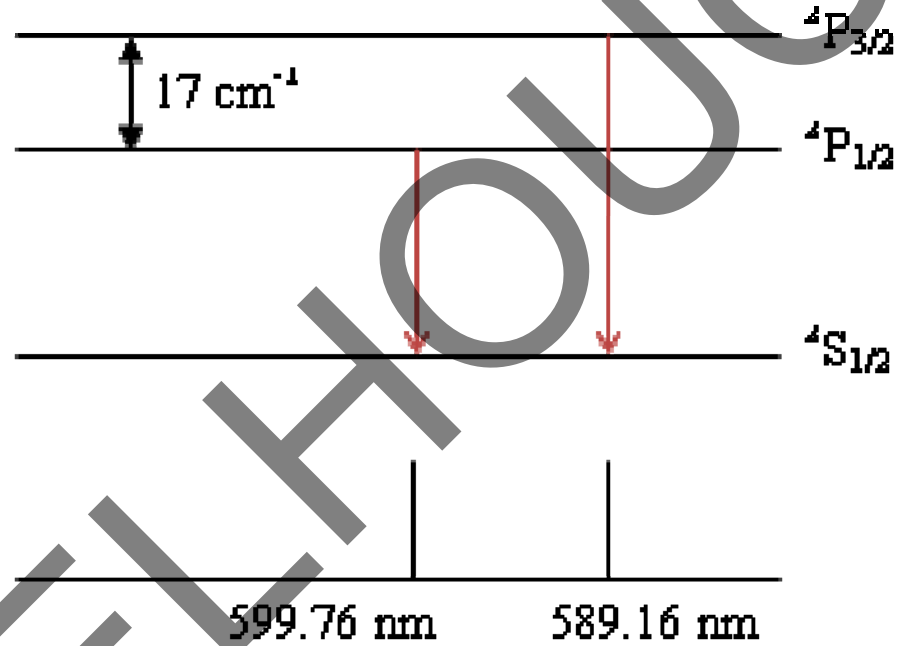


Figure. Spectre optique du Na.