

introduzione

Vogliamo costruire un potenziale centrale medio da sostituire al potenziale coulombiano del modello a particelle non interagenti (vedi potenziale medio autoconsistente).

Il metodo di Thomas - Fermi è basato su considerazioni semiclassiche.

L'aspetto prettamente quantistico è che, essendo gli elettroni dei fermioni, esiste una *relazione tra il numero di elettroni presenti nell'atomo e la massima energia che essi possono raggiungere*, quando il sistema si trova nello stato fondamentale.

Quindi, conoscendo lo spettro dell'energia (quali sono i livelli energetici possibili), gli elettroni li riempiono, e dato il numero di elettroni, conosco l'energia massima occupata.

• Gas di particelle in una scatola •

Vogliamo studiare il sistema costituito da N elettroni liberi, ma chiusi in una scatola, quindi con la condizione al contorno che la loro funzione d'onda si annulla sui bordi della scatola.

Supponiamo che la scatola sia di forma cubica di lato L .

L'Hamiltoniana degli elettroni nella scatola è solo l'energia cinetica (particella libera).

L'equazione di Schrödinger corrispondente in una dimensione è

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) = E_x \psi(x)$$

$$\frac{d^2}{dx^2} \psi(x) = -\frac{2mE_x}{\hbar^2} \psi(x)$$

equazione algebrica associata

$$Y^2 = -\frac{2mE_x}{\hbar^2} ; \quad Y = i k_x$$

dove

$$k_x = \sqrt{\frac{2mE_x}{\hbar^2}}$$

dunque le autofunzioni sono

$$\psi(x) = A e^{ik_x x} + B e^{-ik_x x}$$

che è meglio scrivere nella forma trigonometrica (vedi)

$$\psi(x) = A \sin k_x x + B \cos k_x x.$$

Imponiamo ora le condizioni al contorno.

$$\psi(0) = 0 \quad B = 0$$

mentre l'altra

$$\psi(L) = 0$$

$$A \sin k_x L = 0 \quad k_x L = n_x$$

$$k_x = \frac{n_x}{L}$$

$$\psi(x) = A \sin \frac{n_x}{L} x.$$

Invece per gli autovalori (guardando la relazione di dispersione)

$$k_x = \sqrt{\frac{2mE_x}{\hbar^2}} \quad \text{fi} \quad E_{n_x} = \frac{\hbar^2 \left(\frac{n_x}{L}\right)^2}{2m} = \frac{\hbar^2 n_x^2}{2mL^2}.$$

Un risultato analogo si avrà sulle altre due dimensioni, e le autofunzioni dell'Hamiltoniana complessiva saranno il prodotto delle tre :

$$\psi(x, y, z) = C \sin \frac{n_x}{L} x \sin \frac{n_y}{L} y \sin \frac{n_z}{L} z$$

dove C è una costante di normalizzazione.

In ciascuno di questi stati posso mettere una coppia di elettroni con spin opposto.

Gli autovalori saranno invece la somma dei tre autovalori :

$$E_n = \frac{S^2}{2mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = \frac{S^2}{2mL^2} n^2$$

dove abbiamo posto

$$n \equiv \sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2}.$$

Da qui vediamo che nasce una degenerazione, poiché ci sono più terne di valori n_x, n_y, n_z , e quindi più autostati, che corrispondono allo stesso autovalore dell'energia. Notiamo che se prendo due autofunzioni che differiscono per il segno di un ' n_i ', queste differiscono appunto per un segno, che è una fase, e quindi descrivono lo stesso stato. In conseguenza di ciò posso limitarmi ai valori positivi di n_x, n_y e n_z .

Numero di stati ed energia

Vogliamo arrivare a determinare la *densità di stati rispetto all'energia*. (legami con la meccanica statistica)

Vogliamo cioè trovare quanti stati ci sono nell'intervallo di energia unitario. Questa quantità dipenderà dall'energia, quindi la scriviamo

$$D(E).$$

La quantità di stati che hanno energia compresa tra E e $E+dE$ sarà data da

$$D(E) dE.$$

Possiamo ottenere questa funzione con un metodo 'grafico'.

Ad ogni energia corrisponde un valore di $n = (n_x + n_y + n_z)^{1/2}$.

Se metto su tre assi di uno spazio a tre dimensioni i valori (discreti) di n_x, n_y e n_z , ottengo un reticolo tridimensionale, in cui ogni punto rappresenta uno stato.

Poiché mi interessano solo i valori positivi mi limito al primo ottante.

Se l'energia è abbastanza grande, facciamo un errore piccolo nel considerare questo reticolo come continuo.

Poiché in questo spazio la quantità

$$n \equiv \sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2}$$

rappresenta la distanza dall'origine, la ricerca della funzione 'densità di stati rispetto all'energia' si può tradurre nel calcolare quanti punti del reticolo cadono, nel primo ottante, all'interno di una corona sferica di raggio n e $n+dn$.

Poiché inoltre c'è uno 'stato' per ogni unità di volume (un cubetto di spigolo unitario comprende un solo 'punto' del reticolo), basterà calcolare il volume di questa corona sferica (ricordiamo che il raggio di una corona sferica di raggi r e $r+dr$ è $4\pi r^2 dr$):

$$D(n) dn = 2 \frac{1}{8} 4 n^2 dn = n^2 dn$$

(densità di stati con energia compresa tra E_n e E_n+dE , in funzione del numero quantico n)

dove abbiamo aggiunto un fattore **2** perché in ogni stato ci possono essere due elettroni con spin opposto.

Vogliamo ora esplicitare la dependenza di questa quantità dall'energia :

$$E_n = \frac{S^2}{2 m L^2} n^2$$

da cui

$$n = \left(\frac{2 m L^2 E}{S^2} \right)^{\frac{1}{2}} ; \quad dn = \frac{1}{2} \left(\frac{2 m L^2}{S^2} \right)^{\frac{1}{2}} E^{-\frac{1}{2}} dE$$

e dunque la **densità degli stati rispetto all'energia** risulta

$$\begin{aligned} D(E) dE &= \frac{1}{2} \left(\frac{2m L^2}{S^2} \right) E \left(\frac{2m L^2}{S^2} \right)^{\frac{1}{2}} E^{-\frac{1}{2}} dE \\ &= \frac{1}{2} \left(\frac{2m L^2}{S^2} \right)^{\frac{3}{2}} E^{\frac{1}{2}} dE \\ &= \frac{1}{2} \left(\frac{1}{S^2} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{2m}{S^2} \right)^{\frac{3}{2}} (L^2)^{\frac{3}{2}} E^{\frac{1}{2}} dE \end{aligned}$$

posto $L^3 = V$ (volume della scatola) si ha

$$\boxed{D(E) dE = \frac{1}{2} \left(\frac{2m}{S^2} \right)^{\frac{3}{2}} V E^{\frac{1}{2}} dE} \quad (\text{densità degli stati rispetto all'energia}).$$

Si dimostra che questo risultato è indipendente dalla forma della scatola, e quindi non vale solo nella nostra ipotesi di scatola cubica, a patto che :

(Marigliano) la densità spaziale di stati resti costante.

(Bransden) le dimensioni lineari della scatola sono maggiori della lunghezza d'onda degli

elettroni.

Energia di Fermi

Ora che ci siamo procurati la densità di stati rispetto all'energia, possiamo trovare una quantità molto importante : **la massima energia raggiunta dagli elettroni** quando il sistema sta nello stato fondamentale.

In altre parole, se il sistema sta nello stato fondamentale (minima energia (che è solo energia cinetica) : stiamo allo zero assoluto) qual'è l'energia dell'elettrone (o degli elettroni) con energia massima?.

Possiamo trovare l'energia di Fermi supponendo noto il numero totale di elettroni presenti nel gas (numero di moli per numero di Avogadro).

Infatti tale numero totale si può scrivere come integrale della densità di stati $D(E)$ integrata tra zero e l'energia di Fermi incognita :

$$\int_0^{E_F} D(E) dE = N$$

(qui sotto c'è anche l'ipotesi di stare allo zero assoluto (liv. fond.) e quindi ogni livello permesso è occupato da un elettrone)

$$\frac{1}{2} \left(\frac{2m}{S^2} \right)^{\frac{3}{2}} V \int_0^{E_F} E^{\frac{1}{2}} dE = \frac{1}{2} \left(\frac{2m}{S^2} \right)^{\frac{3}{2}} V \left[\frac{2}{3} E^{\frac{3}{2}} \right]_0^{E_F} = \frac{1}{3} \left(\frac{2m}{S^2} \right)^{\frac{3}{2}} V E_F^{\frac{3}{2}} = N$$

da cui

$$E_F^{\frac{3}{2}} = 3 \frac{N}{V} \left(\frac{S^2}{2m} \right)^{\frac{3}{2}};$$

posto

$$\frac{N}{V} \quad (\text{densità spaziale degli stati}).$$

otteniamo l'espressione della **densità spaziale di stati in funzione dell'energia di Fermi** :

$$\boxed{= \frac{1}{3} \left(\frac{2m}{S^2} \right)^{\frac{3}{2}} E_F^{\frac{3}{2}}} \quad (\text{densità spaziale di stati in funzione dell'energia di Fermi}).$$

Consideriamo ora un atomo o ione con molti elettroni.

Vogliamo studiare questo sistema modellizzandolo come un gas di particelle classiche indipendenti immerse in un potenziale centrale $V(r)$ che le trattiene intorno al nucleo.

Questo potenziale centrale è il potenziale centrale medio autoconsistente introdotto in precedenza (vedi) e tiene conto del potenziale del nucleo e della parte a simmetria sferica del potenziale di interazione con gli altri elettroni.

Supponiamo che le particelle (elettroni) siano abbastanza numerose, in modo che le regioni in cui il potenziale è pressoché costante siano 'popolate' da un numero sufficiente di particelle da poterle trattare col modello di gas di particelle appena sviluppato.

Per ogni intervallo ci saranno dei valori diversi di E_F , e quindi di $r(E_F)$.

In altre parole queste quantità dipendono ora da r .

L'energia totale di un singolo elettrone (particella classica) è la somma di energia cinetica ed energia potenziale :

$$\begin{aligned} h_i &= T + V(r) \\ &= T - e \quad (r) \end{aligned}$$

dove abbiamo scritto l'energia potenziale in termini del potenziale elettrostatico, esplicitando la carica (negativa) dell'elettrone (qui $e = |e^-|$).

L'energia di Fermi per definizione la troviamo come la parte di energia cinetica dell'energia totale massima che possono raggiungere gli elettroni (nello stato fondamentale del sistema) :

$$E_{\max} = E_F(r) - e \quad (r)$$

(Nota : (da un colloquio col prof del 25/10/1999) scrivendo l'energia totale come somma di energia cinetica ed energia potenziale è un punto di vista **prettamente classico** (quantisticamente l'energia è data dallo spettro dell'Hamiltoniana, e non si distingue tra cinetica e potenziale). Invece il risultato di scrivere la densità degli elettroni in funzione dell'energia massima è un risultato **prettamente quantistico**, basato sul comportamento fermionico degli elettroni (princ. di esclusione di Pauli; riempimento dei livelli energetici disponibili))

Altra nota mia : l'energia massima E_{\max} deve essere negativa, perché l'elettrone rimane legato (ricorda che stiamo allo zero assoluto, e abbiamo posto come zero dell'energia l'energia di un elettrone libero).

L'energia massima che può assumere un elettrone non può dipendere da r . Infatti stiamo per ipotesi in uno stato di equilibrio (stato stazionario) e se l'energia totale non fosse la stessa in ogni punto, gli elettroni tenderebbero a portarsi nelle zone in cui è più bassa, facendola diminuire (variare); dunque non sarebbe uno stato stazionario.

- Densità di carica

Ciò posto, scriviamo la densità spaziale di stati r in funzione dell'energia di Fermi, e in essa

scriviamo l'energia di Fermi come la differenza 'energia massima meno energia potenziale' (ricordiamo che quest'ultima ha, per come è definita, un segno meno d'avanti) :

$$= \frac{1}{3^{1/2}} \left(\frac{2m}{S^2} \right)^{3/2} [E_F(r)]^{3/2} = \frac{1}{3^{1/2}} \left(\frac{2m}{S^2} \right)^{3/2} [E_{\max} - V(r)]^{3/2}.$$

Insieme di definizione

Facciamo ora delle **considerazioni sui segni** :

- $V(r)$ è l'energia potenziale 'totale', che tiene conto della carica del nucleo e degli elettroni, ed è una funzione incognita del raggio.
- L'energia di Fermi è un'energia cinetica, e dunque non può essere negativa.
- Abbiamo posto $E_F(r) = E_{\max} - V(r)$.

Poiché $V(r)$ è una funzione incognita, dobbiamo imporre come condizione che l'energia di Fermi sia positiva, e questo lo si può fare imponendo che la densità di stati sia nulla per r tali che $E_F < 0$:

$$= \begin{cases} \frac{1}{3^{1/2}} \left(\frac{2m}{S^2} \right)^{3/2} [E_{\max} - V(r)]^{3/2} & \text{se } [E_{\max} - V(r)] > 0 \\ 0 & \text{se } [E_{\max} - V(r)] < 0 \end{cases}$$

Per esprimere tutto ciò in maniera più semplice (e per passare dalle dimensioni di un'energia alle dimensioni di un potenziale elettrostatico (energia per unità di carica)) poniamo

$$V(r) = -\frac{E_{\max}}{e} \left(\frac{r}{r_0} \right)^2 \quad ; \quad E_F(r) = \left[E_{\max} - \frac{E_{\max}}{e} \left(\frac{r}{r_0} \right)^2 \right] = \frac{E_F}{e}.$$

Ciò posto le condizioni da richiedere sono :

$$= \begin{cases} \frac{1}{3^{1/2}} \left(\frac{2m}{S^2} \right)^{3/2} [e V(r)]^{3/2} & \text{per } r: V(r) > 0 \\ 0 & \text{per } r: V(r) \leq 0 \end{cases}$$

(?) sia il libro che il prof mettono l'uguale insieme al maggiore, anziché al minore. Ma non si è detto che quando $V(r) = 0$ la densità deve essere zero?

Infine notiamo che nello stato fondamentale, in cui tutti gli stati disponibili sono occupati, $\rho(r)$ rappresenta la distribuzione spaziale di elettroni. Dunque se moltiplico tale distribuzione spaziale di elettroni per la carica di un elettrone ottengo una **densità di carica** :

$\epsilon(r)$.

- Potenziale elettrostatico

A questo punto facciamo delle **considerazioni** 'semiclassiche' di tipo elettrostatico :

a) (considerazione emersa da un colloquio col prof del 25/10/1999) la $\epsilon(r)$ è come abbiamo visto l'energia di Fermi diviso la carica dell'elettrone, e dunque si tratta di un'energia cinetica (per unità di carica). Ma se teniamo presente che l'energia totale è una costante, possiamo 'confondere' la $\epsilon(r)$ con il potenziale elettrostatico (tra l'altro possiamo riscrivere l'energia ponendo $E_{\max} = 0$ in modo che la $\epsilon(r)$ e il potenziale siano uguali (a meno di un segno?)). D'altra parte, in fisica dello stato solido, si trattano anche casi in cui il sistema non è nello stato fondamentale (zero assoluto) e dunque l'energia totale non è nemmeno una costante; è una funzione nota. Anche in questo caso, si può 'confondere' $\epsilon(r)$ e potenziale elettrostatico, in quanto differiscono per una funzione nota.

Insomma, non bisogna fissarsi troppo : la $\epsilon(r)$ può essere vista come il potenziale elettrostatico in cui sono immersi gli elettroni.

aggiunta mia : ci apprestiamo a impostare un'equazione di Laplace, $\nabla^2 \phi = -\rho / \epsilon_0$. Consideriamo che la densità la scriviamo in funzione dell'energia di Fermi, e che tra questa e l'energia potenziale c'è solo una costante additiva (l'energia totale), e per ottenere poi il potenziale elettrostatico dall'energia potenziale, basta dividere per la carica dell'elettrone, mentre al primo membro dell'equazione di Laplace c'è proprio il potenziale. Dunque l'equazione di Laplace diventerà un'equazione differenziale nella funzione 'potenziale elettrostatico'. Quindi poiché la soluzione di un'equazione differenziale è nota a meno di una costante, fa poca differenza se usiamo l'energia potenziale o l'energia cinetica (energia di Fermi). Solo che la costante è moltiplicativa, e non additiva come nel nostro caso...

b) il potenziale $F(r)$ è il potenziale (essenzialmente) elettrostatico in cui sono immersi gli elettroni. In altre parole si tratta del potenziale che si trova nella regione attorno al nucleo, fino ad una certa distanza (in linea di principio, fino all').

Le cariche presenti, e che quindi generano questo campo, sono nucleo ed elettroni (tutti gli elettroni). Dunque questo non è il potenziale di cui risente un elettrone, cioè quello generato da nucleo e tutti gli altri elettroni meno lui.

Allora questo non deve essere confuso col potenziale centrale medio (che ricordiamo è un modo per avere modello a particelle indipendenti che però tenga conto dell'interazione con gli altri elettroni)!

- Equazione di Laplace

Abbiamo un potenziale elettrostatico, abbiamo una densità di carica, dunque possiamo impostare un' **equazione di Laplace** :

$$\nabla^2 \phi(r) = -\rho(r) / \epsilon_0 \quad (\text{equazione di Laplace})$$

(nota che nelle unità di Gauss $\epsilon_0 = 1$ $(1/\epsilon_0 = 4\pi)$).

(altra cosa emersa dal colloquio col prof. (dice che lui l'ha detta a lezione) : si può arrivare alla stessa

equazione per un'altra via, e cioè considerando l'energia di Fermi come un **funzionale della densità di carica** e scrivere l'energia totale come somma di questo funzionale e dell'energia potenziale. Imponendo che tale energia sia minima si ottiene l'equazione di Laplace, e dunque "c'è qualcosa di più profondo della sola elettrostatica sotto le equazioni di Thomas-Fermi")

Poiché il potenziale dipende solo dal modulo del vettore posizione, possiamo rimpiazzare il laplaciano con la sola sua parte radiale in coordinate sferiche

$$\frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} [r \psi(r)] = 4 \pi e \psi(r)$$

Sostituendo l'espressione della densità di stati trovata prima si ha

$$\begin{cases} \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} [r \psi(r)] = \frac{4 \pi e}{3} \left(\frac{2m}{S^2} \right)^{\frac{3}{2}} [\psi(r)]^{\frac{3}{2}} & \text{per } r: \psi(r) > 0 \\ \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} [r \psi(r)] = 0 & \text{per } r: \psi(r) \neq 0 \end{cases}$$

(equazioni di Thomas - Fermi (forma provvisoria))

Si tratta di equazioni differenziali (non lineari!) del second'ordine in $F(r)$, di difficile soluzione (c'è un pò di letteratura dovuta a Majorana e a Miranda...).

Dovremmo trovare due condizioni al contorno; purtroppo ne possiamo trovare solo una : considerando che avvicinandosi al nucleo il potenziale centrale è essenzialmente quello dovuto al nucleo 'nudo' e cioè $F(r)$ deve tendere al potenziale coulombiano di carica puntiforme Ze/r . Più rigorosamente poniamo

$$\lim_{r \rightarrow 0} [r \psi(r)] = Ze \quad (\text{condizione al contorno})$$

Vedremo che al posto di una seconda condizione al contorno potremo imporre una condizione 'di normalizzazione' imponendo che l'integrale esteso a tutto lo spazio della densità spaziale di stati restituisca il numero totale di elettroni

$$4 \pi \int_0^\infty [\psi(r)]^2 r^2 dr = N \quad (\text{condizione di normalizzazione})$$

(notare che r^2 è lo jacobiano della trasformazione a coordinate sferiche. Inoltre se l'atomo è neutro $N=Z$. Infine, il 4π viene dall'integrazione sugli angoli).

A questo punto conviene dare una forma più compatta e adimensionale alle equazioni ridefinendo F ed r : facciamo le seguenti posizioni

$$r = b x \quad e \quad \psi(r) = Z e \phi(x)$$

dove b è una costante opportuna da definire in seguito.

Con queste posizioni si ha

$$r : (r) = 0 \quad x = r/b : (x) = 0$$

$$r : (r) > 0 \quad x = r/b : (x) > 0$$

(ricorda che per definizione r è positivo)

e dunque otteniamo anche una nuova espressione per la densità degli stati :

$$= \begin{cases} \frac{1}{3} \frac{1}{b^2} \left(\frac{2m}{S^2} \right)^{\frac{3}{2}} \left[e \frac{Z e}{b x} (x) \right]^{\frac{3}{2}} & \text{per } x : (x) > 0 \\ 0 & \text{per } x : (x) \neq 0 \end{cases}$$

Sostituendo nelle equazioni di Thomas - Fermi si ha

$$\begin{cases} \frac{1}{b x} \frac{1}{b^2} \frac{d^2}{dx^2} [Z e (x)] = 4 e \frac{1}{3} \frac{1}{b^2} \left(\frac{2m}{S^2} \right)^{\frac{3}{2}} \left[e \frac{Z e}{b x} (x) \right]^{\frac{3}{2}} & \text{per } x : (x) > 0 \\ \frac{1}{b x} \frac{1}{b^2} \frac{d^2}{dx^2} [Z e (x)] = 0 & \text{per } x : (x) \neq 0 \end{cases}$$

$$\begin{cases} \frac{Z e}{b^3} \frac{1}{x} \frac{d^2}{dx^2} [(x)] = \frac{4 e}{3} \left(\frac{2m}{S^2} \frac{Z e^2}{b} \right)^{\frac{3}{2}} \left[\frac{(x)}{x} \right]^{\frac{3}{2}} & \text{per } x : (x) > 0 \\ \frac{Z e}{b^3} \frac{1}{x} \frac{d^2}{dx^2} [(x)] = 0 & \text{per } x : (x) \neq 0 \end{cases}$$

dove abbiamo usato

$$dr = d(bx) = b dx \quad \Rightarrow \quad \frac{d^2}{dr^2} = \frac{d}{dr} \left(\frac{d}{dr} \right) = \frac{1}{b} \frac{d}{dx} \left(\frac{1}{b} \frac{d}{dx} \right) = \frac{1}{b^2} \frac{d^2}{dx^2}.$$

Cerchiamo ora un valore opportuno per b in modo da liberarci di tutte le costanti. Imponiamo cioè che

$$\frac{Z e}{b^3} = 4 e \frac{1}{3} \frac{1}{b^2} \left(\frac{2m}{S^2} \frac{Z e^2}{b} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (\text{condizione per cercare } b)$$

e risolviamo rispetto a b :

$$b^{\frac{3}{2}-3} = \frac{4 e}{3 Z e} \left(\frac{2m Z e^2}{S^2} \right)^{\frac{3}{2}}$$

$$b^{-\frac{3}{2}} = \frac{4}{3 Z} \left(\frac{2m Z e^2}{S^2} \right)^{\frac{3}{2}}$$

$$b = \left(\frac{4}{3 Z} \right)^{-\frac{2}{3}} \left(\frac{2m Z e^2}{S^2} \right)^{-1} = \frac{S^2}{2 m Z e^2} Z^{\frac{2}{3}} \left(\frac{3}{4} \right)^{\frac{2}{3}}$$

$$b = \frac{S^2}{2 m e^2} Z^{\frac{1}{3}} \left(\frac{3}{4} \right)^{\frac{2}{3}} \text{ (valore di b).}$$

Ciò posto rimane :

$$\begin{cases} \frac{1}{x} \frac{d^2}{dx^2} (\chi) = x^{-3/2} - 3/2 (\chi) & \text{per } x : (\chi) > 0 \\ \frac{1}{x} \frac{d^2}{dx^2} (\chi) = 0 & \text{per } x : (\chi) \neq 0 \end{cases}$$

$\begin{cases} \frac{d^2}{dx^2} (\chi) = x^{-1/2} - 3/2 (\chi) & \text{per } x : (\chi) > 0 \\ \frac{d^2}{dx^2} (\chi) = 0 & \text{per } x : (\chi) \neq 0 \end{cases}$

(equazioni di Thomas - Fermi)

Riguardo alla condizione al contorno si ha

$$\lim_{r \rightarrow 0} [r \chi'(r)] = Z e \qquad \lim_{x \rightarrow 0} [\chi(x)] = \lim_{x \rightarrow 0} \left[\frac{r \chi(r)}{Z e} \right] = \frac{Z e}{Z e} = 1$$

e dunque

$$\chi(0) = 1$$

Poiché, come abbiamo detto, queste equazioni (differenziali del second'ordine non lineari) sono di difficile soluzione, quello che possiamo fare è trarre delle conclusioni qualitative sul

comportamento delle soluzioni.

* Cominciamo col dire subito che poiché si tratta di equazioni del second'ordine, e abbiamo imposto una sola condizione al contorno, non vale il teorema di esistenza e unicità, e quindi avremo una famiglia di soluzioni.

* Notiamo poi che, per come è definita la r , trovare il valore di r (o di x) per cui $F(r)$ (o $C(x)$) si annulla, significa trovare "il confine" dell'atomo, cioè il raggio r_0 al di sopra del quale (nello stato fondamentale) la densità degli elettroni è nulla.

Proposizione su $C(x)$

Se $C(x)$ ha uno zero, questo è unico.

Se l'atomo è neutro ($N=Z$) questo zero sta all'origine.

Dimostrazione :

dim. prima tesi

Sappiamo che $C(0) = 1$.

Supponiamo che la $C(x)$ si annulli in x_0 per la prima volta. Questo vuol dire che tra $x=0$ e $x=x_0$ (o almeno nell'intorno sinistro di x_0) la funzione decresce, cioè la derivata prima è negativa. D'altra parte in x_0 vale la seconda delle equazioni di T. - F., che dice che la sua derivata seconda è nulla, e quindi $C(x)$ è lineare.

Allora poiché era decrescente, continua a decrescere linearmente sotto l'asse delle x .

A prima vista ci sarebbe la possibilità che in x_0 la derivata prima $C'(x_0)$ sia nulla, in modo che in x_0 ci sia un punto di minimo, e quindi dopo lo zero la $C(x)$ risalga.

Ma questa eventualità non sussiste, perché se in x_0 anche la derivata prima fosse nulla, avremmo che in tale punto si annulla la funzione, insieme alle derivate prima e seconda. In questo caso si avrebbe la soluzione banale delle equazioni (funzione identicamente nulla).

Dunque se $C(x)$ ha uno zero in x_0 , tale zero è unico.

dim. seconda tesi

Stabiliamo dov'è questo zero.

Partiamo dalla proprietà di normalizzazione della densità spaziale di elettroni :

$$4 \int_0^{r_0} C^2(r) r^2 dr = N.$$

Sostituiamo l'espressione di r in funzione di C e facciamo un cambio di variabile da r a x . Ricordando che abbiamo posto

$$r / b x \quad e \quad r \quad (r) = Z e \quad (x)$$

dove

$$b / \cos t \quad dr = b dx$$

e ricordando l'espressione della densità di stati

$$(r) = \frac{1}{3} \frac{1}{S^2} \left(\frac{2m}{S^2} \right)^{\frac{3}{2}} [e \quad (r)]^{\frac{3}{2}}$$

si ha

$$(x) = \frac{1}{3} \frac{1}{S^2} \left(\frac{2m}{S^2} \right)^{\frac{3}{2}} \left[e \frac{Z e}{b x} \quad (x) \right]^{\frac{3}{2}}$$

e dunque la condizione di normalizzazione

$$\int_0^4 (r) r^2 dr = N$$

diventa

$$\int_0^4 \frac{1}{3} \frac{1}{S^2} \left(\frac{2m}{S^2} \right)^{\frac{3}{2}} \left[\frac{Z e^2}{b} \frac{(x)}{x} \right]^{\frac{3}{2}} b^2 x^2 b dx = N$$

$$\int_0^4 \left\{ \frac{1}{3} \frac{1}{S^2} \left(\frac{2m}{S^2} \frac{Z e^2}{b} \right)^{\frac{3}{2}} \right\} \left[\frac{(x)}{x} \right]^{\frac{3}{2}} b^3 x^2 dx = N$$

ora, ricordando che la condizione per cercare b era

$$\frac{Z e}{b^3} = 4 \quad e \quad \frac{1}{3} \frac{1}{S^2} \left(\frac{2m}{S^2} \frac{Z e^2}{b} \right)^{\frac{3}{2}}$$

(notare che nella parentesi dell'integrale c'è un e in meno, rispetto al secondo membro della relazione per b) si ha

$$\frac{Z}{b^3} \int_0^4 \left[\frac{(x)}{x} \right]^{\frac{3}{2}} b^3 x^2 dx = N$$

Inoltre, per quanto appena dimostrato, possiamo fermare l'integrazione a x_0 , e dunque

$$\int_0^{x_0} \frac{3}{2} (x) x^{-3/2} x^2 dx = N$$

$$\int_0^{x_0} \frac{3}{2} (x) x^{1/2} dx = \frac{N}{Z}$$

$$\int_0^{x_0} \frac{3}{2} (x) x^{-1/2} x dx = \frac{N}{Z}$$

Ora usiamo l'equazione di T. - F. (la prima, perché $0 < x < x_0 \Rightarrow \psi > 0$):

$$\int_0^{x_0} \psi''(x) x dx = \frac{N}{Z}$$

integrando per parti

$$\int_0^{x_0} \psi''(x) x dx = [\psi'(x) x]_0^{x_0} - \int_0^{x_0} \psi'(x) dx = \frac{N}{Z}$$

$$[\psi'(x) x - \psi(x)]_0^{x_0} = \frac{N}{Z}$$

$$[\psi'(x_0) x_0 - \psi(x_0)] - [\psi'(0) 0 - \psi(0)] = \frac{N}{Z}$$

Ora, sappiamo che $\psi(0) = 1$ (condizione al contorno), mentre abbiamo posto $\psi(x_0) = 0$.
Dunque

$$[\psi'(x_0) x_0 - 0] - [0 - 1] = \psi'(x_0) x_0 + 1 = \frac{N}{Z}$$

A questo punto dobbiamo distinguere due casi, a seconda che l'atomo sia neutro ($N = Z$) o sia uno ione ($N \neq Z$).

- Atomi neutri

La relazione diventa

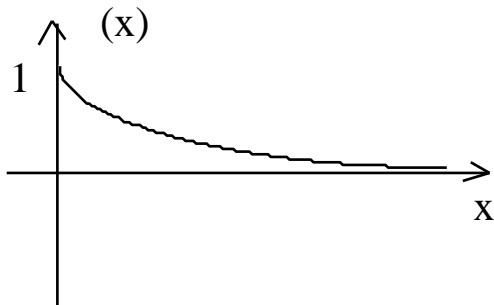
$$\psi'(x_0) x_0 + 1 = 1$$

$$\psi'(x_0) x_0 = 0.$$

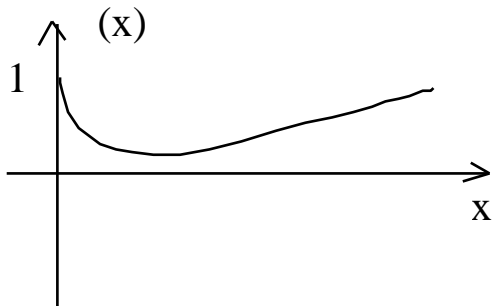
Se x_0 fosse finito, si avrebbe $\psi'(x_0) = 0$. Ciò significherebbe che in x_0 sono nulle sia ψ che ψ' (quest'ultima a causa delle equazioni di T. - F.). Allora la ψ sarebbe identicamente nulla, cioè una soluzione 'banale' (oltre che banale, questo sarebbe in contraddizione con la condizione al contorno $\psi(0) = 1$).

L'unica scelta accettabile è quella di porre x_0 all'infinito.

In questo caso il grafico di $\psi(x)$ è del tipo



Ricordiamo che ciò che abbiamo dimostrato è che se x_0 esiste esso è unico. Ciò significa che c'è sempre la possibilità che la funzione non abbia zeri :



- Ioni

In questo caso si ha

$$\psi'(x_0) x_0 + 1 = \frac{N}{Z}$$

$$\psi'(x_0) x_0 = \frac{N}{Z} - 1$$

Notiamo dunque che **col modello di Thomas - Fermi possiamo trattare solo ioni positivi**, cioè con $N < Z$.

Infatti abbiamo visto prima (vedi) che deve essere $f'(x_0) < 0$.

Il grafico della $f(x)$ è dunque in questo caso

