

# Atomi a molti elettroni:

## approssimazione di campo centrale

Abbiamo già visto per l'**elettone ottico dei metalli alcalini** un'hamiltoniana modello con potenziale sferico dovuto ai [N-1] elettroni interni.

Generalizziamo il modello a un **atomo qualunque in stato fondamentale o poco eccitato**, considerando:

- elettroni **indipendenti**, cioè  
 $H\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$   
è **separabile** con  $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = u_\alpha(\mathbf{r}_1)u_\beta(\mathbf{r}_2) \dots u_\omega(\mathbf{r}_N)$ ,  
con  $u_\alpha(\mathbf{r}_i)$  soluzione di:

$$\left( \frac{p^2}{2m} + V(r) \right) u_\alpha(\mathbf{r}_i) = \varepsilon_\alpha u_\alpha(\mathbf{r}_i)$$

- **ogni** elettone si muove in un **potenziale effettivo a simmetria sferica**  $V(r)$  creato dal nucleo  $+Ze$  e dagli altri  $N - 1$  elettroni:

- $V(r) \underset{r \rightarrow 0}{\sim} -\frac{Ze^2}{r}$

- $V(r) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} -\frac{e^2}{r}$

- ??? per valori di  $r$  intermedi

# Struttura a gusci e giustificazione approssimazione di campo centrale

L'eq. di Schroedinger per il singolo elettrone è ulteriormente **separabile** usando coordinate sferiche  $r, \theta, \phi$  e quindi nelle "solite" armoniche sferiche:  $u_\alpha(\mathbf{r}) = R_{nl}(r)Y_{\ell m}(\theta, \phi)$  ( $\alpha \equiv (n, \ell, m)$ )

NB: le  $R_{nl}(r)$  **non** sono quelle dell'atomo di H (uniche analogie: i **nodi** e il valore dei **numeri quantici**).

Struttura **a gusci** e **occupazione** (spin incluso!):  
fissato  $n \Rightarrow$  max. occupazione:  $2n^2$  (**guscio**)  
fissati  $n$  e  $\ell \Rightarrow$  max. occupazione:  $2(2\ell+1)$  (**sottoguscio**)

Un sottoguscio chiuso (pieno) (e *a fortiori* un guscio) ha

**simmetria sferica**:  $\sum_{m=-\ell}^{\ell} |Y_{\ell m}(\theta, \phi)|^2 = c_\ell \Rightarrow$

**approssimazione di campo centrale OK per gusci e sottogusci pieni o quasi  $\Rightarrow$  per atomi in stato fondamentale o poco eccitati**

• **Densità di probabilità radiale dei singoli orbitali:**

$$P_{nl}(r) = |R_{nl}(r)|^2 r^2 \text{ con } \int_0^\infty P_{nl}(r) dr = 1$$

• **densità di probabilità rad. di un sottoguscio chiuso:**

$$P'_{n\ell}(r) = 2(2\ell + 1)P_{n,\ell}(r)$$

• in quella totale  $P(r)$

cfr.  $P(r)$  con il potenziale fatto dal nucleo:

la struttura a gusci viene dalla MQ!

Figura: struttura a gusci dell'Ar

# Stato fondamentale atomi neutri: Riempimento degli stati elettronici

- $n$  fissato  $\Rightarrow \varepsilon_{n,l'} > \varepsilon_{n,l}$  se  $l' > l$
- $l$  fissato  $\Rightarrow \varepsilon_{n',l} > \varepsilon_{n,l}$  se  $n' > n$

## Quale ordine considerando sia $n$ che $l$ ?

- **NON** è quello intuibile dall'atomo di H ( $n$  crescente,  $l$  crescente all'interno di ogni guscio con  $n$  fisso), cioè:  $1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d, 4s, \dots$ , ma ad es.:  
 $1s, 2s, 2p, 3s, \underline{4s}, 3p \dots$
- empiricamente vale la regola  $n + l$  **crescente**, e a parità di  $n + l$ , prima  $n$  più basso e  $l$  crescente, poi aumento  $n \dots$
- l'ordinamento è circa lo stesso per tutti gli atomi!
- possibili **riempimenti anomali**, spesso giustificabili in base a criteri di simmetria e sfericità

Vedere Figura:

Tabella Ordinamento degli ultimi livelli elettronici riempiti

# Periodicità nelle proprietà fisico/chimiche degli atomi

- **Potenziale di prima ionizzazione**

- NON è monotono con  $Z$
- forti fluttuazioni, ma...
- **periodicità**, ricorrenze in  $Z$
- relazione con la configurazione elettronica:  
più alto per i gas nobili  $\Leftrightarrow$  sottoguscio  $p$  chiuso;  
più basso per i metalli alcalini  $\Leftrightarrow$  1  $e^-$   $s$  spaiato

- **altre proprietà chimiche**

possibile interazione dell'atomo con gli altri:  
dipendente dagli  $e^-$  più esterni, meno legati

- quanti  $e^-$  nel sottoguscio più esterno
- differenza di energia tra quello e il successivo
- relazione con la configurazione elettronica:  
atomi inerti  $\Leftrightarrow$  guscio esterno chiuso  
atomi attivi  $\Leftrightarrow$  1  $e^-$   $s$  spaiato (atomi alcalini) o 1  $e^-$  in meno nel sottoguscio  $p$  (alogeni)

# Tavola periodica: costruzione empirica

proposta da Mendeleev nel 1869 su base empirica  
(senza collegamento con la struttura elettronica, visto che nuclei ed elettroni sono chiari solo dal  $\approx 1932$ )

Criterio di disposizione degli elementi:  
numero atomico  $Z$  crescente, ma in modo che:  
**stessa colonna  $\Leftrightarrow$  stesse proprietà chimiche**

attenzione: periodi non tutti costanti:

2<sup>a</sup> e 3<sup>a</sup> riga: corto

4<sup>a</sup>, 5<sup>a</sup>, 6<sup>a</sup> riga: lungo, con elementi dei gruppi B, elementi di transizione. . .

Variazione alcune quantità fisiche nella Tavola periodica:

- **raggio atomico:**  
aumenta di riga in riga  
diminuisce di colonna in colonna
- **potenziale di prima ionizzazione:**  
diminuisce di riga in riga  
aumenta di colonna in colonna