

## Risultati della teoria di Hartree

Il potenziale è a simmetria sferica, come nell'atomo di idrogeno, quindi:

$$\psi_{n,l,m_l} = R_{n,l}(r) \Theta_{l,m_l}(\theta) \Phi_{m_l}(\varphi)$$

La dipendenza angolare delle autofunzioni è **uguale a quella delle autofunzioni dell'atomo di idrogeno** (perchè  $V$  modifica solo la parte radiale dell'equazione di Schroedinger).

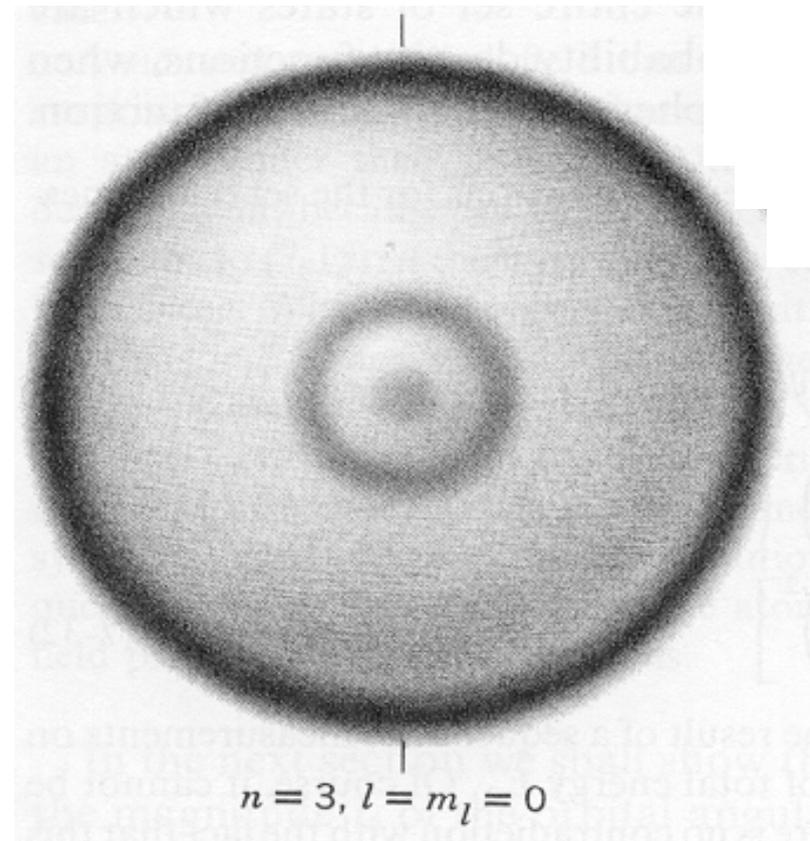
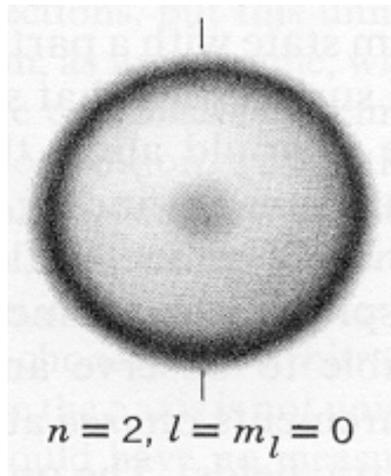
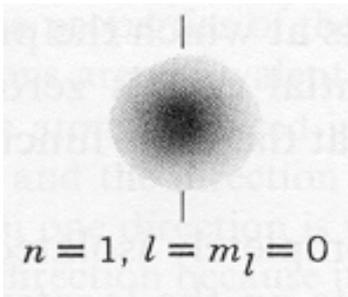
La dipendenza da  $r$  delle autofunzioni è però diversa, essendo diverso il potenziale



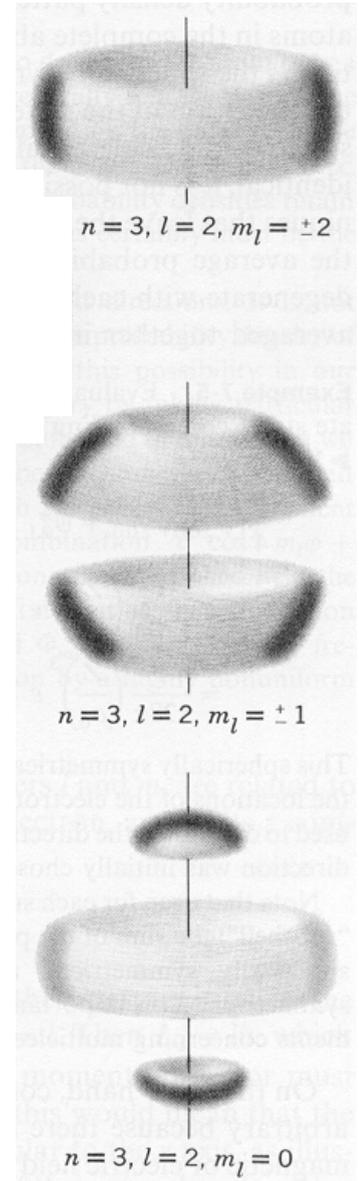
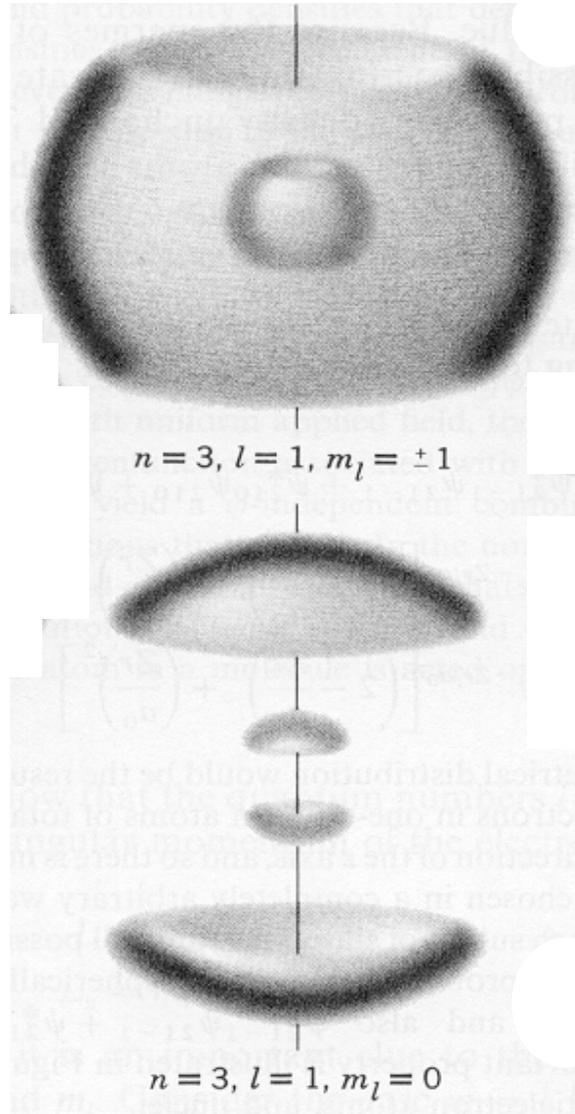
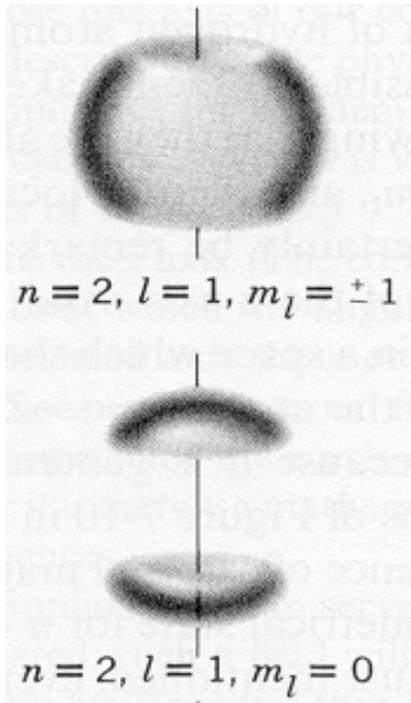
# Densità di probabilità

## Atomo di Idrogeno

$$n = 1, 2, 3 \text{ e } l = m_l = 0$$



# Stati con $l \neq 0$



Il fatto che la somma delle densità di probabilità di tutte le autofunzioni con lo stesso  $n$  e  $l$  e tutti i possibili valori di  $m_l$  sia a simmetria sferica dipende dalla parte angolare delle autofunzioni  $\Rightarrow \Rightarrow$  vale anche per gli atomi a molti elettroni.

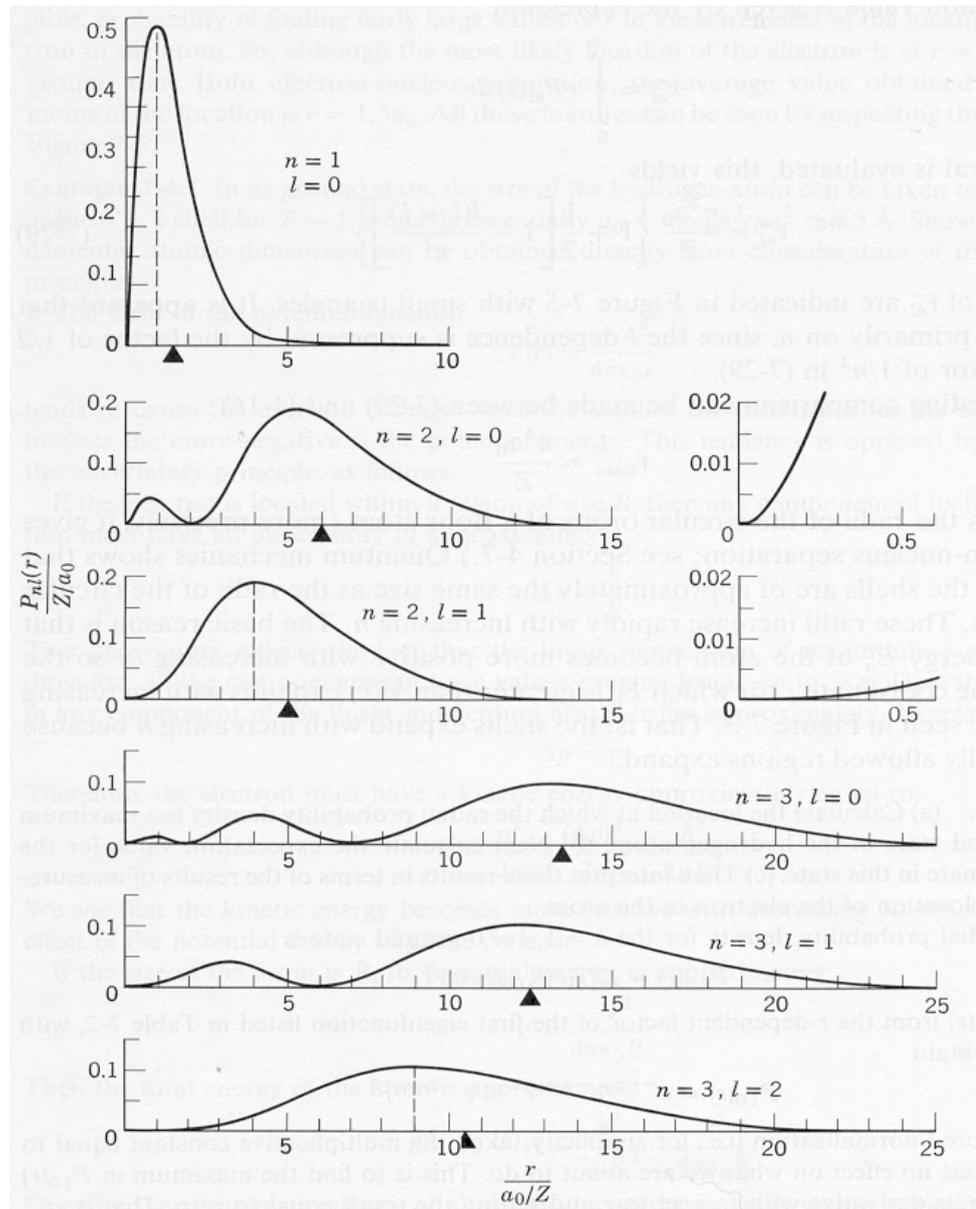
Cambia però in genere la Densità di probabilità radiale.

Vediamo come...



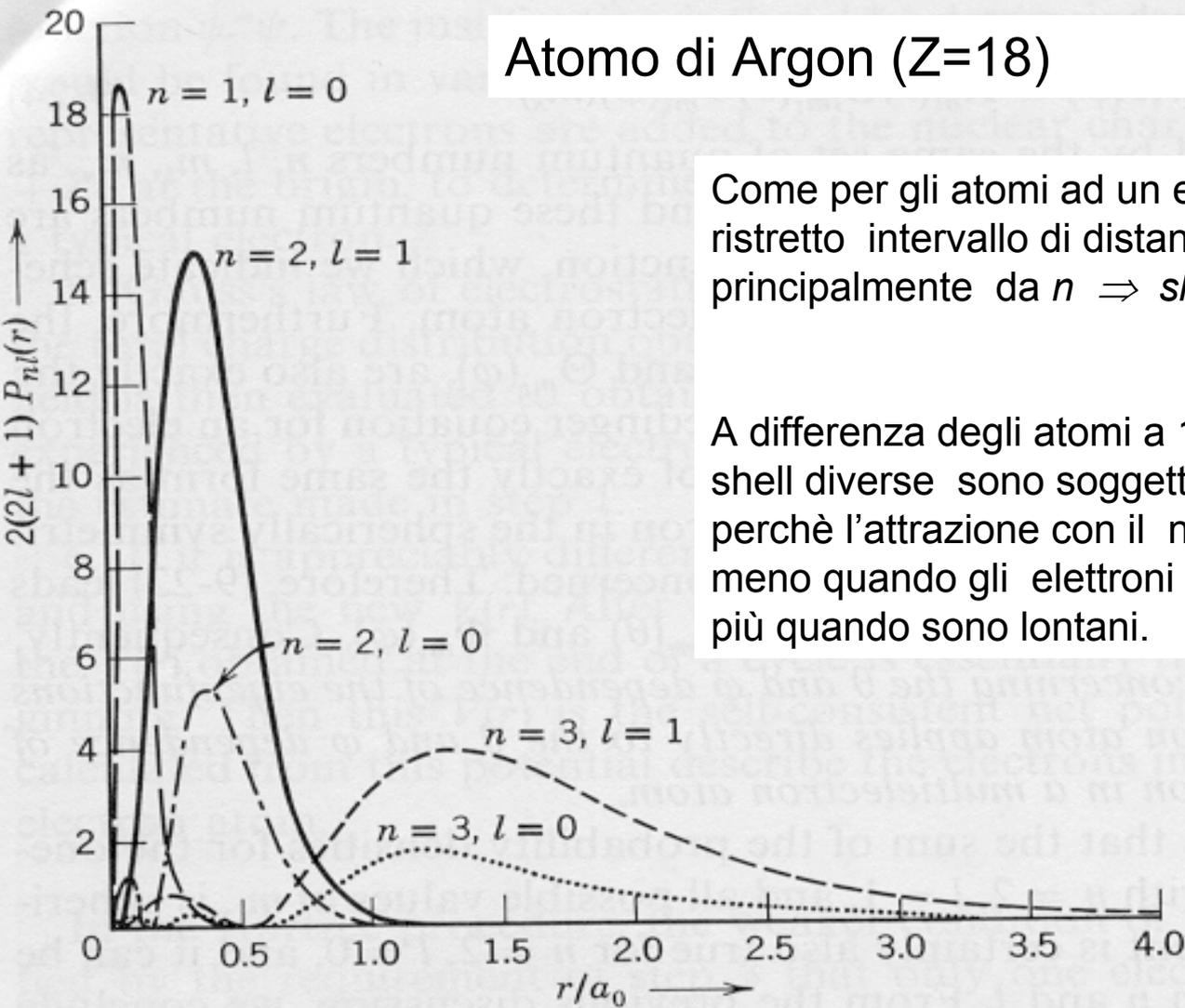
*Marco Anni Dipartimento di Ingegneria dell'Innovazione Università del Salento, Lecce.*

# Atomi a 1 elettrone



Marco Anni Dipartimento di Ingegneria dell'Innovazione Università del Salento, Lecce.

## Atomo di Argon ( $Z=18$ )



Come per gli atomi ad un elettrone  $P_{nl} \neq 0$  solo in un ristretto intervallo di distanze dal nucleo dipendente principalmente da  $n \Rightarrow$  shell.

A differenza degli atomi a 1 elettrone gli elettroni in shell diverse sono soggetti a potenziali diversi, perchè l'attrazione con il nucleo è schermata di meno quando gli elettroni sono vicini al nucleo e di più quando sono lontani.



# Come si può quantificare la dipendenza di $V$ da $r$ nelle varie shell?

$$V(r) = -\frac{Z(r)e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

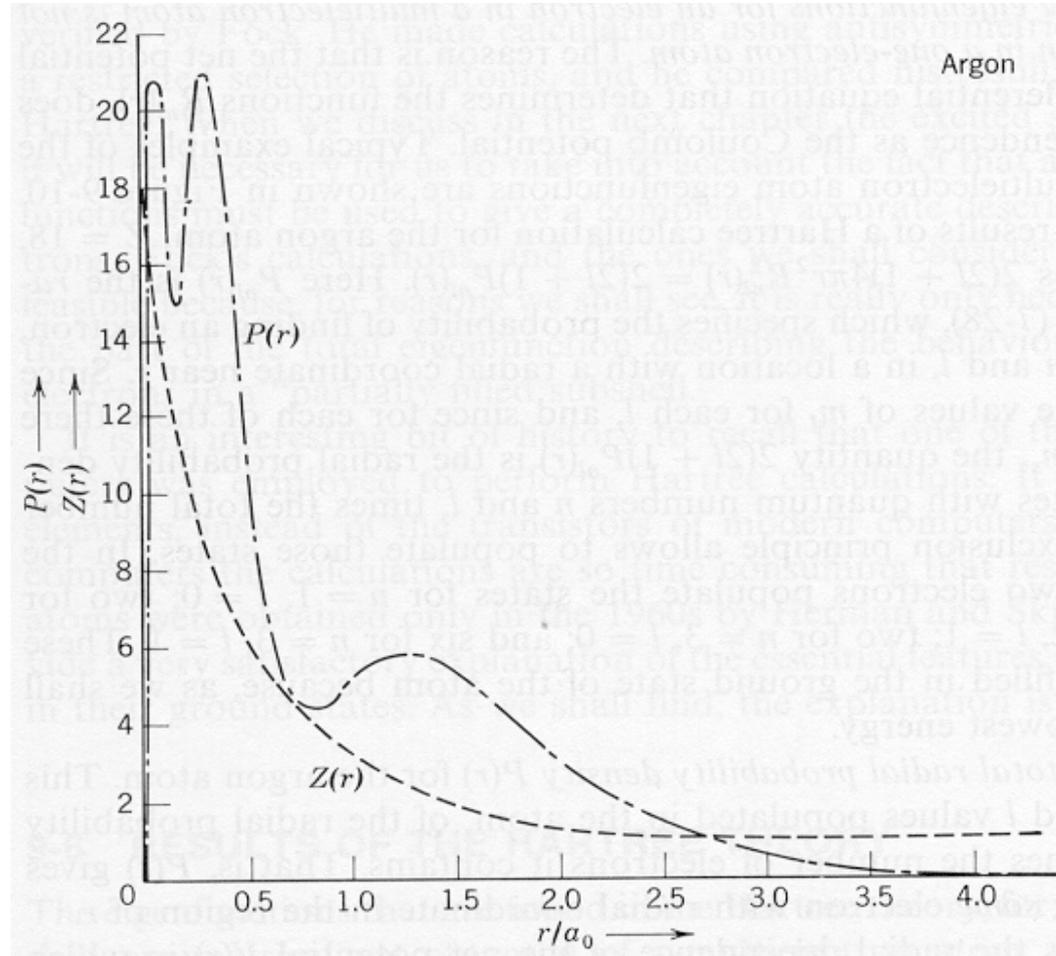
Quando

$r \rightarrow 0$ ,  $Z(r) \rightarrow Z$  e quando

$r \rightarrow \infty$ ,  $Z(r) \rightarrow 1$

Dato il limitato *range* in cui cambia  $r$  in ogni *shell*  $Z(r)$  è assunto costante in ogni shell e pari a  $Z_n$

$$V_n(r) = -\frac{Z_n e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$



# Dipendenza di $Z_n$ da $n$

$$Z_1 \approx Z - 2$$

(nella prima *shell* ci sono 2 elettroni che schermano gli  $Z$  protoni)

Per la *shell* più esterna

$$Z_n \approx n$$



# Proprietà ricavabili con questa approssimazione

1) La dimensione della shell 1 decresce al crescere di  $Z$  di un fattore circa  $Z-2$ .

Infatti per l'atomo di idrogeno:

$$\langle r_n \rangle = n^2 a_0 / Z$$

quindi per  $n=1$ , visto che  $Z_1 \approx Z-2$  troviamo

$$\langle r_1 \rangle \approx \langle r_H \rangle / Z_1 \approx \langle r_H \rangle / (Z - 2)$$

2) L'energia degli elettroni della shell 1 sono più grandi (in modulo) di quelle dell'Atomo di idrogeno di un fattore  $(Z - 2)^2$

Infatti:

$$E = -\frac{\mu Z^2 e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 2\hbar^2 n^2} \Rightarrow E_1 \approx Z_1^2 E_{1H} \approx (Z - 2)^2 E_{1H}$$



- 3) La dimensione della shell più esterna è simile a quella della shell 1 dell'atomo di Idrogeno  $\Rightarrow$  le dimensioni degli atomi sono simili, anche se il numero atomico può cambiare di 100 volte.

$$\langle r_n \rangle \approx n^2 a_0 / Z_n \approx n^2 a_0 / n \approx n a_0$$

Esempio: L'Uranio ha numero atomico 92 e la shell più esterna popolata è la  $n=6$ . Quindi gli atomi di Uranio sono approssimativamente solo 4 volte più grandi di quelli di Idrogeno (perchè  $\langle r_{1H} \rangle = 1.5 a_0$ ).

- 4) L'energia degli elettroni nella shell più esterna sono simili a quelle dell'elettrone nello stato fondamentale dell'atomo di Idrogeno infatti:

$$E = -\frac{\mu Z_n^2 e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 2\hbar^2 n^2} \approx -\frac{\mu e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 2\hbar^2} \approx -14 \text{ eV.}$$

- 5) La dipendenza da  $n$  dell'energia degli elettroni diventa più debole al crescere di  $n$  (Ragionevole visto che  $E$  non può diventare positiva)



# Limiti di validità dell'approssimazione $Z(r) \approx Z_n$

L'approssimazione che abbiamo utilizzato per semplificare la dipendenza di  $Z(r)$  da  $r$  porta a energie degli elettroni meno negative dei risultati della teoria di Hartree.

L'errore commesso è maggiore per gli stati con piccolo valore di  $l$ .

L'origine di questa sottostima dell'energia di legame degli elettroni, e della sua dipendenza da  $l$ , deriva dalla dipendenza da  $l$  di  $P(r)$  nella regione vicino al nucleo ( $r$  piccolo).

$P(r)$  ha infatti dei massimi vicino al nucleo, più pronunciati per piccoli valori di  $l$ . In queste zone l'elettrone risente di più dell'attrazione nucleare, perchè è meno schermato dalla repulsione degli altri  $Z-1$  elettroni  $\Rightarrow$  la sua energia è più negativa di quella prevista nella nostra approssimazione.





# Cos'è la tavola periodica?

Nel corso dell'800 i chimici si accorsero che le proprietà chimiche degli elementi, disposti in ordine di numero atomico crescente, variano con regolarità.

In particolare nel D. I. Mendeleev, nel 1869 ordinò i vari elementi chimici in una **Tabella periodica degli elementi**, scrivendo:

*"Gli elementi che sono disposti secondo i loro pesi atomici rappresentano un evidente periodicità delle proprietà... Ci si può aspettare la scoperta di molti elementi sconosciuti, per esempio, gli elementi simili all'alluminio e al silicio con il peso atomico tra 65 e 75."*

I vari elementi chimici presentano dunque proprietà chimiche periodiche.

Il punto è **PERCHE'?**

La risposta a questa domanda ha rappresentato uno dei più grandi successi della Meccanica Quantistica e deriva dalle proprietà appena descritte degli atomi a Z Elettroni.



*Marco Anni Dipartimento di Ingegneria dell'Innovazione Università del Salento, Lecce.*

# Le prime tavole periodiche



Marco Anni Dipartimento di Ingegneria dell'Innovazione Università del Salento, Lecce.



E' sufficiente notare che:

- 1) Le proprietà chimiche dipendono dalle proprietà degli elettroni più esterni degli atomi (gli altri sono così legati al nucleo da essere chimicamente quasi inerti).
- 2) Le proprietà degli elettroni dipendono dallo stato quantico in cui si trovano. Se un atomo non è eccitato si trova nel suo stato fondamentale, e dobbiamo quindi capire come è fatto lo stato fondamentale degli atomi al crescere di  $Z$ , cioè come cambia la funzione d'onda dello stato fondamentale al crescere di  $Z$ .

### Come si costruisce lo stato fondamentale di un atomo?

Si dispongono gli elettroni nei vari stati permessi, partendo da quelli di più bassa energia e rispettando il principio di esclusione di Pauli.

I chimici chiamano le shell con un numero (il valore di  $n$ ), e una lettera, legata al valore di  $l$ .

In particolare  $l = 0$  stati **s**,  $l = 1$  stati **p**,  $l = 2$  stati **d**,  $l = 3$  stati **f**....



*Marco Anni Dipartimento di Ingegneria dell'Innovazione Università del Salento, Lecce.*

# Come dipende l'energia degli stati da $n$ e $l$ ?

1) In generale  $E_{nl}$  cresce al crescere di  $n$  (gli elettroni delle shell più interne hanno energie più basse)

e

2) A parità di  $n$ , gli stati con  $l$  più basso sono ad energia minore.

La posizione relativa degli stati con  $n$  e  $l$  diversi dipende anche da  $Z$  (si può calcolare)



# Quanti elettroni possiamo mettere in ogni *shell*?

La risposta è  $2(2l+1)$  (possibili valori di  $m_{lz}$  e  $m_{sz}$ )

Quantum Numbers $n, l$	Designation of Subshell	Capacity of Subshell $2(2l + 1)$
—	—	—
6, 2	6d	10
5, 3	5f	14
7, 0	7s	2
6, 1	6p	6
5, 2	5d	10
4, 3	4f	14
6, 0	6s	2
5, 1	5p	6
4, 2	4d	10
5, 0	5s	2
4, 1	4p	6
3, 2	3d	10
4, 0	4s	2
3, 1	3p	6
3, 0	3s	2
2, 1	2p	6
2, 0	2s	2
1, 0	1s	2

↑ Increasing energy  
(less negative)  
  
 ← Lowest energy  
(most negative)



# Costruiamo la tavola periodica

H e He hanno 1 e 2 elettroni, rispettivamente.

Ci stanno tutti nella shell 1, e l'unico stato possibile è 1s ( $l=0$  perchè  $n=1$ )

Il Litio ha 3 elettroni, 2 vanno nella shell 1s, ma il terzo non ci sta, perchè non ci sono stati liberi, e per il principio di Esclusione non possiamo mettere più di un elettrone per stato.

Il terzo elettrone va messo nella shell successiva, con  $n=2$ , e con  $l$  più basso possibile, quindi 2s.

Il Berillio ha 4 elettroni, 2 vanno in 1s, e 2 in 2s,

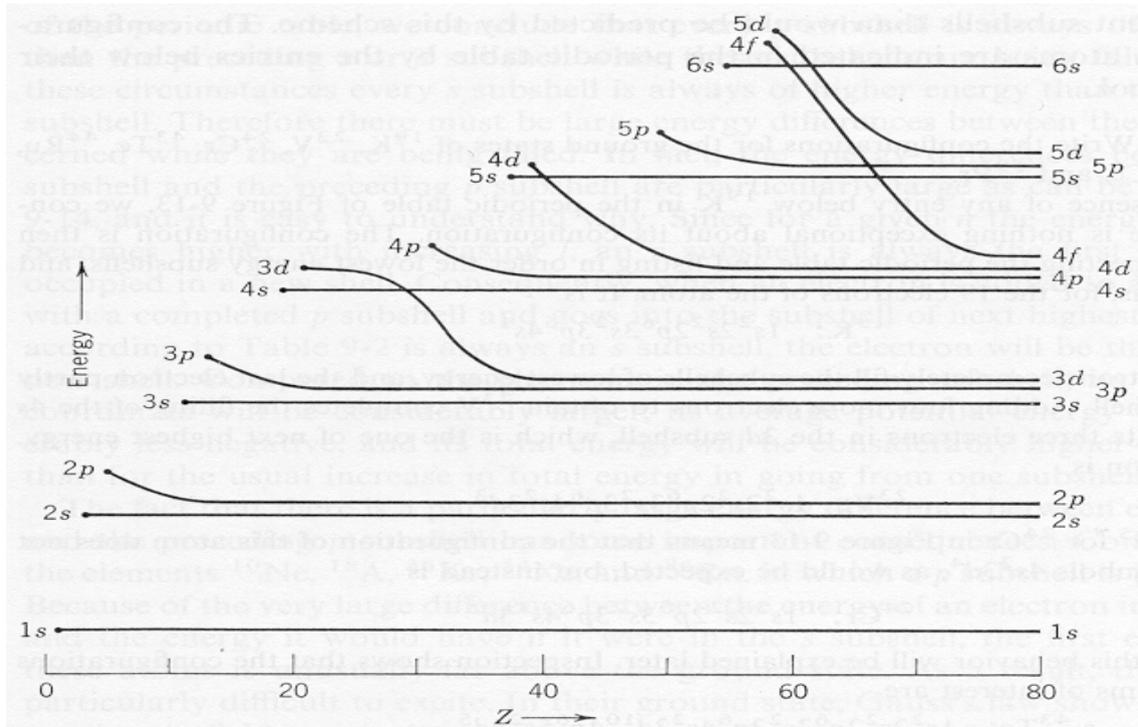
Il Boro ha 5 elettroni, 2 in 1s, 2 in 2s, il rimanente non ci sta in 2s, e va nello stato successivo, con  $l=1$ , quindi 2p.

e così via.....





Non sempre si riempiono prima le *shell* con lo stesso  $n$ , perchè?



Perchè la posizione relativa degli stati con  $n$  e  $l$  diversi dipende da  $Z$ , in particolare

Non sempre le shell con  $n$  più basso hanno energia più bassa. L'ordine di riempimento delle shell è però in accordo con l'ordine degli elementi della Tavola periodica!

