

ALMA MATER STUDIORUM · UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

Scuola di Scienze
Dipartimento di Fisica e Astronomia
Corso di Laurea in Fisica

Modelli efficaci di atomi multi-elettronici

Relatore:
Prof. Roberto Zucchini

Presentata da:
Marco Mulazzani

Anno Accademico 2022/2023

Sommario

L'obbiettivo di questo lavoro è lo studio di modelli efficaci per la descrizione di atomi multi-elettronici. Si presterà particolare attenzione alla teoria di Thomas-Fermi, per la quale verrà ricavata l'equazione differenziale di Thomas-Fermi, a partire da semplici assunzioni e dallo studio di un gas di fermioni. Si discuteranno le soluzioni di questa equazione e verranno applicate a casi specifici, come la descrizione di ioni e atomi neutri. Infine, utilizzando la teoria variazionale, si ricaverà l'energia di un atomo neutro secondo il modello, trovando che l'energia dello stato fondamentale di un atomo E è proporzionale al numero atomico Z secondo $E \propto Z^{\frac{7}{3}}$.

Alla mia famiglia; i miei genitori
Romina e Michele, mio fratello
Matteo e mia nonna Anna, che
mi hanno sostenuto ed aiutato
durante questo percorso

Indice

Sommario	v
1 Introduzione	1
2 Particelle identiche e statistica di Fermi-Dirac	3
2.1 Particelle identiche	3
2.1.1 Sistemi a più particelle	4
2.1.2 Determinante di Slater e Principio di esclusione di Pauli	5
2.2 Gas fermionico, gli elettroni in un metallo	6
2.2.1 L'energia massima degli elettroni, Energia di Fermi	8
3 Metodo variazionale	9
3.1 Il metodo variazionale	9
3.2 L'equazione di Schrödinger dal principio variazionale	13
3.3 Campo autocompatibile	14
3.3.1 Atomo di Elio	14
4 L'approssimazione di Thomas-Fermi	17
4.1 Equazione di Thomas-Fermi	17
4.1.1 Studio delle soluzioni dell'equazione di Thomas-Fermi	22
4.2 Ioni	23
4.3 Atomi neutri	24
4.3.1 Correzione di Amaldi per un atomo neutro	26
5 L'atomo di Thomas-Fermi	29
5.1 Energia di un atomo di Thomas-Fermi	29

Capitolo 1

Introduzione

Il modello di Thomas-Fermi, sviluppato da Llewellyn Thomas e da Enrico Fermi nel 1927, subito dopo l'elaborazione della teoria di Schrödinger. È un modello che descrive gli elettroni attorno al nucleo atomico come un sistema di fermioni soggetti ad un potenziale centrale efficace $\Phi(r)$, agente sul singolo elettrone, che descrive l'interazione con il nucleo e con tutti gli altri elettroni.

L'esigenza di modelli efficaci per la descrizione degli atomi multi-elettronici nasce dall'impossibilità di determinare la soluzione dell'equazione di Schrödinger per tali sistemi; già con 2 elettroni l'equazione non può essere risolta, vista la complessità delle interazioni in gioco.

L'utilizzo di metodi approssimati ricopre dunque una grande importanza; uno fra i più importanti è il *metodo del campo auto-compatibile* formulato nella teoria di Hartree-Fock, che considera ogni elettrone soggetto ad un campo efficace generato dal nucleo e tutti gli altri elettroni. Metodi come questo risultano però estremamente dispendiosi da un punto di vista computazionale, specialmente per atomi pesanti (N e Z elevati). Proprio in questi ultimi casi è particolarmente efficace la teoria sviluppata da Thomas-Fermi. Lo scopo di tale teoria è descrivere in maniera approssimata la densità elettronica $\rho(r)$ e lo stato fondamentale di grandi atomi o molecole e si basa su una combinazione di assunzioni *statistiche* e *semi-classiche*. Gli Z elettroni nell'atomo sono trattati come un gas di Fermi in condizione di minima energia e sono confinati in una regione di spazio dal potenziale centrale efficace $\Phi(r)$. Si assume che questo potenziale non vari molto in una distanza considerata grande rispetto la lunghezza d'onda di de Broglie degli elettroni e che in tali regioni sia presente un numero elevato di elettroni, assunzioni che rendono possibile applicare l'approccio statistico di Fermi-Dirac agli elettroni nell'atomo.

La densità elettronica $n(r)$, funzione della sola distanza dal nucleo, è collegata al potenziale $\Phi(r)$ dalla semplice richiesta che gli elettroni non possano uscire dall'atomo, il che pone un limite all'energia cinetica che un elettrone può avere in un punto, limite dato dall'energia di Fermi ε_f del sistema, dipendente solo dalla densità elettronica in tale punto. Tramite l'equazione di Poisson è possibile giungere infine *all'equazione di Thomas-Fermi*, considerazioni di tipo elettrostatico portano a definire le condizioni al contorno che devono essere applicate sulla superficie e in prossimità del nucleo. *L'equazione di Thomas-Fermi* può essere scritta in una forma *universale* in termini di una variabile adimensionale x , in cui non compaiono costanti fisiche fondamentali. L'equazione di *Thomas-Fermi* ha soluzioni che sono parametrizzate dal valore di $\frac{dx(0)}{dx}$, alcune di queste soluzioni rappresentano dei sistemi fisici quali atomi neutri e ioni.

Infine si procederà al calcolo dell'energia dello stato fondamentale di atomi neutri,

applicando un metodo variazionale basato sulla minimizzazione dell'energia come funzionale della densità elettronica.

Capitolo 2

Particelle identiche e statistica di Fermi-Dirac

In questo capitolo si discuteranno le particelle identiche. Si introdurranno i concetti di *distinguibilità* ed *indistinguibilità* che verranno poi applicati a sistemi a molte particelle, per arrivare ad ottenere l'espressione generale della funzione d'onda di tali sistemi a seconda del tipo di particelle. Con ciò si enuncerà il *Principio di esclusione di Pauli*. Infine si utilizzeranno i concetti e proprietà introdotte nello studio degli elettroni in un metallo.

2.1 Particelle identiche

Due particelle si dicono identiche se hanno le stesse proprietà fisiche intrinseche e possono classificarsi in due categorie: *distinguibili* o *indistinguibili*.

Nella meccanica classica, le particelle identiche (per esempio elettroni), non perdono una loro "individualità": si può immaginare di numerare in un certo istante le particelle di un sistema fisico dato e seguire poi il moto di ciascuna lungo la sua traiettoria; sarà allora possibile identificare ogni particella in qualsiasi istante. Tali particelle saranno allora *identiche e distinguibili*;

In fisica classica particelle identiche sono sempre distinguibili.

Nella meccanica quantistica la situazione è completamente diversa. In virtù del principio di indeterminazione le particelle non possono avere simultaneamente posizione e momento definiti con precisione; dunque se la posizione di una particella è nota esattamente in un dato istante, in quello successivo le sue coordinate non avranno più valori determinati (risultando completamente indeterminata la quantità di moto nel momento precedente). Di conseguenza, localizzate e numerate le particelle in un istante, non si avrà la possibilità di identificarli negli istanti successivi. Tali particelle saranno allora *identiche e indistinguibili*;

In fisica quantistica particelle identiche sono sempre indistinguibili.

Questo principio di indistinguibilità delle particelle identiche ha un ruolo fondamentale nella teoria quantistica dei sistemi formati da molte particelle.

2.1.1 Sistemi a più particelle

Iniziamo considerando un sistema di due particelle identiche. Per via della loro identità, gli stati del sistema, che si ottengono l'uno dall'altro semplicemente scambiando le due particelle, *devono essere fisicamente del tutto equivalenti*. Questo significa che come risultato dello scambio la funzione d'onda del sistema può variare soltanto di un fattore di fase.

Sia $|\psi(\xi_1, \xi_2)\rangle$ la funzione d'onda del sistema, dove ξ_1 e ξ_2 indicano l'insieme delle tre coordinate e della proiezione dello spin di ciascuna delle particelle. Allora deve essere

$$|\psi(\xi_1, \xi_2)\rangle = e^{i\alpha} |\psi(\xi_2, \xi_1)\rangle \quad (2.1)$$

dove α è una costante reale. Scambiando ancora una volta, torniamo allo stato iniziale, mentre la funzione d'onda del sistema risulterà moltiplicata per $e^{2i\alpha}$

$$|\psi(\xi_1, \xi_2)\rangle = e^{i\alpha} |\psi(\xi_2, \xi_1)\rangle = e^{2i\alpha} |\psi(\xi_1, \xi_2)\rangle$$

segue che $e^{2i\alpha} = 1$ ovvero $e^{i\alpha} = \pm 1$, di conseguenza

$$|\psi(\xi_1, \xi_2)\rangle = \pm |\psi(\xi_2, \xi_1)\rangle \quad (2.2)$$

Esistono dunque due possibilità, o la funzione d'onda è *simmetrica* (cioè non cambia nello scambio di due particelle), o è *antisimmetrica* (cioè nello scambio cambia di segno).

È evidente che le funzioni d'onda di tutti gli stati di uno stesso sistema devono godere della stessa simmetria; se così non fosse, la funzione d'onda di uno stato, che rappresenta la sovrapposizione di stati con diverse simmetrie, non sarebbe né simmetrica né antisimmetrica, il che non è possibile.

Questo risultato si generalizza immediatamente ai sistemi formati da un numero qualsiasi di particelle identiche.

Infatti a causa dell'identità delle particelle, è chiaro che se una coppia qualsiasi di queste gode della proprietà di poter essere descritta, per esempio da funzioni d'onda simmetriche, tutte le altre coppie avranno la stessa proprietà, *proprio perchè identiche*. Quindi la funzione d'onda di un sistema di particelle identiche deve restare o assolutamente immutata per lo scambio di qualsiasi coppia (e di conseguenza anche per qualsiasi scambio di particelle), o cambiare di segno per lo scambio di una qualunque coppia.

La proprietà del sistema di poter essere descritto da funzioni d'onda simmetriche o antisimmetriche dipende dalla natura delle particelle che lo compongono. Particelle descritte da funzioni antisimmetriche si dice che ubbidiscono alla *statistica di Fermi-Dirac* o che sono *fermioni*, particelle descritte da funzioni simmetriche si dice che ubbidiscono alla *statistica di Bose-Einstein*, ovvero che sono *bosoni*. Usando le leggi della meccanica relativistica quantistica è possibile mostrare che la statistica cui obbediscono le particelle è univocamente legata al loro spin:

le particelle con spin semintero sono fermioni, quelle con spin intero sono bosoni.

La statistica delle particelle composte è determinata dalla parità del numero dei fermioni elementari che ne fanno parte. Infatti, lo scambio di due particelle composte identiche equivale allo scambio simultaneo di più coppie di particelle elementari identiche. Lo scambio dei bosoni non muta affatto la funzione d'onda, mentre lo scambio dei fermioni ne cambia il segno. Quindi le particelle composte contenenti un numero dispari di fermioni elementari ubbidiscono alla statistica di *Fermi* e quelle che ne contengono un numero pari alla statistica di *Bose*.

Questo risultato è ovviamente in accordo con la regola generale suindicata:

una particella composta ha spin intero o semintero a secondo che sia pari o dispari il numero di particelle con spin semintero che entrano nella sua struttura.

2.1.2 Determinante di Slater e Principio di esclusione di Pauli

Consideriamo un sistema costituito da N particelle identiche la cui interazione mutua può essere trascurata. Siano $|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle, \dots$ le funzioni d'onda, mutuamente ortogonali e normalizzate, dei diversi possibili stati in cui le particelle possono trovarsi. Lo stato globale del sistema si può determinare elencando gli stati in cui si trovano singole particelle. Sorge il problema: come si vede dalle funzioni $|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle, \dots$ costruire la funzione d'onda del sistema $|\psi\rangle$.

Siano n_1, n_2, \dots, n_N i numeri quantici che ci dicono in quale stato $|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle, \dots$ si trova una particella (fra di questi ve ne possono essere anche di uguali). Ad esempio $|\psi_{n_i}(\xi_j)\rangle$ indica che la j -esima particella si trova nell' i -esimo stato.

Per un sistema di N *bosoni* la funzione d'onda $|\psi(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N)\rangle$ è espressa da

$$\psi = \left(\frac{N_1! N_2! \dots}{N!} \right)^{\frac{1}{2}} \sum |\psi_{n_1}(\xi_1)\rangle |\psi_{n_2}(\xi_2)\rangle \dots |\psi_{n_N}(\xi_N)\rangle \quad (2.3)$$

dove la somma è estesa a tutti i possibili scambi dei diversi indici n_1, n_2, \dots, n_N (sono ammessi anche tutti quei casi in cui uno o più degli indici sono uguali). N_i è il numero di volte che il valore i compare nella combinazione, con $\sum N_i = N$. Il fattore davanti la somma è il fattore di normalizzazione, dove $N! / N_1! N_2! \dots$ è il numero di termini della somma (dalle semplici regole del calcolo combinatorio). Integrando il quadrato $|\psi|^2$ su $d\xi_1 d\xi_2 \dots d\xi_N$, si annullano tutti i termini, tranne soltanto i quadrati dei moduli di ciascuno dei termini della somma.

È evidente che tale somma rispetta la proprietà di simmetria richiesta.

Nel caso di due particelle avremo

$$|\psi(\xi_1, \xi_2)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|\psi_{n_1}(\xi_1)\rangle |\psi_{n_2}(\xi_2)\rangle + |\psi_{n_1}(\xi_2)\rangle |\psi_{n_2}(\xi_1)\rangle]$$

Per un sistema di *fermioni* la funzione d'onda ψ è combinazione antisimmetrica di prodotti del tipo

$$|\psi_{n_1}(\xi_1)\rangle |\psi_{n_2}(\xi_2)\rangle \dots |\psi_{n_N}(\xi_N)\rangle \quad (2.4)$$

per due particelle si avrà

$$|\psi(\xi_1, \xi_2)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[|\psi_{n_1}(\xi_1)\rangle|\psi_{n_2}(\xi_2)\rangle - |\psi_{n_1}(\xi_2)\rangle|\psi_{n_2}(\xi_1)\rangle]$$

nel caso generale di N particelle la funzione d'onda totale ψ si scrive sotto forma di determinante, un'espressione che prende il nome di *determinante di Slater*

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} |\psi_{n_1}(\xi_1)\rangle & |\psi_{n_1}(\xi_2)\rangle & \dots & |\psi_{n_1}(\xi_N)\rangle \\ |\psi_{n_2}(\xi_1)\rangle & |\psi_{n_2}(\xi_2)\rangle & \dots & |\psi_{n_2}(\xi_N)\rangle \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ |\psi_{n_N}(\xi_1)\rangle & |\psi_{n_N}(\xi_2)\rangle & \dots & |\psi_{n_N}(\xi_N)\rangle \end{vmatrix} \quad (2.5)$$

tale ψ rispetta la proprietà di antisimmetria per scambio di qualunque coppia di particelle, infatti lo scambio di due particelle corrisponde allo scambio di due colonne del determinante, ciò causa il cambiamento di segno dello stesso. È importante tenere a mente che i determinanti di Slater non tengono conto dell'interazione fra le particelle, ma soltanto della simmetria delle stesse, non sono in generale autofunzioni della hamiltoniana completa del sistema (quella che contiene anche l'interazione coulombiana tra gli elettroni ad esempio).

Dall'espressione (2.5) segue un risultato importante: se fra i numeri n_1, n_2, \dots, n_N ve ne sono due identici, due righe del determinante risulteranno identiche, quindi il determinante si annullerà, così come ψ . Pertanto avremo uno stato possibile solo nel caso in cui tutti gli indici n_1, n_2, \dots, n_N sono diversi. Questo è il così detto *principio di esclusione di Pauli*.

Principio di esclusione di Pauli. *Due fermioni identici non possono occupare simultaneamente lo stesso stato quantico.*

2.2 Gas fermionico, gli elettroni in un metallo

In questa sezione si determineranno alcune grandezze caratteristiche dei sistemi fermionici, in particolare si farà uso del metodo statistico di *Fermi-Dirac* per la descrizione di un gas di elettroni nel regime di minima energia.

In prima approssimazione possiamo considerare gli elettroni di conduzione in un metallo come liberi di muoversi in una regione cubica di volume V pari a L^3 dove L è il lato del cubo. Alle pareti saranno presenti delle barriere di potenziale che impediscono agli elettroni di uscire dal metallo. L'uniformità del potenziale rispecchia l'importante ipotesi di indipendenza tra gli elettroni che compongono il sistema, ovvero non c'è interazione tra gli elettroni.

Il *Principio di esclusione di Pauli* gioca un ruolo importantissimo, infatti per via di esso non può esserci più di un elettrone nello stesso stato quantico, da questa osservazione discende il modo in cui si ripartiscono le particelle nei livelli energetici disponibili.

La parte spaziale della funzione d'onda di un elettrone confinato in una scatola

e immerso in un potenziale uniforme deve soddisfare l'equazione di Schrödinger indipendente dal tempo (2.6) e le dovute condizioni al contorno (annularsi sui bordi e all'esterno della scatola)

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (2.6)$$

Senza scendere nel dettaglio della risoluzione, le soluzioni di questo problema corrispondono alle autofunzioni $\psi_{\mathbf{n}}(\mathbf{r})$ e ai corrispondenti autovalori $E_{\mathbf{n}}$ indicizzati dalla terna $\mathbf{n} = (n_x, n_y, n_z)$ di interi positivi.

$$\psi_{\mathbf{n}}(\mathbf{r}) = \left(\frac{8}{L^3}\right)^{\frac{1}{2}} \sin\left(\frac{\pi n_1 x_1}{L}\right) \sin\left(\frac{\pi n_2 x_2}{L}\right) \sin\left(\frac{\pi n_3 x_3}{L}\right) \quad (2.7)$$

$$E_{\mathbf{n}} = \frac{\hbar^2\pi^2}{2m} \left(\frac{n_1^2}{L^2} + \frac{n_2^2}{L^2} + \frac{n_3^2}{L^2}\right) \quad (2.8)$$

Per via del *Principio di esclusione di pauli* in ogni stato, individuato dalla terna $\mathbf{n} = (n_x, n_y, n_z)$, possono stare al massimo due elettroni con spin opposto, $m_s = \pm\frac{1}{2}$. dato che il metallo avrà tantissimi elettroni, la maggior parte dovrà avere numeri quantici molto elevati. Considerando uno spazio con coordinate (n_1, n_2, n_3) intere, ogni punto nell'ottante positivo sarà un possibile stato. Il raggio n di un generico stato sarà:

$$n^2 = n_1^2 + n_2^2 + n_3^2$$

Dalla relazione (2.2) si può osservare che l'energia di una particella dipende solamente dal modulo di n , ovvero $E_{\mathbf{n}} = E_n$:

Possiamo calcolare quante particelle avranno energia inferiore o uguale a un certo valore di E_n , considerando il relativo valore n :

$$n^2 = \frac{2mL^2}{\hbar^2\pi^2} E_n$$

Immaginando che ogni stato occupi un cubetto di spigolo 1, nell'ottante positivo di raggio n , il numero di stati occupabili N_s sarà:

$$N_s = \frac{1}{8} \frac{4}{3} \pi n^3 = \frac{1}{6} \pi n^3$$

dunque il numero di particelle N sarà

$$N = 2N_s = \frac{1}{3} \pi n^3$$

Si giunge dunque al numero di particelle con energia non superiore ad E :

$$N = \frac{1}{3} \pi \left(\frac{2mL^2}{\hbar^2\pi^2}\right) E^{\frac{3}{2}} \quad (2.9)$$

che differenziato ci fa ottenere il numero di particelle nell'intervallo di energia $[E, E+dE]$

$$dN = \sqrt{2m} \frac{mL^3}{\hbar^3 \pi^2} \sqrt{E} dE \quad (2.10)$$

con $D(E)$ distribuzione delle particelle in energia

$$D(E) = \sqrt{2m} \frac{mL^3}{\hbar^3 \pi^2} \sqrt{E} \quad (2.11)$$

2.2.1 L'energia massima degli elettroni, Energia di Fermi

Considerando di trovarsi nella configurazione di minima energia per il nostro gas di elettroni, possiamo calcolare il livello energetico massimo occupato, tale livello è detto *Livello di Fermi* e tale energia *Energia di Fermi* ε_f .

L'energia di fermi ε_f si può ottenere considerando che il numero di elettroni nel cubo di volume $V = L^3$ è costante:

$$N = \sqrt{2m} \frac{mL^3}{\hbar^3 \pi^2} \int_0^{\varepsilon_f} \sqrt{E} dE$$

l'integrazione della (2.11) su tutti i livelli energetici fino a ε_f deve dare il numero totale di particelle

$$N = \sqrt{2m} \frac{mL^3}{\hbar^3 \pi^2} \frac{2}{3} \varepsilon_f^{\frac{3}{2}} = \frac{L^3}{3\pi^2} \left(\frac{2m\varepsilon_f}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}}$$

dunque

$$\varepsilon_f = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3\pi^2 N}{L^3} \right) = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 \mathcal{N})^{\frac{2}{3}} \quad (2.12)$$

Si trova dunque che *L'energia di fermi* dipende dal numero di particelle per unità di volume $\mathcal{N} = \frac{N}{L^3}$. Questo è un fatto generale, che verrà sfruttato più avanti nel calcolo dell'energia cinetica degli elettroni in un atomo.

Un'altra quantità rilevante da ottenere è *L'energia media* $\langle E \rangle$ di un gas di fermioni:

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \frac{E_{tot}}{N_{particelle}} = \frac{\int_0^{\varepsilon_f} D(E) E dE}{\int_0^{\varepsilon_f} D(E) dE} = \frac{1}{N} \int_0^{\varepsilon_f} D(E) E dE = \\ &= \frac{\sqrt{2m}^{\frac{3}{2}}}{\hbar^3 \pi^2 \mathcal{N}} \int_0^{\varepsilon_f} \sqrt{E} E dE = \frac{\sqrt{2m}^{\frac{3}{2}}}{\hbar^3 \pi^2 \mathcal{N}} \frac{2}{5} \varepsilon_f^{\frac{5}{2}} = \frac{3}{5} \frac{1}{\varepsilon_f^{\frac{3}{2}}} \varepsilon_f^{\frac{5}{2}} \end{aligned}$$

infine otteniamo:

$$\langle E \rangle = \frac{3}{5} \varepsilon_f \quad (2.13)$$

$$E_{tot} = \frac{3}{5} N \varepsilon_f \quad (2.14)$$

Capitolo 3

Metodo variazionale

3.1 Il metodo variazionale

Il problema fondamentale della teoria quantistica è la soluzione del problema agli autovalori, ovvero la ricerca degli autostati e corrispondenti autovalori, per l'Hamiltoniano di un dato sistema fisico.

Il metodo variazionale è un approccio utilizzato nello studio di sistemi nella condizione di minima energia (ground state), per trovare approssimazioni per tali autostati. La teoria variazionale si applica in particolare quando non c'è un modo di decomporre l'Hamiltoniana di un sistema in due contributi, uno facile da trattare analiticamente e l'altro piccolo. Questo metodo è perciò utile nel trattare *sistemi fortemente correlati*, come *atomi a multi-elettroni*, molecole e solidi cristallini.

L'idea alla base è quella di costruire un funzionale, definito nello spazio di Hilbert del sistema, i cui ket estremali saranno le soluzioni del problema agli autovalori per l'Hamiltoniana del sistema. La buona riuscita di questo metodo si basa sulla scelta di un "buon" ket di partenza (guess iniziale).

Consideriamo il funzionale:

$$\mathcal{E}[\phi] = \frac{\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} \quad (3.1)$$

si osserva che la (3.1) è definita per ogni ket $|\phi\rangle$ non nullo e non necessariamente normalizzato. Corrisponde all'energia del sistema quando lo stato è $|\phi\rangle / \langle \phi | \phi \rangle^{\frac{1}{2}}$.

Definizione 3.1.1 (ket estrema). *Un ket $|\bar{\phi}\rangle$ non nullo si dice ket estrema per $\mathcal{E}[\phi]$ se la variazione prima di $\mathcal{E}[\phi]$ si annulla per $|\bar{\phi}\rangle$*

$$\delta\mathcal{E}[\bar{\phi}] = 0$$

Condizione che si realizza quando è soddisfatta l'equazione:

$$\hat{H}|\phi\rangle - |\phi\rangle\mathcal{E}[\phi] = 0 \quad (3.2)$$

Dimostrazione. Sotto una infinitesima variazione di $|\phi\rangle$ la variazione di $\mathcal{E}[\phi]$ è:

$$\begin{aligned}\delta\mathcal{E}[\phi] &= \frac{1}{\langle\phi|\phi\rangle} \left(\langle\delta\phi|\hat{H}|\phi\rangle + \langle\phi|\hat{H}|\delta\phi\rangle \right) - \frac{\langle\phi|\hat{H}|\phi\rangle}{\langle\phi|\phi\rangle^2} (\langle\phi|\delta\phi\rangle + \langle\delta\phi|\phi\rangle) \\ &= \frac{1}{\langle\phi|\phi\rangle} \left[\langle\delta\phi| \left(\hat{H}|\phi\rangle - |\phi\rangle \frac{\langle\phi|\hat{H}|\phi\rangle}{\langle\phi|\phi\rangle} \right) + \left(\langle\phi|\hat{H} - \frac{\langle\phi|\hat{H}|\phi\rangle}{\langle\phi|\phi\rangle} \right) |\delta\phi\rangle \right]\end{aligned}$$

usando $\text{Re}Z = \frac{Z+Z^*}{2}$ e ricordando $\hat{H}^\dagger = \hat{H}$

$$\delta\mathcal{E}[\phi] = \frac{2}{\langle\phi|\phi\rangle} \text{Re} \left[\langle\delta\phi| \left(\hat{H}|\phi\rangle - |\phi\rangle \mathcal{E}[\phi] \right) \right] \quad (3.3)$$

ora imponendo $\delta\mathcal{E}[\phi] = 0$ per un arbitrario $|\delta\phi\rangle$

$$\text{Re} \left[\langle\delta\phi| \left(\hat{H}|\phi\rangle - |\phi\rangle \mathcal{E}[\phi] \right) \right] = 0$$

siccome $|\delta\phi\rangle$ è arbitrario potremmo scegliere $i|\delta\phi\rangle$, dunque deve annullarsi anche:

$$\text{Im} \left[\langle\delta\phi| \left(\hat{H}|\phi\rangle - |\phi\rangle \mathcal{E}[\phi] \right) \right] = 0$$

allora

$$\langle\delta\phi| \left(\hat{H}|\phi\rangle - |\phi\rangle \mathcal{E}[\phi] \right) = 0$$

che dovendo valere per ogni $|\delta\phi\rangle$ ci dà:

$$\hat{H}|\phi\rangle - |\phi\rangle \mathcal{E}[\phi] = 0$$

□

Si può ottenere il seguente risultato

Teorema 3.1.1. *Un ket $|\bar{\phi}\rangle$ è un autostato di \hat{H} se e solo se è un ket estrema per $\mathcal{E}[\phi]$*

Dimostrazione. Supponiamo che $|\bar{\phi}\rangle$ sia un ket estrema per $\mathcal{E}[\phi]$, dunque risolve (3.2). Sia

$$\varepsilon = \mathcal{E}[\bar{\phi}]$$

allora

$$\hat{H}|\bar{\phi}\rangle - |\bar{\phi}\rangle\varepsilon = 0$$

Dunque è anche un autoket per \hat{H} .

Supponiamo ora che $|\bar{\phi}\rangle$ sia un autoket per \hat{H} con autovalore ε , allora:

$$\hat{H}|\bar{\phi}\rangle = |\bar{\phi}\rangle\varepsilon$$

moltiplicando a sinistra per il bra $\langle \bar{\phi} |$ e riarrangiando:

$$\varepsilon = \frac{\langle \bar{\phi} | \hat{H} | \bar{\phi} \rangle}{\langle \bar{\phi} | \bar{\phi} \rangle} = \mathcal{E}[\bar{\phi}]$$

unendo le due relazioni precedenti si ottiene:

$$\hat{H}|\bar{\phi}\rangle - |\bar{\phi}\rangle\mathcal{E}[\bar{\phi}] = 0$$

$|\bar{\phi}\rangle$ sarà allora un ket estrema per $\mathcal{E}[\phi]$ □

I ket estremali possono essere quelli corrispondenti a valori sia massimi che minimi di $\mathcal{E}[\phi]$. Noi siamo interessati ai ket che minimizzano $\mathcal{E}[\phi]$, infatti si ha che:

Teorema 3.1.2. *Se $|\bar{\phi}\rangle$ è un autoket di \hat{H} appartenente all'autovalore di minima energia ε_0 , allora la variazione seconda di $\mathcal{E}[\phi]$ calcolata a $|\bar{\phi}\rangle$ è non negativa, ovvero:*

$$\delta^2\mathcal{E}[\bar{\phi}] \geq 0$$

Dimostrazione. partendo dalla variazione prima (3.3) la variazione seconda può essere espressa come:

$$\begin{aligned} \delta^2\mathcal{E}[\phi] &= -\frac{2(\langle \delta\phi|\phi\rangle + \langle \phi|\delta\phi\rangle)}{\langle \phi|\phi\rangle^2} \text{Re} \left[\langle \delta\phi | \left(\hat{H}|\phi\rangle - |\phi\rangle\mathcal{E}[\phi] \right) \right] \\ &\quad + \frac{2}{\langle \phi|\phi\rangle} \text{Re} \left[|\delta\phi\rangle \left(\hat{H}|\delta\phi\rangle - |\delta\phi\rangle\mathcal{E}[\phi] - |\phi\rangle\delta\mathcal{E}[\phi] \right) \right] \quad (3.4) \\ &= \frac{2}{\langle \phi|\phi\rangle} \left(\langle \delta\phi|\hat{H}|\delta\phi\rangle - \langle \delta\phi|\delta\phi\rangle\mathcal{E}[\phi] \right) - \frac{4\text{Re}(\langle \delta\phi|\phi\rangle)}{\langle \phi|\phi\rangle} \delta\mathcal{E}[\phi] \end{aligned}$$

calcoliamo $\delta^2\mathcal{E}[\phi]$ in $|\bar{\phi}\rangle$

$$\delta^2\mathcal{E}[\bar{\phi}] = \frac{2}{\langle \bar{\phi}|\bar{\phi}\rangle} \left(\langle \delta\phi|\hat{H}|\delta\phi\rangle - \langle \delta\phi|\delta\phi\rangle\mathcal{E}[\bar{\phi}] \right)$$

ora essendo $|\bar{\phi}\rangle$ un autoket appartenente all'autovalore di minore energia ε_0 , $\mathcal{E}[\bar{\phi}] = \varepsilon_0$

$$\delta^2\mathcal{E}[\bar{\phi}] = \frac{2}{\langle \bar{\phi}|\bar{\phi}\rangle} \left(\langle \delta\phi|\hat{H}|\delta\phi\rangle - \langle \delta\phi|\delta\phi\rangle\varepsilon_0 \right) \quad (3.5)$$

Consideriamo $|n\rangle$ una base ortonormale parametrizzata da un insieme di numeri quantici discreti n e costituita da autoket di \hat{H} .

Valgono:

$$\langle n|n'\rangle = \delta_{n,n'}$$

$$\sum_n |n\rangle\langle n| = \hat{1}$$

$$\hat{H}|n\rangle = |n\rangle\varepsilon_n$$

la scomposizione spettrale per l'Hamiltoniano diventa:

$$\hat{H} = \sum_n |n\rangle\varepsilon_n\langle n|$$

osservando che

$$\begin{aligned} \langle \delta\phi | \hat{H} | \delta\phi \rangle - \langle \delta\phi | \delta\phi \rangle \varepsilon_0 &= \langle \delta\phi | \sum_n |n\rangle\varepsilon_n\langle n| | \delta\phi \rangle - \langle \delta\phi | \sum_n |n\rangle\langle n| | \delta\phi \rangle \varepsilon_0 \\ &= \sum_n |\langle \delta\phi | n \rangle|^2 (\varepsilon_n - \varepsilon_0) \geq 0 \end{aligned} \quad (3.6)$$

in cui l'ultima disuguaglianza si ottiene considerando che il modulo quadro è certamente positivo e che $\forall n (\varepsilon_n - \varepsilon_0)$ è non negativo essendo ε_0 l'autovalore più piccolo. Se inseriamo nella (3.5) questo ultimo risultato e ricordando che $\langle \bar{\phi} | \bar{\phi} \rangle$ è positivo, otteniamo

$$\delta^2 \mathcal{E}[\bar{\phi}] \geq 0$$

□

Con gli strumenti appena descritti si possono determinare gli autovalori di minima energia e i relativi autoket. In breve il procedimento che può essere seguito è; si scelgono dei ket di prova $|\phi(\alpha)\rangle$ dipendenti da un insieme di parametri α_i ; si costruisce poi una funzione che dipende da tali parametri e se ne cercano i punti stazionari rispetto i parametri α_i

$$f(\alpha) = \mathcal{E}[\phi(\alpha)]$$

$$\frac{\partial f(\alpha)}{\partial \alpha_i} = 0$$

In caso si trovino più soluzioni, si scelgono quelle che danno il valore più basso di $f(\alpha)$, siano queste α^0 . Allora $f(\alpha^0)$ corrisponde al valore approssimato di ε_0 e i relativi ket $|\phi(\alpha^0)\rangle$ sono le approssimazioni degli autoket dello stato fondamentale. L'esistenza di più soluzioni e l'indipendenza dei relativi ket $|\phi(\alpha^0)\rangle$ suggerisce che l'autovalore di minore energia ε_0 è degenere.

3.2 L'equazione di Schrödinger dal principio variazionale

L'equazione di Schrödinger indipendente dal tempo può essere ottenuta dal principio variazionale.

Consideriamo un Hamiltoniano \hat{H} e sia $|\phi\rangle$ uno stato, che può essere fatto variare liberamente con la condizione che resti normalizzato ad 1. Si può calcolare il valore medio dell'energia per questo stato, che in generale non sarà autostato di \hat{H}

$$\langle \hat{H} \rangle = \langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle \quad (3.7)$$

$$\langle \phi | \phi \rangle = 1 \quad (3.8)$$

Il *principio variazionale* afferma che gli stati $|\phi\rangle$ per i quali $\langle \hat{H} \rangle$ è stazionario, ovvero non varia al primo ordine per piccole variazioni di $|\phi\rangle$, sono le autofunzioni dell'energia. In altre parole l'equazione di Schrödinger è equivalente ad una condizione di stazionarietà.

Quello che dobbiamo fare è applicare una variazione, per minimizzare l'equazione (3.7) considerando la condizione (3.8), si utilizzerà dunque il metodo dei moltiplicatori di Lagrange:

$$\delta \left[\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle - \lambda (\langle \phi | \phi \rangle - 1) \right] = 0$$

$$\langle \delta \phi | \hat{H} | \phi \rangle + \langle \phi | \hat{H} | \delta \phi \rangle - \lambda (\langle \delta \phi | \phi \rangle + \langle \phi | \delta \phi \rangle) = 0$$

$$\langle \delta \phi | \left(\hat{H} | \phi \rangle - | \phi \rangle \lambda \right) + \left(\langle \phi | \hat{H} - \lambda \langle \phi | \right) | \delta \phi \rangle = 0$$

Ricordando che $ReZ = \frac{Z+Z^*}{2}$ che $\hat{H}^\dagger = \hat{H}$ e che λ è reale

$$2Re \left[\langle \delta \phi | \left(\hat{H} | \phi \rangle - | \phi \rangle \lambda \right) \right] = 0$$

tutto ciò deve essere valido per una variazione arbitraria della funzione d'onda, dunque potremmo imporre $i|\delta\phi\rangle$, allora deve valere anche

$$Im \left[\langle \delta \phi | \left(\hat{H} | \phi \rangle - | \phi \rangle \lambda \right) \right] = 0$$

ciò implica

$$\langle \delta \phi | \left(\hat{H} | \phi \rangle - | \phi \rangle \lambda \right) = 0 \quad (3.9)$$

che ancora una volta dovendo valere per una variazione arbitraria di $|\phi\rangle$

$$\hat{H} | \phi \rangle - | \phi \rangle \lambda = 0$$

è facile verificare che λ corrisponde proprio al valore medio dell'energia, moltiplichiamo a sinistra per $\langle \phi |$

$$\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle = \langle \phi | \phi \rangle \lambda$$

$$E = \langle \hat{H} \rangle = \frac{\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} = \lambda$$

che ci porta all'equazione di Schrödinger:

$$\hat{H}|\phi\rangle = E|\phi\rangle$$

3.3 Campo autocompatibile

L'equazione di Schrödinger per gli atomi contenenti più di un elettrone non può essere risolta vista la complessità delle interazioni che ci sono fra gli elettroni. Da questo punto di vista assumono grande importanza i metodi approssimati per il calcolo delle energie e delle funzioni d'onda degli stati stazionari degli atomi.

Uno fra i più importanti metodi è il così detto *metodo del campo autocompatibile*. In questo metodo si considera ogni elettrone nell'atomo soggetto al campo efficace generato dal nucleo e da tutti gli altri elettroni. Il problema a molti elettroni è ricondotto alla soluzione *autocompatibile* di molte equazioni di Schrödinger di singolo elettrone. Questa idea è formalizzata in modo rigoroso nelle teorie di Hartree-Fock e del funzionale di densità.

Noi considereremo il caso semplice dell'atomo di elio, in cui il metodo di Hartree-Fock conduce ad un'equazione nella quale il *campo autocompatibile* dipende solo dalla densità di carica.

3.3.1 Atomo di Elio

L'idea che sta alla base del metodo di Hartree-Fock è di approssimare la funzione d'onda del sistema con un opportuno prodotto antisimmetrizzato di funzioni d'onda di singolo elettrone. Il miglior insieme di queste funzioni d'onda di singolo elettrone può essere trovato applicando il principio variazionale, ovvero minimizzando il valore di aspettazione dell'energia $E = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle$ per lo stato $|\psi\rangle$.

Consideriamo il caso semplice dell'atomo di Elio ($Z = 2$) nello stato fondamentale. Tale stato può essere costruito con due funzioni d'onda di singolo elettrone, $|\psi_1(\mathbf{r}_1)\rangle$ $|\psi_2(\mathbf{r}_2)\rangle$ mutuamente ortogonali (senza entrare nel dettaglio, la parte di spin in questo caso può essere trascurata, non dipendendo l'interazione coulombiana da essa e considerando elettroni negli stati s di momento angolare nullo).

La funzione d'onda dell'intero sistema sarà rappresentata dal prodotto antisimmetrizzato $|\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\rangle$

$$|\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\rangle = |\psi_1(\mathbf{r}_1)\rangle|\psi_2(\mathbf{r}_2)\rangle - |\psi_1(\mathbf{r}_2)\rangle|\psi_2(\mathbf{r}_1)\rangle \quad (3.10)$$

d'ora in poi chiameremo la funzione d'onda totale semplicemente $|\psi\rangle$. Dobbiamo determinare una funzione della forma (3.10) che rappresenti la migliore approssimazione della vera funzione d'onda del sistema, come detto si applicherà il principio variazionale, dobbiamo anche imporre la condizione di normalizzazione $\langle \psi | \psi \rangle = 1$.

Nella precedente sezione si è già mostrato a cosa conduce un procedimento di questo tipo per una funzione d'onda $|\phi\rangle$ generica, ne risulta che (3.9)

$$\langle \delta\psi | \left(\hat{H}|\psi\rangle - |\psi\rangle E \right) = 0$$

dobbiamo inserire la (3.10) ed effettuare la variazione delle funzioni $|\psi_1(\mathbf{r}_1)\rangle, |\psi_2(\mathbf{r}_2)\rangle, \dots$ separatamente

$$\langle \delta\psi | = \langle \delta\psi_1(\mathbf{r}_1) | \langle \psi_2(\mathbf{r}_2) | + \langle \psi_1(\mathbf{r}_1) | \langle \delta\psi_2(\mathbf{r}_2) | - \langle \delta\psi_1(\mathbf{r}_2) | \langle \psi_2(\mathbf{r}_1) | - \langle \psi_1(\mathbf{r}_2) | \langle \delta\psi_2(\mathbf{r}_1) | \quad (3.11)$$

l'Hamiltoniana per l'atomo di Elio ha la forma

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \quad \hat{H}_1 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{2e^2}{r_1} \quad \hat{H}_2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{2e^2}{r_2} \quad (3.12)$$

$|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ è la distanza fra gli elettroni che chiameremo r_{12} . Dobbiamo sostituire l'Hamiltoniana e la (3.11) nella (3.9); fatto ciò quello che otterremo dovrà essere identicamente nullo per una arbitraria variazione $|\delta\psi\rangle$ (dunque anche di tutti i sotto-termini che si ottengono facendo variare separatamente $|\psi_1(\mathbf{r}_1)\rangle, |\psi_2(\mathbf{r}_2)\rangle, \dots$). Questo significa che raccogliendo tutti i termini che contengono una variazione, i loro coefficienti dovranno annullarsi se vogliamo che la somma totale sia nulla, essendo le variazioni arbitrarie. Si ottiene

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{2e^2}{r_1} - E + H_{22}(\mathbf{r}_2) + G_{22}(\mathbf{r}_2) \right] |\psi_1(\mathbf{r}_1)\rangle - [H_{21}(\mathbf{r}_2) + G_{21}(\mathbf{r}_2)] |\psi_2(\mathbf{r}_1)\rangle = 0 \quad (3.13)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{2e^2}{r_2} - E + H_{11}(\mathbf{r}_1) + G_{11}(\mathbf{r}_1) \right] |\psi_2(\mathbf{r}_2)\rangle - [H_{12}(\mathbf{r}_1) + G_{12}(\mathbf{r}_1)] |\psi_1(\mathbf{r}_2)\rangle = 0 \quad (3.14)$$

la soluzione di queste equazioni cui si è giunti è possibile solo attraverso il calcolo numerico.

Se si trascura l'interazione di scambio si possono ottenere equazioni più semplici (ma che conducono a risultati meno precisi). Possiamo scrivere allora le equazioni per le funzioni d'onda degli elettroni direttamente nella forma delle equazioni di Schrödinger usuali

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} + V_{scf}(\mathbf{r}_1) \right) |\psi_1(\mathbf{r}_1)\rangle = E_1 |\psi_1(\mathbf{r}_1)\rangle$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} + V_{scf}(\mathbf{r}_2) \right) |\psi_2(\mathbf{r}_2)\rangle = E_2 |\psi_2(\mathbf{r}_2)\rangle$$

dove $V_{scf}(\mathbf{r}_i)$ è il potenziale di un elettrone che si muove nel campo del nucleo e nel campo della carica distribuita del secondo elettrone, in pratica è il potenziale efficace, *auto-compatibile*, cui è soggetto l' i -esimo elettrone.

$$V_{scf}(\mathbf{r}_1) = -\frac{2e^2}{r_1} + \langle \psi_2(\mathbf{r}_2) | \frac{e^2}{r_{12}} | \psi_2(\mathbf{r}_2) \rangle$$

$$V_{scf}(\mathbf{r}_2) = -\frac{2e^2}{r_2} + \langle \psi_1(\mathbf{r}_1) | \frac{e^2}{r_{12}} | \psi_1(\mathbf{r}_1) \rangle$$

se esplicitiamo l'integrale dietro il *formalismo di Dirac* possiamo trovare la dipendenza del potenziale *auto-compatibile* dalla densità di carica, ad esempio per $V_{scf}(\mathbf{r}_1)$

$$V_{scf}(\mathbf{r}_1) = -\frac{2e^2}{r_1} + \int \psi_2^*(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{r_{12}} \psi_2(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 = -\frac{2e^2}{r_1} + \int \tilde{\rho}(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{r_{12}} d\mathbf{r}_2$$

in cui $\tilde{\rho}(\mathbf{r}_2) = \psi_2^*(\mathbf{r}_2)\psi_2(\mathbf{r}_2)$ è metà della densità di carica.

Per trovare l'energia E dell'intero atomo, occorre osservare che nella somma $E_1 + E_2$ l'interazione elettrostatica reciproca dei due elettroni compare due volte, perché entra nell'energia potenziale sia del primo elettrone, $V_{scf}(\mathbf{r}_1)$, sia del secondo elettrone, $V_{scf}(\mathbf{r}_2)$. Quindi E si ottiene dalla somma $E_1 + E_2$ sottraendo una volta il valore medio di questa interazione, cioè

$$E = E_1 + E_2 - \langle \psi_1(\mathbf{r}_1) | \langle \psi_2(\mathbf{r}_2) | \frac{e^2}{r_{12}} | \psi_1(\mathbf{r}_1) \rangle | \psi_2(\mathbf{r}_2) \rangle$$

Capitolo 4

L'approssimazione di Thomas-Fermi

I calcoli numerici della distribuzione di carica e del campo di un atomo con il metodo del *campo autocompatibile* sono molto lunghi e complicati, soprattutto per atomi complessi. Proprio per questi ultimi esiste un metodo approssimato, ovvero la *teoria di Thomas-Fermi*. Inventata da L.H. Thomas ed E. Fermi poco dopo che Schrödinger propose la sua meccanica ondulatoria.

Grazie a questa teoria è possibile descrivere in maniera approssimata la densità di carica $\rho(\mathbf{r})$ e lo stato fondamentale di grandi atomi o molecole, che possiedono un elevato numero di elettroni. Sistemi per i quali l'equazione di Schrödinger, che darebbe risultati esatti, non può essere risolta semplicemente.

Nel capitolo le formule scritte faranno utilizzo del sistema CGS.

4.1 Equazione di Thomas-Fermi

Questo metodo si basa sul fatto che negli atomi complessi la maggior parte degli elettroni possiede numeri quantici principali relativamente grandi, condizione nella quale è applicabile il regime semi-classico. Bisogna poi supporre che il potenziale $\Phi(\mathbf{r})$ a cui sono soggetti la maggior parte degli elettroni, possa essere considerato costante, ovvero che la variazione del potenziale per unità di lunghezza dell'ordine della lunghezza d'onda di de Broglie $\lambda = \frac{h}{p}$ sia molto piccola, si suppone ulteriormente che in tali regioni ci sia la presenza di un numero elevato di particelle. Queste condizioni permettono di trattare il problema utilizzando la statistica di *Fermi-Dirac* per un gas di Fermioni, come discusso nel capitolo 2.

L'interazione a cui sono soggetti gli elettroni è di tipo elettrostatico, in particolare ciascun elettrone è immerso in un potenziale a simmetria sferica, dovuto all'interazione con il nucleo e con tutti gli altri elettroni. Quest'ultimo sarà un contributo medio, in quella che è detta *approssimazione di campo medio*.

Il potenziale $\Phi(\mathbf{r})$ deve obbedire *l'equazione di Poisson*, un'equazione fondamentale per il nostro problema:

$$\nabla^2 \Phi(\mathbf{r}) = -4\pi\rho(\mathbf{r}) \quad (4.1)$$

con densità di carica $\rho(\mathbf{r}) = -en(\mathbf{r})$ dove $n(\mathbf{r})$ è la densità elettronica ed e la carica elettrica elementare. La soluzione è soggetta a delle condizioni al contorno.

Avvicinandosi sempre più verso il nucleo il potenziale deve approssimarsi a quello generato da una carica puntiforme, supponendo il nucleo al centro ad $r = 0$ e di carica Z , dunque:

$$\Phi(\mathbf{r}) \simeq \frac{Ze}{r} \quad r \rightarrow 0_+ \quad (4.2)$$

che l'atomo sia neutro o uno ione all'infuori della densità elettronica di carica, il cui raggio R sarà da determinare, il potenziale dovrà essere quello generato da una carica puntiforme di valore $z = Z - N_{e^-}$, con N_{e^-} numero di elettroni, posta a $r = 0$,

$$\Phi(\mathbf{r}) = \frac{ze}{r} \quad r \geq R \quad (4.3)$$

Entrambe queste condizioni sono determinate dal teorema di Gauss per il campo elettrico. Inoltre per via della simmetria sferica del sistema le formule saranno dipendenti solo dal modulo di \mathbf{r} .

Possiamo riformulare la condizione (4.3), dato che al "bordo" della densità di carica $r = R$ non ci potranno essere singolarità, non solo il potenziale sarà continuo in quel punto ma anche l'intensità del campo elettrico. Questo significa che per $\Phi(r)$ e la sua derivata *i limiti sinistri* delle due funzioni alla superficie dell'atomo devono valere

$$\Phi(R_-) = \frac{ze}{R_-} \quad \left. \frac{d\Phi}{dr} \right|_{r=R_-} = -\frac{ze}{R_-^2} \quad (4.4)$$

In un punto qualsiasi dell'atomo/ione l'energia di un elettrone sarà connessa alla sua quantità di moto \mathbf{p} tramite la relazione

$$E = \frac{|\mathbf{p}|^2}{2m} - e\Phi(r) \quad (4.5)$$

gli elettroni non devono poter uscire dall'atomo, il che significa che in ciascun punto devono avere una energia massima $E_{max}(r)$. Tale energia è proprio quella che li porterebbe alla superficie con un'energia cinetica $\frac{|\mathbf{p}|^2}{2m}$ nulla. dunque

$$E_{max}(r) = -e\Phi(R) \quad (4.6)$$

dove la parte sinistra dell'equazione corrisponde all'energia di un elettrone sulla superficie, che ha energia cinetica nulla. Notiamo anche che $E_{max}(r) = E_{max}$ ovvero non dipende dalla posizione.

In un generico punto r

$$E_{max} = \frac{p_{max}^2(r)}{2m} - e\Phi(r) \quad (4.7)$$

da cui

$$\frac{p_{max}^2(r)}{2m} = e[\Phi(r) - \Phi(R)] \quad (4.8)$$

È possibile collegare $p_{max}(r)$ alla densità elettronica $n(r)$. Lo si può fare considerando alcune relazioni trovate nello studio degli elettroni in un metallo, sezione (2.2). Secondo le assunzioni fatte il potenziale che agisce sugli elettroni è considerevole costante (nel senso appropriato);

come visto in (2.2) un insieme di molti elettroni immersi in un potenziale costante e nella condizione di minima energia, si distribuiscono in modo da non superare un

determinato livello energetico, dipendente solo dalla loro densità. L'energia cinetica massima in r degli elettroni nell'atomo corrisponderà proprio a questa energia. Uniamo le relazioni (2.12) e (4.8)

$$\frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n(r))^{\frac{2}{3}} = \frac{p_{max}^2(r)}{2m}$$

dunque

$$n(r) = \frac{1}{3\pi^2 \hbar^3} p_{max}^3(r)$$

inserendo al posto di $p_{max}(r)$ la (4.8)

$$n(r) = \frac{1}{3\pi^2 \hbar^3} (2me [\Phi(r) - \Phi(R)])^{\frac{3}{2}} \quad r < R \quad (4.9)$$

Questa espressione di $n(r)$ deve valere esclusivamente dentro l'atomo. Ora sostituisco l'equazione di Poisson (4.1), trovando un'equazione per $\Phi(r)$

$$\frac{1}{4\pi e} \nabla^2 \Phi(r) = \frac{1}{3\pi^2 \hbar^3} (2me [\Phi(r) - \Phi(R)])^{\frac{3}{2}}$$

avendo il problema simmetria centrale il laplaciano diventa:

$$\nabla^2 \Phi(r) = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (r\Phi(r)) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \left[\frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \Phi(r) \quad (4.10)$$

dato che Φ non dipende dalle coordinate angolari il secondo pezzo scompare

$$\frac{1}{4\pi e} \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} (r\Phi(r)) = \frac{1}{3\pi^2 \hbar^3} (2me [\Phi(r) - \Phi(R)])^{\frac{3}{2}} \quad (4.11)$$

si vede come le formule iniziano a diventare complicate; usiamo al posto di $\Phi(r)$ la funzione adimensionale $\chi(r)$

$$\chi(r) = \frac{r}{Ze} [\Phi(r) - \Phi(R)] \quad (4.12)$$

al posto di r la variabile adimensionale x

$$x = \frac{r}{a} \quad a = \left(\frac{9\pi^2}{128Z} \right)^{\frac{1}{3}} \frac{\hbar^2}{me^2} = 0.88534Z^{-\frac{1}{3}} \frac{\hbar^2}{me^2} \quad (4.13)$$

notiamo che questa definizione della variabile x non è casuale, il fattore di scala a è proporzionale al raggio di Bohr r_B .

$$r_B = 4\pi\epsilon_0 \frac{\hbar^2}{me^2}$$

Con queste sostituzioni otteniamo un'equazione differenziale, in una forma nota come *equazione universale*. Tale nome deriva dalla non dipendenza da costanti fisiche quali e , \hbar , m_e né da Z .

$$\frac{d^2 \chi}{dx^2} = \frac{\chi^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{x}} \quad x < X \quad (4.14)$$

è un'equazione differenziale del secondo ordine non lineare.

Le condizioni al contorno diventano

$$\chi(0_+) = 1 \quad (4.15)$$

ponendo $X = \frac{R}{a}$, i limiti sinistri alla superficie dell'atomo di $\chi(x)$ e la derivata diventeranno

$$\chi(X_-) = 0 \quad \left. \frac{d\chi}{dx} \right|_{x=X_-} = -\frac{z}{X_- Z} \quad (4.16)$$

Dimostrazione. Partiamo col mostrare come cambia l'operatore di derivata $\frac{d}{dr}$

$$\frac{d}{dr} = \frac{dx}{dr} \frac{d}{dx} = \frac{1}{a} \frac{d}{dx} \quad (4.17)$$

la derivata seconda diventa

$$\frac{d^2}{dr^2} = \left(\frac{1}{a}\right)^2 \frac{d^2}{dx^2}$$

osserviamo che sfruttando la (4.12) e sviluppando le derivate si ottiene

$$\frac{d^2\chi}{dr^2} = \frac{2}{Ze} \frac{d\Phi}{dr} + \frac{r}{Ze} \frac{d^2\Phi}{dr^2} = \frac{1}{Ze} \frac{d^2}{dr^2} (r\Phi) \quad (4.18)$$

inserendo la (4.18) in (4.11) otteniamo

$$\frac{Ze}{r} \frac{d^2\chi}{dr^2} = \frac{4e}{3\pi\hbar^3} \left(2me^2 Z \frac{\chi}{r}\right)^{\frac{3}{2}}$$

faccio il cambio di variabile

$$\frac{Ze}{ax} \frac{1}{a^2} \frac{d^2\chi}{dx^2} = \frac{4e}{3\pi\hbar^3} \left(2me^2 Z \frac{\chi}{ax}\right)^{\frac{3}{2}}$$

ora semplicemente sostituendo l'espressione di a e semplificando tutti i termini otteniamo la (4.3)

$$\frac{d^2\chi}{dx^2} = \frac{\chi^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{x}}$$

Per le condizioni iniziali abbiamo invece:

- la (4.15) si ottiene ricordando l'andamento (4.2) di Φ nei pressi di $r = 0$
- la prima parte di (4.16) è ovvia dalla definizione di χ
- per la seconda parte di (4.16) calcolo $\frac{d\chi}{dr}$

$$\frac{d\chi}{dr} = \frac{1}{Ze} [\Phi(r) - \Phi(R)] + \frac{r}{Ze} \frac{d\Phi(r)}{dr}$$

dunque

$$\frac{d\Phi}{dr} = \frac{Ze}{r} \frac{d\chi}{dr} - Ze \frac{\chi}{r}$$

calcolo tutto in R_-

$$-\frac{ze}{R_-^2} = \frac{Ze}{R_-} \frac{d\chi}{dr} \Big|_{r=R_-} - Ze \frac{\chi(R_-)}{R_-}$$

l'ultimo termine dalla definizione di χ è nullo. Cambiamo la variabile in x

$$-\frac{z}{R_-} = \frac{Z}{a} \frac{d\chi}{dx} \Big|_{x=X_-}$$

infine

$$\frac{d\chi}{dx} \Big|_{x=X_-} = -\frac{z}{X_- Z}$$

□

L'equazione universale unita alle condizioni al contorno, ci dice che tutti gli elettroni $N_{e^-} = Z - z$, con N_{e^-} numero totale degli elettroni, sono contenuti in una sfera di raggio R , proprio come desiderato:

$$N_{e^-} = \iiint n(\mathbf{r}) d\tau = 4\pi^2 \int_0^R n(r) r^2 dr$$

sostituisco l'espressione (4.9) per la densità elettronica ed usando la funzione χ e la variabile x

$$N_{e^-} = 4\pi \int_0^X a^3 x^2 \frac{1}{3\pi^2 \hbar^3} \left(2me^2 Z \frac{\chi}{ax} \right)^{\frac{3}{2}} dx = Z \int_0^X \sqrt{x} \chi^{\frac{3}{2}} dx$$

poi utilizzo l'equazione universale (4.3) per sostituire $\chi^{\frac{3}{2}}$ con χ''

$$N_{e^-} = Z \int_0^X x \chi'' dx = Z [x\chi' - \chi]_0^X = Z \left(-\frac{z}{Z} - 1 \right) = Z - z$$

All'esterno dell'atomo/ione invece non vogliamo ci siano elettroni, dunque per la densità elettronica deve valere

$$n(r) = \begin{cases} \frac{1}{3\pi^2 \hbar^3} (2me [\Phi(r) - \Phi(R)])^{\frac{3}{2}} & r \leq R \\ 0 & r > R \end{cases} \quad (4.19)$$

La forma che deve avere $n(r)$ all'infuori dell'atomo (diversa rispetto all'interno) suggerisce che anche l'equazione differenziale per χ debba essere diversa, infatti sostituendo in (4.1) $n(r) = 0$ otteniamo

$$\nabla^2 \Phi(r) = \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} (r\Phi(r)) = 0$$

riscrivo la derivata seconda usando (4.18) e faccio il cambio di variabile in x

$$\frac{d^2\chi}{dx^2} = 0 \quad x > X \quad (4.20)$$

le condizioni al contorno da usare per questa equazione differenziale sono quelle elencate in precedenza, ovvero (4.16). Nella prossima sezione risolveremo queste equazioni e per farlo si utilizzerà la continuità di $\chi(x)$ e della sua derivata in X per raccordare le condizioni al contorno da dentro a fuori l'atomo.

4.1.1 Studio delle soluzioni dell'equazione di Thomas-Fermi

Riassumendo il problema di Thomas-Fermi consiste nella risoluzione delle seguenti equazioni con le opportune condizioni ausiliarie

$$\frac{d^2\chi}{dx^2} = \frac{\chi^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{x}} \quad x < X \quad (4.21)$$

$$\frac{d^2\chi}{dx^2} = 0 \quad x > X \quad (4.22)$$

le condizioni ausiliarie sono

$$\chi(0_+) = 1 \quad \chi(X_-) = 0 \quad \left. \frac{d\chi}{dx} \right|_{x=X_-} = -\frac{z}{X-Z} \quad (4.23)$$

per via della continuità di $\chi(x)$ e della sua derivata in $x = X$ queste condizioni (tolta quella per $x = 0$), che varrebbero sul bordo interno dell'atomo, devono essere raccordate all'esterno, ovvero *devono valere anche sul bordo estero dell'atomo*.

La soluzione della seconda equazione (4.22) è

$$\chi(x) = C_1x + C_2$$

Per quanto riguarda le costanti osserviamo che dalle condizioni (4.23), χ si deve annullare per $x = X = \frac{R}{a}$, dunque $C_2 = -C_1X$

$$\chi(x) = C_1(x - X) \quad x > X$$

derivando l'ultima equazione e confrontando con (4.23) si ottiene C_1

$$C_1 = \left. \frac{d\chi}{dx} \right|_{x=X} = -\frac{z}{XZ} \quad (4.24)$$

che deve essere valida sia all'interno che all'esterno dell'atomo

Facciamo ora alcune osservazioni riguardo $\chi(x)$.

- Utilizzando la definizione (4.12) possiamo affermare che χ sarà sempre positiva se siamo dentro l'atomo ovvero $x < X$. Infatti $\Phi(r) - \Phi(R)$ deve essere positivo se vogliamo che l'elettrone resti legato, il potenziale all'interno deve essere superiore a quello sulla superficie.

- Dalla (4.21) si deduce che per $x < X$ χ sarà sempre concava (derivata seconda positiva).

Proposizione 4.1.1. *La costante C_1 non può essere nulla se X ha valore finito e per X finiti C_1 è negativa.*

Dimostrazione. C_1 non può essere nulla per X finiti, se così non fosse avremo anche per la (4.21), nell'intervallo $x < X$, che $\chi(X) = 0$ e $\frac{d\chi}{dx}|_{x=X} = 0$, con queste condizioni iniziali l'unica soluzione sarebbe $\chi(x) \equiv 0$, che non è ammissibile.

Detto ciò per X finiti C_1 sarà negativa, se così non fosse per la continuità di χ e $\frac{d\chi}{dx}$ varrebbe anche per la (4.21) $\frac{d\chi}{dx}|_{x=X} = C_1$ positivo. Dunque $\chi(x)$ sarebbe negativo immediatamente prima di X . Tutto ciò è incompatibile con quanto affermato in precedenza per $\chi(x)$. \square

Tutte queste considerazioni ci portano ad affermare che χ avrà un solo zero, precisamente per $x = X$; non avendone per x inferiori ed essendo una retta con pendenza non nulla per x maggiori.

Per quanto concerne l'equazione universale, abbiamo un varietà di soluzioni diverse, tutte con condizione $\chi(0) = 1$ ma differente inclinazione iniziale $\chi'(0) < 0$.

Le diverse categorie di soluzioni sono:

1. Nulla per valori finiti di X
2. asintotica, X infinito
3. Divergente per valori di x molto grandi

Soluzioni del tipo 3 non hanno un significato fisico diretto per atomi/ioni liberi, ma possono essere sfruttate nella descrizione di atomi legati in strutture cristalline, cambiando le condizioni al contorno.

4.2 Ioni

Le soluzioni del tipo 1 sono quelle che conducono ad un raggio del sistema finito, dalla proposizione (4.1.1) $\frac{d\chi}{dx}|_{x=X} = C_1 < 0$ dunque usando la condizione al contorno (4.16)

$$z = -ZX_- \frac{d\chi}{dx} \Big|_{x=X_-} > 0$$

abbiamo che $z = Z - N_{e^-}$ è positivo. Stiamo allora descrivendo degli ioni positivi, atomi a cui sono stati strappati degli elettroni.

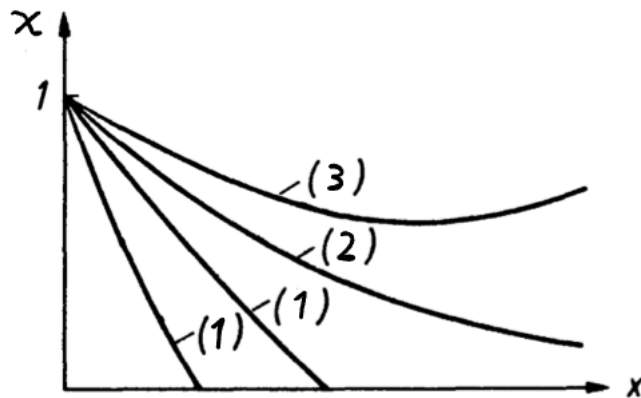


FIGURA 4.1: Le tre tipologie di soluzioni per l'equazione universale, date le condizioni al contorno. La numerazione riprende il tipo di soluzione elencato in precedenza

. (Immagine dal libro *practical Quantum Mechanics*, S. Flügge [4])

4.3 Atomi neutri

Per un atomo neutro $z = Z - N_{e^-} = 0$, dunque utilizzando la (4.16)

$$\chi'(X) = -\frac{z}{XZ} = 0$$

che come detto in precedenza non può verificarsi per valori finiti di X . L'unica equazione da risolvere allora sarà

$$\frac{d^2\chi}{dx^2} = \frac{\chi^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{x}}$$

$$\chi(x) = 1 \quad x \rightarrow 0$$

$$\chi(x) = 0 \quad \chi'(x) = 0 \quad x \rightarrow \infty$$

come si vede non c'è alcun termine che differenzi la soluzione a seconda del tipo di atomo. Dunque la soluzione $\chi(x)$ sarà sempre la stessa (ma non il potenziale, per il quale comparirà la dipendenza da Z). Tale soluzione è proprio quella asintotica, del tipo 2.

Chiameremo questa funzione *soluzione standard* $\chi_0(x)$, appartiene all'inclinazione iniziale $\chi'_0(0) = -1.58807$. Il suo comportamento asintotico è dato dall'*approssimazione di sommerfeld*

$$\chi_0(x) \simeq \frac{144}{x^3} \quad x \rightarrow \infty \quad (4.25)$$

Tale soluzione soddisferebbe esattamente (4.3) ma ha una singolarità per $x = 0$, dunque non rispetta la condizione (4.2), dunque non è estrapolabile per $x = 0$.

Questa funzione potrebbe servire da espressione asintotica di $\chi_0(x)$ per grandi x . Ma per scopi pratici risulta non molto utile. Infatti dà valori vicini a quelli attesi (integrazione numerica) soltanto per x molto grandi, mentre a grandi distanze l'equazione di Thomas-Fermi è in generale inapplicabile.

Per piccoli x invece come già detto

$$\chi_0(x) \simeq 1 - 1.58807x \quad \chi_0'(x) = -1.58807 \quad x \rightarrow 0 \quad (4.26)$$

dove in χ_0 l'1 iniziale viene dalla condizione (4.15).

Per ottenere altre soluzioni, non troppo diverse da quella standard, possiamo scrivere

$$\chi(x) = \chi_0(x) + k\eta_0(x) \quad (4.27)$$

Dalla (4.3), per piccoli $k\eta_0(x)$ otteniamo

$$\frac{d^2\eta_0}{dx^2} = \frac{3}{2} \left(\frac{\chi_0}{x}\right)^{\frac{1}{2}} \eta_0 \quad (4.28)$$

Dimostrazione. Inserendo (4.27) in (4.3)

$$\frac{d^2\chi_0}{dx^2} + k\frac{d^2\eta_0}{dx^2} = \frac{(\chi_0 + k\eta_0)^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{x}} = \frac{\chi_0^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{x}} \left(1 + k\frac{\eta_0}{\chi_0}\right)^{\frac{3}{2}}$$

dato che la deviazione $k\eta_0$ è piccola rispetto la funzione utilizzo l'espansione di Taylor al primo ordine

$$\begin{aligned} \frac{d^2\chi_0}{dx^2} + k\frac{d^2\eta_0}{dx^2} &= \frac{\chi_0^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{x}} \left(1 + k\frac{3}{2}\frac{\eta_0}{\chi_0}\right) \\ \frac{d^2\chi_0}{dx^2} + k\frac{d^2\eta_0}{dx^2} &= \frac{\chi_0^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{x}} + k\frac{3}{2}\left(\frac{\chi_0}{x}\right)^{\frac{1}{2}}\eta_0 \end{aligned}$$

da cui ricavare la (4.28) □

Per soddisfare la condizione (4.15) dobbiamo imporre $\eta_0(0) = 0$, scegliamo in oltre $\eta_0'(0) = 1$. Per soddisfare la condizione al contorno (4.16) il parametro k deve soddisfare una delle seguenti condizioni:

- da $\chi(x) = 0 \quad x \rightarrow \infty$

$$k = -\frac{\chi_0(x)}{\eta_0(x)} \quad x \rightarrow \infty \quad (4.29)$$

- derivando la (4.27) e usando $\eta_0' = 1$

$$k = \chi'(0) - \chi_0'(0) \quad (4.30)$$

I valori di χ_0 ed η_0 calcolati per integrazione numerica sono mostrati nella seguente tabella

x	$\chi_0(x)$	$\eta_0(x)$	x	$\chi_0(x)$	$\eta_0(x)$	x	$\chi_0(x)$	$\eta_0(x)$
0	1	0	1	0.424	1.3597	3.8	0.1162	14.829
0.02	0.972	0.02	1.2	0.3742	1.765	4	0.1084	16.693
0.04	0.947	0.0401	1.4	0.3329	2.2296	4.5	0.0919	22.09
0.06	0.9238	0.0604	1.6	0.2981	2.7593	5	0.0788	28.68
0.08	0.9022	0.0807	1.8	0.2685	3.3605	5.5	0.0682	36.62
0.1	0.8817	0.1012	2	0.243	4.0396	6	0.0594	46.08
0.2	0.7931	0.2069	2.2	0.221	4.8032	6.5	0.0522	57.27
0.3	0.7206	0.3186	2.4	0.2017	5.6582	7	0.0461	70.39
0.4	0.6595	0.4378	2.6	0.1848	6.6116	7.5	0.041	85.64
0.5	0.607	0.5654	2.8	0.1699	7.6708	8	0.0366	103.27
0.6	0.5612	0.7023	3	0.1566	8.8434	8.5	0.0328	123.52
0.7	0.5208	0.8494	3.2	0.1448	10.137	9	0.0296	146.66
0.8	0.4849	1.0075	3.4	0.1343	11.561	9.5	0.0268	172.94
0.9	0.4529	1.1773	3.6	0.1247	13.122	10	0.0243	202.67

TABELLA 4.1: valori delle funzioni $\chi_0(x)$ $\eta_0(x)$ per diversi valori di x , ottenuti per integrazione numerica

. (Valori numerici presi dal libro *Practical Quantum Mechanics*, S. Flügge [4])

Possiamo passare alla determinazione del potenziale $\Phi(r)$. Consideriamo che per un atomo neutro

$$\Phi(r) = \frac{Ze}{r}\chi(r) \quad (4.31)$$

Risulta ora semplice ricavare l'andamento del potenziale per grandi e piccoli valori di r .

Sostituiamo l'approssimazione di Sommerfeld (4.25) nella (4.31) ottenendo l'andamento per r elevati

$$\Phi(r) \simeq 144a^3 \frac{Ze}{r^4} \quad r \rightarrow \infty \quad (4.32)$$

per piccoli r inserisco in (4.31) la (4.26)

$$\Phi(r) \simeq Ze \left(\frac{1}{r} - 1.58807 \frac{1}{a} \right) \quad r \rightarrow 0 \quad (4.33)$$

in cui è chiara la dipendenza da due termini; uno attrattivo che va come $\frac{Z}{r}$ ed è sostanzialmente generato dall'interazione con il nucleo. Il secondo termine non dipende dal raggio r ma solo da Z , ricordando la definizione di a (4.13) si trova una dipendenza da $Z^{\frac{4}{3}}$, quest'ultimo rappresenta un effetto repulsivo dovuto agli elettroni.

4.3.1 Correzione di Amaldi per un atomo neutro

Nell'equazione di Poisson (4.1) che regola il modello di Thomas-Fermi, sarebbe più corretto introdurre la densità di carica di tutti gli elettroni meno uno, quello su cui si esegue il calcolo, perchè l'equazione serve per determinare il potenziale nel quale si muove l'elettrone. Questa correzione porta ad una alterazione del modello

di Thomas-Fermi.

Al posto dell'equazione di Poisson (4.1) possiamo scrivere

$$\nabla^2 \Phi(r) = 4\pi e \frac{Z-1}{Z} n(r) \quad (4.34)$$

dove Φ è il potenziale originato dai $Z-1$ elettroni che agiscono su quello in esame. È importante notare che questa correzione non cambia a seconda di quale elettrone si consideri.

La condizione al contorno per piccoli r non cambia, essa è determinata dall'interazione con il nucleo che rimane invariata.

$$\Phi(r) \simeq \frac{Ze}{r} \quad r \rightarrow 0 \quad (4.35)$$

La condizione alla superficie cambierà. Anche limitandoci a considerare un atomo neutro rimarrà un surplus di carica nucleare non schermata, dovuta all'elettrone Z -esimo. I *limiti sinistri* alla superficie di $\Phi(r)$ e la sua derivata

$$\Phi(R_-) = \frac{e}{R_-} \quad \left. \frac{d^2 \Phi}{dr^2} \right|_{r=R_-} = -\frac{e}{R_-^2} \quad (4.36)$$

Il resto delle equazioni fondamentali rimarrà invariato, dunque:

$$n(r) = \frac{1}{3\pi^2 \hbar^3} (2me [\Phi(r) - \Phi(R)])^{\frac{3}{2}}$$

si farà ancora la sostituzione con la funzione adimensionale χ

$$\chi(r) = \frac{r}{Ze} [\Phi(r) - \Phi(R)]$$

la variabile adimensionale x sarà definita diversamente, con a definito come in (4.13)

$$x = \frac{r}{\tilde{a}} \quad \tilde{a} = a \left(1 - \frac{1}{Z}\right)^{-\frac{2}{3}}$$

tramite lo stesso procedimento seguito in precedenza si ottiene

$$\frac{d^2 \chi}{dx^2} = \frac{\chi^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{x}}$$

dato che $\tilde{a} > a$ si potrebbe pensare che l'atomo descritto con questo accorgimento sia più grande. Ciò sarebbe in contrasto con il significato fisico della correzione all'equazione di Poisson (4.34), che diminuisce l'interazione repulsiva elettrone-elettrone portando dunque ad un legame più forte ed un atomo più piccolo. Questa discrepanza è risolta dal cambiamento delle condizioni al contorno. Se si esprimono le condizioni (4.36) in termini di x e χ si ottiene:

$$\chi(X) = 0 \quad X\chi'(X) = -\frac{1}{Z} \quad (4.37)$$

Queste condizioni possono essere soddisfatte per raggi atomici X finiti, anche nel caso di atomo neutro, il che compensa l'effetto di \tilde{a} .

Capitolo 5

L'atomo di Thomas-Fermi

5.1 Energia di un atomo di Thomas-Fermi

In questa sezione calcoleremo l'energia di un atomo di Thomas-Fermi neutro. Lo si farà applicando una variazione per minimizzare l'energia. Nel fare ciò si otterrà un'equazione differenziale per la densità elettronica $n(r)$ e dunque anche per $\Phi(r)$. Tale equazione ottenuta da un principio varizionale sarà proprio equivalente *all'equazione universale* ricavata nel capitolo 4. Si utilizzerà infine questa equazione per calcolare gli integrali che ci condurranno all'energia dell'atomo neutro.

Per calcolare l'energia totale di un atomo neutro si possono individuare tre contributi, l'energia cinetica totale degli elettroni E_{cin} , l'energia di interazione degli elettroni $E_{pot}^{(nucleo)}$ con il nucleo di carica Ze , l'energia della loro mutua interazione $E_{pot}^{(elett)}$.

L'energia cinetica E_{cin} può essere ottenuta sfruttando delle relazioni ricavate in precedenza nel discutere un gas di fermioni. In particolare ricordiamo che l'energia cinetica media dipende dall'energia di Fermi degli elettroni in un punto, la quale a sua volta dipende solo dalla densità elettronica in quel punto. Da (2.14)

$$\bar{E}(r) = \frac{3}{5}\varepsilon_f$$

se utilizzo la (2.12)

$$\bar{E}(r) = \xi n(r)^{\frac{2}{3}} \quad \xi = \frac{3\hbar^2}{10m}(3\pi^2)^{\frac{2}{3}}$$

dunque l'energia cinetica totale degli elettroni sarà

$$E_{cin} = \int n(r)\bar{E}(r)d\tau \quad (5.1)$$

equivalentemente esplicitando $\bar{E}(r)$

$$E_{cin} = \xi \int n(r)^{\frac{5}{3}}d\tau \quad (5.2)$$

Dall'elettrostatica si possono ricavare le due parti di energia potenziale

$$E_{pot}^{(nucleo)} = -Ze^2 \int \frac{1}{r}n(r)d\tau \quad (5.3)$$

$$E_{pot}^{(elett)} = \frac{1}{2}e^2 \int \int \frac{n(r')n(r)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\tau d\tau' \quad (5.4)$$

Il fattore $\frac{1}{2}$ davanti l'ultima espressione serve perchè altrimenti si starebbe contando due volte ogni termine di energia fissati r ed r' .

L'energia totale sarà la somma di questi tre termini

$$E_{tot} = \int \left[\xi n(r)^{\frac{5}{3}} - \frac{Ze^2}{r} n(r) + \frac{1}{2}e^2 n(r) \int \frac{n(r')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\tau' \right] d\tau \equiv \int \eta d\tau \quad (5.5)$$

Questa energia deve essere minimizzata facendo un'opportuna scelta di $n(r)$, sotto la restrizione

$$\int n(r) d\tau = Z \quad (5.6)$$

ovvero l'integrale su tutto lo spazio di $n(r)$ deve dare il numero di elettroni totale.

Il problema variazionale da risolvere è

$$\delta \int (\eta + \lambda n(r)) d\tau = 0$$

in cui si è utilizzato il moltiplicatore di Lagrange λ .

avremo

$$\int (\delta\eta + \lambda\delta n(r)) d\tau$$

$$\delta\eta = \frac{5}{3}\xi n(r)^{\frac{2}{3}}\delta n(r) - \frac{Ze^2}{r}\delta n(r) + \frac{1}{2}e^2 \int \left(\frac{\delta n(r)n(r')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{n(r)\delta n(r')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right) d\tau'$$

raccogliendo $\delta n(r)$ avremo

$$\int \delta n(r) \left[\frac{5}{3}\xi n(r)^{\frac{2}{3}} - \frac{Ze^2}{r} + \lambda + e^2 \int \frac{n(r')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\tau' \right] d\tau = 0$$

dove nell'ultimo termine dentro le parentesi quadrate i due contributi, $\frac{\delta n(r)n(r')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{n(r)\delta n(r')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$, se integrati su tutti gli \mathbf{r} ed \mathbf{r}' danno lo stesso risultato, dunque ne è stato considerato solo uno e moltiplicato per 2.

Dato che questo deve valere per una variazione arbitraria di $n(r)$, dovrà annullarsi ciò che c'è dentro le parentesi quadrate

$$\frac{5}{3}\xi n(r)^{\frac{2}{3}} - \frac{Ze^2}{r} + \lambda + e^2 \int \frac{n(r')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\tau' = 0$$

dato che per un atomo $n(r)$ dipende solo dal raggio e non dalla direzione, l'ultimo termine può essere espanso in armoniche sferiche

$$\int \frac{n(r')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\tau' = \frac{4\pi}{r} \int_0^r r'^2 n(r') dr' + 4\pi \int_r^\infty r' n(r') dr' \quad (5.7)$$

sostituendo questa ultima espressione si ottiene

$$\frac{5}{3} \xi n(r)^{\frac{2}{3}} - \frac{Ze^2}{r} + \lambda + \frac{4\pi e^2}{r} \int_0^r r'^2 n(r') dr' + 4\pi e^2 \int_r^\infty r' n(r') dr' = 0 \quad (5.8)$$

la funzione $n(r)$ che risolve questa equazione integrale sarà la funzione che permette di minimizzare E_{tot} . Si può verificare che da questa equazione, dunque dal principio variazionale, emerge l'equazione universale ricavata nel capitolo 4 la cui soluzione, nel caso di atomo neutro, portava a sua volta a ricavare potenziale e densità elettronica per l'atomo. I due metodi usati sono dunque equivalenti.

Come primo passaggio differenziamo la (5.8) rispetto r , ciò farà scomparire il moltiplicatore λ

$$\frac{10}{9} \xi n(r)^{-\frac{1}{3}} \frac{dn(r)}{dr} + \frac{Ze^2}{r^2} - \frac{4\pi e^2}{r^2} \int_0^r r'^2 n(r') dr' + 4\pi e^2 r n(r) - 4\pi e^2 r n(r) = 0$$

dove gli ultimi due termini si ottengono dalla derivazione degli integrali rispetto agli estremi di integrazione e si elidono a vicenda. Ora semplifichiamo gli $\frac{1}{r^2}$ e deriviamo un'altra volta rispetto r

$$\frac{10}{9} \frac{\xi}{e r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 n(r)^{-\frac{1}{3}} \frac{dn(r)}{dr} \right) - 4\pi e^2 r^2 n(r) = 0$$

ancora una volta l'ultimo termine si ottiene dalla derivazione dell'integrale. Fare ciò ci ha permesso di rimuovere gli integrali ed ottenere un'equazione differenziale per $n(r)$. Equazione che non è casuale, infatti se si esplicita la dipendenza (4.9) di $n(r)$ da $\Phi(r)$

$$n(r) = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2me\Phi(r)}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}}$$

si trova che il primo termine è proprio $\nabla^2 \Phi(r)$, ovvero troviamo $\nabla^2 \Phi(r) = 4\pi e n(r)$ l'equazione di Poisson (4.1). Se definiamo C come

$$C = \frac{8}{3\pi} \frac{me^2}{\hbar^3} \sqrt{2me} \quad (5.9)$$

otteniamo

$$\nabla^2 \Phi(r) = C \Phi(r)^{\frac{3}{2}} \quad (5.10)$$

il laplaciano avrà una forma più semplice visto che $\Phi(r)$ dipende solo dal modulo di \mathbf{r}

$$\nabla^2 \Phi(r) = \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} \left(r \Phi(r) \right)$$

unendo le ultime due relazioni si ottiene l'equazione di Thomas-Fermi, che è l'equazione universale a meno di passare alla variabile x .

Sfruttando le relazioni (5.9), (5.10), (4.9) possiamo riscrivere le (5.2), (5.4), (5.3) rimuovendo la dipendenza dalle potenze di $n(r)$.

Dobbiamo esprimere $n(r)$ in due modi diversi ma equivalenti

$$n(r) = \frac{1}{4\pi e} \nabla^2 \Phi(r) \quad n(r) = \frac{C}{4\pi e} \Phi(r)^{\frac{3}{2}} \quad (5.11)$$

1. Per l'energia cinetica E_{cin} avremo:

$$E_{cin} = \xi \int n(r) n(r)^{\frac{2}{3}} d\tau$$

inserendo entrambe le (5.11)

$$E_{cin} = \xi \frac{C^{\frac{2}{3}}}{(4\pi e)^{\frac{5}{3}}} \int \Phi(r) \nabla^2 \Phi(r) d\tau$$

esplicitando le definizioni di $\xi e C$ si trova

$$\xi \frac{C^{\frac{2}{3}}}{(4\pi e)^{\frac{5}{3}}} = \frac{3\hbar^2}{10m} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \frac{1}{(4\pi e)^{\frac{5}{3}}} \left(\frac{4\pi e}{3\pi^2} \left[\frac{2me}{\hbar^2} \right]^{\frac{3}{2}} \right)^{\frac{2}{3}} = \frac{3}{20\pi}$$

tramite il quale E_{cin} diventa

$$E_{cin} = \frac{3}{20\pi} \int \Phi(r) \nabla^2 \Phi(r) d\tau \quad (5.12)$$

2. L'energia di interazione con $E_{pot}^{(nucleo)}$, partendo da (5.3)

$$E_{pot}^{(nucleo)} = -Ze^2 \int \frac{1}{r} n(r) d\tau = -\frac{Ze}{4\pi} \int \frac{\nabla^2 \Phi(r)}{r} d\tau \quad (5.13)$$

3. L'energia di interazione mutua degli elettroni $E_{pot}^{(elett)}$, partendo da (5.4)

$$E_{pot}^{(elett)} = \frac{1}{2} e^2 \int \int \frac{n(r') n(r)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\tau d\tau' = \frac{1}{32\pi^2} \int \int \frac{\nabla^2 \Phi(r) \nabla'^2 \Phi(r')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\tau d\tau' \quad (5.14)$$

Questi integrali possono essere ulteriormente semplificati considerando la simmetria centrale del problema ed introducendo al posto di $\Phi(r)$ la funzione

$$\chi(r) = \frac{r}{Ze} \Phi(r)$$

esprimiamo il laplaciano di $\Phi(r)$ tramite $\chi(r)$

$$\nabla^2 \Phi(r) = \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} (r\Phi(r)) = \frac{Ze}{r} \frac{d^2 \chi(r)}{dr^2}$$

sostituendo negli integrali per le energie

1. parto da (5.12) e sfrutto la simmetria centrale

$$E_{cin} = \frac{3}{20\pi} \int \Phi(r) \nabla^2 \Phi(r) d\tau = \frac{3}{5} \int_0^\infty r^2 \Phi(r) \nabla^2 \Phi(r) dr$$

sostituisco $\chi(r)$

$$E_{cin} = \frac{3}{5} \int_0^\infty r^2 \frac{Ze}{r} \chi(r) \frac{Ze}{r} \frac{d^2 \chi(r)}{dr^2} dr$$

integrando per parti

$$\begin{aligned} E_{cin} &= \frac{3}{5} Z^2 e^2 \left[\chi(r) \frac{d\chi(r)}{dr} \Big|_0^\infty - \int_0^\infty \frac{d\chi(r)^2}{dr} dr \right] = \\ &= \frac{3}{5} Z^2 e^2 \left[-\chi(r) \frac{d\chi(r)}{dr} \Big|_{r=0} - \int_0^\infty \frac{d\chi(r)^2}{dr} dr \right] \end{aligned} \quad (5.15)$$

2. allo stesso modo per l'energia di interazione con il nucleo $E_{pot}^{(nucleo)}$, parto dalla (5.13)

$$E_{pot}^{(nucleo)} = -\frac{Ze}{4\pi} \int \frac{\nabla^2 \Phi(r)}{r} d\tau = -Ze \int_0^\infty r^2 \frac{1}{r} \frac{Ze}{r} \frac{d^2 \chi(r)}{dr^2} dr$$

ricordando che, come detto nella preposizione 4.1.1 e nella sezione 4.3, per un atomo neutro $\frac{d\chi(r)}{dr} \rightarrow 0$ per $r \rightarrow \infty$

$$E_{pot}^{(nucleo)} = Z^2 e^2 \frac{d\chi(0)}{dr} \quad (5.16)$$

3. Per ottenere la nuova espressione di $E_{pot}^{(ellett)}$, inizio calcolando l'integrale più interno di (5.14)

$$I(r) = \frac{1}{4\pi} \int \frac{\nabla'^2 \Phi(r')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\tau' = \frac{1}{r} \int_0^r r'^2 \nabla'^2 \Phi(r') dr' + \int_r^\infty r' \nabla'^2 \Phi(r') dr'$$

si è usata l'espansione in armoniche sferiche, sostituendo $\chi(r)$

$$I(r) = \frac{Ze}{r} \int_0^r r' \frac{d^2 \chi(r')}{dr'^2} dr' + Ze \int_r^\infty \frac{d^2 \chi(r')}{dr'^2} dr' = \frac{Ze}{r} \left[\left(\chi(r') - r' \frac{d\chi(r')}{dr'} \right) \Big|_{r'=0} - \chi(r) \right]$$

dunque $E_{pot}^{(ellett)}$ diventa

$$E_{pot}^{(ellett)} = \frac{1}{8\pi} \int I(r) \nabla^2 \Phi(r) d\tau = \frac{1}{2} \int_0^\infty r^2 I(r) \frac{Ze}{r} \frac{d^2 \chi(r)}{dr^2} dr$$

Esplicitando $I(r)$ e integrando

$$E_{pot}^{(elett)} = \frac{1}{2} Z^2 e^2 \left\{ \int_0^\infty \left(\frac{d\chi(r)}{dr} \right)^2 dr + \left[r \left(\frac{d\chi(r)}{dr} \right)^2 \right]_{r=0} \right\} \quad (5.17)$$

Passiamo ora alla variabile adimensionale x definita come in (4.13). Dato che per piccoli x $\chi(x)$ è una retta a pendenza negativa (4.26)

$$\chi(x) \simeq 1 - \mu x$$

grazie a questo riscrivo le relazioni differenziali ottenute nelle espressioni (5.15), (5.16), (5.17) delle tre energie, ricordiamo anche il cambio di variabile per la derivata (4.17)

$$\begin{aligned} \frac{d\chi(r)}{dr} \Big|_{r=0} &= \frac{1}{a} \frac{d\chi(x)}{dx} \Big|_{x=0} = -\frac{\mu}{a} \\ - \left(\chi(r) \frac{d\chi(r)}{dr} \right) \Big|_{r=0} &= \left(\chi(x) \frac{1}{a} \frac{d\chi(x)}{dx} \right) \Big|_{x=0} = \frac{\mu}{a} \\ \left[r \left(\frac{d\chi(r)}{dr} \right)^2 \right]_{r=0} &= 0 \end{aligned}$$

abbiamo finalmente ottenuto le espressioni finali delle tre energie

$$E_{cin} = \frac{3}{5} \frac{z^2 e^2}{a} (\mu - J) \quad (5.18)$$

$$E_{pot}^{(nucleo)} = -\frac{Z^2 e^2}{a} \mu \quad (5.19)$$

$$E_{pot}^{(elett)} = \frac{1}{2} \frac{Z^2 e^2}{a} J \quad (5.20)$$

con

$$J = \int_0^\infty \left(\frac{d\chi(x)}{dx} \right)^2 dx$$

L'integrale J e la derivata μ sono indipendenti da Z , dipendono infatti solo da proprietà della funzione $\chi(x)$. I loro valori numerici sono

$$\mu = -\frac{d\chi(0)}{dx} = 1.58807 \quad J = 0.454$$

L'energia totale dell'atomo neutro sarà la somma dei tre contributi

$$E = -\frac{Z^2 e^2}{a} \left(\frac{2}{5} \mu + \frac{1}{10} J \right) = -0.680 \frac{Z^2 e^2}{a} \quad (5.21)$$

a è proporzionale a $Z^{-\frac{1}{3}}$, dunque

$$E = -20.93Z^{\frac{7}{3}}eV \quad (5.22)$$

Bibliografia

- [1] C. J. Joachain B. H. Bransden. *Physics of atoms and molecules*. Longman Scientific Technical, 1990.
- [2] Max Born. *Fisica Atomica*. Bollati Boringhieri, 1976.
- [3] Wolfgang Demtroder. *Atoms, Molecules and Photons: An Introduction to Atomic, Molecular and Quantum Physics*. Springer, 2019.
- [4] Siegfried Flugge. *Practical Quantum Mechanics*. Springer, 1999, seconda ristampa del volume 1994.
- [5] K. Huang. *Statistical Mechanics*. J. Wiley, 1963, New York.
- [6] Evgenij M. Lifshits Lev D. Landau. *Meccanica Quantistica, Teoria non relativistica*. Editori Riuniti, II edizione, I ristampa: marzo 1994.
- [7] R. Resnick R. Eisberg. *Quantum Physics of Atoms, Molecules, Solids, Nuclei and Particles 2nd ed.* University of California, Santa Barbara, 1985.
- [8] Gino Segrè. *Pope Of Physics: Enrico Fermi and the Birth of the Atomic Age*. Picador, 2017.
- [9] Roberto Zucchini. *Quantum Mechanics: Lecture Notes*. 2023, Bologna.