

ALMA MATER STUDIORUM · UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

---

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

## Modello di Thomas-Fermi

**Relatore:**  
Professore Robert Zucchini

**Presentata da:**  
Alessandro Di Giulio

Anno Accademico 2017/2018

## Sommario

L'obiettivo di questo lavoro è lo studio del Modello di Thomas-Fermi. Partendo dalle ipotesi sulle quali è fondato si ricaverà l'equazione differenziale di Thomas-Fermi. Dallo studio delle soluzioni associate si determineranno i limiti di applicabilità di tale modello e alcune grandezze come l'energia degli elettroni in un atomo.

# Indice

<b>Introduzione</b>	<b>1</b>
<b>1 Statistica di Fermi-Dirac, descrizione di un gas fermionico</b>	<b>2</b>
1.1 Densità di stati in un potenziale uniforme . . . . .	3
1.2 Energia di Fermi e densità elettronica . . . . .	4
1.3 Osservazioni di fine capitolo . . . . .	5
<b>2 Modello di Thomas-Fermi</b>	<b>6</b>
2.1 Equazione di Thomas-Fermi . . . . .	6
2.2 Sulle soluzioni dell'Equazione di Thomas-Fermi . . . . .	8
2.3 Osservazioni di fine capitolo . . . . .	13
<b>3 Energia dell'atomo neutro di Thomas-Fermi</b>	<b>15</b>
<b>A Limite semi-classico</b>	<b>22</b>

## Introduzione

Dopo la scoperta dell'equazione di Schrodinger, 1925, Llewellyn Thomas ed Enrico Fermi proposero nel 1927, in maniera indipendente, una teoria che permettesse di stimare il comportamento degli elettroni negli atomi (o ioni) più pesanti, in configurazione di minima energia. L'esigenza di una descrizione approssimata per sistemi costituiti da un numero  $N$  grande di elettroni nasce proprio dall'impossibilità di determinare le soluzioni dell'equazione di Schroedinger associata a questi.

Il Modello di Thomas-Fermi è basato su due ipotesi principali. La prima, di tipo statistico nel senso di Fermi-Dirac, permette di trattare gli  $N$  elettroni come un Gas Fermionico a  $T = 0$  (configurazione di minima energia) mentre la seconda è basata su considerazioni semi-classiche. La caratterizzazione dei sistemi, atomi neutri o ionizzati, e la stima di grandezze associate a questi, come il potenziale elettrostatico  $\Phi(r)$  in cui sono immersi gli elettroni, passa attraverso l'equazione di Thomas-Fermi. Per arrivare a tale equazione l'interazione degli elettroni con il nucleo viene modellizzato attraverso l'approssimazione di campo medio, che consiste nel definire l'energia potenziale  $U(r)$ , associata agli elettroni, con la media di due contributi, quello derivante dall'interazione elettrone-elettrone e quello associato all'interazione protone-elettrone. L'equazione di Thomas-Fermi, tramite un riscaldamento delle variabili, è riconducibile ad una forma nota come equazione universale. Trattandosi di un'equazione differenziale del secondo ordine non lineare dove solo una delle condizioni iniziali,  $F(0) = 1$ , è nota, facendo variare la  $F'(0)$  si possono distinguere i due tipi di atomi che questo modello permette di trattare. Data la non linearità dell'equazione universale il calcolo delle soluzioni risulta molto complicato.

Dallo studio delle soluzioni approssimate è possibile comprendere i limiti di applicabilità di tale modello, limiti riconducibili in parte all'utilizzo di un approccio statistico su sistemi costituiti da un  $N$  che è dell'ordine di  $10^2$ .

Infine si procederà al calcolo dell'energia associata ad un atomo neutro. Per farlo si farà uso del metodo variazionale al fine di minimizzare il funzionale dell'energia, funzionale che risulterà dipendente dalla densità elettronica.

# 1 Statistica di Fermi-Dirac, descrizione di un gas fermionico

In questa sezione verranno determinate alcune grandezze che caratterizzano sistemi Fermionici. Per tale descrizione si farà uso del metodo statistico di Fermi-Dirac riferendoci ad un gas di elettroni in un regime ben preciso, quello di configurazione di minima energia.

Assumiamo che il sistema sia confinato in una regione che, senza perdere di generalità, possiamo considerare cubica di volume  $V$  pari a  $L^3$  dove  $L$  rappresenta la lunghezza lineare del lato del cubo. Il potenziale a cui le particelle del sistema sono sottoposte è un potenziale uniforme. L'uniformità del potenziale rispecchia un'ipotesi importante su cui è basato il problema, l'ipotesi di indipendenza tra le particelle che compongono il sistema. Ovvero non c'è alcun tipo d'interazione tra i Fermioni. Come vedremo nei prossimi paragrafi un ruolo fondamentale nella trattazione del gas fermionico viene svolto dal Principio d'Esclusione di Pauli. Infatti è proprio questo principio che regola le modalità di riempimento dei livelli energetici da parte delle particelle nel momento in cui assumiamo che il sistema si porti nella configurazione stabile di minima energia. Secondo le ipotesi appena fatte la parte spaziale della funzione d'onda della singola particella, che nella nostra trattazione è l'elettrone, deve soddisfare l'equazione di Schroedinger di particella libera all'interno del nostro volume cubico, scatola di potenziale, e annullarsi all'esterno di esso.

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(r) = E\psi(r) \quad (1.1)$$

Senza entrare nel dettaglio la soluzione di questa equazione è esprimibile in termini dell'autofunzione  $\psi_n(r)$  e il corrispondente autovalore dell'Energia  $E_n$  attraverso la terna di numeri  $(n_x, n_y, n_z)$ . Definito  $n^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$  abbiamo

$$\psi_n(r) = A \sin\left(\frac{n_x\pi}{L}x\right) \sin\left(\frac{n_y\pi}{L}y\right) \sin\left(\frac{n_z\pi}{L}z\right) \quad (1.2)$$

$$E_n = \frac{\pi^2\hbar^2}{2mL^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = \frac{\pi^2\hbar^2}{2mL^2}n^2 \quad (1.3)$$

Lo spettro energetico dell'elettrone è definito tramite la terna di numeri interi positivi, escluso lo 0 che corrisponde all'autovalore dell'autofunzione identicamente nulla,  $(n_x, n_y, n_z)$ . Si osserva infine che i livelli energetici ammessi sono definiti degeneri in quanto esprimibili attraverso diverse combinazioni della terna  $(n_x, n_y, n_z)$ .

## 1.1 Densità di stati in un potenziale uniforme

In questa sezione si procederà alla stima della densità di stati in funzione dell'energia massima che l'elettrone può assumere. In aggiunta ai risultati precedentemente ottenuti si terrà conto del fatto che la funzione d'onda complessiva, che descrive l'elettrone, è composta anche da un termine spinoriale che per le particelle Fermioniche è identificabile attraverso il numero quantico di spin  $m_s$ , che può assumere solo due valori  $m_s = \pm \frac{1}{2}$

Come osservato precedentemente (1.3) lo spettro energetico del nostro elettrone è esprimibile in questo modo

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} n^2 \quad (1.4)$$

A questo punto possiamo stimare il numero di stati accessibili dall'elettrone con Energia massima pari ad  $E$  come due volte il volume di un ottante di una sfera di raggio  $n$ . Quanto affermato segue dalle seguenti considerazioni. Immaginiamo un sistema cartesiano dove la terna assiale è definita dalla terna dei numeri positivi  $(n_x, n_y, n_z)$ . Possiamo identificare i punti nello spazio definiti dalla terna come stati accessibili. Ad ognuno di questi stati è possibile associare un volume unitario in quanto gli  $n_i$ , con  $i = x, y, z$  possono assumere solo numeri interi. Definito  $n$  come valore massimo il numero di stati è approssimabile al volume di un ottante di una sfera di raggio  $n$  nello spazio definito dalla terna  $(n_x, n_y, n_z)$ . Unitamente a quanto affermato dobbiamo considerare che, dato che abbiamo a che fare con fermioni, ogni livello energetico può essere occupato in due configurazioni, configurazioni che vengono identificate dal numero quantico di spin. Da cui segue che il numero di stati accessibili raddoppi. Secondo quanto detto si arriva a definire il numero di stati accessibili con la condizione di energia massima pari ad  $E$  come:

$$N_s = 2 \frac{1}{8} \frac{4}{3} \pi n^3 = \frac{1}{3} \pi n^3 \quad (1.5)$$

Esprimendo  $n$  in funzione di  $E$  dalla (1.4) e sostituendo nella (1.5) si ottiene la dipendenza esplicita tra Numero di Stati ed Energia:

$$N_s = \frac{1}{3\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} V E^{3/2} \quad (1.6)$$

Differenziando la (1.6) otteniamo la densità di stati in funzione dell'energia:

$$dN_s = D(E) dE \quad (1.7)$$

da cui

$$D(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} V E^{1/2} \quad (1.8)$$

Quindi per determinare il numero di stati tra due livelli energetici  $E_f$  e  $E_i$  basta integrare la densità  $D(E)$  tra questi livelli:

$$N_s = \int_{E_i}^{E_f} D(E) dE \quad (1.9)$$

## 1.2 Energia di Fermi e densità elettronica

Consideriamo ora il nostro sistema composto da  $N$  elettroni. In particolare si consideri che il sistema si trovi nello stato di minima energia. Questa configurazione, a causa del principio di esclusione di Pauli, non corrisponde ad una condensazione dei fermioni nel livello energetico più basso ma ad un progressivo riempimento dai livelli a più bassa energia che vengono progressivamente riempiti da non più di due fermioni. Secondo quanto visto in precedenza il numero di stati compresi tra due valori energetici è dato dalla (1.9). Imponendo che, volendo considerare il sistema nello stato di minima energia, tutti gli  $N$  elettroni siano compresi tra energie  $E_i = 0$  e  $E_f = E_F$ , possiamo determinare  $E_F$ , chiamata energia di Fermi, che rappresenta il valore massimo di energia associabile al singolo elettrone se il sistema si porta nella configurazione di minima energia.

$$N = \int_0^{E_F} D(E) dE = \int_0^{E_F} \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} V E^{\frac{1}{2}} dE = \frac{1}{3\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} V E_F^{\frac{3}{2}} \quad (1.10)$$

Posto  $\rho = N/V$  densità elettronica, possiamo esplicitare la  $E_F$  e la  $\rho$  dalla (1.10)

$$\rho = \frac{1}{3\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} E_F^{\frac{3}{2}} \quad (1.11)$$

$$E_F = (\rho 3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \frac{\hbar^2}{2m} \quad (1.12)$$

Possiamo notare che l'energia totale  $E_{tot}$  per un gas Fermionico in configurazione di minima energia è esprimibile in termini di  $N$  ed  $E_F$ . Infatti dalla (1.8) e (1.10) abbiamo

$$\begin{aligned} E_{tot} &= \int_0^{E_F} E D(E) dE \\ &= \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} V \int_0^{E_F} E^{3/2} dE \\ &= \frac{1}{5\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} V E_F^{5/2} \\ &= \frac{3}{5} N E_F \end{aligned} \quad (1.13)$$

Infine possiamo definire l'energia media  $\bar{E}$

$$\bar{E} = \frac{E_{tot}}{N} = \frac{3}{5}E_F \quad (1.14)$$

ricordando che vale nel regime di minima energia.

### 1.3 Osservazioni di fine capitolo

La semplicità dei risultati ottenuti per un gas Fermionico è derivante dalle ipotesi d'indipendenza fatta sugli elettroni. Ipotesi che si realizza modellizzando il potenziale a cui è soggetta la singola particella con una costante. Questo porta a considerare il sistema composto da elettroni che non risentono in alcun modo di variazioni dello spettro energetico indotte dalla presenza degli altri elettroni ma l'unica influenza che viene presa in considerazione riguarda il principio di esclusione che comporta le limitazioni descritte nella modalità di riempimento dei livelli energetici.

## 2 Modello di Thomas-Fermi

Il Modello di Thomas-Fermi è un modello che permette una descrizione approssimata del comportamento degli elettroni in un atomo. L'approssimazione su cui si basa questo modello deriva da considerazioni semi-classiche (Appendice A) e statistiche. Partendo da queste si arriva a definire l'equazione di Thomas-Fermi che, per effetto di un opportuno riscaldamento delle grandezze, viene ricondotta in una forma nota come equazione universale. Dallo studio delle soluzioni associate a tale equazione è possibile dare una stima del comportamento di alcune grandezze come il potenziale  $\Phi(r)$  in cui sono immersi gli elettroni di un atomo e la distribuzione elettronica ma soprattutto definire i limiti di applicabilità di questo modello. La validità dell'approccio statistico, descritto nel capitolo precedente, per l'atomo a molti elettroni è basato su due fattori, l'assunzione che il potenziale  $\Phi(r)$ , a cui sono soggetti la maggior parte degli elettroni, possa essere considerato "costante" e la presenza di un numero  $N$  molto grande di particelle. Ovvero viene supposto che la variazione del potenziale per unità di lunghezza data dalla lunghezza d'onda di De Broglie degli elettroni sia molto piccola, da qui l'assunzione di andamento pressochè "costante" che ci permette di trattare il problema secondo la statistica di Fermi-Dirac per un gas Fermionico, discussa nel capitolo precedente. Data la proporzionalità inversa tra lunghezza d'onda e impulso  $p = \frac{h}{\lambda}$  quanto detto può essere tradotto richiedendo grandi valori per  $p$ . Nel capitolo precedente si è osservato come un gas fermionico, in configurazione di minima energia, per effetto del principio di esclusione di Pauli, segua una modalità di riempimento dei livelli energetici in maniera progressiva dai livelli a più bassa energia a quelli più energetici. Questo presuppone che la frazione di elettroni con impulso  $p$  tale da soddisfare le condizioni di validità per l'applicabilità dell'approccio statistico cresce al crescere di  $N$ . Come vedremo nel corso di questo capitolo sarà proprio questo aspetto che determinerà i limiti di applicabilità del Modello di Thomas-Fermi.

### 2.1 Equazione di Thomas-Fermi

Secondo le ipotesi fatte procediamo a ricavare l'Equazione di Thomas-Fermi. Dato che le forze d'interazione sono di tipo elettrostatico, l'elettrone è immerso in un campo conservativo. Il potenziale a cui è soggetto l'elettrone è un potenziale a simmetria sferica che esprime l'interazione media derivante da due termini, l'effetto repulsivo elettrone-elettrone e l'effetto attrattivo elettrone-nucleo.

Esprimiamo l'energia della particella come

$$E = \frac{p^2}{2m} + U(r) \quad (2.1)$$

dove l'energia potenziale  $U(r)$  è esprimibile in termini del potenziale elettrostatico  $\Phi(r)$

$$U(r) = -e\Phi(r) \quad (2.2)$$

Dato che l'elettrone è considerato legato al nucleo abbiamo che la sua energia massima  $E^{max}$  deve coincidere con il valore dell'energia potenziale a distanza  $r_0$  pari al raggio atomico

$$E^{max} = -e\Phi(r_0) \quad (2.3)$$

Dalla statistica di Fermi-Dirac si è osservato che per un gas di Fermioni, nella configurazione di minima energia, possiamo definire l'Energia di Fermi  $E_F$  come Energia cinetica massima associata all'elettrone più esterno in funzione della distribuzione di carica. Da cui

$$E_F = E^{max} + e\Phi(r) = e[\Phi(r) - \Phi(r_0)] \quad (2.4)$$

Mettendo in relazione l'equazione precedente con la relazione tra  $\rho$  e  $E_F$  (1.11), esplicitiamo la dipendenza della densità elettronica dal potenziale:

$$\rho(r) = \frac{1}{3\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \left[ e(\Phi(r) - \Phi(r_0)) \right]^{\frac{3}{2}} \quad \text{per } r \leq r_0 \quad (2.5a)$$

$$\rho(r) = 0 \quad \text{per } r > r_0 \quad (2.5b)$$

Osserviamo come per valori di  $r > r_0$  la densità di elettroni deve annullarsi. Infatti questa condizione si realizza per valori di  $r$  al di fuori del raggio atomico  $r_0$ .

Dall'elettrostatica, tramite l'equazione di Poisson, si ha la seguente relazione tra densità di elettroni e potenziale elettrostatico :

$$\nabla^2\Phi(r) = \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} [r\Phi(r)] = 4\pi e\rho(r) \quad (2.6)$$

Sostituendo l'espressione (2.5a) e (2.5b) della  $\rho(r)$  nell'equazione di Poisson otteniamo l'equazione di Thomas-Fermi

$$\frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} [r\Phi(r)] = \frac{4e}{3\pi} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \left[ e(\Phi(r) - \Phi(r_0)) \right]^{\frac{3}{2}} \quad \text{per } r \leq r_0 \quad (2.7a)$$

$$\frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} [r\Phi(r)] = 0 \quad \text{per } r > r_0 \quad (2.7b)$$

Imponiamo le condizioni al contorno che la funzione  $\Phi(r)$  deve soddisfare. Considerando la carica nucleare concentrata in un punto, in  $r = 0$ , imponiamo che al tendere di  $r$  a 0 il potenziale coincida con il potenziale elettrostatico generato da una carica pari alla carica nucleare. Ovvero

$$\lim_{r \rightarrow 0} r\Phi(r) = eZ \quad (2.8)$$

Un'altra condizione da verificarsi è il fatto che, indipendentemente dal fatto di essere neutro o ionizzato, il potenziale generato dall'atomo deve comportarsi come un potenziale elettrostatico generato da una carica posta a  $r = 0$  di carica  $z = Z - N$ . Quindi deve valere

$$\Phi(r) = \frac{ze}{r} \quad \text{per} \quad r \geq r_0 \quad (2.9)$$

Infine possiamo imporre la condizione di normalizzazione, ovvero assumiamo che tutti gli  $N$  elettroni siano confinati nella regione sferica di raggio pari al raggio atomico  $r_0$

$$\int \rho(r)d\tau = 4\pi \int_0^{r_0} \rho(r)r^2 dr = N \quad (2.10)$$

Ora è conveniente ricondurre, tramite opportune trasformazioni, l'equazione di Thomas-Fermi (2.7a) in una forma più compatta, nota come equazione universale. Definiamo

$$b = \left( \frac{9\pi^2}{128Z} \right)^{1/3} \frac{\hbar^2}{me^2} \quad (2.11a)$$

$$r = bx \quad (2.11b)$$

$$r[\Phi(r) - \Phi(r_0)] = F(x)Ze \quad (2.11c)$$

sostituendole nella (2.7a) e (2.7b) abbiamo

$$\frac{d^2}{dx^2}F(x) = \frac{F(x)^{3/2}}{x^{1/2}} \quad F(x) \geq 0 \quad (2.12a)$$

$$\frac{d^2}{dx^2}F(x) = 0 \quad F(x) < 0 \quad (2.12b)$$

con la condizione al contorno (2.8) che si traduce in termini della funzione  $F(x)$  come

$$F(0) = 1 \quad (2.13)$$

## 2.2 Sulle soluzioni dell'Equazione di Thomas-Fermi

Nel paragrafo precedente si è ricavata l'equazione di Thomas-Fermi e si è osservato come sia possibile ricondurla all'equazione universale (2.12a) che è un'equazione differenziale non lineare di secondo ordine. Per quanto riguarda la ricerca delle soluzioni è opportuno procedere attraverso una serie di osservazioni. Per prima cosa osserviamo che c'è un unico punto  $x_0$  in cui la  $F(x)$  si annulla. Questo si realizza per  $x_0 = r_0/b$ , ovvero sulla superficie di separazione tra l'interno e l'esterno dell'atomo. Osserviamo che per  $x > x_0$  la soluzione  $F(x)$  che soddisfa la (2.12b) è

$$F(x) = C(x - x_0) \quad (2.14)$$

dove  $C$  è una costante definita negativa. Richiedendo la continuità della  $F'(x)$  in  $x_0$  deve valere, anche per la soluzione della (2.12a), che

$$F'(x_0) = C \quad (2.15)$$

Ora bisogna fare una considerazione importante per la  $F'(x_0)$ . Infatti bisogna richiedere che per valori finiti di  $x_0$  non può valere che  $F'(x_0) = 0$  in quanto la (2.12a) per  $F(x_0) = F'(x_0) = 0$  ha come soluzione  $F(x) = 0$  per ogni  $x$  che non rispetterebbe la condizione (2.13). Questo passaggio è molto importante per quanto concerne la soluzione per l'atomo neutro dato che ci permetterà di osservare i limiti di applicabilità della teoria di Thomas-Fermi. Detto questo vediamo che tipo di soluzioni possiamo avere.

Come accennato in precedenza la (2.12a) è un'equazione differenziale non lineare di secondo ordine e come tale ha un'unica soluzione se sono note le condizioni iniziali sia per la  $F$  che per la  $F'$ . Nel nostro caso solo una di queste è nota, dalla (2.13), quindi abbiamo una famiglia di soluzioni per la (2.12a) che si differenziano in base al valore di  $F'(0)$ . Sempre dalla (2.12a) osserviamo che le soluzioni sono funzioni concave in quanto la derivata seconda è definita positiva. Questo ci porta a concludere che le soluzioni possono essere raggruppate in tre categorie:

- asintotica per l'asse  $x$
- nulla per valori finiti di  $x_0$
- soluzione divergente per grandi  $x$

Possiamo osservare queste tre tipologie di soluzioni attraverso il grafico.

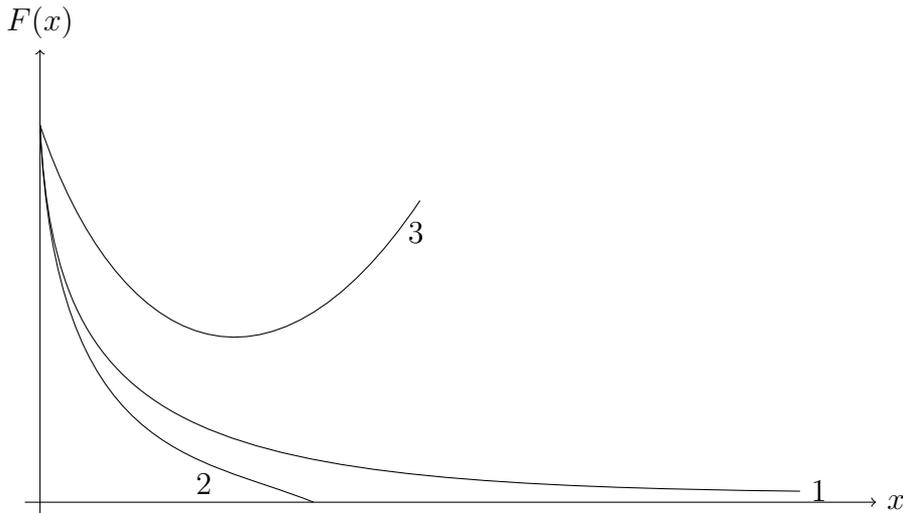


Figura 1: Sono rappresentate le tre tipologie di soluzioni.

Per quanto riguarda l'interpretazione fisica delle soluzioni relative alla terza categoria (curva 3) posso essere ricondotte alla descrizione di atomi legati in un cristallo. In questa trattazione ci limitiamo a studiare le proprietà delle soluzioni e l'interpretazione fisica relativa alle altre due categorie. Concentriamoci quindi sulle curve 1 e 2 della Figura 1.

Per comprendere le condizioni fisiche che le differenziano dobbiamo analizzare la condizione di normalizzazione (2.10) vista nel paragrafo precedente. Riscrivendola attraverso il riscalamento (2.11) che ci ha condotto all'equazione universale e tenendo conto della (2.12a) si ha

$$\begin{aligned}
N &= 4\pi \int_0^{r_0} \rho(r)r^2 dr = 4\pi b^3 \int_0^{x_0} \rho(x)x^2 dx \\
&= \frac{4}{3\pi} \left[ \frac{Zb^2me^2}{\hbar^2} \right]^{3/2} \int_0^{x_0} x^{1/2} F(x)^{3/2} dx = Z \int_0^{x_0} x^{1/2} F(x)^{3/2} dx \\
&= Z \int_0^{x_0} x F(x)'' dx = Z \left[ x F(x)' - F(x) \right]_0^{x_0}
\end{aligned} \tag{2.16}$$

Dato che  $F(x_0) = 0$  e  $F(0) = 1$  abbiamo che

$$x_0 F'(x_0) = \frac{N - Z}{Z} \tag{2.17}$$

### 2.2.1 Soluzione atomo neutro

Analizziamo il caso dell'atomo neutro  $Z = N$ . Secondo la (2.17) deve valere

$$F'(x_0) = 0 \tag{2.18}$$

Dato che anche  $F(x_0) = 0$ , secondo quanto detto all'inizio del paragrafo,  $x_0$  non può assumere un valore finito altrimenti la soluzione sarebbe la soluzione banale,  $F(x) = 0$  per ogni  $x$ . Questo ci porta a concludere che per quanto riguarda il caso dell'atomo neutro la soluzione  $F(x)$  della (2.12a) è unica, indipendente dal tipo di atomo, e corrisponde alla soluzione asintotica (curva 1) per l'asse  $x$ . Infatti l'unico valore ammesso per  $x_0$  è  $\infty$

$$F(\infty) = 0 \quad (2.19)$$

Data che  $r_0 = bx_0$  si ha per l'atomo neutro  $r_0 = \infty$ . Quindi secondo il modello di Thomas-Fermi le condizioni di limitatezza del raggio atomico verrebbero a mancare, fatto che mette in luce i limiti di applicabilità di questo modello per grandi valori di  $r$ .

La funzione  $F(x)$  per l'atomo neutro è nota come *funzione universale* e un metodo per ottenere l'andamento è attraverso l'integrazione numerica, di seguito è riportata la tabella dei valori per  $F(x)$ .

Tabella 1: Valori della funzione universale per l'atomo neutro

x	F(x)	x	F(x)	x	F(x)	x	F(x)
0.00	1.00	0.9	0.453	3.4	0.135	9.0	0.0295
0.02	0.972	1.0	0.425	3.6	0.125	9.5	0.0268
0.04	0.947	1.2	0.375	3.8	0.116	10	0.0244
0.06	0.924	1.4	0.333	4.0	0.108	11	0.0204
0.08	0.902	1.6	0.298	4.5	0.0918	12	0.0172
0.1	0.882	1.8	0.268	5.0	0.0787	13	0.0147
0.2	0.793	2.0	0.242	5.5	0.0679	14	0.0126
0.3	0.721	2.2	0.220	6.0	0.0592	15	0.0109
0.4	0.660	2.4	0.201	6.5	0.0521	20	0.0058
0.5	0.607	2.6	0.185	7.0	0.0461	25	0.0035
0.6	0.561	2.8	0.171	7.5	0.0409	30	0.0023
0.7	0.521	3.0	0.158	8.0	0.0365	40	0.0011
0.8	0.485	3.2	0.146	8.5	0.0327	50	0.00063

Per quanto riguarda il comportamento asintotico si ha, soluzione nota come *approssimazione di Sommerfeld*, il seguente andamento

$$F(x) \simeq \frac{144}{x^3} \quad \text{per } x \rightarrow \infty \quad (2.20)$$

mentre per valori di  $x$  prossimi allo 0 si ha

$$F(x) \simeq 1 - 1.588x \quad \text{per } x \rightarrow 0 \quad (2.21)$$

$$F'(0) \simeq -1.588$$

Procedendo a ritroso rispetto a quanto fatto nel paragrafo 2.2 possiamo esprimere esplicitamente il potenziale  $\Phi(r)$  in funzione della  $F(x)$ . Infatti dalla (2.11c), tenuto conto che per l'atomo neutro

$$\Phi(r_0) = 0 \quad (2.22)$$

abbiamo

$$\Phi(r) = \frac{eZ}{r} F(x) \quad (2.23)$$

Sostituendo la (2.21) nella (2.23), tenendo conto delle relazioni che legano la  $r$  e la  $x$  (2.11), possiamo ricavare l'andamento del potenziale per piccoli  $r$

$$\Phi(r) \simeq e \left( \frac{Z}{r} - 1.588 \frac{Z}{b} \right) \quad (2.24)$$

Osserviamo come questo potenziale dipenda da due termini. Il primo termine di tipo attrattivo va come  $\frac{Z}{r}$  e possiamo interpretarlo come l'effetto di attrazione che il nucleo esercita sugli elettroni. Il secondo termine è di tipo repulsivo e risulta proporzionale a  $Z^{4/3}$  e può essere interpretato come termine di repulsione dovuto alla presenza di altri elettroni. Per quel che riguarda l'andamento del potenziale per grandi  $r$  osserviamo, sostituendo l'approssimazione di Sommerfeld (2.20) nella (2.23), un andamento di questo tipo

$$\Phi(r) \simeq \frac{eZ}{r^4} \quad (2.25)$$

Per comprendere meglio i limiti di applicabilità del Modello di Thomas-Fermi è opportuno osservare gli andamenti della densità elettronica  $\rho(r)$ . Per farlo esplicitiamo la dipendenza della  $\rho$  dalla  $F(x)$ .

Dalla (2.11), tenendo conto della (2.22), abbiamo

$$e\Phi(r) = \frac{Ze^2 F(x)}{b x} \quad (2.26)$$

e inserendola nella (2.5a) ricaviamo

$$\rho(r) = \frac{Z}{4\pi b^3} \left( \frac{F(x)}{x} \right)^{3/2} \quad (2.27)$$

Come fatto per il potenziale andiamo ad analizzare il comportamento per  $r \rightarrow 0$  e per  $r \rightarrow \infty$ . Sostituendo l'espressione (2.21) nella (2.27) osserviamo il comportamento per  $r \rightarrow 0$  e risulta essere un comportamento divergente

$$\rho(r) \simeq \frac{Z}{b^3} \frac{1}{r^{3/2}} \quad \text{per } r \rightarrow 0 \quad (2.28)$$

Questo fatto mette in luce i limiti di questo Modello per piccoli valori di  $r$  in quanto ci si aspetterebbe un valore finito.

Sostituendo la (2.20) nella (2.27) possiamo osservare il comportamento per grandi  $r$  e abbiamo

$$\rho(r) \simeq \frac{Z}{b^3} \frac{1}{r^6} \quad (2.29)$$

che sovrastima il comportamento che ci si aspetterebbe, ovvero una decrescenza esponenziale.

Quanto visto per l'atomo neutro ci porta ad affermare che il Modello di Thomas-Fermi è applicabile nella regione intermedia della distanza  $r$ . Quindi risulta applicabile per stimare grandezze che dipendono dal comportamento medio degli elettroni come ad esempio l'energia dell'atomo che stimeremo nel prossimo capitolo.

### 2.2.2 Soluzione per ione positivo

A questo punto occupiamoci della soluzione relativa alla seconda tipologia (vedi Figura 1). Osserviamo che questo tipo di soluzione è caratterizzata dall'azzeramento della  $F(x)$  per valori finiti di  $x_0$  e, secondo quanto detto a inizio paragrafo, questo presuppone che  $F'(x_0)$  non può essere nullo. Inoltre dalla (2.15) deve valere anche la condizione

$$F'(x_0) < 0 \quad (2.30)$$

Definendo  $z = Z - N$ , riscriviamo la relazione (2.17) come

$$F'(x_0) = -\frac{z}{Zx_0} \quad (2.31)$$

dalla (2.30) deve valere la seguente condizione su  $z$

$$z > 0 \quad (2.32)$$

Questo ci porta a concludere che le soluzioni relative alla seconda tipologia di funzioni possono essere interpretate come relative alla descrizione di atomi ionizzati. In particolare si riferiscono ad atomi ionizzati positivamente con carica ionica netta pari a  $ze$  e raggio atomico pari a  $r_0 = bx_0$ .

## 2.3 Osservazioni di fine capitolo

Partendo dall'espressione dell'energia, approssimazione semi-classica, utilizzando l'energia di Fermi  $E_F$  e la densità elettronica  $\rho(r)$ , derivanti dalla statistica di Fermi-Dirac, e tramite l'equazione di Poisson per l'elettrostatica si è arrivati a definire l'equazione di Thomas-Fermi ed analizzarne le soluzioni. La prima osservazione riguarda la tipologia di sistemi che questo modello prova a descrivere. Infatti abbiamo visto come le soluzioni ammesse possono essere ricondotte a tre tipologie di sistemi fisici, atomi neutri, atomi legati in un cristallo e atomi ionizzati positivamente ma non ammette soluzioni per quanto riguarda ioni negativi. Inoltre si è osservato come il modello di Thomas-Fermi abbia dei limiti di applicabilità, nella fattispecie per quanto riguarda piccoli e grandi

valori di  $r$ . Possiamo altresì osservare come l'approccio statistico possa essere la causa di questo, in quanto l'ordine di grandezza di  $N \simeq Z \simeq 10^2$  non risulta essere abbastanza grande da consentire una trattazione statistica se non rinunciando all'accuratezza del modello. Queste considerazioni ci portano ad affermare che attraverso questo modello si potrebbero stimare grandezze dipendenti dal comportamento medio degli elettroni.

### 3 Energia dell'atomo neutro di Thomas-Fermi

In questo capitolo si darà una stima dell'energia associata agli elettroni in un atomo neutro attraverso i risultati dei due capitoli precedenti. Partiamo col definire l'energia totale  $E_{tot}$ . Possiamo osservare che l'energia totale sarà data dalla somma di tre contributi

$$E_{tot} = E_{cin} + E_{pot}^1 + E_{pot}^2 \quad (3.1)$$

ovvero avremo l'energia cinetica totale  $E_{cin}$  associata agli elettroni, l'energia potenziale  $E_{pot}^1$  dovuta dall'interazione elettrostatica tra elettrone-nucleo e l'energia potenziale  $E_{pot}^2$  che tiene conto dell'interazione repulsiva elettrone-elettrone.

Nel Capitolo 1 si è calcolata l'energia cinetica media  $\bar{E}$  (1.14) associata agli elettroni di un gas Fermionico. Attraverso la (1.11) possiamo riscrivere l'energia cinetica media in funzione della densità elettronica  $\rho$

$$\bar{E} = \frac{3}{5}E_F = \frac{3\hbar^2}{10m}(3\pi^2)^{2/3}\rho(r)^{2/3} \quad (3.2)$$

Posto  $\chi = \frac{3\hbar^2}{10m}(3\pi^2)^{2/3}$  possiamo esprimere l'energia cinetica totale  $E_{cin}$  attraverso il seguente integrale di volume

$$\begin{aligned} E_{cin} &= \int \rho(r)\bar{E}(r)d\tau \\ &= \chi \int \rho(r)^{5/3}d\tau \end{aligned} \quad (3.3)$$

I contributi dovuti alle interazioni coulombiane tra elettrone-nucleo e elettrone-elettrone possiamo esprimerle, dalla teoria elettrostatica, come

$$E_{pot}^1 = -Ze^2 \int \frac{\rho(r)}{r}d\tau \quad \text{elettrone-nucleo} \quad (3.4)$$

$$E_{pot}^2 = \frac{1}{2}e^2 \int \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}d\tau d\tau' \quad \text{elettrone-elettrone}$$

A questo punto riscriviamo la (3.1) attraverso le definizioni dei tre contributi

$$\begin{aligned} E_{tot} &= \chi \int \rho(r)^{5/3}d\tau - Ze^2 \int \frac{\rho(r)}{r}d\tau + \frac{1}{2}e^2 \int \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}d\tau d\tau' \\ &= \int d\tau \left[ \chi\rho(r)^{5/3} - Ze^2\frac{\rho(r)}{r} + \frac{1}{2}e^2 \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}d\tau' \right] \end{aligned} \quad (3.5)$$

e indichiamo il termine tra parentesi quadre con  $\eta$

$$\eta = \chi\rho(r)^{5/3} - Ze^2\frac{\rho(r)}{r} + \frac{1}{2}e^2 \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\tau' \quad (3.6)$$

quindi

$$E_{tot} = \int \eta d\tau \quad (3.7)$$

Ora, volendo studiare il sistema nella configurazione stabile di minima energia, impostiamo il problema di minimizzazione dell'energia  $E_{tot}(\rho(r))$ . Trattandosi di un atomo neutro imponiamo la condizione di "normalizzazione" della  $\rho(r)$  richiedendo

$$Z - \int \rho(r)\tau = 0 \quad (3.8)$$

ovvero richiedere che il numero totale di elettroni sia uguale a quello dei protoni.

A questo punto procediamo al calcolo del minimo del funzionale dell'energia totale tramite il metodo variazionale assumendo la (3.8) come vincolo. Introducendo il moltiplicatore di Lagrange  $\lambda$  il problema consiste nel calcolare

$$\delta \int (\eta + \lambda\rho(r)) d\tau = 0 \quad (3.9)$$

Sostituendo la (3.6) nell'equazione abbiamo

$$\int \delta\rho(r) \left[ \frac{5}{3}\chi\rho(r)^{2/3} - \frac{Ze^2}{r} + \lambda + e^2 \int \frac{\rho(r')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\tau' \right] d\tau = 0 \quad (3.10)$$

condizione realizzata se il termine dentro le parentesi quadre si annulla

$$\frac{5}{3}\chi\rho(r)^{2/3} - \frac{Ze^2}{r} + \lambda + e^2 \int \frac{\rho(r')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\tau' = 0 \quad (3.11)$$

Per quanto riguarda l'integrale in  $d\tau'$  è possibile, data  $\rho$  dipendente solo da  $r$  e non dalla direzione di  $\vec{r}$ , simmetria sferica, ricondurlo a questa forma

$$\int \frac{\rho(r')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\tau' = \frac{4\pi}{r} \int_0^r r'^2 \rho(r') dr' + 4\pi \int_r^\infty r' \rho(r') dr' \quad (3.12)$$

infatti

$$\int \frac{\rho(r')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\tau' = \int_0^\infty r'^2 \rho(r') dr' \int_0^{2\pi} d\pi \int_0^\pi \frac{\sin \theta}{[r^2 + r'^2 - 2rr' \cos \theta]^{1/2}} d\theta \quad (3.13)$$

cambio variabile  $\cos \theta = y$  abbiamo che

$$\begin{aligned} \int_0^\pi \frac{\sin \theta}{[r^2 + r'^2 - 2rr' \cos(\theta)]^{1/2}} d\theta &= \int_{-1}^1 [r^2 + r'^2 - 2rr'y]^{-1/2} dy \\ &= -\frac{1}{rr'} \left[ (r^2 + r'^2 - 2rr'y)^{1/2} \right]_{-1}^1 = \frac{1}{rr'} [r + r' - |r - r'|] \end{aligned} \quad (3.14)$$

Da cui

$$\begin{aligned} \int \frac{\rho(r')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\tau' &= 2\pi \int_0^\infty \frac{r'}{r} [r + r' - |r - r'|] \rho(r') dr' \\ &= \frac{4\pi}{r} \int_{r' < r} r'^2 \rho(r') dr' + 4\pi \int_{r' > r} r' \rho(r') dr' \end{aligned} \quad (3.15)$$

e sostituendola nella (3.11) la  $\rho(r)$  che minimizza l'energia deve soddisfare questa equazione

$$\frac{5}{3} \chi \rho(r)^{2/3} - \frac{Ze^2}{r} + \lambda + \frac{4\pi}{r} e^2 \int_0^r r'^2 \rho(r') dr' + 4\pi e^2 \int_r^\infty r' \rho(r') dr' = 0 \quad (3.16)$$

Differenziando rispetto ad  $r$  la (3.16) abbiamo

$$\frac{10}{9} \chi \rho(r)^{-\frac{1}{3}} \frac{d\rho(r)}{dr} + \frac{Ze^2}{r^2} - \frac{4\pi e^2}{r^2} \int_0^r r'^2 \rho(r') dr' = 0 \quad (3.17)$$

Possiamo compiere un' ulteriore semplificazione moltiplicando per  $r^2$  e differenziando per una seconda volta rispetto ad  $r$

$$\frac{d}{dr} \left( \frac{10}{9} \chi r^2 \rho(r)^{-\frac{1}{3}} \frac{d\rho(r)}{dr} + Ze^2 - 4\pi e^2 \int_0^r r'^2 \rho(r') dr' \right) = 0 \quad (3.18)$$

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

quindi

$$\frac{10}{9} \frac{\chi}{e r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \rho(r)^{-\frac{1}{3}} \frac{d\rho(r)}{dr} \right) = 4\pi e \rho(r) \quad (3.19)$$

che corrisponde all'equazione di Thomas-Fermi. Infatti dalla (2.5a) abbiamo

$$\rho(r) = K\Phi(r)^{3/2}$$

$$K = \frac{1}{3\pi^2} \left( \frac{2me}{\hbar^2} \right)^{3/2} \quad (3.20)$$

sostituendo nel membro destro della (3.19) abbiamo

$$\begin{aligned} \frac{10}{9} \frac{\chi}{er^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \rho(r)^{-\frac{1}{3}} \frac{d\rho(r)}{dr} \right) &= \frac{10}{9} \frac{\chi}{er^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 K^{-\frac{1}{3}} \Phi^{-\frac{1}{2}} \frac{3}{2} K \Phi^{\frac{1}{2}} \Phi' \right) \\ &= \frac{5}{3} K^{\frac{2}{3}} \frac{\chi}{er^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \Phi' \right) = \frac{5}{3} K^{\frac{2}{3}} \frac{\chi}{er} (2\Phi' + r\Phi'') \\ &= \frac{1}{r} (2\Phi' + r\Phi'') \end{aligned} \quad (3.21)$$

Dato che

$$\nabla^2 \Phi = \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \Phi' \right) = \frac{1}{r^2} (2r\Phi' + r^2\Phi'') = \frac{1}{r} (2\Phi' + r\Phi'') \quad (3.22)$$

allora la (3.19) diventa l'equazione di Thomas-Fermi

$$\nabla^2 \Phi(r) = \frac{4e}{3\pi} \left( \frac{2me}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \Phi(r)^{\frac{3}{2}} \quad (3.23)$$

A questo punto possiamo procedere al calcolo dell'energia totale. Risulta conveniente porre

$$C = \frac{4e}{3\pi} \left( \frac{2me}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (3.24)$$

possiamo riscrivere la  $\rho(r)$  in termini di potenze o del Laplaciano di  $\Phi(r)$

$$\rho(r) = \frac{1}{4\pi e} \nabla^2 \Phi(r) \quad o \quad \rho(r) = \frac{C}{4\pi e} \Phi(r)^{3/2} \quad (3.25)$$

Questo ci consente di riscrivere i contributi all'energia (3.3 e 3.4) in termini di  $\Phi(r)$  come

$$\begin{aligned}
E_{cin} &= \frac{3}{20\pi} \int \Phi(r) \nabla^2 \Phi(r) d\tau \\
E_{pot}^1 &= -\frac{Ze}{4\pi} \int \frac{\nabla^2 \Phi(r)}{r} d\tau \\
E_{pot}^2 &= \frac{1}{32\pi^2} \int \int \frac{\nabla^2 \Phi(r) \nabla'^2 \Phi(r')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\tau d\tau'
\end{aligned} \tag{3.26}$$

Come fatto nel capitolo 2, eq. (2.11), è conveniente eseguire la seguente sostituzione che ci permetterà di riscrivere l'energia in termini della funzione universale  $F(x)$ . Poniamo quindi

$$\begin{aligned}
F(r) &= \frac{r\Phi(r)}{Ze} \\
\nabla^2 \Phi(r) &= \frac{Ze}{r} F''(r)
\end{aligned} \tag{3.27}$$

Data la simmetria sferica del potenziale elettrostatico gli integrali di volume in  $d\tau$  posso essere riscritti come integrali sul raggio  $4\pi r^2 dr$ . Detto questo sostituiamo la (3.27) nella (3.26). Per quel che riguarda  $E_{cin}$  abbiamo

$$\begin{aligned}
E_{cin} &= \frac{3}{20\pi} \int \frac{Ze}{r} F(r) \frac{Ze}{r} F''(r) d\tau = \frac{3}{20\pi} \int_0^\infty \frac{Ze}{r} F(r) \frac{Ze}{r} F''(r) 4\pi r^2 dr \\
&= \frac{3}{5} Z^2 e^2 \int_0^\infty F(r) F''(r) dr
\end{aligned} \tag{3.28}$$

integrando per parti e dato che  $\Phi(r) \rightarrow 0$  per  $r \rightarrow \infty$  si ha

$$E_{cin} = \frac{3}{5} Z^2 e^2 \left[ -F(0)F'(0) - \int_0^\infty F'^2(r) dr \right] \tag{3.29}$$

Calcoliamo ora  $E_{pot}^1$

$$E_{pot}^1 = -\frac{Ze}{4\pi} \int_0^\infty \frac{Ze}{4\pi r^2} F''(r) 4\pi r^2 dr = -Z^2 e^2 \int_0^\infty F''(r) dr \tag{3.30}$$

quindi

$$E_{pot}^1 = Z^2 e^2 F'(0) \quad (3.31)$$

Per il calcolo del termine  $E_{pot}^2$  partiamo con il valutare l'integrale interno in  $d\tau'$  (vedi 3.12)

$$\begin{aligned} I(r) &= \frac{1}{4\pi} \int \frac{\nabla'^2 \Phi(r')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\tau' = \frac{1}{r} \int_0^r r'^2 \nabla'^2 \Phi(r') dr' + \int_r^\infty r' \nabla'^2 \Phi(r') dr' \\ &= \frac{Ze}{r} \int_0^r r' F''(r') dr' + Ze \int_r^\infty F''(r') dr' \end{aligned} \quad (3.32)$$

$$= \frac{Ze}{r} \left( \left[ r F'(r) \right]_0^r - \left[ F(r') \right]_0^r \right) + Ze \left[ F'(r') \right]_r^\infty$$

si è osservato nel capitolo 2, per l'atomo neutro, che al tendere di  $r \rightarrow \infty$  sia la  $F(r)$  che la  $F'(r)$  tendono a 0. Quindi

$$I(r) = \frac{Ze}{r} \left( F(0) - F(r) \right) \quad (3.33)$$

A questo punto calcoliamo la  $E_{pot}^2$

$$\begin{aligned} E_{pot}^2 &= \frac{1}{8\pi} \int I(r) \nabla^2 \Phi(r) d\tau = \frac{Z^2 e^2}{2} \int_0^\infty \left[ F(0) - F(r) \right] F''(r) dr \\ &= \frac{Z^2 e^2}{2} \left[ F(0) \left[ F'(r) \right]_0^\infty - \left[ F(r) F'(r) \right]_0^\infty + \int_0^\infty F'^2(r) dr \right] \end{aligned} \quad (3.34)$$

quindi

$$E_{pot}^2 = \frac{Z^2 e^2}{2} \int_0^\infty F'^2(r) dr \quad (3.35)$$

A questo punto risulta conveniente eseguire il riscaldamento della variabile  $r$  come fatto nella (2.11)

$$x = \frac{r}{b} \quad (3.36)$$

richiamiamo inoltre alcuni risultati relativi alla funzione universale  $F(x)$ . Dalla (2.21) si è osservato l'andamento per piccoli valori di  $x$

$$F(x) \simeq 1 - \alpha x \quad \text{con} \quad \alpha = 1.588 \quad (3.37)$$

questo ci porta a esplicitare i seguenti valori di  $F$  necessari al calcolo dei contributi all'energia. Ovvero

$$F(0) = 1 \quad F'(0) = -\alpha \quad (3.38)$$

Possiamo a questo punto riscrivere i termini di energia come segue

$$E_{cin} = \frac{3}{5} \frac{Z^2 e^2}{b} (\alpha - \beta)$$

$$E_{pot}^1 = -\frac{Z^2 e^2}{b} \alpha \quad \text{con} \quad \beta = \int_0^\infty F'^2(r) dr \quad (3.39)$$

$$E_{pot}^2 = \frac{1}{2} \frac{Z^2 e^2}{b} \beta$$

dove  $\beta$  dipende solo dalla funzione universale  $F(x)$  e per l'atomo neutro vale

$$\beta = \int_0^\infty F'^2(r) dr = 0.454 \quad (3.40)$$

Possiamo infine esplicitare l'energia totale inserendo i tre contributi nella (3.1). Abbiamo

$$E_{tot} = -\frac{Z^2 e^2}{b} \left( \frac{2}{5} \alpha + \frac{1}{10} \beta \right) \quad (3.41)$$

sostituendo il valore delle costanti troviamo il seguente valore numerico

$$E_{tot} = -20.93 Z^{\frac{7}{3}} eV \quad (3.42)$$

## A Limite semi-classico

L'ipotesi di Limite Semi-Classico permette una trattazione approssimata del problema quantistico a cui è sottoposto il nostro sistema che sostanzialmente ci permette di trattarlo in maniera classica. Ovvero osserveremo come sotto determinate ipotesi potremmo descrivere il sistema attraverso l'equazione di conservazione dell'energia.

$$E = \frac{p^2}{2m} + U \quad (\text{A.1})$$

Ricaviamo ora quali condizioni devono essere soddisfatte affinché possiamo descrivere il sistema in questi termini. Consideriamo per semplicità il caso unidimensionale indipendente dal tempo. L'equazione di Scroedinger è

$$\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_x^2 \psi(x) + (E - U)\psi(x) = 0 \quad (\text{A.2})$$

e sostituiamo

$$\psi(x) = e^{\frac{i}{\hbar}\sigma(x)} \quad (\text{A.3})$$

Abbiamo che

$$\begin{aligned} \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_x^2 \left( e^{\frac{i}{\hbar}\sigma(x)} \right) &= \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_x \left( \frac{i}{\hbar} e^{\frac{i}{\hbar}\sigma(x)} \sigma'(x) \right) = \\ &= \frac{\hbar^2}{2m} \left( -\frac{1}{\hbar^2} e^{\frac{i}{\hbar}\sigma(x)} \sigma'^2(x) + \frac{i}{\hbar} e^{\frac{i}{\hbar}\sigma(x)} \sigma''(x) \right) = \\ &= e^{\frac{i}{\hbar}\sigma(x)} \left( -\frac{1}{2m} \sigma'^2(x) + \frac{i\hbar}{2m} \sigma''(x) \right) = \\ &= e^{\frac{i}{\hbar}\sigma(x)} (U - E) \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

Da cui abbiamo la seguente equazione per  $\sigma(x)$

$$\frac{1}{2m} \sigma'^2(x) - \frac{i\hbar}{2m} \sigma''(x) = E - U \quad (\text{A.5})$$

Osserviamo che se il rapporto

$$\hbar |\sigma''(x) / \sigma'^2(x)| \ll 1 \quad (\text{A.6})$$

allora l'equazione(17) si trasforma nelle seguente forma approssimata

$$\frac{1}{2m} \sigma'^2(x) = E - U \quad (\text{A.7})$$

osservando che  $\sigma'(x)$  tende a rappresentare il significato classica di impulso  $p$ .

$$\sigma'(x) = \sqrt{2m(E - U)} = p \quad (\text{A.8})$$

Dalle osservazioni fatte possiamo determinare quali condizioni devo essere verificate affinché il nostro sistema possa essere trattato classicamente. Ovvero

$$1 \gg \hbar \left| \frac{\sigma''(x)}{\sigma'^2(x)} \right| = \hbar \left| \frac{d}{dx} \frac{1}{\sigma'(x)} \right| \approx \hbar \left| \frac{d}{dx} \frac{1}{p} \right| = \hbar \left| \frac{p'}{p} \right| = \hbar \left| \frac{mU'}{p^3} \right| \quad (\text{A.9})$$

Si è arrivati a definire sotto quali condizioni è applicabile il Limite Semi-Classico

$$\hbar \left| \frac{mU'}{p^3} \right| \ll 1 \quad (\text{A.10})$$

Come si osserva dalla condizione di applicabilità questo metodo non sussiste per valori piccoli di  $p$  ma nel caso di un gas fermionico, composto da un numero  $N$  grande di particelle, si è osserva, dato che le modalità di riempimento dei livelli energetici sono dettate dal principio di esclusione, che gran parte dei fermioni risiedono in livelli energetici corrispondenti a valori grandi del numero quantico principale  $n$  perciò a grandi valori di  $p$ .

## Riferimenti bibliografici

- [1] Lev D. Landau, Evgenij M. Lifshits (1994) Meccanica Quantistica, teoria non relativistica, Editori Riuniti, Roma
- [2] S. Flügge (1994) Practical Quantum Mechanics, Springer, New York.
- [3] B. H. Bransden, C. J. Joachain (1963) Physics of atoms and molecules, J. Wiley, New York.