

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, θ, ϕ 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 ≈ 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^a e 3^a riga: corto

4^a, 5^a, 6^a 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